

文章编号: 1003-9015(2003)05-0527-07

## 固定化酵母粒子中生产乙醇的定态分岔行为研究

袁其朋<sup>1</sup>, 钱忠明<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 香港理工大学应用生物及化学科技学系, 香港)

**摘要:**运用变分原理和打靶法将分布参数系统的非线性边值问题转化为集总参数系统的初值问题, 基于延拓算法, 研究了固定床中球形固定化酵母粒子表面乙醇和葡萄糖浓度随参数的变化关系, 得出了单颗粒固定化酵母生产乙醇的多定态特性。结果表明: 随系统尺度  $L$  的变化, 方程出现分岔点; 方程的解与液相主体浓度有关。在某些条件下酵母粒子表面浓度有三个定态; 在多定态区域, 随  $L$  的增加, 方程一个解支的乙醇浓度迅速增加, 从而可以在固定床中通过控制粒径而使反应器达到较高的产率。研究结果为固定床反应器的开工及控制提供了重要的理论依据。

**关键词:**分岔; 多定态; 分布参数系统; 打靶法

中图分类号: TQ923; TQ223.1

文献标识码: A

### 1 前言

乙醇是重要的化工、食品、医药等领域的溶剂和原料, 且随着能源危机的出现, 许多国家都考虑用乙醇代替石油做燃料, 乙醇需求逐年增加, 利用发酵法生产乙醇受到广泛关注。与游离培养相比, 固定化酵母细胞生产乙醇具有许多优点: 粒子制备容易, 费用低, 易于实现高密度培养, 且具有较高的乙醇生产能力, 近年来引起了人们的广泛关注<sup>[1,2]</sup>。但至目前为止, 前人的研究多集中于固定化方法及固定化材料的选择, 而有关粒子的多定态特性, 尚没有人进行研究。在人们寻求对具有稳定的唯一一定态生化反应体系进行在线自动控制的今天, 对体系定态特性的研究, 就显示出其超前的优势, 并给人以新的启迪。具有单一定态的反应过程并非均为最佳选择, 利用系统的多定态特性进行生化反应器的开车和停车, 可以降低能耗, 并为系统的安全操作提供重要的指导。同时, 有意识地使反应体系在多定态区操作, 对提高反应过程的收率可能有较大的益处。

对固定化酵母粒子而言, 粒子中生化反应与扩散同时并存, 是一个典型的分布参数系统(DPS)。而在分布参数系统中, 方程通常代表一个无穷维的空间, 这一点与前人研究的集中参数系统不同, 因为集中参数系统仅仅在有限维问题中出现。对集中参数系统的分叉问题, 分析的理论、数值方法和术语已经相当好地建立起来, 而对于分布参数系统, 到目前为止仅有少数人涉足进行研究<sup>[3]</sup>。

研究 DPS 系统最普遍的方法是将分布参数系统转化为集中参数系统。其中, Galerkin 近似配置方法以及高阶差分方法<sup>[4,5]</sup>是最常用的, 谱方法<sup>[5]</sup>也可用于将 DPS 转化为集中参数系统(LPS), 且随着近似精度的增加, 近似法的误差也相应减小。然而, 上述方法要得到较好的近似常常导出高维的 LPS 系统, 为问题的解决带来新的困难。打靶法的应用在很大程度上克服了上述方法的局限。

本文针对固定床中单颗粒固定化酵母进行讨论, 运用变分原理和打靶法研究定态解的数目与解的性质, 为分布参数系统的多定态行为分析提供了一种通用的方法。

### 2 模型方程建立

对固定床<sup>[6]</sup>中的固定化酵母粒子而言, 质量传递包括两部分: 粒子外部的质量传递以及粒子内的扩散与反应。当达到稳态时, 对葡萄糖与乙醇, 其反应扩散方程如下:

收稿日期: 2002-08-13; 修订日期: 2003-06-02。

作者简介: 袁其朋(1969-), 男, 安徽萧县人, 北京化工大学教授, 博士。 通讯联系人: 袁其朋, Email: yuanqp@mail.buct.edu.cn

$$D_s \left( \frac{d^2 S}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dS}{dr} \right) = \frac{1}{Y_{XS}} v_s X_p \quad (1)$$

$$D_p \left( \frac{d^2 P}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dP}{dr} \right) = -\frac{1}{Y_{XP}} v_s X_p \quad (2)$$

式中:

$$v_s = v_m \frac{S}{K_s + S} \left( 1 - \frac{P}{P_L} \right) \left( 1 - \frac{X}{X_m} \right), \quad Y_{XS} = a + B \cdot S \quad (3)$$

其边界条件为:

$$r=0, \quad \frac{dS}{dr} = 0, \quad \frac{dP}{dr} = 0 \quad (4)$$

$$r=R, \quad D_s \frac{dS}{dr} = k_{ms} (S_f - S_{sup}), \quad D_p \frac{dP}{dr} = k_{mp} (P_{sup} - P_f) \quad (5)$$

经过无因次化, 上述方程化为:

$$\frac{d^2 y_1}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dy_1}{d\xi} = h_1 \cdot L^2 \cdot \frac{1}{a + b y_1} \cdot \frac{y_1}{1 + l_1 y_1} \cdot \left( 1 - \frac{y_2}{l_2} \right) \quad (6)$$

$$\frac{d^2 y_2}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dy_2}{d\xi} = -h_2 \cdot L^2 \cdot j_2 \cdot \frac{y_1}{1 + l_1 y_1} \cdot \left( 1 - \frac{y_2}{l_2} \right) \quad (7)$$

边界条件为:

$$\xi=0, \quad \frac{dy_1}{d\xi} = 0, \quad \frac{dy_2}{d\xi} = 0 \quad (8)$$

$$\xi=1, \quad \frac{dy_1}{d\xi} = m_1 L (1 - y_1), \quad \frac{dy_2}{d\xi} = m_2 L (1 - y_2) \quad (9)$$

其中:

$$y_1 = \frac{S}{S_f}, \quad y_2 = \frac{P}{P_f}, \quad \xi = \frac{r}{R}, \quad b = B \cdot S_f, \quad l_1 = \frac{S_f}{K_s}, \quad l_2 = \frac{P_L}{P_f}$$

$$L^2 = \frac{v_m R^2}{D_s}, \quad h_1 = \frac{X_p}{K_s} \cdot \left( 1 - \frac{X_p}{X_m} \right), \quad h_2 = \frac{X_p \cdot D_s}{D_p \cdot K_s} \cdot \left( 1 - \frac{X_p}{X_m} \right)$$

$$j_2 = \frac{1}{Y_{XP}}, \quad m_1 = \frac{k_{ms}}{\sqrt{D_s} \cdot v_m}, \quad m_2 = -\frac{k_{mp}}{D_p} \cdot \sqrt{\frac{D_s}{v_m}} \quad (10)$$

酵母培养的动力学参数由文献[7]给出。粒子中葡萄糖与乙醇扩散系数的值  $D_s$ ,  $D_p$  由文献[8~10]给出。粒子外部的质量传递系数  $k_{ms}$ ,  $k_{mp}$  由文献[6]提供。详细的参数值如表 1 所示。在固定床中的不同位置(床层高度  $z$ ) 粒子中的活细胞浓度不同, 可由下面的经验式进行计算:

$$X_p = X_{p0} [1 + (2 - 2.25z)] z (10^{-4}) \quad (11)$$

式中,  $X_{p0}$  是固定床底部粒子中活细胞浓度。

表 1 模型参数一览表

Table 1 The schedule of model parameters

Parameter name	Parameter value	Unit	Parameter name	Parameter value	Unit
$v_m$	$6.67 \times 10^{-5}$	$s^{-1}$	$Y_{XP}$	0.16	
$K_s$	$1.6 \times 10^3$	$g \cdot m^{-3}$	$D_s$	$6.67 \times 10^{-10}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
$P_L$	$9.0 \times 10^4$	$g \cdot m^{-3}$	$D_p$	$1.28 \times 10^{-9}$	$m^2 \cdot s^{-1}$
$X_m$	$1.0 \times 10^5$	$g \cdot m^{-3}$	$k_{ms}$	$6.80 \times 10^{-4}$	$m \cdot s^{-1}$
$a$	0.0064		$k_{mp}$	$1.06 \times 10^{-4}$	$m \cdot s^{-1}$
$B$	$2.4 \times 10^{-5}$	$m^3 \cdot g^{-1}$	$X_{p0}$	$8.42 \times 10^4$	$g \cdot m^{-3}$

### 3 计算方法

考虑由方程(6)~(7)和边界条件(8)~(9)所描写的稳态解。在一个选择的 $\xi$ 点,我们必须给出四个初始条件集[方程(6)~(7)的总阶数是 4]去解这个初值问题。在 $\xi=0$ ,我们使用给定的边界条件并选择两个缺少的边界条件:

$$y_1(0) = \eta_1, \quad y_2(0) = \eta_2 \quad (12)$$

条件(8)与条件(12)一起形成完全的初始条件集,现在我们就从 $\xi=0$ 到 $\xi=1$ 积分系统(6)~(7)(于是,它被重新写成四个一阶微分方程的形式)。在 $\xi=1$ ,我们求得 $y_1, y_1', y_2, y_2'$ 的值,它们依赖于 $h=(\eta_1, \eta_2)^T$ 的选择。因而,我们求得 $y_1(l, h), y_1'(l, h), y_2(l, h), y_2'(l, h)$ 。如果

$$R_1(\eta) = y_1' - m_1 L(1 - y_1) = 0, \quad \text{且} \quad R_2(\eta) = y_2' - m_2 L(1 - y_2) = 0 \quad (13)$$

那么剩下的边界条件(9)就满足了。这就得到了两个未知量 $\eta_1, \eta_2$ 的非线性代数方程组(12)。用任何求解非线性代数方程组的合适数值方法就能解它。对于选择的 $\eta_1, \eta_2$ 值通过积分初值问题(6)、(7)和(8)、(12)就可以计算剩余(13)的值,所要求的导数可用差分公式来计算,但由于其不能保证一定收敛,因而这里用变分微分方程解析地得到偏导数 $\partial R_i / \partial \eta_i$ 。

将式(6)、(7)对 $\eta_i$ 微商,并交换对 $\eta_i$ 微商和对 $\xi$ 的微商次序,我们就得到微分方程组

$$\frac{d^2 p_{1,1}}{d\xi^2} = -\frac{2}{\xi} \frac{dp_{1,1}}{d\xi} - h_1 L^2 \left(1 - \frac{y_2}{l_2}\right) p_{1,1} \left[ \frac{B}{(a + By_1)^2} \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} - \frac{1}{a + By_1} \frac{1}{(1 + y_1 l_1)^2} \right] - h_1 L^2 \cdot \frac{1}{a + By_1} \cdot \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} \cdot \frac{p_{2,1}}{l_2} \quad (14)$$

$$\frac{d^2 p_{1,2}}{d\xi^2} = -\frac{2}{\xi} \frac{dp_{1,2}}{d\xi} - h_1 L^2 \left(1 - \frac{y_2}{l_2}\right) p_{1,2} \left[ \frac{B}{(a + By_1)^2} \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} - \frac{1}{a + By_1} \frac{1}{(1 + y_1 l_1)^2} \right] - h_1 L^2 \cdot \frac{1}{a + By_1} \cdot \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} \cdot \frac{p_{2,2}}{l_2} \quad (15)$$

$$\frac{d^2 p_{2,1}}{d\xi^2} = -\frac{2}{\xi} \frac{dp_{2,1}}{d\xi} - h_2 L^2 j_2 \left(1 - \frac{y_2}{l_2}\right) \frac{1}{(1 + y_1 l_1)^2} p_{1,2} + h_2 L^2 j_2 \cdot \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} \cdot \frac{p_{2,1}}{l_2} \quad (16)$$

$$\frac{d^2 p_{2,2}}{d\xi^2} = -\frac{2}{\xi} \frac{dp_{2,2}}{d\xi} - h_2 L^2 j_2 \left(1 - \frac{y_2}{l_2}\right) \frac{1}{(1 + y_1 l_1)^2} p_{1,2} + h_2 L^2 j_2 \cdot \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} \cdot \frac{p_{2,2}}{l_2} \quad (17)$$

$$\text{其中} \quad p_{1,1} = \frac{\partial y_1}{\partial \eta_1}, \quad p_{1,2} = \frac{\partial y_1}{\partial \eta_2}, \quad p_{2,1} = \frac{\partial y_2}{\partial \eta_1}, \quad p_{2,2} = \frac{\partial y_2}{\partial \eta_2} \quad (18)$$

初始条件

$$p_{1,1}(0) = 1, \quad p_{1,2}(0) = 0, \quad p_{2,1}(0) = 0, \quad p_{2,2}(0) = 1, \quad p_{1,1}'(0) = 0, \quad p_{1,2}'(0) = 0, \quad p_{2,1}'(0) = 0, \quad p_{2,2}'(0) = 0 \quad (19)$$

利用初始条件(8),(10)和(19)对方程(6)、(7)和(14)~(18)积分,可以用导得的 $\xi=1$ 处的值去求 $\frac{\partial R_i}{\partial \eta_i}$ ,

$$\frac{\partial R_1}{\partial \eta_1} = p_{1,1}' + m_1 L p_{1,1}, \quad \frac{\partial R_1}{\partial \eta_2} = p_{1,2}' + m_1 L p_{1,2}, \quad \frac{\partial R_2}{\partial \eta_1} = p_{2,1}' + m_2 L p_{2,1}, \quad \frac{\partial R_2}{\partial \eta_2} = p_{2,2}' + m_2 L p_{2,2} \quad (20)$$

这样,就很容易用 Newton 法进行求解。此外,我们还要寻找解与参数 $L$ 的依赖关系。通过选择初始条件(12),对于给定的 $L$ ,积分初值问题就有了完全的初始条件组。现在考虑初始问题的解不仅是所选初始条件 $\eta_1, \eta_2$ 的函数,而且是参数 $L$ 的函数,于是得到:

$$R_1(\eta_1, \eta_2, L) = y_1' - m_1 L(1 - y_1) = 0 \quad (21)$$

$$R_2(\eta_1, \eta_2, L) = y_2' - m_2 L(y_{2f} - y_2) = 0 \quad (22)$$

为了确定边值问题(6)、(7)和(12)的解与参数 $L$ 的依赖关系,只要得到满足(21)、(22)的依赖关系 $\eta_1(L), \eta_2(L)$ 就足够了。应用文献[11]中基于 DERPAR 程序所描述的方法来求解方程组(21)、(22)。然而,应用这个方法,除了计算 $R_1$ 和 $R_2$ 外,还需要计算 Jacobi 矩阵

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial R_1}{\partial \eta_1} & \frac{\partial R_1}{\partial \eta_2} & \frac{\partial R_1}{\partial L} \\ \frac{\partial R_2}{\partial \eta_1} & \frac{\partial R_2}{\partial \eta_2} & \frac{\partial R_2}{\partial L} \end{pmatrix} \quad (23)$$

上述 Jacobi 矩阵的前两列由式(20)计算。令变分变量  $p_{1L} = \frac{\partial y_1}{\partial L}$  和  $p_{2L} = \frac{\partial y_2}{\partial L}$ ，可以用来计算 Jacobi 矩阵(23)的最后一列。将式(6)，(7)对  $L$  微商，得到

$$\begin{aligned} \frac{d^2 p_{1L}}{d\xi^2} = & -\frac{2}{\xi} \cdot \frac{d p_{1L}}{d\xi} + h_1 \cdot 2L \cdot \frac{p_{1L}}{a + B y_1} \left(1 - \frac{y_2}{l_2}\right) \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} - \frac{p_{1L} h_1 L^2 B}{(a + B y_1)^2} \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} \left(1 - \frac{y_2}{l_2}\right) \\ & + \frac{p_{1L} h_1 L^2}{a + B y_1} \frac{1}{(1 + y_1 l_1)^2} \left(1 - \frac{y_2}{l_2}\right) - \frac{h_1 L^2}{a + B y_1} \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} \frac{p_{2L}}{l_2} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\frac{d^2 p_{2L}}{d\xi^2} = -\frac{2}{\xi} \cdot \frac{d p_{2L}}{d\xi} - h_2 \cdot 2L \cdot j_2 \left(1 - \frac{y_2}{l_2}\right) \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} - \frac{p_{1L}}{(1 + y_1 l_1)^2} h_2 L^2 j_2 \left(1 - \frac{y_2}{l_2}\right) + h_2 L^2 j_2 \frac{y_1}{1 + y_1 l_1} \frac{p_{2L}}{l_2} \quad (25)$$

初始条件为：

$$p_{1L}(0) = p'_{1L}(0) = p_{2L}(0) = p'_{2L}(0) = 0 \quad (26)$$

从而得到导数值：

$$\frac{\partial R_1}{\partial L} = p'_{1L} + m_1 L p_{1L} - m_1 (1 - y_1), \quad \frac{\partial R_2}{\partial L} = p'_{2L} + m_2 L p_{2L} - m_2 (1 - y_2) \quad (27)$$

利用上述变分原理和打靶法即可将边值问题转化为初值问题进行求解。

## 4 结果及讨论

### 4.1 固定化酵母粒子的多定态特性

对上述方程，应用文献[11]中所描述的延拓算法进行求解。在子程序 DERPAR 中，对每一次子程序 FCTN 的调入，须积分八个二阶微分方程(6)，(7)，(14)~(17)和(24)，(25)的初值问题，本文用带自动步长控制的 MERSON 法进行积分，精度取  $10^{-8}$ 。

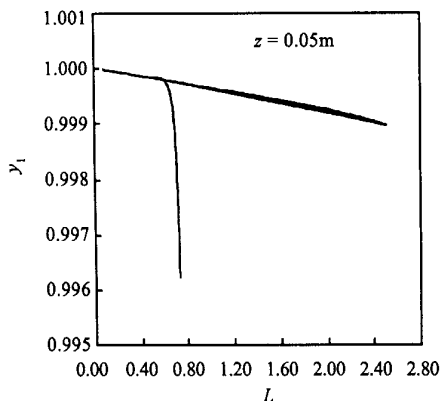


图 1(a) 固定化酵母粒子表面无量纲葡萄糖浓度随  $L$  的变化关系 ( $S_f=44.7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=13.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.1(a) Relationship between the change of  $L$  and the dimensionless glucose concentration on the surface of immobilized yeast particle ( $S_f=44.7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=13.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

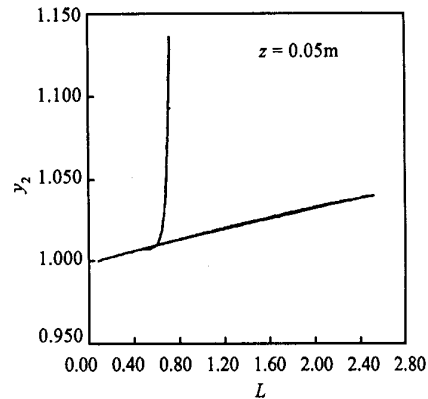


图 1(b) 固定化酵母粒子表面无量纲乙醇浓度随  $L$  的变化关系 ( $S_f=44.7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=13.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.1(b) Relationship between the change of  $L$  and the dimensionless ethanol concentration on the surface of immobilized yeast particle ( $S_f=44.7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=13.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

对固定床而言，在固定床的不同高度，其液相主体中葡萄糖与乙醇浓度不同，本文用文献[5]的测定值，用上面提到的延拓算法<sup>[11]</sup>进行求解，结果如图 1~4 所示。图 1 为床高  $z=0.05\text{m}$  时粒子表面葡萄糖与乙醇浓度随参数  $L$  的变化关系，从图中可以看出， $L=0.47$  时出现一分叉点，方程有单一稳定解分叉出两个解支，其中一个解支的乙醇浓度随  $L$  增加而迅速增加。

图 2 为床层高度  $z=0.10\text{m}$  处固定化酵母粒子表面无量纲葡萄糖与乙醇浓度随  $L$  的变化关系，从中可以看出，在  $0.21 < L < 0.62$  范围内，方程有三个解。

图 3 为床层高度  $z=0.15\text{m}$  处粒子表面无量纲葡萄糖与乙醇浓度随  $L$  的变化关系， $L$  在 0.91 至 1.10 之间，稳态解的个数为三个，而在其他范围内则为一个。

图 4 为床层高度  $z=0.20\text{m}$  处粒子表面无量纲浓度随  $L$  的变化关系， $L$  在 0.51 至 0.60 之间，稳态解的个数为两个，而在其他范围内则为一个。

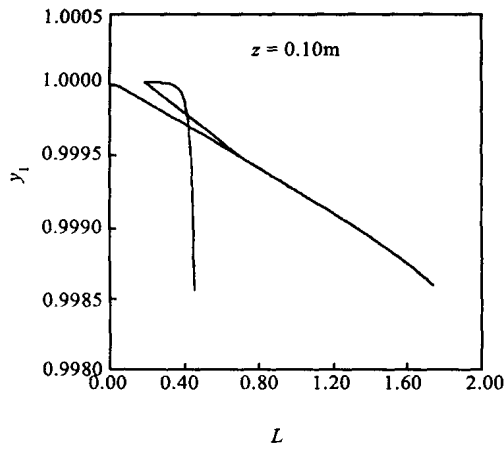


图 2(a) 固定化酵母粒子表面无量纲葡萄糖浓度随  $L$  的变化关系  
( $S_f=30.3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=19.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.2(a) Relationship between the change of  $L$  and the dimensionless glucose concentration on the surface of immobilized yeast particle( $S_f=30.3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=19.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

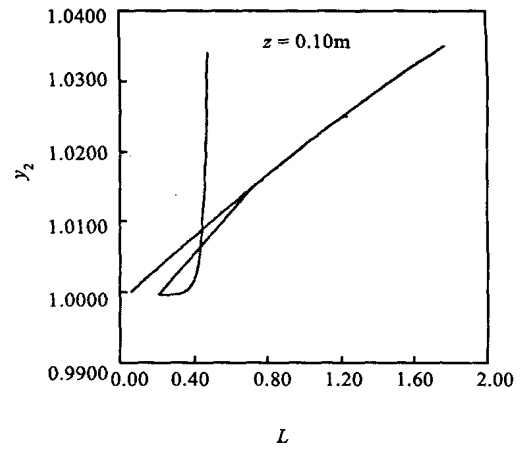


图 2(b) 固定化酵母粒子表面无量纲乙醇浓度随  $L$  的变化关系  
( $S_f=30.3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=19.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.2(b) Relationship between the change of  $L$  and the dimensionless ethanol concentration on the surface of immobilized yeast particle( $S_f=30.3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=19.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

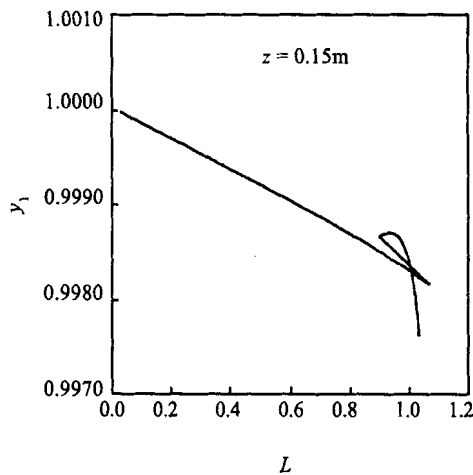


图 3(a) 固定化酵母粒子表面无量纲葡萄糖浓度随  $L$  的变化关系  
( $S_f=19.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=24.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.3(a) Relationship between the change of  $L$  and the dimensionless glucose concentration on the surface of immobilized yeast particle( $S_f=19.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=24.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

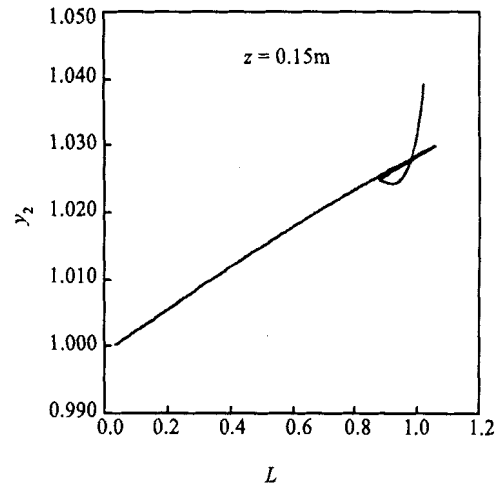


图 3(b) 固定化酵母粒子表面无量纲乙醇浓度随  $L$  的变化关系  
( $S_f=19.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=24.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.3(b) Relationship between the change of  $L$  and the dimensionless ethanol concentration on the surface of immobilized yeast particle( $S_f=19.4\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=24.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

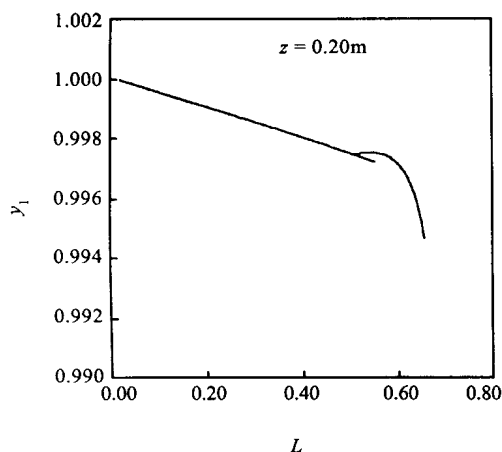


图 4(a) 固定化酵母粒子表面无量纲葡萄糖浓度随  $L$  的变化关系  
( $S_f=10.9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=27.9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.4(a) Relationship between the change of  $L$  and the dimensionless glucose concentration on the surface of immobilized yeast particle( $S_f=10.9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=27.9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

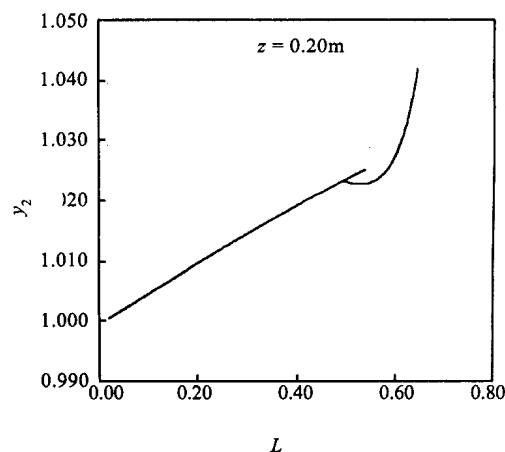


图 4(b) 固定化酵母粒子表面无量纲乙醇浓度随  $L$  的变化关系  
( $S_f=10.9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=27.9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Fig.4(b) Relationship between the change of  $L$  and the dimensionless ethanol concentration on the surface of immobilized yeast particle( $S_f=10.9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $P_f=27.9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )

#### 4.2 多定态研究对生产过程的指导作用

由前面的研究结果可知,随  $L$  的变化,系统出现了多定态。如图 1~4 所示,在多定态区域,均有一个解支的乙醇浓度随  $L$  的变化而迅速上升,因而在生产过程中,可通过控制粒子大小,使系统在多定态区域内操作,并通过控制开工条件,使系统稳定在乙醇浓度较高的解支上,则可在很大程度上提高乙醇的产率。同时我们发现,在固定床的不同位置其多定态特性不同,也要求选择不同粒径的粒子以达到高产的目的。另外,通过循环培养基以增大液相主体的流速,减少液膜阻力,也有利于反应器生产性能的提高。

尽管迄今为止尚没有固定化酵母粒子中多定态特性的实验报导,但由于粒子中扩散与反应同时存在并相互竞争,必然产生更加复杂的动力学效应。因而今后的工作应着眼于在实验系统中多定态特性的研究,其中实验方案的设计是首先要做的工作,但由于生物反应比化学反应影响因素更多,不易控制,这方面尚有很多工作要做。

## 5 结 论

(1) 用变分原理和打靶法,基于延拓算法,研究了固定床中球形固定化酵母粒子上表面浓度的解随参数的变化关系,得出了单颗粒固定化酵母生产乙醇的多定态特性。

(2) 计算结果表明:随参数  $L$  的变化,方程出现分叉点,在某些条件下酵母粒子表面浓度有三个定态,反映了酵母培养过程的非线性本质。同时我们发现,在多定态区域,方程一个解支的乙醇浓度迅速增加,而且在固定床的不同区域,其多定态特性不同。

(3) 根据多定态特性的研究结果,我们可以通过选择不同的粒子大小及开工条件以达到提高产率的目的。为固定床反应器的开工及控制提供了重要的理论依据。

(4) 本文提出的研究方法对固定化细胞粒子具有普遍性,可以方便地推广于其他细胞株系的研究。

#### 符号说明:

$D_p$  — 粒内乙醇有效扩散系数,  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$   
 $D_s$  — 粒内葡萄糖有效扩散系数,  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$   
 $k_{mp}$  — 粒子外部乙醇传质系数,  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $k_{ms}$  — 粒子外部葡萄糖传质系数,  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$   
 $L$  — 无量纲固定化酵母粒子尺度

$X_p$  — 粒内活细胞浓度,  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$   
 $Y_{xs}$  — 底物收率系数  
 $Y_{xp}$  — 产物收率系数  
 $z$  — 床层高度,  $\text{m}$   
 希腊字母

$P$	— 乙醇浓度, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$v_m$	— 最大比底物消耗速率, $\text{s}^{-1}$
$P_L$	— 产物抑制常数, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$v_s$	— 比底物消耗速率, $\text{s}^{-1}$
$R$	— 酵母粒子半径, $\text{m}$		下标
$r$	— 酵母粒子半径, $\text{m}$	$f$	— 主体相
$S$	— 葡萄糖浓度, $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	sup	— 粒子表面

## 参考文献:

- [1] Margaritis A, Merchant F J A. Advances in ethanol production using immobilized cell systems [J]. **CRC Crit Rev Biotechnol**, 1984, 1: 339-346.
- [2] Linko P, Linko Y Y. Industrial application of immobilized cells [J]. **CRC Crit Rev Biotechnol**, 1984, 1: 284-289.
- [3] Henry D. **Geometric Theory of Semilinear Parabolic Equations** [M]. N. Y.: Springer-Verlay, 1982.
- [4] Villadsen J, Michelsen M L. **Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation** [M], Englewood Cliffs, NJ: Prentices-Hall, 1978.
- [5] Gottlieb D, Orszag S A. Numerical analysis of spectral methods: Theory and applications [A], **NSF-CBMS Regional Conference Series in Applied Mathematics** [C]. Published by SIAM, Philadelphia, 1977, vol. 26.
- [6] Godia F, Casas C, Sola C. Mathematical modelization of a packed-bed reactor performance with immobilized yeast for ethanol fermentation [J]. **Biotechn Bioeng**, 1987, 30: 838-843.
- [7] YUAN Qi-peng(袁其朋), QIAN Zhong-ming(钱忠明). The chaotic behavior of saccharomyces cerevisiac culture system in CSTR(强迫激励下全混釜内酵母培养系统的混沌行为) [J]. **J Chem Eng of Chinese Univ(高校化学工程学报)**. 2002, 16(2): 139-144.
- [8] Luong J H T. Cell immobilization in  $k$ -carrageenan for ethanol production [J]. **Biotechn Bioeng**, 1985, 27: 1652-1661.
- [9] Tanaka H, Matsumura M, Veliki I A. Diffusion characteristics of substrates in calcium-alginate gel beads [J]. **Biotechn Bioeng**, 1984, 26(1): 53-58.
- [10] Scott C D, Thompson J E. Mass transfer properties of biocatalysts beads [A]. Presented at **The 8<sup>th</sup> Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals** [C]. Gatlinburg, TN, 1986, May, 13-16.
- [11] Kubicek Milan, Hlavacek Vladimir, Holodniok Martin. Solution of nonlinear boundary value problems. X. The false transient method [J]. **Chem Eng Sci**, 1976, 31(8): 727-31.

## The Study on Static Bifurcation Behavior of the Immobilized Yeast Spherical Beads for Ethanol Production

YUAN Qi-peng<sup>1</sup>, QIAN Zhong-ming<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Department of Chemistry Science and Applied Biology, Hong Kong Polytechnic University, HK China)

**Abstract:** Based on the continuation method, the shooting method and variational method were used to investigate steady-state multiplicity characteristic of the distributed parameter system of the immobilized yeast spherical beads in packed-bed reactor. The results show that the bifurcation occurs with the variation of the parameter of the system scale  $L$ . The solutions are influenced by the concentration of substrate and ethanol in the liquid phase and three solutions of the concentration on the beads surface exist under some conditions. The concentration of ethanol in one of the branch of solutions increases sharply with  $L$ , which is beneficial to the productivity of the reactor by means of controlling the size of the yeast spherical beads in the packed-bed reactor. The results obtained in this paper provides important basis for the control and start-up of the packed-bed reactor.

**Key words:** bifurcation; steady-state multiplicity; distributed parameter system; shooting method