

EXEMPLE D'APPLICATION BATCHREACTOR

BIOTECHNOLOGIE BLANCHE

SIMULATION DE LA PRODUCTION DE

SPIRULINE DANS UN PHOTOBIOREACTEUR

AVEC UN MODELE CINETIQUE UTILISATEUR

INTERET DE L'EXEMPLE

L'intérêt principal de cet exemple est d'illustrer comment modéliser des photobioréacteurs en utilisant BatchReactor. A l'aide du mode avancé de Simulis Reactions, l'utilisateur peut importer des bibliothèques de modèles cinétiques, notamment dédiés aux bioréactions. Ces modèles peuvent être facilement modifiés et enrichis afin de convenir à une large gamme de schémas réactionnels.

Cet exemple de technologie blanche traite de la production de spiruline fraîche, celle-ci pouvant être produite à condition de réunir les conditions opératoires favorables (concernant les apports en eau, dioxyde de carbone, nutriments ainsi que les conditions de température, pH et intensité lumineuse). La modélisation mathématique des mécanismes liés à cette bioréaction nécessite le recours à des équations spécifiques non disponibles dans les bibliothèques standards de réactions chimiques.

DIFFUSION	☒ Libre Internet	☐ Réservée clients	☐ Restreinte	☐ Confidentielle
------------------	---	--	--	--

FICHIER BATCHREACTOR CORRESPONDANT	BATCHREA_EX_FR - Photobioreacteur.pbpr
---	---

Il est rappelé au lecteur que ce cas d'utilisation est un exemple et ne doit pas être utilisé à d'autres fins. Bien que cet exemple soit basé sur un cas réel il ne doit pas être considéré comme un modèle de ce type de procédé et les données utilisées ne sont pas toujours les plus exactes disponibles. Fives ProSim ne pourra en aucun cas être tenu pour responsable de l'application qui pourra être faite des calculs basés sur cet exemple.

Energy

Fives ProSim

Siège social : Immeuble Stratège A - 51 rue Ampère - 31670 Labège - FRANCE

Tél. : +33 (0)5 62 88 24 30

S.A.S. au capital de 147 800 € - 350 476 487 R.C.S. Toulouse - Siret 350 476 487 00037 - APE 5829C - N° TVA FR 10 350 476 487

www.fivesgroup.com / www.fives-prosim.com

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION 3

2. MECANISME REACTIONNEL 4

3. CONSTITUANTS..... 4

4. MODELE THERMODYNAMIQUE 5

5. MODELE CINETIQUE 5

6. IMPLEMENTATION DU MODELE CINETIQUE EN UTILISANT SIMULIS REACTIONS 8

7. SIMULATION 14

7.1. Configuration du procédé 14

7.2. Configuration du scénario 16

7.3. Résultats 18

8. BIBLIOGRAPHIE 19

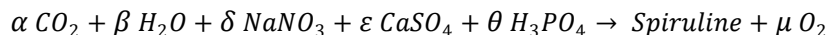
1. INTRODUCTION

Cet exemple traite de la production de spiruline fraîche. Cette cyanobactérie a une taille d'environ 200 micromètres, une forme en spirale et une couleur verte. Composée de nombreux minéraux, vitamines et protéines, elle présente un intérêt croissant dans l'industrie agroalimentaire où elle est produite et commercialisée en tant que complément alimentaire. Le métabolisme correspondant à la production de spiruline fait intervenir des phénomènes spécifiques, en lien avec les mécanismes de photosynthèse. La cinétique induite peut être modélisée en tenant compte de la consommation des différents substrats ainsi que de l'apport en énergie lumineuse.

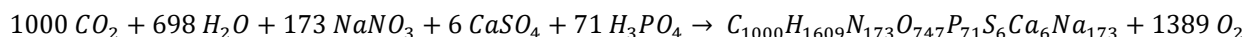
L'objectif de cet exemple est d'illustrer comment utiliser BatchReactor pour modéliser ce type de bioréacteur. Les paramètres cinétiques présentés dans ce document sont utilisés dans ce but précis et ne proviennent pas nécessairement de la littérature.

2. MECANISME REACTIONNEL

Dans les conditions de culture appropriées, le mécanisme réactionnel correspondant à la production de spiruline peut être décrit comme suit :



La spiruline est modélisée par le constituant $C_{1000}H_{1609}N_{173}O_{747}P_{71}S_6Ca_6Na_{173}$, ce qui conduit à l'équation de réaction suivante :



3. CONSTITUANTS

Les constituants considérés dans la simulation sont les suivants :

Nom	Numéro CAS ¹
Dioxyde de carbone(*)	124-38-9
Oxygène(*)	7782-44-7
Nitrate de sodium(*)	7631-99-4
Sulfate de calcium(*)	7778-18-9
Eau(*)	7732-18-5
Acide phosphorique(*)	7664-38-2
Spiruline	1111-11-1

Les constituants suivis d'un astérisque proviennent de la base de données standard de Simulis Thermodynamics, serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres entre phases utilisé dans BatchReactor. Les propriétés thermodynamiques stockées dans cette base de données sont issues de la base DIPPR [ROW19].

La spiruline a été créée en utilisant la fonctionnalité « Ajouter un nouveau constituant » dans Simulis Thermodynamics. Les propriétés spécifiées sont les suivantes :

- ✓ Numéro CAS¹ : 1111-11-1 (numéro arbitraire)
- ✓ Formule chimique : $C_{1000}H_{1609}N_{173}O_{747}P_{71}S_6Ca_6Na_{173}$
- ✓ Masse molaire : 34616,588 g/mol
- ✓ État physique à 25°C : Solide
- ✓ État physique en solution aqueuse à 25°C : Insoluble
- ✓ Enthalpie de formation gaz parfait à 25°C : 0 J/mol

¹ CAS Registry Numbers® are the intellectual property of the American Chemical Society and are used by Fives ProSim SAS with the express permission of ACS. CAS Registry Numbers® have not been verified by ACS and may be inaccurate.

- ✓ Chaleurs spécifiques massiques vapeur et liquide : Identiques à celle de l'eau
- ✓ Pression de vapeur saturante : choisie de façon à éviter la vaporisation

$$\ln(P^0) = -30 \quad (\text{Equation 101})$$

- ✓ Enthalpie de vaporisation : 0 J/mol
- ✓ Densité liquide : Identique à celle de l'eau

Le nitrate de sodium, le sulfate de calcium et l'acide phosphorique sont également considérés comme étant non volatils, et leurs densités liquide sont prises égales à celle de l'eau. Les pressions de vapeur saturante du dioxyde de carbone, de l'oxygène, et de l'azote ont été modifiées pour représenter au mieux leur solubilité dans l'eau. Les paramètres de ces lois de Henry proviennent de [FOG91].

4. MODELE THERMODYNAMIQUE

Dans la mesure où la bioréaction se produit à température ambiante et à pression atmosphérique, la phase gaz est modélisée par la loi des gaz parfaits. La phase liquide contient des solides insolubles. Ces solides ont été représentés comme étant des liquides non volatils (voir § 3), et doivent être exclus de la phase liquide pour les calculs d'équilibre liquide-vapeur. Dans le cas contraire, ils modifieraient les compositions réelles de la phase liquide, ce qui aurait un impact sur la constante d'équilibre liquide-vapeur des constituants volatils (eau, dioxyde de carbone, oxygène). Ainsi, le modèle « Solides exclus de la phase liquide » a été sélectionné pour calculer la fugacité liquide.

Les lois de Henry [FOG91] ont été utilisées pour modéliser les solubilités des gaz (dioxyde de carbone, oxygène et azote) dans l'eau.

5. MODELE CINETIQUE

La vitesse de croissance de la spiruline peut être modélisée comme suit :

$$r_X = \frac{dC_X}{dt} = (\mu - k_d) \cdot C_X \quad (1)$$

Avec :

r_X	Vitesse spécifique de formation de la spiruline
C_X	Concentration en v (correspondant à la biomasse)
μ	Taux de croissance
k_d	Taux de déclin

Le taux de croissance de la spiruline fait intervenir le produit de deux contributions différentes :

$$\mu = \mu_{\text{Substrat}} \times \mu_{\text{Luminosité}} \quad (2)$$

✓ Consommation des substrats :

Le métabolisme implique la consommation de plusieurs substrats différents, pouvant être modélisée par la loi de Monod :

$$\mu_{Substrat} = \mu_{max} \prod \frac{C_S}{K_S + C_S} \quad (3)$$

Avec :

C_S	Concentration en substrat
K_S	Constante de saturation
μ_{max}	Taux de croissance maximum

Quatre substrats sont considérés (sources de C, N, S et P), conduisant à l'équation suivante :

$$\mu_{Substrat} = \mu_{max} \times \frac{C_{CO_2}}{K_{S,CO_2} + C_{CO_2}} \times \frac{C_{NaNO_3}}{K_{S,NaNO_3} + C_{NaNO_3}} \times \frac{C_{CaSO_4}}{K_{S,CaSO_4} + C_{CaSO_4}} \times \frac{C_{H_3PO_4}}{K_{S,H_3PO_4} + C_{H_3PO_4}} \quad (4)$$

✓ Energie lumineuse :

L'apport en énergie lumineuse correspond à un paramètre opératoire essentiel dans le métabolisme des microalgues. Cette énergie peut provenir d'une source naturelle comme artificielle. Il est supposé dans BatchReactor que les paramètres opératoires (température, pression, concentrations...) sont homogènes à l'intérieur du réacteur. Par conséquent, une valeur moyenne de l'intensité lumineuse est considérée (alors qu'en réalité, celle-ci est répartie différemment à l'intérieur et au niveau des parois du photobioréacteur). L'influence de l'intensité lumineuse sur le taux de croissance est décrite par l'équation suivante :

$$\mu_{Luminosité} = \frac{I}{K_{S,I} + I + \frac{I^2}{K_{I,I}}} \quad (5)$$

Avec :

I	Intensité lumineuse moyenne
$K_{S,I}$	Constante de saturation
$K_{I,I}$	Constante d'inhibition

Dans la mesure où l'intensité lumineuse à l'intérieur du photobioréacteur diminue lorsque la concentration en spiruline augmente, les données tabulées suivantes permettent de décrire cette évolution :

Concentration en spiruline (g/l)	Intensité lumineuse moyenne (W/m ²)
0 – 0,1	220
0,1 – 0,15	132
0,15 – 0,2	95
0,2 – 0,3	62
0,3 – 0,5	37
0,5 – 0,7	27
0,7 – 0,9	21
0,9 – 1,5	13

Finalement, la vitesse globale de la bioréaction peut être ramenée à l'équation suivante :

$$r_X = (\mu - k_d) \cdot C_X$$

$$r_X = \left(\mu_{max} \times \frac{C_{CO_2}}{K_{S,CO_2} + C_{CO_2}} \times \frac{C_{NaNO_3}}{K_{S,NaNO_3} + C_{NaNO_3}} \times \frac{C_{CaSO_4}}{K_{S,CaSO_4} + C_{CaSO_4}} \times \frac{C_{H_3PO_4}}{K_{S,H_3PO_4} + C_{H_3PO_4}} \times \frac{I}{K_{S,I} + I + \frac{I^2}{K_{I,I}}} - k_d \right) \cdot C_X \quad (6)$$

Les paramètres cinétiques utilisés dans cet exemple sont présentés dans le tableau suivant :

μ_{max} (s ⁻¹)	k_d (s ⁻¹)	K_{S,CO_2} (g/l)	$K_{S,NaNO_3}$ (g/l)	$K_{S,CaSO_4}$ (g/l)	K_{S,H_3PO_4} (g/l)	$K_{S,I}$ (W/m ²)	$K_{I,I}$ (W/m ²)
2,5 10 ⁻⁵	5,6 10 ⁻⁷	0,011643	0,0053	0,00025	0,00027	20	3500

6. IMPLEMENTATION DU MODELE CINETIQUE EN UTILISANT SIMULIS REACTIONS

Le mode « utilisateur interprété » a été utilisé pour implémenter le modèle cinétique correspondant à cette bioréaction. Cette fonctionnalité de Simulis Reactions permet à l'utilisateur d'écrire pour le modèle cinétique son propre code en VBScript (Microsoft Visual Basic Scripting Edition), qui est un langage interprété (c'est-à-dire un langage ne nécessitant pas de compilateur).

Une bibliothèque de VBScripts, dédiés à la modélisation des cinétiques de bioréactions, est fournie avec BatchReactor. Il est recommandé de consulter le document « Démarrer avec BatchReactor – cas 2 », présentant de façon détaillée l'utilisation de cette bibliothèque de scripts.

Toutes les réactions ont lieu en phase liquide et il est supposé que les réactions sont athermiques.

Les informations liées au modèle cinétique à utiliser ainsi qu'aux paramètres à fournir sont disponibles en cliquant sur « Aide technique », disponible dans la section « Aide » de « l'éditeur de réaction chimique » :

Editeur de réaction chimique

RÉACTION CHIMIQUE

RÉACTION ——— ▲

● Equilibrée
● **Cinétique**
● Instantanée

OUTILS ——— ▲

📄 Export PDF (Impression)

MODIFICATIONS ——— ▲

↶ Défaire
↷ Refaire

AIDE ——— ▲

❓ **Aide technique...**

Cette fenêtre vous permet de spécifier le contexte de votre réaction chimique

ID: {CSDAAACD-D6E8-43C1-A1A0-1611453B8DB2}

Général VBScript Paramètres cinétiques Constante d'équilibre Interface Notes

Nom Taux de croissance de la Spiruline ☒ Activé

ID utilisateur

Etat physique Liquide

Chaleur de la réaction Fournie par l'utilisateur 0 cal/mol

Modèle de concentration Concentration molaire

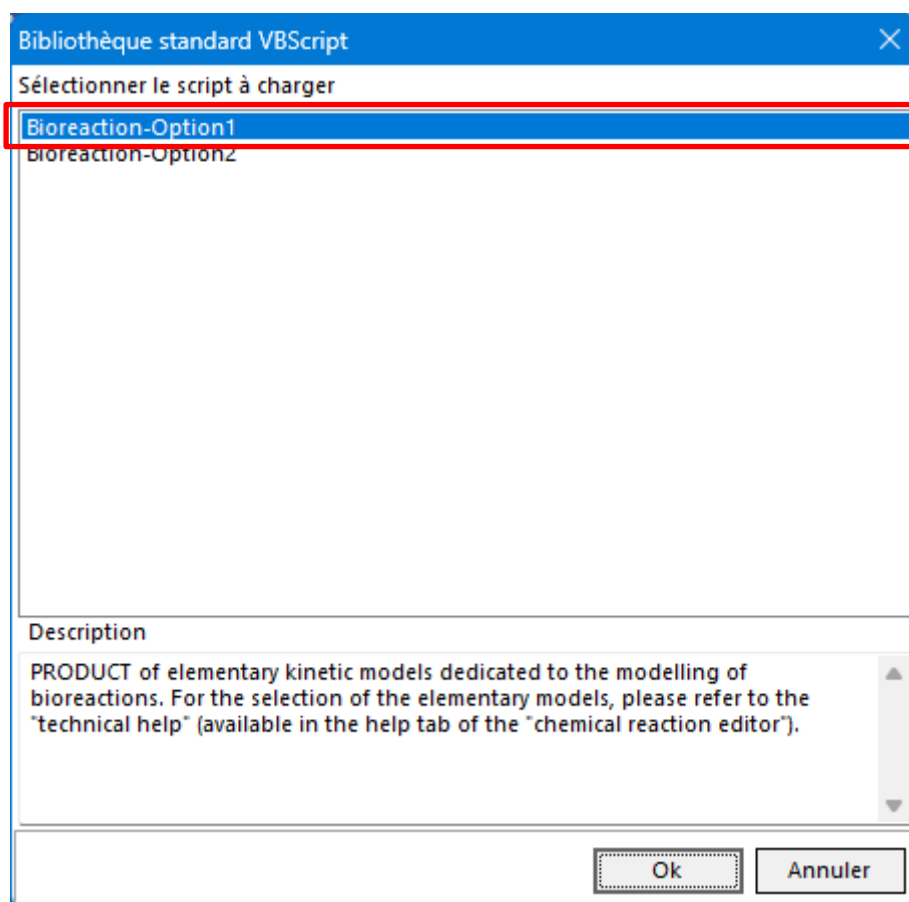
Modèle de vitesse Utilisateur "interprété"

Propriétés	CAS Registry Number® o...	Stoechiométrie et ordres	Direct	Inverse
Nom		Stoechiométrie		
WATER	7732-18-5	-698	698	0
SODIUM NITRATE	7631-99-4	-173	173	0
CALCIUM SULFATE	7778-18-9	-6	6	0
PHOSPHORIC ACID	7664-38-2	-71,001	71	0
CARBON DIOXIDE	124-38-9	-1000	1000	0
OXYGEN	7782-44-7	1389	0	0
Spirulina	1111-11-1	1	0	0
NITROGEN	7727-37-9	0	0	0

La réaction ne semble pas être équilibrée (erreur trouvée : -6,31428E-002)

Ok Annuler

La vitesse globale de la bioréaction peut être modélisée à l'aide du script « Bioreaction-option1 », disponible dans la bibliothèque de scripts :



Cette option permet d'utiliser le modèle suivant pour la vitesse de réaction :

$$r_G = \left(\alpha \cdot \mu_{max} \prod_{i=1}^{NLS} r(C_{Si}) + \beta \right) \cdot C_X \quad (7)$$

Avec :

r_G	Vitesse globale de la bioréaction
μ_{max}	Taux de croissance maximum
α	Coefficient lié à la croissance de la biomasse
β	Coefficient non lié à la croissance de la biomasse
$\prod_{i=1}^{NLS} r(C_{Si})$	Produit des termes cinétiques élémentaires pouvant être sélectionnés dans la bibliothèque dédiée (comme expliqué dans l'aide technique)

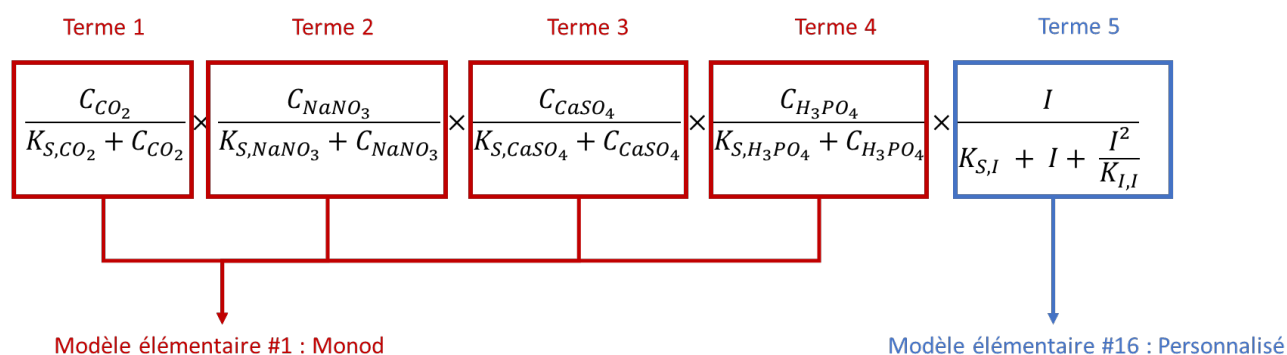
Cette expression est pratique car elle est suffisamment générale pour modéliser une large gamme de bioréactions. Elle peut ainsi être utilisée pour modéliser l'équation (6) présentée précédemment (en fixant $\alpha = 1$) :

$$r_G = \left(\alpha \cdot \mu_{max} \prod_{i=1}^{NLS} r(C_{Si}) + \beta \right) \cdot C_X$$

$$\left(\mu_{max} \times \frac{C_{CO_2}}{K_{S,CO_2} + C_{CO_2}} \times \frac{C_{NaNO_3}}{K_{S,NaNO_3} + C_{NaNO_3}} \times \frac{C_{CaSO_4}}{K_{S,CaSO_4} + C_{CaSO_4}} \times \frac{C_{H_3PO_4}}{K_{S,H_3PO_4} + C_{H_3PO_4}} \times \frac{I}{K_{S,I} + I + \frac{I^2}{K_{I,I}}} - k_d \right) \cdot C_X$$

Dans cet exemple, 5 termes cinétiques élémentaires sont nécessaires :

- Les termes correspondant à la consommation des substrats sont représentés par la loi de Monod, celle-ci étant disponible dans la bibliothèque de termes cinétiques élémentaires standard (modèle élémentaire n°1).
- Le terme correspondant à la contribution de l'intensité lumineuse n'est pas un modèle standard, mais il peut être directement codé par l'utilisateur en sélectionnant le modèle élémentaire « personnalisé » (modèle élémentaire n°16).



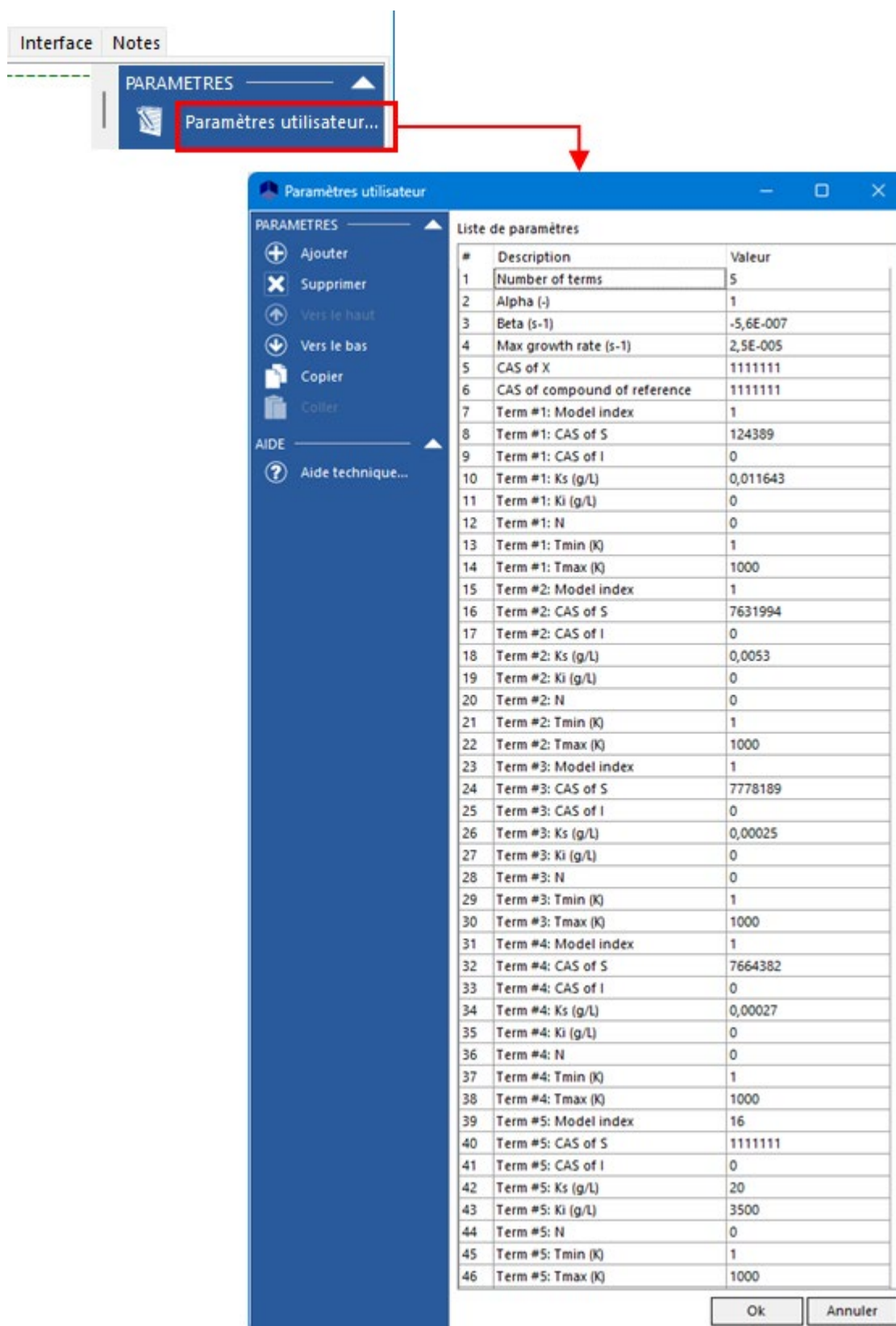
L'ensemble des paramètres à fournir est présenté dans le tableau suivant :

Paramètres du modèle	Valeur
Nombre de termes élémentaires	5
α (« Alpha »)	1
β (« Beta »)	$-k_d = -5,6 \cdot 10^{-7}$
$\mu_{\max}$ (« Max growth rate »)	$\mu_{\max} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
Sélection du constituant « Biomasse » (« CAS of X »)	Numéro CAS : 1111-11-1
Sélection du constituant de référence (« CAS of Reference »)	Numéro CAS : 1111-11-1
Paramètre du terme n°1 (« Term #1 »)	$\text{Indice du modèle} = 1 : \frac{C_s}{K_s + C_s}$ Avec : Sélection du substrat ("CAS of S") : 124-38-9 $K_s = 0,011643 \text{ g/l}$
Paramètre du terme n°2 (« Term #2 »)	$\text{Indice du modèle} = 1 : \frac{C_s}{K_s + C_s}$ Avec : Sélection du substrat ("CAS of S") : 7631-99-4 $K_s = 0,0053 \text{ g/l}$
Paramètre du terme n°3 (« Term #3 »)	$\text{Indice du modèle} = 1 : \frac{C_s}{K_s + C_s}$ Avec : Sélection du substrat ("CAS of S") : 7778-18-9 $K_s = 0,00025 \text{ g/l}$
Paramètre du terme n°4 (« Term #4 »)	$\text{Indice du modèle} = 1 : \frac{C_s}{K_s + C_s}$ Avec : Sélection du substrat ("CAS of S") : 7664-38-2 $K_s = 0,00027 \text{ g/l}$
Paramètre du terme n°5 (« Term #5 »)	$\text{Indice du modèle} = 16 : \text{Personnalisé}$ Avec : Sélection du substrat ("CAS of S") : 1111-11-1 $K_s = K_{s,i} = 20 \text{ W/m}^2$ $K_i = K_{i,i} = 3500 \text{ W/m}^2$

Le terme n°5, correspondant à la contribution de l'intensité lumineuse, est de type « personnalisé ». Par conséquent le code suivant est fourni par l'utilisateur :

```
'The user may code below the custom elementary rate:
'----- Beginning of custom code -----
'Substrate Concentration:
S_Index = GetCompoundIndex(S(i-1))
With ThermoCalculator.Compounds.Items(S_Index)
    Mw_S = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
    CS = z(S_Index)*Mw_S/Vml 'in g/L
End with
If (CS <= 0.1) Then 'g/L
    Intensity = 220
ElseIf (CS > 0.1) And (CS <= 0.15) Then 'g/L
    Intensity = 132
ElseIf (CS > 0.15) And (CS <= 0.2) Then 'g/L
    Intensity=95
ElseIf (CS > 0.2) And (CS <= 0.3) Then 'g/L
    Intensity=62
ElseIf (CS > 0.3) And (CS <= 0.5) Then 'g/L
    Intensity=37
ElseIf (CS > 0.5) And (CS <= 0.7) Then 'g/L
    Intensity=27
ElseIf (CS > 0.7) And (CS <= 0.9) Then 'g/L
    Intensity=21
ElseIf (CS > 0.9) And (CS <= 1.5) Then 'g/L
    Intensity=13
End If
'Kinetic law
RE = Intensity/(Ks(i-1)+Intensity+Intensity^2/Ki(i-1))
'----- End of custom code -----
```

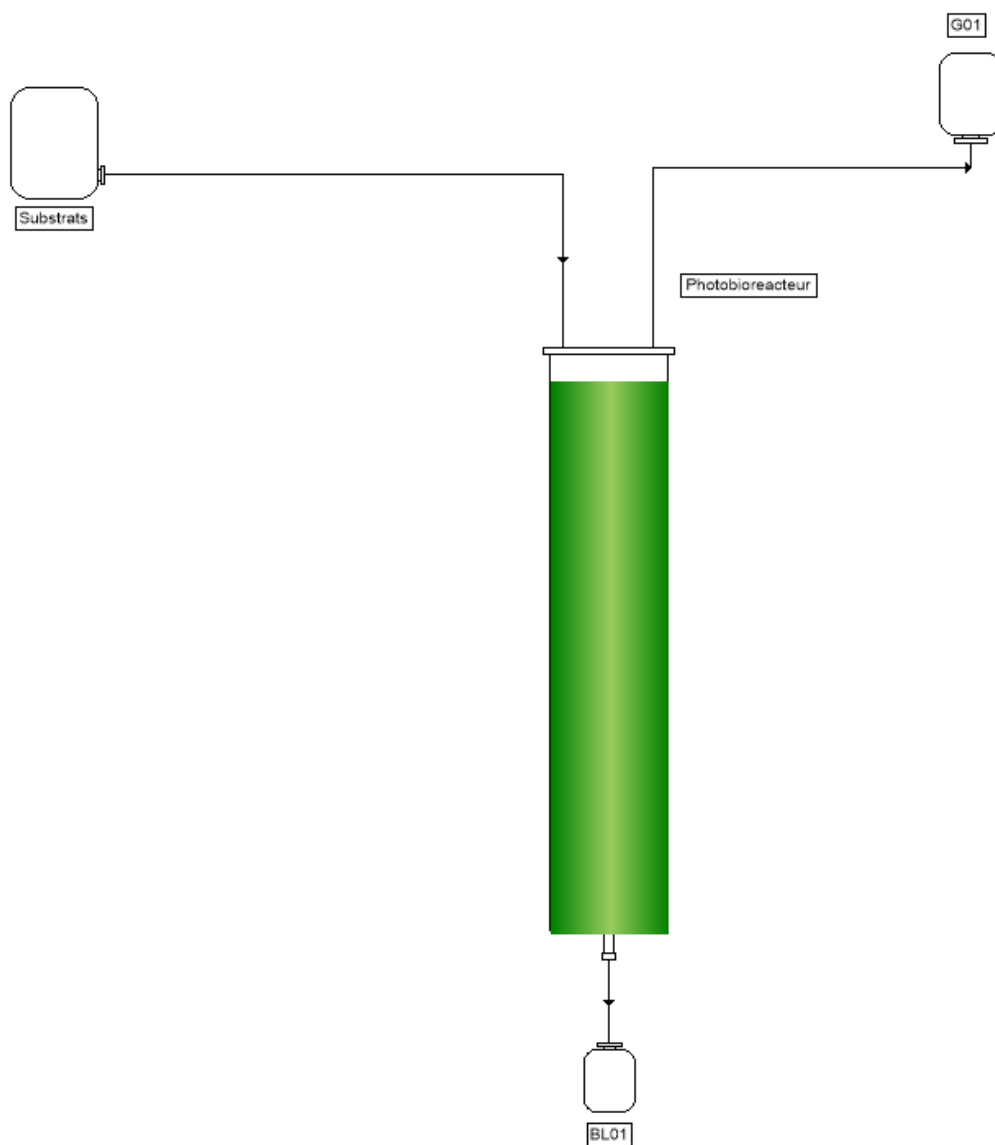
Le modèle cinétique est configuré de la façon suivante :



7. SIMULATION

7.1. Configuration du procédé

La fenêtre « procédé » correspond à la partie droite de l'interface principale :



La topologie du photobioréacteur est présentée dans le tableau suivant :

Réacteur	
Type	Diphasique liquide-vapeur ouvert
Alarme en volume	Minimum : 1 ml Maximum : 300 l
Alarme en température	Minimum : 0°C Maximum : 200°C
Soutirages	
Nombre de soutirage vapeur	1
Nombre de soutirage liquide	1

Les conditions initiales sont présentées dans le tableau suivant :

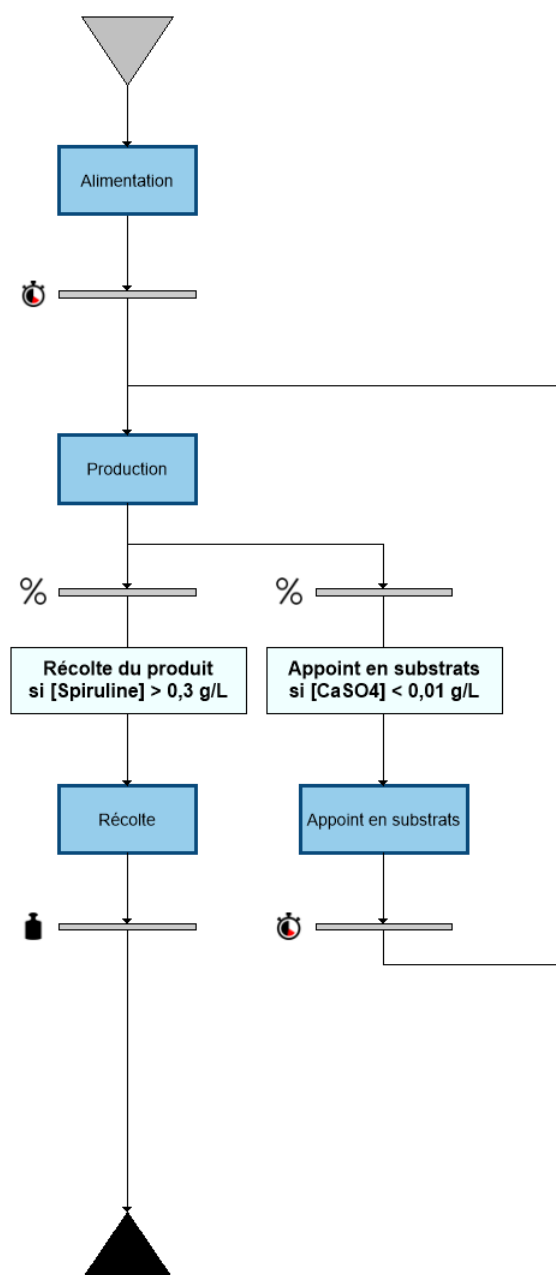
Conditions initiales	
Température	25°C
Pression	1 atm
Charge initiale	
Eau	240 kg
Nitrate de sodium	0
Sulfate de calcium	0
Acide phosphorique	0
Dioxyde de carbone	0
Oxygène	0
Spiruline	30 g
Azote	0

Une alimentation est prévue afin d'apporter les substrats nécessaires à la bioréaction. Les caractéristiques de cette alimentation sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Température	37°C
Pression	1 atm
Débits massiques partiels (g/s)	
Eau	28,57
Nitrate de sodium	33,41
Sulfate de calcium	1,86
Acide phosphorique	15,81
Dioxyde de carbone	100
Oxygène	0
Spiruline	0
Azote	0

7.2. Configuration du scénario

La fenêtre « scénario » correspond à la partie gauche de l'interface principale :



Le scénario consiste en les étapes suivantes :

- **Etape d'alimentation** : l'alimentation (dont les caractéristiques ont été présentées à la page précédente) est active pendant 20 s. Cela permet d'apporter les substrats nécessaires et de chauffer le photobioréacteur. Les paramètres de cette étape sont fournis dans le tableau suivant :

Type		Température du réacteur fixée
Conditions opératoires	Température	Rampe de température : De 25°C à 37°C
	Pression	1 atm
	Alimentation	Ouverte
Evènement de fin	Durée de l'étape	20 s

- **Etape de production** : c'est l'étape principale, durant laquelle la bioréaction a lieu. Deux événements différents entraînent la fin de cette étape :
 - Si la concentration ciblée de 0,3 g/l en spiruline est atteinte, le protocole prévoit le passage à l'étape correspondant à la récolte des produits.
 - Si la concentration en Sulfate de calcium (substrat limitant) passe en dessous de la valeur seuil de 0,01 g/l, le protocole prévoit le passage à l'étape correspondant à l'appoint en substrats.

Les paramètres de cette étape sont présentés dans le tableau suivant :

Type		Température du réacteur fixée
Conditions opératoires	Température	37°C
	Pression	1 atm
Evènement de fin	Concentration en spiruline	> 0,3 g/l
	Concentration en Sulfate de calcium	< 0,01 g/l

- **Etape d'appoint en substrats** : lorsque cette étape est atteinte, un appoint en substrats est effectué afin d'assurer une continuité de la bioréaction jusqu'à l'obtention de la concentration ciblée en spiruline. Les paramètres de cette étape sont présentés dans le tableau suivant :

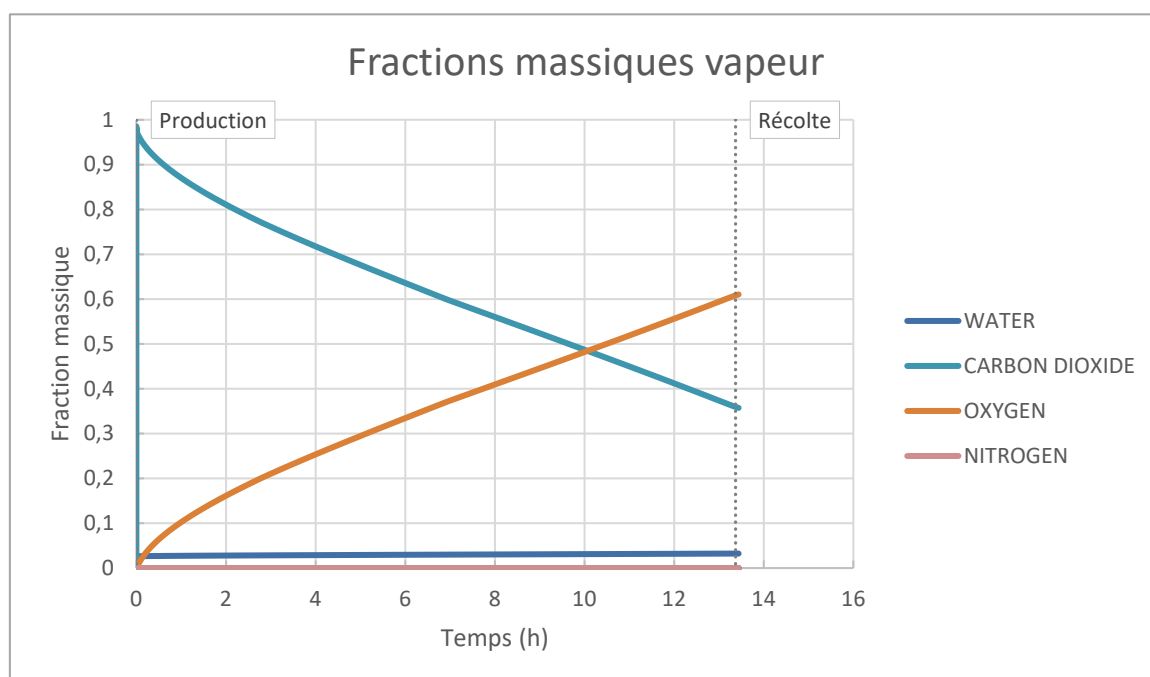
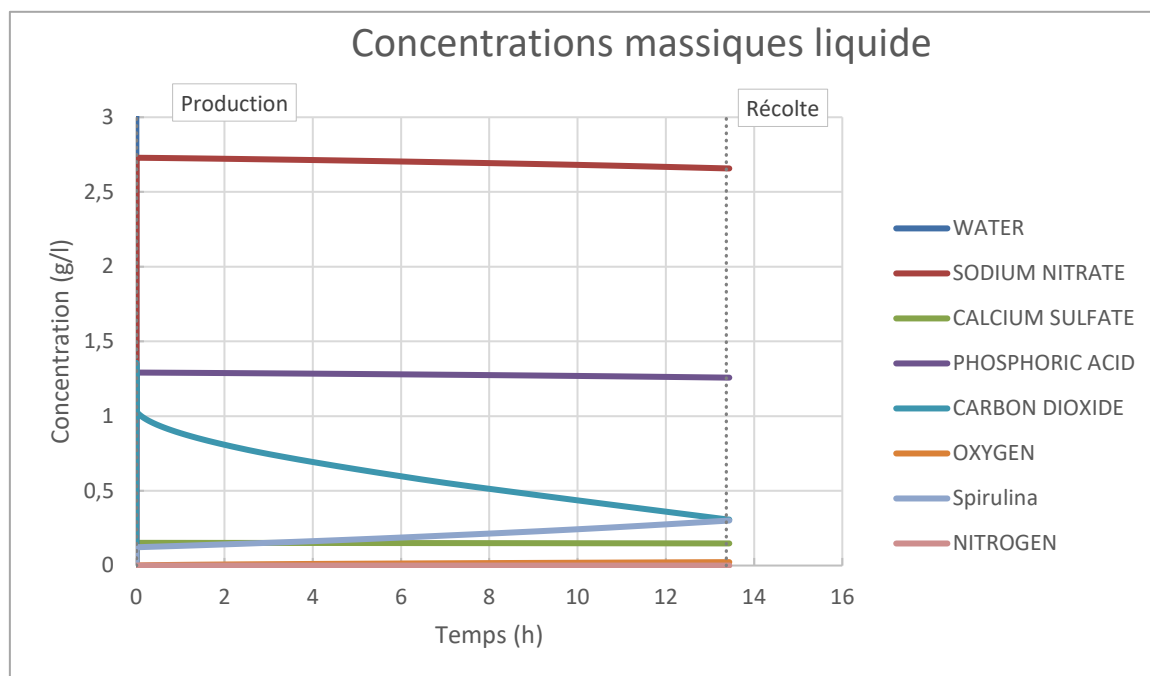
Type		Température du réacteur fixée
Conditions opératoires	Température	37°C
	Pressure	1 atm
	Alimentation	Ouverte
Evènement de fin	Durée de l'étape	20 s

- **Etape de récolte** : lorsque cet événement est atteint, le photobioréacteur est vidé afin de récolter la spiruline produite. Les paramètres de cette dernière étape sont présentés dans le tableau suivant :

Type		Température du réacteur fixée
Operating conditions	Température	37°C
	Pression	1 atm
	Débit de soutirage liquide	1 l/s
Evènement de fin	Charge totale dans le réacteur	< 2 ml

7.3. Résultats

Les graphiques suivants présentent certains des résultats de la simulation, disponibles dans le rapport de BatchReactor :



L'utilisation de BatchReactor permet également de contrôler tous les paramètres (volume liquide, quantité de chaleur, pression, température...). De plus, la modélisation détaillée du réacteur (système de chauffage/refroidissement, condenseur, géométrie de la cuve...) peut être prise en considération.

Une fois que les résultats de la simulation sont en adéquation avec les données expérimentales, BatchReactor peut être utilisé pour effectuer les analyses suivantes :

- Optimisation du procédé en faisant varier les paramètres opératoires (caractéristiques de l'alimentation, pression, température...), les caractéristiques des équipements ainsi que le scénario.
- Analyses de sécurité et simulation de scénario complexes.
- Scale-up de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle.

8. BIBLIOGRAPHIE

- [FOG91] FOGG P.G.T., GERRARD W., "Solubility of gases in liquids", Wiley (1991)
- [ROW19] ROWLEY R.L., WILDING W.V., OSCARSON J.L., GILES N.F., "DIPPR® Data Compilation of Pure Chemical Properties", Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, NY (2019)