Corso di Reattori Chimici Alimentari a.a. 2013-2014

Cinetica con inibizione da substrato

La velocità di reazione r è espressa dalla seguente equazione:

$$r = \frac{k_3 C_{E0} C_S}{k_M + C_S + \alpha C_S^2} \quad (1)$$

mentre il suo inverso vale

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_3 C_{E0}} \left(\frac{k_M}{C_S} + 1 + \alpha C_S \right) \quad (2)$$

In corrispondenza del punto in cui la velocità di reazione r vs Cs presenta un massimo, il suo inverso presenterà un minimo, individuabile ponendo a zero la derivata rispetto a Cs.

$$\frac{d(1/r)}{d\,C_S} = \frac{1}{k_3 C_{E0}} \frac{d}{d\,C_S} \left(\frac{k_M}{C_S} + 1 + \alpha C_S \right) = \frac{1}{k_3 C_{E0}} \left(-\frac{k_M}{C_S{}^2} + \alpha \right) = 0 \quad (3)$$

da cui si ricava il valore di $Cs(r_{max})$ in corrispondenza de quale la velocità di reazione r è massima (ed il suo inverso $1/r$ è minimo)

$$C_S(r_{max}) = \left(\frac{k_M}{\alpha} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Allora è opportuno mantenere la concentrazione al valore corrispondente alla velocità di reazione massima.

Si scrivono i bilanci di materia, complessivo (eq.5) e per il substrato (eq.6), considerando, per il reattore (di volume V_R), una portata di alimentazione Q_f diversa dalla portata in uscita, Q_{out}; il tutto con la densità della miscela di reazione considerata costante.

$$Q_f - Q_{out} = \frac{d(V_R)}{d\,t} \quad (6)$$

$$Q_f C_{Sf} - Q_{out} C_S - V_R r = \frac{d(V_R C_S)}{d\,t} \quad (7)$$

Scomponendo la derivata del termine di accumulo del bilancio di materia sul substrato (eq.7) e sostituendo la relazione tra il volume di reazione e le portate di ingresso e di uscita come dal bilancio di materia complessivo (eq.6), si ottiene

$$V_R \frac{dC_S}{d\,t} = Q_f \left(C_{Sf} - C_S \right) - Q_{out} (C_S - C_S) - V_R r \quad (8)$$

e ancora, semplificando,

$$\frac{dC_S}{d\,t} = \frac{Q_f}{V_R} \left(C_{Sf} - C_S \right) - r \quad (9)$$

Per lavorare alla massima velocità di reazione, occorre imporre

$$r = r_{max} \quad (10)$$

$$C_S = C_S(r_{max}) = cost. \quad (11)$$

$$\frac{dC_S}{d\,t} = 0 \quad (12)$$

per cui l'eq.9 - considerando di attingere a un serbatoio di alimentazione per il quale la concentrazione di substrato C_{Sf} è costante - si può riscrivere

$$Q_f = \frac{V_R r_{max}}{\left(C_{Sf} - C_S(r_{max})\right)} \tag{13}$$

L'eq.13 si deriva rispetto al tempo, considerando che sia il volume di reazione V_R che la portata di alimentazione Q_f sono funzioni del tempo, e si ottiene

$$\frac{dQ_f}{d\,t} = \frac{r_{max}}{\left(C_{Sf} - C_S(r_{max})\right)}\left(Q_f - Q_{out}\right) \tag{14}$$

espressione che, una volta integrata con la condizione iniziale, fornisce come deve essere fatta variare la portata di alimentazione al fine di far lavorare il reattore alla massima velocità di reazione:

$$ln\frac{Q_{out} - Q_f(t)}{Q_{out} - Q_f(t=0)} = \frac{r_{max}}{\left(C_{Sf} - C_S(r_{max})\right)} t \tag{15}$$

$$Q_f(t) = Q_{out} + \left(Q_f(t=0) - Q_{out}\right) exp\left[\frac{r_{max}}{C_{Sf} - C_S(r_{max})} t\right] \tag{16}$$

Esercizio 1

In un reattore perfettamente mescolato semi-batch (o semi-continuo) un enzima E origina una trasformazione caratterizzata da cinetica con inibizione da substrato.
La concentrazione di substrato S nella corrente liquida sterile in ingresso è pari a 10 g/l.
Volendo lavorare alla massima velocità di reazione, si determini la portata di alimentazione quando il fermentatore presenta un volume pari a 0.5 m^3 .
Si considerino inoltre i seguenti valori
k_3C_{E0}=0.33 h^{-1}
k_M=0.5 g/l
α=1/7 l/g
Valutare, poi, come deve variare nel tempo la portata di alimentazione per lavorare alla massima velocità di reazione, considerando in uscita dal fermentatore una portata di 20 l/h.

***

Per lavorare alla velocità di reazione massima, occorre mantenere la concentrazione del substrato al seguente valore

$$C_S(r_{max}) = \left(\frac{k_M}{\alpha}\right)^{1/2} = \sqrt{3.5} = 1.87 \text{ g/l}$$

$$r_{max} = \frac{k_3C_{E0}C_S}{k_M+C_S+\alpha C_S^2} = \frac{0.33\cdot 1.87}{0.5+1.87+\frac{(1.87)^2}{7}} = 0.215 \text{ g/(l h)}$$

La portata di alimentazione vale dunque

$$Q_f = \frac{V_R r_{max}}{\left(C_{Sf}-C_S(r_{max})\right)} = \frac{500\cdot 0.215}{10-1.87} = 13.2 \text{ l/h}$$

Esercizio 2

Un reattore perfettamente mescolato semi-batch (o semi-continuo?), in cui un enzima E origina una trasformazione caratterizzata da cinetica con inibizione da substrato, ha un volume pari a 0.5 m^3 .
La corrente d'ingresso ha una portata di 12 l/h con la concentrazione di substrato S pari a 10 g/l.
Determinare come varia la concentrazione del substrato nel tempo, considerando i seguenti valori
k_3C_{E0}=0.33 h^{-1}
k_M=0.5 g/l
α=0.07 l/g

***

Il bilancio di materia riferito al substrato fornisce la seguente espressione

$$\frac{dC_S}{d\,t} = \frac{Q_f}{V_R}\left(C_{Sf} - C_S\right) - r$$

in cui

$$r = \frac{k_3C_{E0}C_S}{k_M+C_S+\alpha C_S^2}$$

per cui per determinare come varia la concentrazione del substrato nel reattore nel tempo, occorre risolvere

$$\frac{dC_S}{d\,t} = \frac{Q_f}{V_R}\left(C_{Sf} - C_S\right) - \frac{k_3 C_{E0} C_S}{k_M + C_S + \alpha C_S^2}$$

Un modo per risolvere un'equazione differenziale ordinaria come quella sopra descritta è il cosiddetto metodo di Eulero. Il metodo di Eulero consiste nel calcolare la derivata della variabile incognita rispetto alla variabile indipendente mediante differenze finite. Il modo più semplice (esplicito) è quello di utilizzare differenze "all'indietro" (backward), utilizzando quindi le informazioni che già si hanno a disposizione.

Nel caso in esame si ha

$$\frac{C_{Si+1} - C_{Si}}{t_{i+1} - t_i} = \frac{d\,C_S}{d\,t} = f_{(t_i)}$$

in cui

$$f_{(t_i)} = \frac{Q_f}{V_R}\left(C_{Sf} - C_{Si}\right) - \frac{k_3 C_{E0} C_{Si}}{k_M + C_{Si} + \alpha C_{Si}^2}$$

Il valore della concentrazione di substrato a un tempo ($i+1$) dipende dunque dal suo valore al tempo precedente (i), secondo il passo temporale (t_{i+1}-t_i) e la funzione incrementale valutata al tempo (i), $f(t_i)$:

$$C_{Si+1} = C_{Si} + f_{(t_i)}(t_{i+1} - t_i) = C_{Si} + \left[\frac{Q_f}{V_R}\left(C_{Sf} - C_{Si}\right) - \frac{k_3 C_{E0} C_{Si}}{k_M + C_{Si} + \alpha C_{Si}^2}\right](t_{i+1} - t_i)$$

Per completare il calcolo, occorre imporre una condizione iniziale, per $t=0$ $C_S(t=0)=C_{S0}=10$ g/l.

I risultati sono ovviamente influenzati dal passo temporale scelto (vedasi foglio di calcolo).