

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARANLIK FERMENTASYON İLE BİYOHİDROJEN ÜRETİMİNDE pH
KONTROLU**

Baran ÖZYURT

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARANLIK FERMENTASYON İLE BİYOHİDROJEN ÜRETİMİNDE pH KONTROLU

Baran ÖZYURT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent AKAY

Bu çalışmada oksijensiz koşullarda patates besi ortamından *Clostridium butyricum* mikroorganizması kullanılarak biyohidrojen üretilen kesikli bir biyoreaktörde pH'ın dinamik analizi ve kontrolü gerçekleştirilmiştir.

Biyoreaktörde maksimum mikroorganizma çoğalması ve ürün üretimini sağlamak için pH, sıcaklık, DO, karıştırma hızı ve substrat derişimi gibi parametrelerin optimum değerlerinde işletilmesi gerekmektedir. Biyohidrojen üretim prosesinde kontrol edilmesi gereken en önemli parametrelerden biri pH'dır. Proses süresince hidrojen üretimiyle birlikte asetik asit ve bütirik asit de oluşmaktadır ve bu organik asitlerden dolayı ortamın pH'ının yaklaşık 1.5 birim azaldığı deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. pH'ın optimum değerinin altına düşmesi biyohidrojen üretiminde önemli rol oynayan hidrojenaz enziminin aktivitesinde azalmaya sebep olarak hidrojen üretiminin durmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle, çalışmada biyohidrojen üretimini maksimum değerde sürdürmek üzere baz akış hızı ayarlanarak pH kontrolü gerçekleştirilmiştir.

Kontrol çalışmalarından önce kesikli tepkime kaplarında başlangıç substrat derişimi, karıştırma hızı, ölçek büyütme oranı parametrelerinin biyohidrojen üretimine etkisi incelenmiş ve en uygun parametreler sırasıyla hacimce %20'lik patates ortamı, havalı çalkalamalı inkübatörde 200 devir/dakika karıştırma hızı ve ölçek büyütme oranı 1:100 olarak bulunmuştur. Kontrol çalışmalarında kullanılacak olan 7 L çalışma hacmine sahip biyoreaktörün dinamik davranışı incelenmiş ve sistem tanımlama yöntemi ile biyoreaktörü en iyi tanımlayan model elde edilmiştir. Sistem tanımlama ve kontrol algoritmasında model olarak Auto Regressive Moving Average with eXogenous (ARMAX) kullanılmıştır. ARMAX model parametreleri Yinelemeli En Küçük Kareler Metodu (YEKK) kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen model parametrelerinin yer aldığı MATLAB dilinde yazılan PID, Adaptif İçsel Model Kontrol (AIMC) ve Genelleştirilmiş Minimum Varyans (GMV) kontrol algoritmaları kullanılarak pH kontrolü hem sabit set noktasında hem de farklı set noktası değişimlerinde hem teorik hem de deneysel olarak başarıyla gerçekleştirilmiş ve pH kontrolü üretim verimini önemli ölçüde arttırmıştır.

Haziran 2012, 158 sayfa

Anahtar Kelimeler: *C. butyricum*, pH kontrolü, Karanlık fermentasyon, Biyohidrojen, GMV

ABSTRACT

Master Thesis

pH CONTROL IN BIOHYDROGEN PRODUCTION BY DARK FERMENTATION

Baran ÖZYURT

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Bülent AKAY

In this work, dynamic analysis and control of pH value of a batch bioreactor in which biohydrogen was produced from potato medium using *Clostridium butyricum* microorganism under anaerobic conditions was performed.

In order to reach the maximum growth rate and production amount in the bioreactor, the process should be operated at the optimum values of the parameters like pH, temprature, dissolved oxygen concentration, mixing rate and substrate concentration. In baker's yeast production the most important controlled parameter is pH. During the process, because of the acetic and butyric acid production besides the hydrogen production, the medium pH value decreases by showing 1.5 difference. Low pH values causes inactivation of the hydrogenase enzyme, which has an important role for hydrogen production and stops the production as well. Because of this fact, pH and base flow rate were selected as controlled variable and manipulated variable respectively.

Before the control applications, effects of initial substrate concentration, stirring speed, and inoculation ratio on biohydrogen production was investigated in batch bioreactors and optimum parameters were found as 20%(v/v) potato concentration which was maintained by squeezing 400 g potato per liter medium, 200 rpm stirring speed in a shaking incubator and 1:100 inoculation ratio respectively. Dynamic behaviour of the bioreactor used in control applications which has 7L of working volume was analised and by system identification method the best model that determines the bioreactor was obtained. Auto Regressive Moving Average with eXogenous (ARMAX) was used as bioreactor model in system identification and control algorithm. In this study ARMAX Model parameters were evaluated by Recursive Least Square Method (RLSM). Model parameters obtained, is used in PID, Adaptive Internal Model Control (AIMC) and Generalised Minimum Variance Control algorithms which was written in MATLAB and both theoretical and experimental control of pH was performed succesfully for both constant set point and different set point variances and production efficiency of biohydrogen is increased significantly.

June 2012, 158 pages

Key Words: *C. butyricum*, pH Control, Dark Fermentation, Biohydrogen, GMV

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisansıma başladığım günden bugüne kadarki süreçte önüme sunduğu olanaklarla önümü açıp, karşılaştığım sorunlarda bilgi ve deneyimleriyle bana çözüm yolları bulan danışman hocam Prof. Dr. Bülent AKAY'a (Ank. Üni. Kim. Müh.) teşekkür ederim.

Laboratuara geldiğim günden itibaren beni yetiştirmeye başlayan, kimsenin göstermeyeceği güveni bana göstererek öğrenebileceğimi hiç düşünmediğim şeyleri öğrenmem için önümü açan hocam Prof. Dr. Mustafa ALPBAZ'a ve güler yüzlü yaklaşımıyla ihtiyaç duyduğumda bilgi birikimiyle bana destek olan Prof. Dr. Hale HAPOĞLU'na (Ank. Üni. Kim. Müh.) ne kadar teşekkür etsem azdır.

Bitmek tükenmek bilmeyen pozitif enerjisi, yüzünden eksik olmayan gülümsemesi ve sonsuz sabırla çalışmalarım süresince her an yanımda olan, bütün öğrencilerine olduğu gibi bana da anne şefkati ile yaklaşarak en sıkıntılı anlarımda bile beni rahatlatan hocam Yrd. Doç. Dr. Suna ERTUNÇ'a (Ank. Üni. Kim. Müh.) ve en ihtiyaç duyduğum anlarda beni yalnız bırakmayan Havva BOYACIOĞLU'na teşekkür ederim.

Karşılaştığımız bütün sorunlarla beraber yüzleştikimiz, benim için bu çalışma sürecini çok daha keyifli hale getiren sevgili arkadaşım Arş. Gör. Zeynep YILMAZER'e (Ank. Üni. Kim. Müh.) ve laboratuarı benim için daha güzel bir yer yapan, sabahları uyandığымda laboratuara her gün ilk günkü heyecanla gelmemi sağlayan arkadaşlarım Arş. Gör. Şule CAMCIOĞLU'na (Ank. Üni. Kim. Müh.), Canan PEKEL'e, Ayşe AKPINAR'a, İsmail BAYRAM'a ve Adnan ALDEMİR'e teşekkür ederim.

Bugün bu çalışmanın var olmasını sağlayan babam Bahadır ÖZYURT'a teşekkür ederim.

Baran ÖZYURT

Ankara, Haziran 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
3. KURAMSAL TEMELLER	9
3.1 Hidrojen Yakıtının Özellikleri	9
3.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri	12
3.3 Biyolojik Hidrojen Üretimi	13
3.3.1 Hidrojen üreten mikroorganizmalar	15
3.3.2 Suyun biyofotolizi ile hidrojen üretimi	18
3.3.3 Su-Gaz dönüşüm reaksiyonu	21
3.3.4 Fotofermentasyon ile hidrojen üretimi	22
3.3.5 Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi	24
3.3.6 Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretim metabolizması	25
3.3.6.1 Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimini etkileyen parametreler	29
3.3.6.2 pH kontrolünün önemi	32
3.3.6.3 Karanlık fermentasyonun avantajları	32
3.3.7 Biyolojik hidrojen üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	33
3.4 Biyoreaktörler	34
3.4.1 Biyoreaktör işletim türleri	34
3.5 Sistem Tanımlama	35
3.5.1 Sistem tanımlamanın uygulanması	36
3.5.1.1 Sistem tanımlama için kullanılan parametrik yöntemler	36
3.5.1.2 Sistem tanımlamada kullanılan sinyaller	37
3.5.1.3 Sistem modelleri	39

3.6	Kontrol Yöntemleri.....	50
3.6.1	PID kontrol	51
3.6.1.1	PID Kontrol parametrelerinin belirlenmesi.....	54
3.6.2	AIMC kontrol.....	56
3.6.3	GMV yöntemi	57
3.6.3.1	Sistem modeli.....	59
4.	MATERYAL VE YÖNTEM	62
4.1	Besi Ortamları	62
4.2	Aşılama - Ölçek Büyütme ve Biyohidrojen Üretim Aşamaları	63
4.2.1	Üretim sonrası sterilizasyon.....	66
4.2.2	Gaz toplama sistemi.....	66
4.3	Biyoreaktör ve On-line pH Kontrolü	67
4.3.1	Sterilizasyon.....	68
4.3.2	Fermentasyon	71
4.3.3	On-line pH Kontrolü.....	71
4.4	Deney Yöntemi	76
4.4.1	Fermentasyon çalışmaları	76
4.4.2	Dinamik Deneyler	77
4.4.2.1	Kalibrasyon çalışmaları.....	77
4.4.2.2	Yatışkın koşulun belirlenmesi.....	77
4.4.2.3	Baz akış hızına negatif ve pozitif etki verilmesi deneyleri.....	77
4.4.2.4	Sistem tanımlama çalışmaları.....	78
4.4.2.5	Kontrol çalışmaları	78
4.4.3	Analizler	79
4.4.3.1	Gaz bileşiminin belirlenmesi.....	79
4.4.3.2	pH ve çözülmüş oksijen derişimi analizi.....	79
5.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	80
5.1	Kalibrasyon Çalışmaları	80
5.1.1	pH probu kalibrasyonu	80
5.1.2	Pompa kalibrasyonları	80
5.2	Fermentasyon Çalışmaları	82
5.2.1	pH kontrolsüz biyoreaktör işletimi	82

5.2.2	Başlangıç substrat derişiminin biyohidrojen üretimine etkisi.....	84
5.2.3	Çalkalama hızının biyohidrojen üretimine etkisi	87
5.2.4	Ölçek büyütme oranının biyohidrojen üretimine etkisi.....	89
5.3	Dinamik Çalışmalar.....	90
5.3.1	Biyoreaktörün dinamik analiz sonuçları	90
5.3.2	Sistemin parametrik modelinin belirlenmesi	93
5.3.2.1	Parametrik modelin mertebesinin belirlenmesi.....	94
5.3.2.2	Unutma çarpanının etkisi.....	96
5.3.2.3	Kovaryans matrisin başlangıç değerinin etkisi.....	98
5.3.2.4	En Uygun Modelin Belirlenmesi.....	99
5.4	Biyoreaktörde Kontrol Çalışmaları	102
5.4.1	pH'ın PI kontrolü.....	102
5.4.1.1	PI parametrelerinin hesaplanması	102
5.4.1.2	PI kontrol çalışmaları.....	104
5.4.2	pH'ın AIMC kontrolü.....	107
5.4.3	pH'ın GMV kontrolü	109
6.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR	116
	KAYNAKLAR	121
	EKLER.....	126
	EK 1 DENEYSEL PID KONTROL İÇİN MATLAB PROGRAMI.....	127
	EK 2 DENEYSEL GMV KONTROL İÇİN MATLAB PROGRAMI	132
	EK 3 TEORİK SİSTEM TANIMLAMA İÇİN MATLAB PROGRAMI.....	144
	EK 4 GAZ KROMATOGRAMLARI	146
	EK 5 TEORİK PID KONTROL İÇİN MATLAB PROGRAMI	147
	EK 6 TEORİK AIMC KONTROL İÇİN MATLAB PROGRAMI.....	150
	EK 7 TEORİK GMV KONTROL İÇİN MATLAB PROGRAMI.....	154
	ÖZGEÇMİŞ.....	158

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A....R	Kesikli zaman girdi/çıkıtı modelde yer alan polinomlar
a	Genlik seviyesi
ADP	Adenosine diphosphate
ATP	Adenosine triphosphate
e(t)	Gürültü
E	Ardışık fark vektörü
FAD	Avine adenine dinucleotide
FADH	Avine adenine dinucleotide (indirgenmiş hali)
Fd(ox)	Ferredoxin (okside hali)
Fd(red)	Ferredoxin (indirgenmiş hali)
J	GMV Yöntemi için maliyet fonksiyonu
K	Yatışkın hal kazancı
K _c	Oransal sabit
NAD ⁺	Nicotinamide adenine dinucleotide
NADH	Nicotinamide adenine dinucleotide (indirgenmiş hali)
NADP	Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate
NADPH	Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate
P(t)	Kovaryans matris
Q _e	Hatasinyali
Q _o	Kontrol çıkış sinyali
r	Set noktası
s(t)	t anında sisteme etki eden sinyal
t	Zaman (s, dk veya st)
t _d	Kesikli zaman
T	Sıcaklık
u(t)	Ayarlanabilen değişken (Baz akış hızı, mL/dk)
u _c (t)	Sürekli zaman girdi sinyali
u _d (t)	Kesikli zaman girdi sinyali
V	Maliyet fonksiyonu
x(t)	Ara değişken

$y(t)$	Çıktı değişkeni (pH)
$\hat{y}(t)$	Modelden elde edilen çıkış değişkeni
Y	Ardışık veri vektörü

Yunan Alfabesi

Δ	Fark işleci ($\Delta=1-q^{-1}$)
Φ	Pse output (yalancı çıktı)
$\varepsilon(t)$	Gerçek çıkış değişkeni ile model çıkış değişkeni arasındaki fark
θ	Parametre vektörü
λ	Unutma çarpanı
τ	Zaman sabiti
τ_D	Türevsel zaman sabiti
τ_I	İntegral zaman sabiti
τ_r	Yükselme zamanı
φ	Veri vektörü
φ^T	Veri vektörünün transpozu
ϕ	Ardışık veri vektörü
ϕ^T	Ardışık veri vektörünün transpozu

Kısaltmalar

AIMC	Adaptif İçsel Model Kontrol
ARMAX	Auto Regressive Moving Average with Exogenous
EKK	En Küçük Kareler Yöntemi
GMV	Genelleştirilmiş Minimum Varyans Kontrol
IAE	Hata mutlak değeri integrali
ISE	Hata karesi integrali
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Kontrol
YEKK	Yinelemeli En Küçük Kareler Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Hidrojen enerji sistemi (Veziroğlu, 1998)	10
Şekil 3.2 Biyolojik yolla hidrojen üretim yöntemleri şeması	14
Şekil 3.3 Doğrudan biyofotolizin şematik gösterimi (Leung vd. 2006)	20
Şekil 3.4 Dolaylı biyofotoliz şematik gösterimi (Benemann vd. 2002).....	21
Şekil 3.5 Fotofermentasyon prosesi şematik gösterimi.....	22
Şekil 3.6 Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi şematik gösterimi	26
Şekil 3.7 Glikoz fermentasyonu ile hidrojen oluşumu yol izi (Turner vd. 2007).....	27
Şekil 3.8 Kesikli hidrojen fermentasyonu tipik gösterimi (Vazquez ve Varaldo, 2008).....	28
Şekil 3.9 Hidrojenin karanlık fermentasyon ile yan ürünlere dönüşümünde sistemik yol izi (Das vd. 2004).....	31
Şekil 3.10 t anında giriş değişkeni $u(t)$, çıkış değişkeni $y(t)$ ve gürültü $e(t)$ içeren bir dinamik sistem.....	35
Şekil 3.11 Sistem tanımlama akış diyagramı (Ljung 1987).....	37
Şekil 3.12 a. Bir kesikli $u_d(t)$ sinyali, b. Kesikli sinyalin sürekli zaman eşdeğeri $u_c(t)$	38
Şekil 3.13 Bir sistemde bulunabilecek girdi ve gürültüler.....	41
Şekil 3.14 Yinelemeli parametre hesaplama yönteminin şematik gösterimi	47
Şekil 3.15 Geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı.....	52
Şekil 3.16 PID Kontrol sisteminin blok diyagramı (Yüksel 2001).....	52
Şekil 3.17 Proses reaksiyon eğrisi üzerinden parametre hesaplanması	55
Şekil 3.18 Adaptif içsel model kontrol blok diyagramı	56
Şekil 3.19 Sistem yalancı-çıkışının blok diyagramı	59
Şekil 4.1 Patates ortamının hazırlık aşaması.....	63
Şekil 4.2 Besi ortamı hazırlık ve ölçek büyütme aşamaları	64
Şekil 4.3 Mikroorganizma aktarımı	65
Şekil 4.4 Gaz toplama sistemi.....	66
Şekil 4.5 Techfors S biyoreaktor sistemi	68
Şekil 4.6 On-line pH kontrolü sistemi.....	72
Şekil 4.7 Fermentasyon için Simulink modeli.....	73

Şekil 4.8 Dinamik çalışmalar için Simulink modeli	74
Şekil 4.9 PI kontrol çalışmaları için Simulink modeli	75
Şekil 4.10 GMV kontrol çalışmaları için Simulink modeli	75
Şekil 5.1 pH değerine karşı bilgisayar sinyali değişimi	80
Şekil 5.2 Asit pompası için gösterge değerine karşı akış hızının değişimi kalibrasyonu	81
Şekil 5.3 Baz pompası için gösterge değerine karşı akış hızının değişimi kalibrasyonu	81
Şekil 5.4 Baz pompası için gösterge değerine karşı Simulink çıktısı kalibrasyonu.....	82
Şekil 5.5 Biyoreaktörde pH'ın zamanla değişimi	83
Şekil 5.6 Kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi.....	83
Şekil 5.7 Gaz üretiminin zamanla değişimi	84
Şekil 5.8 Kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi.....	85
Şekil 5.9 Farklı başlangıç substrat derişimlerinde gecikme fazı süreleri.....	85
Şekil 5.10 Farklı çalkalama hızlarında kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi.....	88
Şekil 5.11 Farklı ölçek büyütme oranlarında kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi.	89
Şekil 5.12 pH 5.90 değerinde 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında yatışkın koşulda işletilen sistemde baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.1369 mL/dk'ya basamak etki verilmesi durumunda sistemin cevabı	91
Şekil 5.13 pH 6.02 değerinde 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında yatışkın koşulda işletilensistemde baz akış hızına 0.1369 mL/dk'dan 0.2036 mL/dk'ya basamak etki verilmesi durumunda sistemin cevabı	92
Şekil 5.14 pH 5.94 değerinde 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında yatışkın koşulda işletilen sistemde baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.3164 mL/dk'ya pozitif ve 0.3164 mL/dk'dan da 0.1369 mL/dk'ya negatif etki verilmesi durumunda sistemin cevabı	93
Şekil 5.15 Baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.1369 mL/dk'ya basamak etki verilerinde model mertebesinin sistem tanımlamaya etkisi.....	95
Şekil 5.16 Baz akış hızına 0.1369 mL/dk'dan 0.2036 mL/dk'ya basamak etki verilerinde model mertebesinin sistem tanımlamaya etkisi.....	95

Şekil 5.17 Baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.3164 mL/dk'ya pozitif ve 0.3164 mL/dk'dan 0.1369 mL/dk'ya negatif etki verilmesi durumunda model mertebesinin sistem tanımlamaya etkisi	96
Şekil 5.18 Birinci basamak etki verileri için unutma çarpanının etkisi	97
Şekil 5.19 İkinci basamak etki verileri için unutma çarpanının etkisi	97
Şekil 5.20 Üçüncü basamak etki verileri için unutma çarpanının etkisi	97
Şekil 5.21 Birinci basamak etki verileri için kovaryans matris başlangıç değeri etkisi	98
Şekil 5.22 İkinci basamak etki verileri için kovaryans matris başlangıç değeri etkisi	98
Şekil 5.23 Üçüncü basamak etki verileri için kovaryans matris başlangıç değeri etkisi	99
Şekil 5.24 Birinci basamak etki verileriyle elde edilen en uygun model.....	100
Şekil 5.25 İkinci basamak etki verileriyle elde edilen en uygun model	101
Şekil 5.26 Üçüncü basamak etki verileriyle elde edilen en uygun model	101
Şekil 5.27 Birinci basamak etkiye eğri geçirme metodunun uygulanması	103
Şekil 5.28 $K_c = 0.415$, $\tau_I = 1234.674$ değerlerinde değişken set noktalı teorik PI kontrol sonuçları	104
Şekil 5.29 $K_c = 0.85$, $\tau_I = 30$ değerlerinde değişken set noktalı teorik PI kontrol sonuçları	105
Şekil 5.30 $K_c = 0.85$, $\tau_I = 30$ değerlerinde sabit set noktalı teorik PI kontrol sonuçları.....	105
Şekil 5.31 $K_c = 0.85$, $\tau_I = 30$ değerlerinde değişken set noktalı deneysel PI kontrol sonuçları	106
Şekil 5.32 Değişken set noktalı teorik AIMC kontrol sonuçları	108
Şekil 5.33 Sabit set noktasında teorik AIMC kontrol sonuçları.....	108
Şekil 5.34 Değişken set noktalı teorik GMV kontrol sonuçları	109
Şekil 5.35 Sabit set noktasında teorik GMV kontrol sonuçları.....	110
Şekil 5.36 $P=5$, $Q=1$, $R=5$, $\lambda=0.99$ olduğu durumda $pH=4.7$ sabit set noktasında deneysel GMV kontrolü	111
Şekil 5.37 $P=5$, $Q=1$, $R=5$, $\lambda=0.99$ olduğu durumda $pH=4.7$ sabit set noktasında yük etkisi altında deneysel GMV kontrolü.....	111

Şekil 5.38 $P=5, Q=1, R=5, \lambda=0.99$ olduğu durumda $pH=6.2$ sabit set noktasında yük etkisi altında deneysel GMV kontrolü.....	112
Şekil 5.39 $P=5, Q=1, R=5, \lambda=0.99$ olduğu durumda $pH=6$ sabit set noktasında fermentasyon süresince deneysel GMV kontrolü.....	113
Şekil 5.40 Kontrollü durumda kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi.....	114
Şekil 5.41 Kontrollü durumda toplanan gaz hacimlerinin zamanla değişimi	114
Şekil 5.42 Kontrollü ve kontrolsüz durumda kümülatif gaz hacimlerinin zamanla değişimi	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Hidrojen ve diğer yakıtların özellikleri (www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_101105.pdf , 2008)	11
Çizelge 3.2 Biyolojik hidrojen üretim yöntemlerinin substrat ve ürünlerinin karşılaştırılması	16
Çizelge 3.3 Hidrojen üreten mikroorganizmalar (Das ve Veziroğlu 2001)	17
Çizelge 3.4 Önemli biyohidrojen üretim proseslerinin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması	33
Çizelge 5.1 Üretilen biyogaz bileşiminin yüzde değerleri	86
Çizelge 5.2 Başlangıç substrat derişiminin biyohidrojen üretimine etkisi	86
Çizelge 5.3 Çalkalama hızının biyogaz içeriğine etkisi	88
Çizelge 5.4 Ölçek büyütme oranının gaz karışımındaki hidrojen derişimine etkisi	90
Çizelge 5.5 Sistemin girdi değerine verilen etkiler sonucunda hesaplanan ARMAX parametreleri ve kestirim performansı	102
Çizelge 5.6 Proses parametreleri ve Cohen-Coon yöntemi ile hesaplanan PI parametreleri	103

1. GİRİŞ

Artan yakıt ihtiyacına karşın rezervlerin her geçen gün azalması dünyayı alarma geçirmiş ve 1990'lardan beri hidrojene olan ilgi giderek artmıştır (Kim and Hans, 2006). Bugün dünyada enerji ihtiyacının yaklaşık %90'ı fosil yakıt kaynaklarından sağlanmaktadır (Liu and Shan, 2004). Dünyanın enerji gereksiniminin büyük bölümünü karşılayan fosil yakıt rezervleri giderek azalmaktadır ve kısa bir zaman içerisinde ihtiyaçları karşılayamaz hale gelecektir. Bunun yanı sıra fosil yakıtlar çok ciddi çevre ve hava kirliliğine sebep olmak ve yanması sonucu oluşan CO₂ küresel ısınmaya sebep olduğu için yenilenebilir enerji olan hidrojen kullanımı giderek önem kazanmaktadır (Liu ve Shan,2004).

Hidrojen ideal bir enerji taşıyıcısıdır. Bilinen yakıtlara göre en yüksek enerji değerine sahiptir. Bir kg hidrojenin içerdiği enerji, 2.7 kg doğal gaz ve 3 kg benzine eşittir (Uyar 2008). Ayrıca hidrojen temiz bir enerji kaynağıdır ve yandığında sadece H₂O oluşur. CO₂, NO_x ve S gibi atmosferi kirletici yan ürünler oluşturmaz (Mizuno vd. 2000). Elde edilen enerji hidrokarbon yakıtlarından elde edilen enerjiden 2.75 kat daha fazladır (122 kJ/mol) (Kim vd. 2006). Dünyada CO₂ emisyonundaki artış, sera etkisi ve iklim değişiklikleri sonucu ulaşılmış son durum ve tahminler sonunda, geleceğin en önemli yakıtı olarak hidrojen, geleceğin yakıt teknolojisi olarak da yakıt pilleri görülmektedir. Hidrojen kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlardan, güneş ve nükleer enerjiden, su gibi sonsuz kaynaktan elde edilmektedir. Hidrojen alışılagelmiş birincil yakıtların tümüne alternatif olarak doğrudan yakılarak veya yakıt pilleri ile elektrige dönüştürülerek kullanılır (Karaosmanoğlu 2004). Bu sebeple son yıllarda hidrojen enerjisi üzerinde yoğun araştırma ve geliştirme faaliyeti sürdürülmektedir. Temiz ve yenilenebilir hidrojen enerjisinin dünyanın artan enerji gereksinimini karşılayacağı bir gelecek için gelişmiş ülkeler çok yoğun bir şekilde büyük ölçekli teknolojik araştırma ve geliştirme programları yürütmektedirler (www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_101105.pdf,2008).

Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır. Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, "enerji

taşıyıcısı" denir. Hidrojen enerji taşıyıcısı olarak da bu sorunların çözümü için potansiyel oluşturmaktadır. Hidrojen 21. yüzyıla damgasını vuracak bir enerji taşıyıcısıdır. Üretilmesi aşamasında buhar reformasyonu, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, fotosüreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur.

Hidrojenin en ekonomik üretimi fosil kaynaklar kullanılarak gerçekleştirilen prosesler ile elde edilir. Doğalgazın buhar reformasyonu ve kömürün gazlaştırılması en çok kullanılan yöntemler arasındadır. Şu anda hidrojen üretiminin yaklaşık %50 'si doğalgazın buhar reformasyonu ile gerçekleştirilmektedir. En pahalı hidrojen üretimi ise suyun elektrolizi yöntemidir (Uyar 2008).

Elektrokimyasal ve termokimyasal hidrojen üretim proseslerinde gerekli enerji yüksektir ve çevreye zararlı etkileri mevcuttur. Ancak biyolojik hidrojen üretimi proseslerinde, normal sıcaklık ve basınçlarda çalışıldığı için enerji ihtiyacı düşüktür. Bu biyolojik üretim prosesleri sadece çevreye dost olmasıyla değil ayrıca yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını sağlamasıyla da avantajlıdır.

Biyokütle en iyi yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Biyoküteller uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bugün dünyadaki enerjinin % 12 'si biyoküteller tarafından elde edilmektedir. Gelişmiş ülkelerde bu oran %40–50 'ye kadar artış göstermektedir. Atık maddelerden enerjiye dönüşüm uygulamaları sayesinde biyokütle araştırmaları giderek artış göstermektedir. Örneğin; her yıl 150 GT bitki biyo materyalinden $1.8 \cdot 10^{10}$ GJ enerji üretilmektedir (Leung vd. 2006).

Hidrojen fizikokimyasal ve biyolojik metodlar ile üretilmektedir. Fizikokimyasal metodla üretimde fosil yakıtların yanması için elektriğe ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak biyolojik metod ile hidrojen üretiminde atık maddeler ve biyoküteller substrat olarak kullanılmasıyla maliyet açısından daha avantajlı hale gelmektedir. Biyolojik metod ile hidrojen üretimi iki farklı yöntem ile yapılmaktadır. 1) Fotosentetik Metod 2) Fermentatif Metod. Birçok araştırmacı fotosentetik prosesler üzerinde yoğunlaşmış

olmalarına rağmen, bu prosesin ışık dönüşüm etkisi ve üretim hızı düşüktür. Diğer taraftan fermentatif proseslerinin üretim hızlarının yüksek olması, ışığa ihtiyaç duymamaları ve reaktör tasarımlarının basit olması bu yönetime olan ilgiyi arttırmıştır (Kim vd. 2006).

Fermentatif proses olan karanlık fermentasyon ile H₂ oluşum hızı yüksek olmasına rağmen, hidrojen verimi (mol H₂/mol substrat) diğer yöntemlere göre daha düşüktür. Ancak geliştirilen yeni teknolojiler ve atık maddelerin kullanılmasıyla fermentasyon sistemleri daha cazip hale gelmektedir (Das ve Veziroğlu 2004).

Hidrojen üretimin proseslerinde yüksek verimde ürün elde edebilmek için pH, sıcaklık, HRT (hidrolik alıkonma süresi), substrat konsantrasyonu gibi parametrelerin optimum değerlerinde işletilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada kullanılan *Clostridium butyricum* mikroorganizması karanlık fermentasyon ile hidrojen üreten bir bakteridir. Bu bakteri fermentasyon süresince yan ürün olarak asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit gibi organik asitler de üretir ve bunun sonucu olarak da pH değerinde düşme gözlenir. pH düşüşünün büyük oranda gerçekleşmesi durumunda hidrojen üretimi hidrojenaz enzimi aktivitesine bağlı olarak engellediğinden dolayı pH'ın optimum değerinde kontrol edilmesi büyük önem taşımaktadır.

Yapılan çalışmada, kesikli işletilen 7 L'lik biyoreaktörde, oksijensiz koşullar sağlanarak, 600 rpm karıştırma hızında, 28°C sıcaklıkta, besi ortamı olarak patates kullanılarak çalışılmıştır. Biyoreaktörde, deney süresince pH kontrolünü gerçekleştirmek için pH probu, baz akış hızını ayarlamak için on-line olarak bilgisayara bağlı bir peristaltik pompa ve sıvı fazdaki çözülmüş oksijen miktarını ölçmek amacıyla çözülmüş oksijen probu kullanılmıştır.

Literatürde karanlık fermentasyon ile hidrojen üretim proseslerinde pH etkisinin incelendiği pek çok çalışma bulunmaktadır. *Clostridium butyricum* mikroorganizması kullanılarak yapılan biyohidrojen üretimi çalışmalarında en uygun başlangıç pH değeri 6 olarak bulunmuştur (Firat 2009).

Bu çalışmada pH kontroluna yönelik çalışmalar öncesi biyohidrojen üretiminde rol oynayan diğer parametrelerden başlangıç substrat derişimi, karıştırma hızı ve ölçek büyütme oranının etkileri incelenerek bu parametrelerin en uygun değerleri belirlenmiştir.

Mikroorganizma çoğalması boyunca pH düşmesinden dolayı, ayar değişkeni olarak baz akış hızı seçilmiş ve baz akış hızının ayarlanması amacıyla bilgisayara on-line bağlı peristaltik pompa, pH değişimlerinin kaydedilmesi için ise yine bilgisayara on-line bağlanan bir pH probu kullanılmıştır. Gerek dinamik gerekse kontrol çalışmalarının gerçekleştirilmesi için gerekli olan bilgisayar programları MATLAB programlama dilinde yazılmıştır. MATLAB içerisinde yer alan Simulink yazılımında hazırlanan modeller bu programların adaptasyonu yapıldıktan sonra dinamik deneylerde pompaya farklı etkiler verilmesini, on-line pH verilerinin alınmasını, ekranda grafiklerin çizilmesini ve kaydedilmesini sağlamıştır.

Bu çalışmada sistemde pH düşüşü izlendikten sonra bu pH düşüşüne benzer bir düşüş sağlayacak bir asit derişimi ve akış hızı bulunduktan sonra mikroorganizmasız besi ortamlarında ayarlanabilen değişkene basamak etkiler verilerek birçok dinamik inceleme gerçekleştirilmiştir. Elde edilen girdi-çıkıktı verilerinden yararlanılarak, sistem tanımlama teknikleriyle biyoreaktör modellenmiştir. Çıkış değişkeni olan pH ile giriş değişkeni olan baz akış hızı arasındaki ilişki ARMAX türü bir model ile ifade edilmiştir. Modelin katsayıları hesaplanırken parametre tahmin yöntemlerinden Yinelemeli En Küçük Kareler Yöntemi kullanılmıştır.

pH'in en uygun şekilde kontrol edilebilmesi amacıyla elde edilen matematiksel model ile PID, AIMC ve GMV algoritmaları kullanılarak teorik olarak en uygun kontrol ISE kriterine göre kıyaslama yapılarak sağlanmış, daha sonra ise pH'in PI ve GMV kontrolleri deneysel olarak gerçekleştirilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Yokoi vd. (1998), *Clostridium butyricum* ve *Enterobacter aerogenes* mikroorganizmaları ile karışım kültür oluşturularak hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir. Tek kültür olarak *Clostridium butyricum* ile indirgeyici madde kullanılarak ve karışım kültür ile indirgeyici madde kullanılmadan deneyler gerçekleştirilmiştir. *Clostridium butyricum* ve *Enterobacter aerogenes* ile hazırlanan karışım kültürde fakültatif anaerob olan *Enterobacter aerogenes* reaktördeki oksijeni tükettiği için anaerobik şartlarda ortama indirgeyici madde ilave edilmeden hidrojen üretilebilmiştir. Bu sayede maliyeti artırıcı etki yaratan indirgeyici madde L-cysteine kullanılmasına gerek kalmadan maliyet düşürülmüştür. Ayrıca karışım kültür uygulayarak sistemin gecikme fazının süresininin 5 saatten 2 saate kadar düştüğü gözlenmiştir. Sonuç olarak karışım kültür ile 2.6 mol H₂/ mol glikoz verimine ulaşmışlardır.

Kim vd. (1999), *Clostridium butyricum* NCIB 9576 ile glikoz, laktoz, nişasta ve gliserin ortamında hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir. pH kontrolü yapılmadığında başlangıç pH'ı 6.8 değerinden 12–16 saatlik fermentasyon süresi boyunca 4.2–4.5 değerlerine düştüğü gözlenmiştir. Bu durumda glikoz tam olarak tüketilememiştir. pH 5.5 değerinde kontrol edildiği durumda ise glikoz tamamen tüketilmiştir ve pH kontrolsüz deneye göre hidrojen üretimi %38–50 artış göstermiştir.

Sung vd. (2003), biyolojik hidrojen üretiminde pH'ın etkisi ve farklı substratlar (sukroz, NFDM, yiyecek atığı) kullanılarak biyohidrojen üretim hızları araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda optimum hidrojen üretimi için en uygun pH değerinin 5.5 olduğu bulunmuştur. Yapılan biyokinetik çalışmalarda hidrojen üreten bakterilerin spesifik büyüme hızları sukroz, NFDM (non fat dry milk) ve yiyecek atıklarında sırasıyla 0.10 h⁻¹, 0.176 h⁻¹, 0.215 h⁻¹ olarak bulunmuştur.

Khanal vd. (2004), biyolojik olarak hidrojen üretiminde pH'ın etkisinin incelemiştir. Maksimum hidrojen verimi sukroz ve nişasta gibi organik substratlar kullanılarak

optimum işletim koşulları tespit edilmiştir. Başlangıç pH'ının hidrojen üretim potansiyeli ve hidrojen üretim hızına etkisi belirlenmiştir. Düşük başlangıç pH'ı olan 4.5 değerinde spesifik hidrojen üretimi hızı düşmüştür. Yüksek başlangıç pH'larında ise hidrojen üretim hızı artmıştır, ancak hidrojen üretim potansiyeli düşüş göstermiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda spesifik hidrojen üretim hızının en yüksek olduğu değer pH 5.5–5.7 aralığında tespit edilmiştir.

Liu vd. (2004), biyolojik olarak hidrojen üretiminde besi ortamında demir, azot ve nişasta derişimleri ile pH'ın etkisini incelemiştir. Başlangıç pH'ı 4 iken biyohidrojen üretimi gözlenmemiş olup, pH 7-8 aralığında biyohidrojen üretim hızının ve veriminin arttığı gözlenmiştir. Optimum demir ve azot derişimleri sırasıyla 10 mg/L, 5.64 g/L olarak bulunmuş olup, nişasta derişiminin 2 g/L olduğu durumda maksimum biyohidrojen verimi 194 mL H₂/g nişasta, nişasta derişiminin 24 g/L olduğu durumda ise maksimum hidrojen üretim hızı 237 ml H₂/g-VSS.d olarak bulunmuş olup optimum nişasta derişim değeri olarak 15 g/L bulunmuştur.

Kim vd. (2006), gaz püskürtme yönteminin hidrojen verimi üzerine etkisini araştırmışlardır. N₂ ve CO₂ gazlarının 100, 200, 300, 400 ml/dk gibi farklı akış hızlarındaki etkileri incelenmiştir. Hidrojen üretiminin hiç gaz püskürtmesi yapılmayan deneylere göre daha yüksek verime ulaştığı gözlenmiş ve ayrıca CO₂ gazının, N₂ gazına göre verimi daha çok yükselttiği bulunmuştur. En yüksek verimde hidrojen üretimi 300 ml/dk akış hızında CO₂ püskürtülmesiyle bulunmuştur.

Zhou vd. (2007), iki aşamalı karanlık ve foto fermentasyon prosesi ile substrat olarak sukroz kullanılarak hidrojen verimi arttırılmıştır. Karanlık fermentasyon ile maksimum hidrojen üretim hızı 360 ml H₂/ L.h ve maksimum hidrojen verimi 3.67 mol H₂/mol sukroz bulunmuştur. Karanlık fermentasyon ile üretilen doymuş asitler özellikle buterat ve asetat foto fermentasyon prosesinde *Rhodobacter sphaeroides* SH2C ile hidrojene dönüştürülmüştür. Karanlık fermentasyon ile elde edilen 3.67 mol H₂/ mol sukroz verimi 2 aşamalı sistem ile 6.63 mol H₂/ mol sukroz değerine çıkarılmıştır.

Li vd. (2008), anaerobik fermentasyon yöntemi ile yaptıkları kesikli deneylerde pH ve glikoz etkisini incelemişlerdir. Dört farklı glikoz derişiminde (5.0, 7.5, 10 ve 20 g glikoz/ L) pH 5, 6 ve 7 değerlerinde kesikli deneyler gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda anaerobik fermentasyon ile hidrojen üretiminde 7.5 g glikoz/L ve pH 6.0 değerinde en iyi hidrojen üretim performansı elde edilmiştir. Bulunan optimum koşullarda maksimum hidrojen üretim hızı 0.22 mol H₂/mol glikoz.h , kümülatif H₂ verimi 1.83 mol H₂/mol glikoz ve biogaz içerisinde %63 H₂ değerine ulaşılmıştır.

Pattra vd. (2008), yaptıkları çalışmada *Clostridium butyricum* mikroorganizması kullanarak biyohidrojen üretimi amacıyla şeker kamışı küspesi hidrolizasyonunu % 0.25-7 sülfürik asit derişim aralığı ve 14-240 dakika otoklavlama süresi aralığında optimize etmişlerdir. Bunun yanı sıra başlangıç pH'ı ve substrat derişiminin de biyohidrojen üretim verimi üzerine etkisi incelenmiştir. En yüksek glikoz konsantrasyonu %0.5 H₂SO₄ derişiminde ve 60 dakika otoklavlama süresi sonucunda elde edilmiş olup, en uygun başlangıç pH'ı ise 5.5 olarak bulunmuştur. Çalışmada substrat derişimi arttıkça hidrojen üretiminin de arttığı ancak organik asit üretiminin de artış göstermesi sebebiyle pH düşüşünün daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir.

Wang vd. (2009), yaptıkları çalışmada *Clostridium butyricum* mikroorganizması kullanarak melastan biyohidrojen üretiminde melas derişimi, pH, sıcaklık ve ölçek büyütme oranının etkisini incelemişlerdir. En uygun değerler olarak 100 g/L melas derişimi, başlangıç pH'ı olarak 6.5, 39° C sıcaklık ve 9 x 10⁴ hücre/ml ölçek büyütme oranı bulunmuş ve 10 L H₂/L besi ortamı hidrojen üretim verimine ulaşmışlardır.

Liu vd. (2010), karanlık ve foto fermentasyon mikroorganizmaları olan *C. butyricum* ve *R. faecalis*'in farklı oranlarda birlikte kullanımının biyohidrojen üretim verimine etkisini incelemişlerdir. Substrat olarak glikozun kullanıldığı çalışmada *C. butyricum*'un saf olarak kullanıldığı durumda 120 saatlik inkübasyon sonucunda yaklaşık 100 ml besi ortamından 70ml hidrojen üretilmiş olup gecikme fazı yaklaşık 12 saat olarak gözlenmiştir. *C. butyricum*'un *R. faecalis* ile 1:600 oranında birlikte kullanıldığı

durumda ise 120 saat sonunda 120 ml hidrojen üretilmiş olup gecikme süresi ise 24 saat olarak gözlemlenmiştir.

Phowan vd. (2010), *Clostridium butyricum* ve *Enterobacter aerogenes* mikroorganizmaları ile karışım kültür oluşturularak nişastaca zengin Cassava küspesi hidrolizatından hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir. Tek kültür olarak *Clostridium butyricum* ile indirgeyici madde kullanılarak ve karışım kültür ile indirgeyici madde kullanılmadan deneyler gerçekleştirilmiştir. Karışım kültürde fakültatif anaerob olan *Enterobacter aerogenes* reaktördeki oksijeni tükettiği için ortama indirgeyici madde L-cysteine.HCl.H₂O ilave edilmeden hidrojen üretilenmiştir. 25 g COD/L substrat derişiminde 150 ml besi ortamından maksimum hidrojen üretimi 357 ml H₂, hidrojen üretim hızı 3385 ml H₂/L.gün, hidrojen üretim verimi ise 345.8 ml H₂/g COD olarak belirlenmiştir.

Wu vd. (2010), yaptıkları çalışmada glikozla zenginleştirilmiş mandıra gübresi besi ortamından mikroorganizma kaynağı olarak domuz gübresinin kullanılarak anaerobik bir reaktörde biyohidrojen üretimine pH'ın etkisini incelemişlerdir. pH 4.4, 4.7, 5, 5.3, 5.6 değerlerine ayarlanmış 2 L besi ortamının 37°C'de 22 gün inkübasyonu sonucunda pH 5 değerinde %36.9 H₂ içeriğine sahip 2.25 L H₂ / L . gün üretim hızında ve 1.5 mol H₂/ mol glikoz verimde biyohidrojen üretmişlerdir. Yapılan çalışmada pH'ın 5.3'ten daha büyük değerlerinde hidrojen üretim hızının daha düşük olduğu ve üretilen biyogaz karışımındaki metan yüzdesinin pH 5'te elde edilmiş %1.5 değerine göre büyük bir artış göstererek %12 seviyesine çıktığını tespit etmişlerdir.

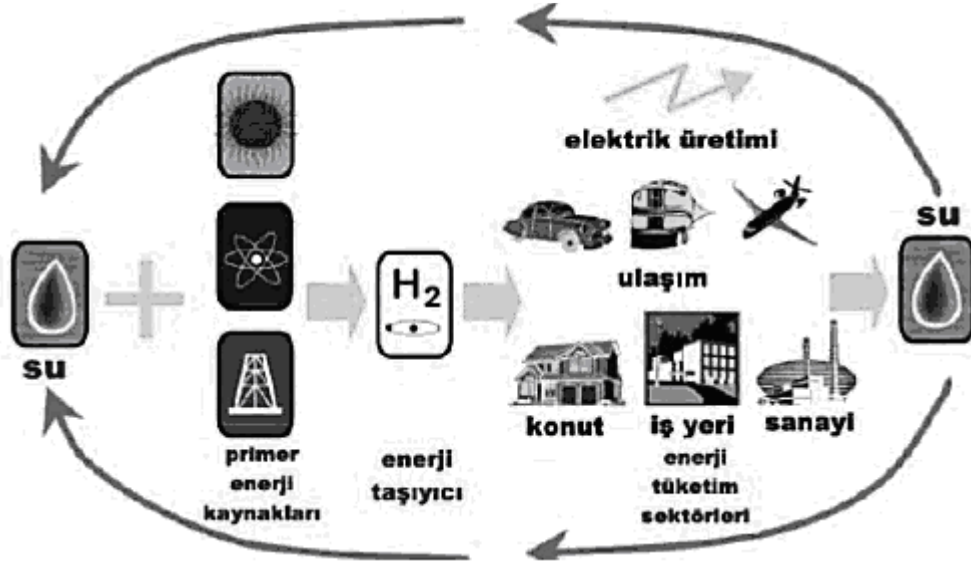
Khanna vd. (2011), yaptıkları çalışmada substrat olarak glikoz kullanarak *Enterobacter cloacae* ile biyohidrojen üretiminde pH'ın kontrol edilmediği durum ile pH kontrolünün yapıldığı durumda verim artışını incelemişlerdir. Sıcaklık 37°C'de 2 L biyoreaktörde anaerobik ortamda pH 5.5-7.5 aralığında başlangıç pH ve pH kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH'ının 6.5'e ayarlandığı durumda en yüksek verim 2.2 mol H₂/mol glikoz, pH 6.5'te kontrol edildiği durumda ise en yüksek verim 3.1 mol H₂/mol glikoz olarak elde edilmiştir.

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1 Hidrojen Yakıtının Özellikleri

Hidrojen, en hafif kimyasal elementtir. Evrendeki en basit ve en çok bulunan element olup; renksiz, kokusuz, zehirsiz ve havadan 14.4 kez daha hafif bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının yakıtıdır ve evrenin temel enerji kaynağıdır. $-252.77\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ta sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine (üst ısıl değeri 140.9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120.7 MJ/kg) sahiptir. 1 kg hidrojen, 2.1 kg doğalgaz veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Petrol yakıtlarına göre ortalama 1.33 kat daha verimli bir yakıttır. Buna karşın, enerji olarak kullanılabilmesi için doğadaki bileşiklerden ayrıştırılması gerekir (Veziroğlu 1998). Hidrojen üretimi göz önünde bulundurulduğunda ise petrol gibi fosil yakıtlar ile üretim kadar kârlı değildir. Ancak hidrojenin diğer yakıtlardan önemli bir farkı, güneş veya rüzgar enerjisinin yardımıyla sudan üretilmesi ve yakıldığında sadece su açığa çıkmasıdır.

Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olur. Bunun dışında çevreyi kirleten hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde (karbonmonoksit veya karbondioksit gibi) açığa çıkmaz (Veziroğlu 1998).



Şekil 3.1 Hidrojen enerji sistemi (Veziroğlu, 1998)

Hidrojenin en önemli özelliklerinden biri de depolanabilir olmasıdır. Ancak hidrojenin son derece hafif olması nedeniyle depolanması için büyük hacimler gerekmektedir. Bu nedenle hidrojen enerjisi kullanımının yaygınlaşması için güvenli, küçük hacimde yüksek miktarda hidrojen depolayabilen sistemlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Günümüzde hidrojen, kullanım alanlarına bağlı olarak gaz, sıvı veya metal hidrürler, kimyasal hidrürler, nanotüpler gibi katı maddeler içinde depolanabilir. Ancak bu yöntemler henüz gelişim aşamasındadır ve ekonomik hale gelmesi zaman alacaktır.

Doğadaki birincil (ana) enerji kaynaklarını kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtlar ile güneş, rüzgâr, jeotermal, dalga ve hidrolik (su) gibi yenilenebilir kaynaklar olarak sınıflamak mümkündür. Birincil kaynaklardan elde edilen ikincil enerjilere, enerji taşıyıcısı da denir. Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yaralanılarak elde edilen ikincil bir enerji kaynağıdır. Doğada bileşik biçimde, örneğin su olarak bol miktarda bulunan hidrojen serbest biçimde bulunmadığından, bir doğal enerji kaynağı değildir (Dincer vd. 2002) .

Hidrojenin bazı fiziksel özellikleri ve diğer yakıtlarla kıyaslanması çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Hidrojen ve diğer yakıtların özellikleri
(www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_101105.pdf, 2008)

Özellik	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk, kg/m ³	4.40	0.65	0.084
Hava içindeki difüzyonu, cm ² /s	0.05	0.16	0.61
Sabit basınçta özgül ısısı, J/g.K	1.20	2.22	14.89
Havada ateşleme sınırı, % hacim	1.0–7.6	5.3–15.0	4.0–75.0
Havada ateşleme enerjisi, mJ	0.24	0.29	0.02
Ateşleme sıcaklığı, °C	228–471	540	585
Havada alev sıcaklığı, °C	2197	1875	2045
Patlama enerjisi, g TNT kJ ⁻¹	0.25	0.19	0.17
Alev yayılması (emisivitesi), %	34–42	25–33	17–25

Hidrojen, güneş, rüzgâr ve küçük hidroelektrik santralleri gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından düzensiz olarak sağlanan elektriğin kullanılmasıyla üretilebilir ve depolanabilir. Bu yöntemle daha önce depolanamayan yenilenebilir kaynakların, istenilen zamanda ve yerde en verimli şekilde kullanılmasına imkân verir.

3.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen enerji sistemi yeni olmasına karşın hidrojen üretimi yeni değildir. Şu anda dünyada her yıl 500 milyar m³ hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayii, özellikle petrokimya sanayii sahiptir. Ülkemizde suni gübre sanayii (25.000m³), bitkisel yağ (margarin) üretimi (16.000m³), petrol arıtım evleri (rafineri) (1.200m³), petrokimya endüstrisi (30.000m³), hidrojene hayvansal yağ üretimi (200-300m³) ve çeşitli yerlerde kullanılmak üzere basınçlı silindirlerde gaz veya sıvı hidrojen üretimi (6.000m³) sadece sanayide kullanılmak üzere yapılmaktadır. Enerji üretimi amacıyla ticari boyutlu hidrojen üretimi mevcut değildir (http://www.biyolojidunyasi.com/Enerji_Hidrojen.asp).

Hidrojenin üretim kaynakları çeşitlilik göstermektedir. Fosil yakıtlardan elde edilebildiği gibi güneş, rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ve suyun elektrolizi, biyokütleden ve biyolojik proseslerle üretimi mümkündür. Günümüzde hidrojen ağırlıklı olarak doğal gazın buhar reformasyonu sonucu elde edilmektedir. Suyun elektrolizi bilinen bir yöntem olmakla beraber ekonomik hale getirilmesi konusunda çalışmalar, yine benzer şekilde güneş enerjisinden biyoteknolojik yöntemlerle hidrojen üretimi konusunda araştırma-geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

Hidrojen; fosil yakıtlar, su ve biyokütle olmak üzere üç farklı kaynak ile üretilebilir (Das ve Veziroğlu, 2001).

1) Fosil yakıtlar ile hidrojen üretim yöntemleri

- Doğalgazın buhar reformasyonu
- Kısmi oksidasyon
- Doğalgazın termal parçalanması
- Kömürün gazlaştırılması

2) Biyokütle ile hidrojen üretimi

- Piroliz
- Gazlaştırma

3) Su ile hidrojen üretim yöntemleri

- Elektroliz
- Termokimyasal prosesler
- Termoliz
- Biyolojik üretim

Hidrojenin yaklaşık %90'ı doğalgazın yüksek sıcaklıkta buhar reformasyonu sonucu üretilmektedir. Kömürün gazlaştırılması ve elektroliz ise diğer tercih edilen yöntemlerdir (Das ve Veziroğlu 2001).

Doğalgazın buhar reformasyonu, kısmi oksidasyon, doğalgazın termal parçalanması, kömürün gazlaştırılması gibi endüstriyel metodlar, başlıca enerji kaynağı olarak fosil yakıtları kullanırlar. Elektrokimyasal ve termokimyasal hidrojen üretim proseslerinde ise gerekli enerji yüksektir ve çevreye zararlı etkileri mevcuttur. Ancak biyolojik hidrojen üretim proseslerinde, normal sıcaklık ve basınçlarda çalışıldığı için enerji ihtiyacı düşüktür. Biyolojik üretim prosesleri sadece çevreye dost olmasıyla değil ayrıca yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını sağlamasıyla da avantajlı hale gelmektedir (Das ve Veziroğlu 2001).

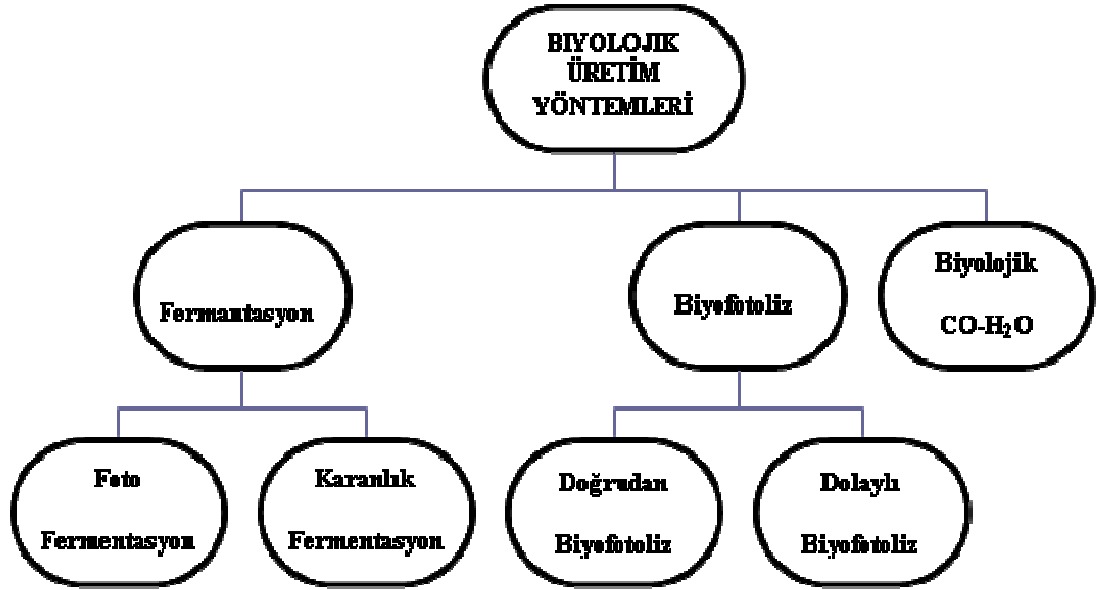
3.3 Biyolojik Hidrojen Üretimi

Biyohidrojen kavramı, yenilenebilir kaynaklardan (güneş, su, organik atıklar) hidrojenin biyolojik ya da fotobiyolojik yolla eldesi için kullanılmaktadır. Bu amaçla mikroorganizmalar ve mikroalglerden yararlanılmaktadır. Biyolojik yolla hidrojen eldesi küçük ölçeklerde son 25 yıldan beri daha yoğun olarak çalışılmaktadır. 1970'lerde ortaya çıkan yakıt kriziyle birlikte, özellikle hidrojen üretimi prosesleri öne çıkmaya başlamıştır. Hidrojen üretiminde biyolojik yöntemlerin kullanılması henüz

ucuz olmamakla birlikte, çevreyle barışık temiz teknolojinin tercih edildiği durumlar ve özellikle 21. yüzyıl için iyi bir alternatif enerji kaynağı olması kaçınılmazdır.

Biyolojik hidrojen üretimi üç farklı grupta incelenir ve bunlar şekil 3.2’de gösterilmektedir. Bunlar;

1. Biyofotoliz
 - Doğrudan biyofotoliz
 - Dolaylı biyofotoliz
2. Biyolojik CO-H₂O tepkimesi
3. Fermentasyon
 - Fotofermentasyon
 - Karanlık fermentasyon



Şekil 3.2 Biyolojik yolla hidrojen üretim yöntemleri şeması

Biyofotoliz prosesi başlangıçta diğer yöntemlere göre daha cazip gibi gözükmemektedir. Çünkü herhangi bir organik bileşiğe ihtiyaç duymadan suyun hidrojen ve oksijene ayrılmasını sağlar. Ancak hidrojen üretim hızı düşüktür ve oksijen oluşumu hidrojen üretimini bozucu yönde etki eder (Uyar 2008).

Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretiminde, anaerobik bakteriler karanlık koşullarda organik substratları ayrıştırarak hidrojen üretirler. Ayrışma tamamlandığında, düşük molekül ağırlıklı organik bileşikler, hidrojen ve karbondioksit üretilir. Fermentasyon sonucunda üretilen organik asitler fotosentetik bakteriler tarafından hidrojen üretiminde kullanılırlar (Wakayama ve Miyake 2001, Uyar 2008).

3.3.1 Hidrojen üreten mikroorganizmalar

Biyolojik hidrojen üretimi sistemlerinde, algler, siyanobakteriler (mavi-yeşil algler), fotosentetik ve fermantatif bakteriler gibi farklı mikroorganizmalar kullanılmaktadır (Das ve Veziroğlu, 2001).

Biyolojik olarak hidrojen üretilen dört farklı proste kullanılan substratlar, mikroorganizmalar ve oluşan yan ürünler farklılık göstermektedir. Çizelge 3.2’de yöntemlerin substrat ve ürünler yönünden kıyaslanması verilmektedir. Çizelge 3.3’te ise bu mikroorganizmaların sınıflandırılması ve farklı türleri verilmektedir.

Çizelge 3.2 Biyolojik hidrojen üretim yöntemlerinin substrat ve ürünlerinin karşılaştırılması

Biyo Prosesler	Mikroorganizma	Substratlar	Ürünler	Reaksiyon
Biyofotoliz Doğrudan Dolaylı	Algler Siyanobakteri	Işık, H ₂ O,CO ₂	H ₂ , O ₂ biyokütle	$H_2O \rightarrow H_2 + (1/2) O_2$
Biyolojik CO-H ₂ O Reaksiyonu	Fotosentetik bakteriler	CO H ₂ O	H ₂ , CO ₂ biyokütle	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Foto Fermentasyon	Fotosentetik bakteriler	Işık Organik atıklar	H ₂ ,CO ₂ , Biyokütle, Organik asitler	$Organik\ asitler + 6H_2O + ışık \rightarrow 12 H_2 + 6CO_2$
Karanlık fermentasyon	Fermentatif bakteriler	Organik atıklar	H ₂ , CO ₂ , Biyokütle, Yüksek Organik asitler	$C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2 + 2CH_3COOH$

Çizelge 3.3 Hidrojen üreten mikroorganizmalar (Das ve Veziroğlu 2001)

Türler	Mikroorganizma adları
Yeşil algler	<i>Scenedesmus obliquus</i> <i>Chlamydomonas reinhardii</i> <i>C. moewusii</i>
Siyanobakteriler Heterocystous	<i>Anabaena azollae</i> <i>Anabaena CA</i> <i>A. variabilis</i> <i>A. cylindrica</i> <i>Nostoc muscorum</i> <i>N. spongiaeforme</i> <i>Westiellopsis proli_ca</i>
Fotosentetik bakteriler	<i>Rhodobater sphaeroides</i> <i>R. capsulatus</i> <i>R. sulidophilus</i> <i>Rhodopseudomonas</i> <i>sphaeroides</i> <i>R. palustris</i> <i>R. capsulata</i> <i>Rhodospirillum rubnum</i> <i>Chromatium sp. Miami PSB 1071</i> <i>Chlorobium limicola</i> <i>Chloroexu aurantiacus</i> <i>Thiocapsa roseopersicina</i> <i>Halobacterium halobium</i>
Fermentatif bakteriler	<i>Enterobacter aerogenes</i> <i>E. cloacae</i> <i>Clostridium butyricum</i> <i>C. pasteurianum</i> <i>Desulfovibrio vulgaris</i> <i>Magashaera elsdenii</i> <i>Citrobacter intermedius</i> <i>Escherichia coli</i>

3.3.2 Suyun biyofotolizi ile hidrojen üretimi

Biyofotoliz, kimi alglerden güneş enerjisi yardımıyla hidrojen ve oksijen elde etme işlemidir. Deniz suyu içindeki algler, bir tür güneş pili gibi çalışarak deniz suyunu fotosentetik olarak ayrıştırmaktadır (Das ve Veziroğlu 2001).

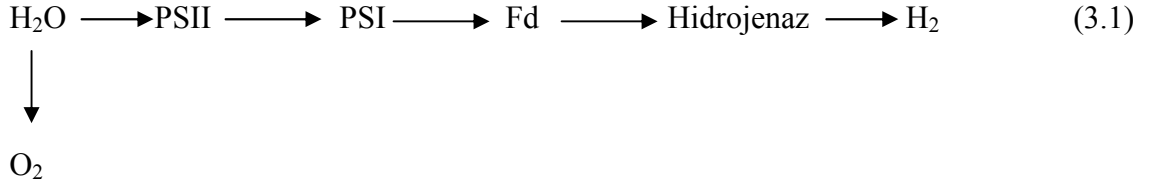
Fotokimyasal reaksiyonlar genelde, radyasyon (kızılötesi, görünür veya morötesi) şeklinde absorbe edilen enerji ile başlatılır. Fotokimyasal reaksiyonlar bazen ışık enerjisinin kimyasal enerjiye çevriminde oldukça yüksek verim gösterirler. Yeşil bitkilerdeki fotosentez olayında, sudaki hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki kararlı yapının ışık enerjisi yardımıyla kırılması şeklinde başlar. Ancak, bu reaksiyon bitkilerde meydana gelir (Türe 2007) .

Fotosentetik olarak aktif bazı organizmalar, içerdikleri pigmentler nedeniyle, suyun ayrıştırılması için daha düşük enerjili, yani görünür bölgede ışınımına gerek duyarlar. Son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalarda, çeşitli mikroorganizmalar, ile deniz yosunları hidrojen üretimi için oldukça ümit verici bulunmuştur (Skulberg vd.1991, Smith vd. 1992).

Biyofotoliz işlemi, bitki ve alglerin fotosentezi temelini oluşturmaktadır. Fotosentezde, ışığın absorbe edilmesiyle iki ayrı fotosentetik sistem serisi oluşur: 1) suyun ayrılması ve O₂'nin yayılması sistemi (" fotosistem II" veya "PS II") ve 2) fotosistem I (PSI) ,CO₂ 'in indirgenmesi (Ramachandran vd.1998)

Yeşil bitkiler yalnızca CO₂ indirgenmesini gerçekleştirebilirler. Sadece enzimler hidrojen oluşumunu katalizleyebilir. Ancak yeşil bitkilerde hidrojenaz enzimi yoktur. Bu yüzden hidrojen üretemezler (Das ve Veziroğlu vd. 2001) .

Mikroalgler çoğunlukla ökaryotik (yeşil algler gibi) veya prokaryotiktir (siyanobakteriler ve mavi-yeşil algler). Bunlar hidrojenaz enzimi içerirler ve özel koşullar sağlandığında hidrojen üretebilirler. Hidrojenaz enzimi ile ferrodoksin (Fd) taşıyıcılığıyla hidrojen oluşumu denklemi eşitlik 3.1'de verilmiştir.



Bu proses doğal olarak diğer proseslere göre cazip gibi gözükmemektedir. Çünkü güneş enerjisini kullanarak suyu, oksijen ve hidrojene ayırmaktadır ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + (1/2) \text{O}_2$). Ancak oksijenin küçük miktarları, hidrojenaz enziminin aktivitesini biyofotoliz boyunca inhibe ederek hidrojen miktarını azaltır (Hallenback vd. 2002, Das ve Veziroğlu 2001).

Biyofotoliz iki şekilde gerçekleşir;

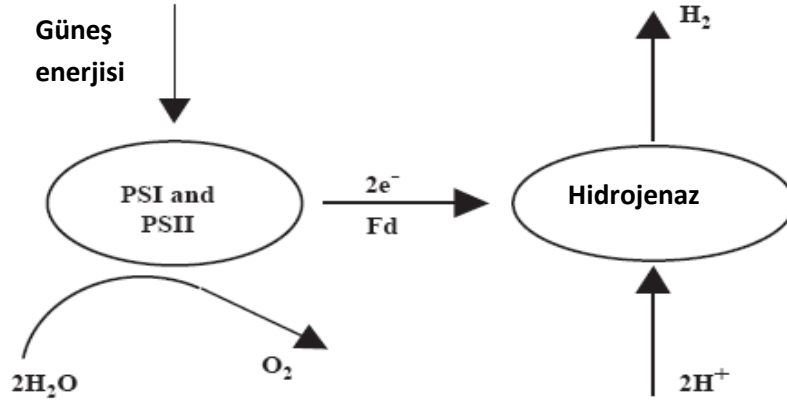
- Doğrudan biyofotoliz
- Dolaylı biyofotoliz

Doğrudan biyofotoliz

Doğrudan biyofotoliz ile hidrojen üretiminde mikroalgler kullanılarak ışık enerjisi kullanarak hidrojen üretilir (Leung vd. 2006).



Bu proseste, PSII ışık enerjisini absorpladığında elektronlar oluşur. Bu elektronlar, PSI ile absorplanan enerjiyi kullanarak ferrodoksin ile transfer edilirler. Hidrojenaz enzimi Fd' den aldığı elektronları kullanarak hidrojen üretir (Leung vd. 2006).



Şekil 3.3 Doğrudan biyofotolizin şematik gösterimi (Leung vd. 2006)

Hidrojenazın oksijene karşı hassasiyeti oldukça yüksektir. Bu yüzden ortamda en yüksek %0.1 değerinde oksijen bulunabilir. Yapılan çalışmalarda doğrudan biyofotoliz ile hidrojen üretiminin maliyetinin 20 \$/GJ olduğunu belirtmiştir (Benemann vd. 2002).

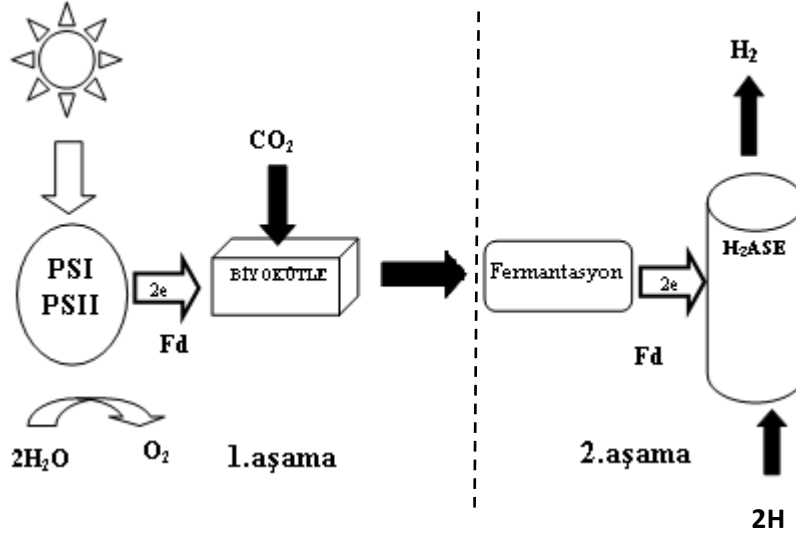
Dolaylı biyofotoliz

Dolaylı biyofotoliz dört adımdan oluşur.

- Fotosentezle biyokütle üretimi
- Biyokütlenin derişimi
- Aerobik karanlık fermentasyonun alg hücreleriyle verimi 4 mol H_2 /mol glikoz ve 2 mol asetat oluşması
- 2 mol asetatın hidrojene dönüşümü

Dolaylı biyofotoliz ile hidrojen üretiminde siyanobakteriler kullanılır. Gerçekleşen reaksiyonlar 3.3 ve 3.4 eşitlikleriyle verilmektedir. Dolaylı biyofotoliz sistematığı şekil 3.4'te verilmiştir (Leung vd. 2006).

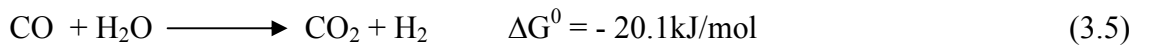




Şekil 3.4 Dolaylı biyofotoliz şematik gösterimi (Benemann vd. 2002)

3.3.3 Su-Gaz dönüşüm reaksiyonu

Bazı heterotrofik bakteriler (*Rhodospirillum rubrum* gibi) karanlıkta CO kullanarak ve ATP meydana getirerek, H^+ 'yi H_2 'ye indirgerler (Leung vd. 2006) .



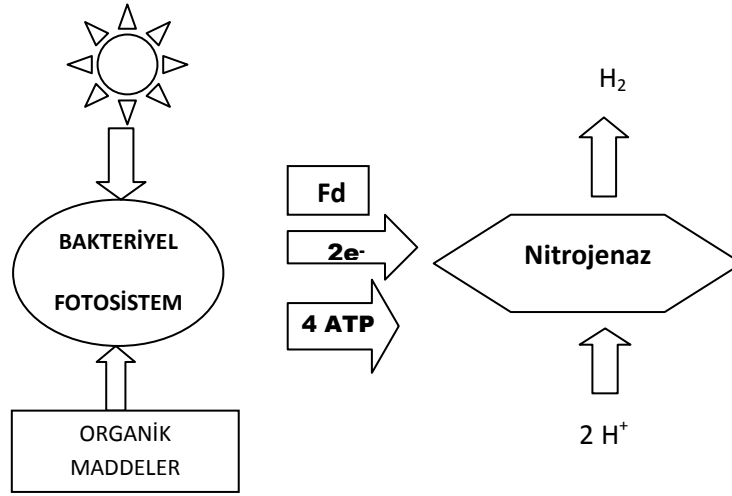
Ana ürünler CO_2 ve H_2 'dir. Su-gaz reaksiyonu hidrojen üretimine oldukça uygun bir procestir. Bu proceste gram + (*Carboxydotherrnus hydrogenofornans*) ve gram - (*R. rubrum* , *Rubrivax gelatinosus*) bakteriler kullanılabilir. Anaerobik koşullar altında CO birçok proteinin sentezini meydana getirmektedir. Bunlar CO dehidrojenaz, Fe-S proteini ve CO hidrojenazdır (Leung vd. 2006).

Biyolojik su-gaz dönüşüm reaksiyonu ile hidrojen üretimi hala laboratuvar ölçeklidir ve yapılan çalışmalar kısıtlıdır.

Analizlerin gösterdiğine göre, su-gaz dönüşüm reaksiyonu metan derişimi %3'ün altına düştüğü zaman ekonomiktir. Hidrojen üretim fiyatı, bu yöntemle metan derişimi %1–10 arasında olduğunda US 14.6 \$/GJ- 18.8 \$/GJ arasında değişmektedir.

3.3.4 Fotofermentasyon ile hidrojen üretimi

Fotosentetik bakteriler, biyokütle ve organik asitlerden nitrojenaz enzimini ve güneş enerjisini kullanarak hidrojen üretme kapasitesine sahiptir. Şekil 3.5'de fotofermentasyon yöntemi ile hidrojen üretimi şematik olarak gösterilmiştir. Son yıllarda bu konu ile ilgili çalışmalarda, girdi olarak endüstriyel ve tarımsal atıklar kullanılmaya başlanmıştır.



Şekil 3.5 Fotofermentasyon prosesi şematik gösterimi

Fotosentetik bakterileri kullanmanın avantajları şu şekilde sıralanabilir (Uyar 2008)

- Yüksek substrat dönüşüm etkisine sahiptirler.
- Çeşitli çevre şartlarına göre (aerobik, anaerobik, ışıklı ya da ışiksiz) fonksiyonel hale gelerek dayanabilirler.

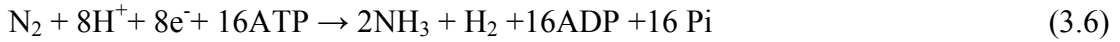
c.Geniş aralıktaki ışık spektrumunda çalışılabilir ve yüksek ışık yoğunluğuna dayanabilirler.

Fotosentetik bakteriler, fotofermentasyon sonunda uygun organik bileşikler ortama verildiğinde, azot yokluğu gibi stres koşulları altında iken ve oksijensiz ortamda büyütüldüklerinde hidrojen üretebilmektedirler (Meyer vd. 1978, Nandi vd.1998). Oksijen ve amonyum iyonları hidrojen üretimini baskılayan yani negatif yönde etkileyen iki önemli faktördür. Bu mikroorganizmalar oksijensiz fotosentez yaptıklarından dolayı nitrojenaz enziminin oksijene duyarlılığı bir problem olarak ortaya çıkmamaktadır.

Fotosentetik bakterilerle hidrojen üretimi sırasında; nitrojenaz ve hidrojenaz enzimleri rol oynar. Nitrojenazdan başka hücrelerin redoks durumlarına göre hidrojen katalizi ile ilgili iki yönlü çalışan hidrojenaz (reversible) ve hidrojen tüketen hidrojenaz (uptake hydrogenase) enzimleri baskılanır ya da aktive olurlar. En iyi moleküler hidrojen üretimi bu üç enzim aktivitesinin dengelendiği durumlarda olmaktadır. Ortamdaki organik asitler hidrojen ve karbondioksite dönüştürülmektedir (Nandi vd.1998) .

i) Nitrojenaz

Fotosentetik bakteriler ile hidrojen oluşumu bu enzim ile gerçekleşir ve oksijeni uzaklaştırır. Reaksiyon eşitlik 3.6'da verilmiştir (Uyar 2008).



ii) Hidrojenaz

Enzim katalizi reaksiyonu basitçe eşitlik 3.7'de verilmiştir.



Hidrojen üretim hızını etkileyen faktörler incelendiğinde, hidrojen üretiminin, üretime katılan enzimler veya çevresel faktörler tarafından etkilendiği bulunmuştur (Benemann vd. 2002, Melis vd. 2002). Işık önemli bir etken olarak ortaya çıkmakta, ışığın yoğunluğu, dağılımı hidrojen üretimini etkilemektedir. Ayrıca; azotlu bileşiklerin konsantrasyonu, indirgenmiş bileşiklerin konsantrasyonu, besi ortamının pH değeri, sıcaklık, tuz miktarı, ortamın oksijen içermesi ve ortamdaki farklı metaller de üretim hızını etkileyen diğer faktörler arasındadır. Bunun yanı sıra fotobiyoreaktörün tipi, özellikle fotobiyoreaktör yüzey/hacim oranı hidrojen üretimini etkileyen faktörler arasındadır. Hidrojen üretimini sınırlayan fiziksel değerler tam olarak oluşturulamadığından, hidrojen verimi istenilen düzeyde değildir ve üretimin artırılması gelecekteki temel hedeflerdendir.

3.3.5 Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi

Biyolojik hidrojen üretimi eğer teknik engelleri aşabilirse uygulanabilir alternatif yöntem olarak hidrojen üretiminde en çok kullanılan yöntemler arasına girecektir. Birçok anaerobik mikroorganizma kullanılarak karanlık fermentasyon reaksiyonu ile şeker, aminoasit ve doymuş asit metabolizması sonucunda H₂, CO₂ ve diğer indirgenen maddeler üretilir (Turner vd. 2007).

Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi süresince, anaerobik bakteriler organik substratları kullanarak karanlık şartlarda hidrojen üretirler. Bu proses “karanlık hidrojen fermentasyonu” olarak adlandırılır. Çünkü kullanılan anaerobik bakteriler ışığa ihtiyaç duymazlar (Uyar 2008). Geniş bir aralıkta, zorunlu anaeroblar ve fakültatif anaerobik kemohetotroflar, clostridia ve enterik bakteri gibi mikroorganizma türleri karanlık fermentasyonla hidrojen üretiminde etkilidirler (Das vd. 2004).

Birçok anaerobik mikroorganizma karbonhidrat içeren substratları kullanarak hidrojen üretebilir. Hidrojen üretimi bakterilerde bulunan hidrojenaz aktivitesi ile gerçekleştirilmektedir (Chenlin ve Fang 2007). Bu mikroorganizmalar arasında *Enterobacter*, *Bacillus* ve *Clostridium* türleri öne çıkmaktadır (Hawkes vd.

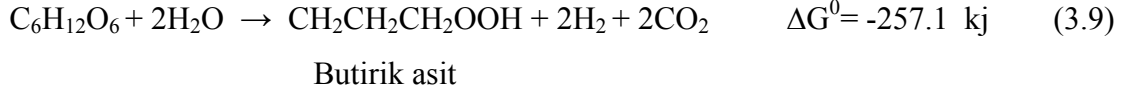
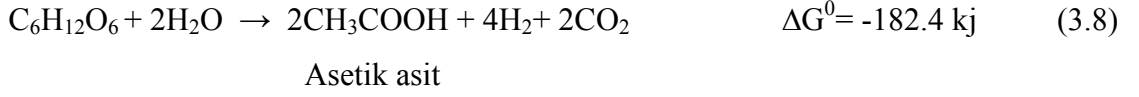
2002). Hidrojen üreten mikroorganizmalardan *Clostridium* türleri *Clostridium butyricum*, *Clostridium termolactium*, *Clostridium pasteurianum*, *Clostridium paraputrificum* M-21 ve *Clostridium bifermentans* zorunlu anaerob, gram pozitif, çubuk şeklinde ve spor oluşturan organizmalardır (Chenlin ve Fang 2007). *Clostridia* türleri hidrojen üretimini üstel büyüme fazı evresinde gerçekleştirirler. Popülasyon durgunluk fazına ulaştığında, kesikli olarak *Clostridia*'nın büyüme metabolizması hidrojen ve asit üretim fazından çözücü üretim fazına dönüşür. Farklı mezofilik kültürlerle yapılan araştırmalarda hidrojen üretiminde %64–66 *Clostridia* türlerinin kullanıldığı gözlenmiştir (Kargı vd. 2006). Hidrojen üretimi için kullanılan diğer türlerden olan fakültatif anaeroblar ise *Escherichia coli*, *Enterobacter*, *Citrobacter*'dir. *Enterobacter* gram negatif ve çubuk şekillidir. *Clostridium* ve *Enterobacter* türleri karışım kültür halinde çalışmalarda yoğun olarak kullanılmaktadır (Chenlin ve Fang 2007).

3.3.6 Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretim metabolizması

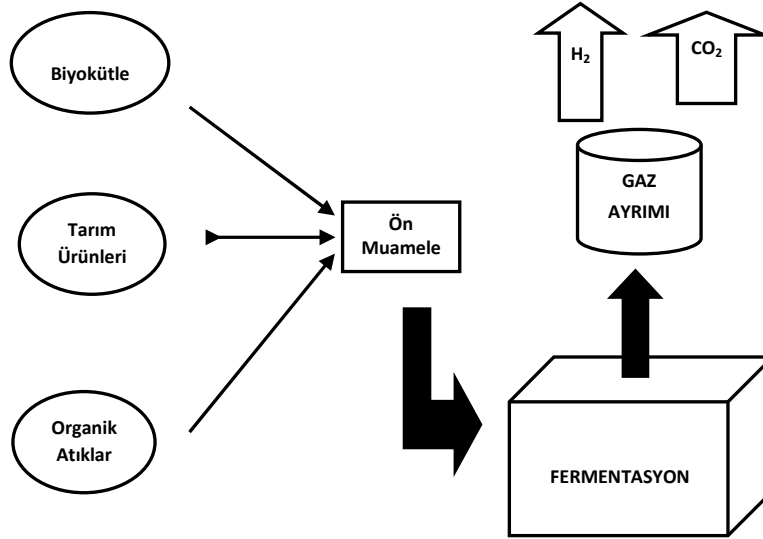
Karanlık hidrojen fermentasyonu potansiyelini etkileyen iki önemli engel bulunmaktadır. Bunlar yüksek maliyetli glikoz kaynakları ve düşük hidrojen molar verimidir. Glikoz ideal bir substrattır, ancak çok masraflıdır. Birçok tarımsal kaynaklar ve yiyecek atıkları karbonhidratlarca zengindir ve glikoz kaynağı olarak kullanılabilir (Turner vd. 2007).

Anaerobik bakteriler fermentasyon ile karbonhidratlarca zengin substratlarla 30°C–80°C de karanlık ortamda hidrojen üretebilirler. Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi şekil 3.6'da gösterilmiştir. Biyofotoliz prosesinde sadece H₂ üretilir ancak karanlık fermentasyon prosesinde H₂'nin yanında CO₂ de çıkar. Ancak bu CO₂ değeri bitkilerin fotosentez yapması için gerekli olan miktar kadardır (Leung vd. 2006).

Thauer vd. 1977 *Clostridia* mikroorganizmasıyla sadece son ürün olarak eşitlik 3.8'de verildiği gibi asetat oluşması durumunda hidrojen veriminin 4 mol H₂/mol glikoz olacağını belirtmiştir. Eğer son ürün eşitlik 3.9'daki gibi olarak buterat meydana gelirse 2 mol hidrojen oluşmaktadır (Turner vd. 2007).



Ancak pratikte 1 mol glikozdan 4 mol H₂'e ulaşamaz. Çünkü üretim sonunda ürünlerin çoğu asetat ve buterat içerir. Ayrıca substratların bakterilerin büyümesi için harcanmasından dolayı teorik değer gerçekleşmez.



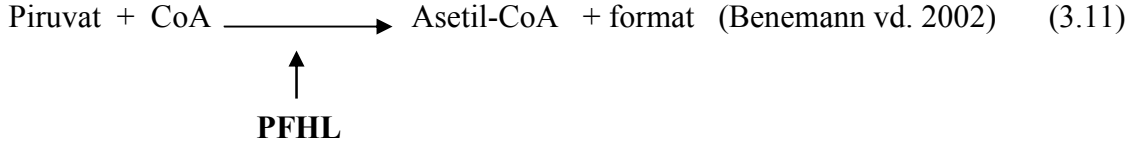
Şekil 3.6 Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimi şematik gösterimi (Benemann vd. 2002)

Hidrojen üretiminde hidrojenaz enzimi ile aşağıdaki reaksiyonlar ile katalizlenir.



Hidrojenaz çeşitli mikroorganizmaların fizikogenetğinde var olmaktadır. Hidrojen verimi, çeşitli mikroorganizmaların kullanımıyla yol izini temel olarak değiştirir. Substrat olarak glikoz kullanılmasıyla glikoliz yol iziyle hidrojen üretiminde iki farklı bakteri yol göstermektedir (Turner vd. 2007). Glikoz fermentasyonu ile hidrojenin oluşum yol izi şekil 3.7'de verilmiştir.

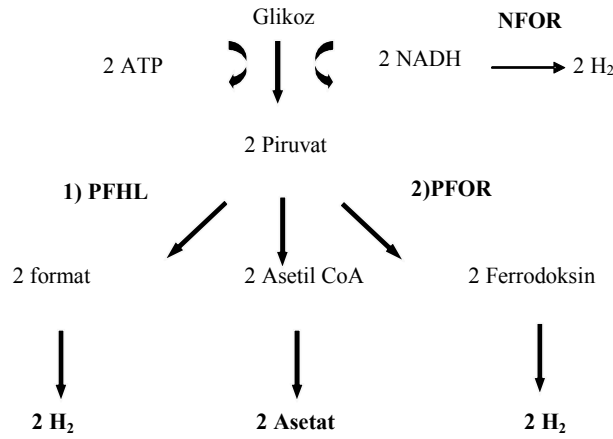
- 1) Enterik bakteri, *Esheria coli* gibi, piruvat-formate hydrogenlyase (PFHL) enzim kompleksi



- 2) Kuvvetli anaeroblar, *clostridia* türleri gibi, piruvat- ferrodoksin oksidoredüktaz (PFOR) (Benemann vd. 2002)



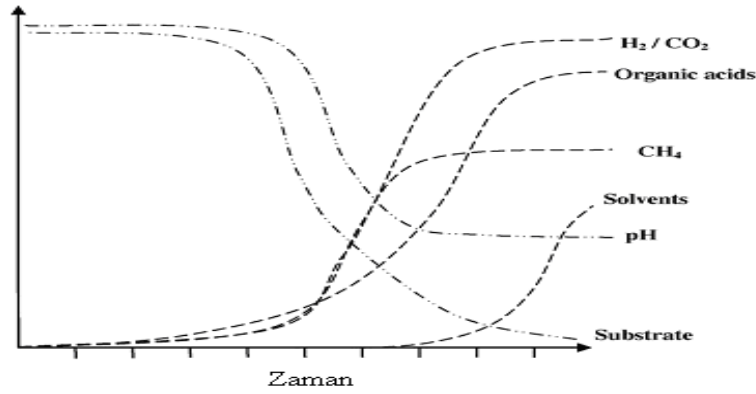
1 mol glikoz başına üretilen hidrojen verimi (molar hidrojen verimi) enterik bakteri ile 2 mol'dür (2molH₂/mol glikoz). NADH varlığında *Clostridia* ile üretilen hidrojenin verimi ise en yüksektir. Ferrodoksin oksidoredüktaz (NFOR) aktivitesi ile ek olarak 2 mol hidrojen daha üretilebilir (Turner vd. 2007).



Şekil 3.7 Glukoz fermentasyonu ile hidrojen oluşumu yol izi (Turner vd. 2007).

Karanlık fermentasyon süresince pH'ın kontrol edilmediği durumda zamanla hidrojen ve organik asit oluşumu ve diğer parametrelerin değişimi şekil 3.8'de gösterilmiştir. Düşük pH değerlerinde metan oluşumu sona ererek ve H₂/CO₂ üretilmektedir. Çoğu

metogenler sınırlı pH aralığında (6–8) çoğalmalarını gerçekleştirirler. Birçok araştırmada metanogenlerin oluşumunu engellemek için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar arasında kimyasal bileşikler kullanılarak (asetilen, etan, metil klorid, 2-bromethnsülfanat) metogenlerin oluşmasını engellemenin yanı sıra biyokinetik kontrolde yoğun olarak uygulanmaktadır. Biyokinetik kontrol yöntemleri, düşük pH ve ısı etkisi (~100 °C 15–30 dakika) uygulamaktır. Biyokinetik kontrol yönteminde, hem uygulamanın kolay hemde ekonomik olması açısından düşük pH uygulaması tercih edilir (Logan vd. 2003, Vazquez ve Varaldo 2008).



Şekil 3.8 Kesikli hidrojen fermentasyonu tipik gösterimi (Vazquez ve Varaldo 2008)

Biyokütleden hidrojen üretiminde, termofilik anaerobik bakteriler, yüksek verimde hidrojen ürettiği için tercih edilirler. Verimleri yaklaşık olarak %83–100 civarındadır. Maksimum teorik değerleri 4 mol hidrojen /mol glikoz dur. Zorunlu anaerob bakteri *clostridia* ile 2 mol H₂/mol glikoz ve fakültatif anaerob bakteri olan *enterobacter* ile 2 mol'den daha az verim elde edilmektedir. Ancak kullanılan mikroorganizmalarda optimum hidrojen verimi ve yüksek hidrojen üretim hızı istenmektedir. Ürün oluşumu hücre yoğunluğuna bağlıdır. Termofilik bakteriler düşük yoğunluklarda büyümelerini gerçekleştirirler. Bu yüzden üretim hızları da düşüktür. Yüksek üretim hızı maksimum 23 ve 58 mmol/L.h ile *Clostridium* ve *Enterobacter* mikroorganizmaları için geçerlidir (Veziroğlu 1998).

Hidrojen üreten mikroorganizmalar zorunlu anaeroblardır. Bundan dolayı, argon, azot, hidrojen gazı ve L-cysteine.HCl gibi indirgeyici maddeler ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için kullanılırlar. Ancak indirgeyici madde kullanımı prosesin maliyetini artırıcı bir etkidir. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak için fakültatif mikroorganizmalar ile karışım kültür çalışmalarına ağırlık verilmiştir. Örneğin *Enterobacter aerogenes* fakültatif bir anaerobdur ve *clostridia* türleri karışım kültür oluşturarak hidrojen üretebilir. *Clostridium butyricum* ile hidrojen üretiminde *Enterobacter aerogenes* kullanarak indirgeyici madde olmaksızın yüksek verimde hidrojen üretilmektedir (Yokoi vd. 1998, Kargı vd. 2006).

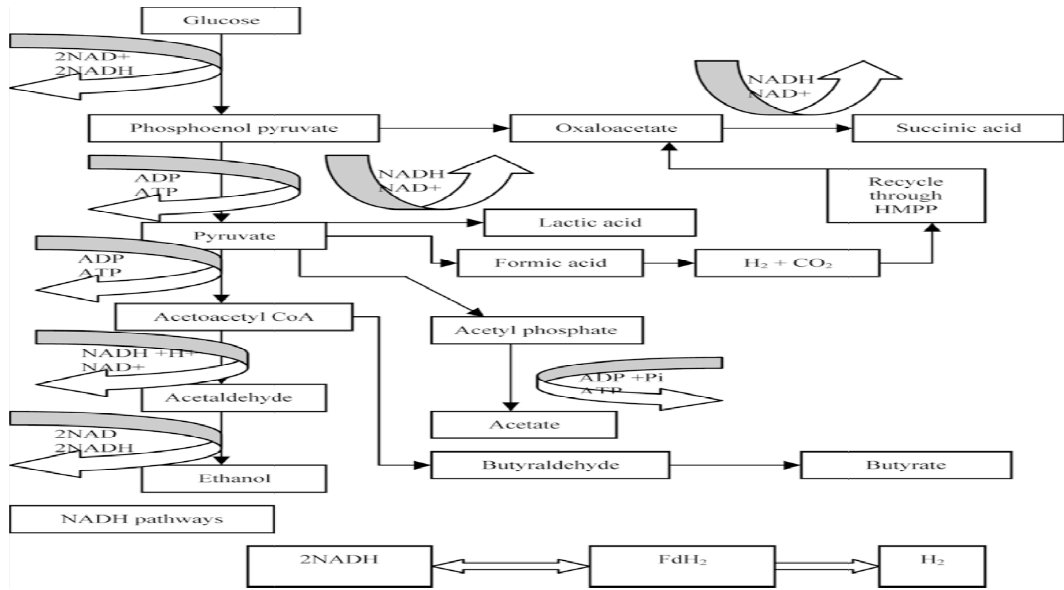
3.3.6.1 Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimini etkileyen parametreler

Hidrojen üretim proseslerinde yüksek verimde ürün elde edebilmek için, pH , sıcaklık, substrat türü ve derişimi, HRT (Hidrolik Alınma Süresi) , mikroorganizma türü, yan ürün oluşumu, hidrojen kısmi basıncıve ölçek büyütme oranı gibi parametrelerin optimum değerlerde işletilmesi gerekmektedir.

- **pH:** Hidrojen üretimi ve organik asitlerin oluşumu pH değerinde düşüşe neden olmaktadır. Eğer pH kontrol edilmez ise fermentasyonun sonuna doğru çözücüler oluşabilir. Bu da hidrojen üretimin gerilemesine neden olmaktadır. Yapılan çalışmalarda hidrojen üretiminde, optimumpH değeri 5-6 arasında tespit edilmiştir (Vazquez ve Varaldo 2008).
- **Kısmi Basınc:** Sıvı fazdaki hidrojen kısmi basıncı, H₂ üretimine etki eden en önemli faktörlerdenbiridir. Hidrojen üretiminin temeli reoksidenin ferrodoksine indirgenmesi tepkimesi ve hidrojen taşıyıcı koenzimlerdir. Bu reaksiyonlar sıvı fazdaki hidrojen artısından olumsuz etkilenirler. Hidrojen derişimi arttığı zaman, metabolikyol izi ile laktat, etanol, aseton, bütanol veya alanin gibi substratlar üretilmektedir. Busubstratlar üretilen hidrojen miktarının azalmasına neden olurlar. Literatürde sıvı fazdaki hidrojen kısmi basıncını azaltmak için N₂ püskürtmesi ya da karıştırma yapılarak ortamdaki hidrojenin uzaklaştırılması sağlanmıştır.

- **HRT:** Sürekli işletimlerde hidrojen verimini etkileyen diğer bir parametre de hidrolikalıkönma süresi (HRT)'dir. Anerobik mikroorganizmalar ile atık sular kullanılarak 0.5 gün optimum HRT değerinde maksimum hidrojen üretim etkisi incelendiğinde, HRT0.5 günden 3 güne arttırıldığında hidrojen üretim hızının 198 mmol/ L.gün'den 34mmol/ L. Gün'e düştüğü görülmüştür. Bu nedenle HRT ile hidrojen veriminin ters orantılı olduğu söylenebilir (Leung vd. 2006).
- **Sıcaklık:** Uygun aralıkta sıcaklık artışı, hidrojen üreten bakterinin yeteneğini artırır.Fakat çok yüksek seviyelerdeki sıcaklık azaltır (Genç 2010).
- **Mikroorganizma:** Hidrojen üreten mikroorganizmalar zorunlu anaeroblardır. Bundan dolayı, argon, azot, hidrojen gazı ve L-cysteine.HCl gibi indirgeyici maddeler ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için kullanılırlar. Ancak indirgeyici madde kullanımı prosesin maliyetiniarttırıcı bir etkidir. Bu olumsuzluğu ortadan kaldırmak için fakültatif mikroorganizmalar ile karışım kültür çalışmalarına ağırlık verilmiştir. Örneğin *Enterobacter aerogenes* fakültatif bir anaerobtur ve *clostridia* türleri ile karışım kültür oluşturarak hidrojen üretebilir. *Clostridium butyricum* ile hidrojen üretiminde *Enterobacter aerogenes* kullanarak indirgeyici madde olmaksızın yüksek verimde hidrojen üretilebilmektedir (Yokoi vd. 1998, Phowan vd. 2010)
- **Substrat:** Kimyasal içerik dikkate alındığında termofilikfermentasyon için üç farklıbiyokütleden söz edilebilir; şeker içeren biyokütle (şeker pancarı, şeker kamışı), nişastalı biyokütle (patates, hububat), lignoselülozikbiyokütle (çimen, ağaç, saman). Bu biyoküteller çeşitli tarımsal atıklar olabileceği gibi biyokütle işleyen endüstrilerdenkaynaklanabilen atıklar da (pancar küspesi, melas, patates kabuğu, elma küspesi,buğday kepeği) olabilmektedir. Şeker, nişasta ve selülozdan fermantatif hidrojen üretimi üzerine çok sayıda araştırmalar yapılmıştır (Genç 2010).

- Yan ürün:** Karanlık fermentasyonu diğer proseslerden ayıran avantajlarından biri de değerli yan ürünler oluşmasıdır. Oluşan ürünler; organik asitler (laktik asit, formik asit, asetik asit, propiyonik asit, bütirik asit) ve alkollerdir (etanol, propanol, butanol, 2,3-Butanediol). Optimum H₂ verimine son ürün olarak asetik asit oluşumu ile ulaşılmaktadır. Ancak uygulamada, yüksek H₂ verimi bütirik asit oluşumu ile ilişkilendirilmektedir. Düşük verim ise propiyonat, laktik asit ve alkollerin oluşumu ile meydana gelmektedir. *Clostridia* türleri özellikle *Clostridium butyricum*, bütirik asit oluşumunda üstün bir mikroorganizmadır. Heksoz kullanılarak propiyonat üretimi ve üretilen asetik asit kullanılarak etanol oluşumu eşitliklerinde H₂ tüketilmektedir. Bu yüzden propiyonat ve etanol üretimi engellenmelidir (Leung vd. 2006). Hidrojen üretiminde farklı yan ürünlerin olduğu sistematik yol izi şekil 3.9’da verilmektedir.
- Ölçek Büyütme Oranı:** Ölçek büyütme oranı büyüdükçe ölçek büyütme sayısı artar. Ölçek büyütme mikroorganizmanın en aktif zamanında (üstel çoğalma fazında) yapılmalıdır. Üretim ortamı ile ortam mümkün olduğunca aynı içerikte olmalıdır. Çalışma hacminin en az % 5’i kadar aktarım yapılmalıdır. Ölçek büyütme oranı gecikme fazı açısından önemlidir (Jackson 1991).



Şekil 3.9 Hidrojenin karanlık fermentasyon ile yan ürünlere dönüşümünde sistematik yol izi (Das vd. 2004).

3.3.6.2 pH kontrolünün önemi

Yapılan çalışmalarda maksimum hidrojen verimi veya özgül hidrojen üretim hızı için en uygun pH değeri olarak 5-6 bulunmuştur. Birçok anaerobik çalışmada pH kontrolsüz olarak hidrojen üretiminde son pH değerinin başlangıç pH değerinden 4–4.8 değerlerine düştüğü gözlenmiştir (Kim vd. 1999). pH'ın düşmesinin sebebi üretilen organik asitlerdir. pH'ın hidrojenaz enziminin içerdiği Fe aktivitesini etkilemesinden dolayı pH'ın yüksek değerlerde azalması hidrojen üretimini engeller (Kargı vd. 2006). Birçok çalışmada tespit edildiğine göre asit üreten kültürlerde pH 5.8 değerinde hidrojenaz aktivitesi pH 4.5 değerine göre 2.2 kat daha fazladır. Genelde hidrojenaz aktivitesi pH<5.2 olduğu değerlerde düşüktür (Vazquez and Varaldo, 2008). Bu çalışmalardan da görüldüğü gibi dolayı hidrojenaz aktivitesi pH ile doğrudan bağlantılıdır ve hidrojen üretimi için pH'ın belirlenen optimum değerinde kontrolü gerekmektedir

Başlangıç pH'ı kesikli olarak hidrojen üretiminde gecikme fazını(lag faz) etkiler. Substrat bileşimi, sıcaklık, ortam bileşimi, mikrobiyal kültürün çeşitleri gecikme fazını etkileyen diğer parametrelerdir. Yapılan çalışmalarda; düşük başlangıç pH'ı ile (4–4.5) uzun gecikme fazı süresi (≈ 20 saat) gözlenmiştir. Yüksek başlangıç pH değerlerinde ise gecikme fazının süresi azalmıştır ancak hidrojen verimi de düşmüştür (Kargı vd. 2006). Başlangıç pH'ının 6.5'e ayarlandığı durumda en yüksek verim 2.2 mol H₂/mol glikoz, pH 6.5'te kontrol edildiği durumda ise en yüksek verim 3.1 mol H₂/mol glikoz olarak elde edilmiştir(Khanna, 2011). pH kontrolünün biyohidrojen üretim verimi üzerinde %40'a varan bir etkisi olduğu görülmüştür.

3.3.6.3 Karanlık fermentasyonun avantajları

Karanlık fermentasyonla hidrojen üretiminin avantajları şöyle sıralanabilir (Das ve Veziroğlu 2001) :

- Hidrojen oluşum hızı, fermentatif bakteriler ile çok daha hızlıdır. Bir gün ve gecede organik substratlardan hidrojen üretilebilir.

- Basit reaktör tasarımı yeterlidir.
- Işık enerjisine ihtiyaç yoktur.
- Atık maddeler kullanılabilir.
- Değerli yan ürünler (laktik asit, asetik asit, butirik asit) üretilir.

3.3.7 Biyolojik hidrojen üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Biyohidrojen üretim yöntemlerinin birbirlerine göre üstünlükleri ve dezavantajları çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4 Önemli biyohidrojen üretim proseslerinin avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması

BİYOPROSESLER	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Doğrudan biyofotoliz	Su ve ışıpta direkt olarak H ₂ üretebilir.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Yüksek yoğunlukta ışık gerekir. ▪ O₂ sistem için tehlikeli olabilir.
Dolaylı biyofotoliz	Su ile H ₂ üretilebilir.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Düşük fotokimyasal etki ▪ ≈%30 O₂ gaz karışımında bulunur. ▪ O₂ hidrojenaz enzimini inhibe edebilir.
Fotofermentasyon	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Geniş aralıkta spektral ışık enerjisi fotofermentatif bakteriler tarafından kullanılabilir ▪ Farklı atık maddeler kullanılabilir(alkol gibi) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Işık çevrim etkisi çok düşüktür. ▪ FBR tasarımı zor ▪ Maliyet yüksek ve büyük ölçeklidir.
Karanlık fermentasyon	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Isık enerjisine ihtiyaç duyulmaz ▪ Çeşitli karbon atıklarını substrat olarak kullanılabilir. ▪ Organik asitler üretilir ▪ O₂ kısıtlama problemi yok 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ CO₂ ‘in ayrılması ▪ Artan H₂ fermentasyonu ile termodinamik uygunsuzlukların oluşması

3.4 Biyoreaktörler

Bitki, hayvan ve insan hücrelerini veya başlı başına enzimleri kullanarak hammaddeleri biyolojik olarak özel ürünlere dönüştürmek için kullanılan reaktörlerdir. Biyoreaktörlerde; sıcaklık, pH, substrat, tuzlar, vitaminler, oksijen derişimi ayarlanarak hücre büyümesi için optimum koşullar sağlanır.

3.4.1 Biyoreaktör işletim türleri

Biyoreaktörler işletim şekillerine göre kesikli, yarı kesikli ve sürekli olmak üzere sınıflandırılabilirler.

- Kesikli işletim: Endüstriyel biyoreaktörler genellikle kesikli işletim ile çalıştırılırlar. Kesikli işletimde, biyoreaktör ilk önce fermentasyon sıvısı ile doldurulur, hücreler ortama aşılır ve hücrelerin üremeleri için belli bir süre beklenir. Bu süre sonunda hücre yoğunluğunun veya ürün derişiminin belli bir değere ulaşması öngörülür. Bu süre sonunda reaktör boşaltılır ve yeni bir işlem için hazırlanır.

Kesikli işletimde, reaktör hazırlama, hücre üremesi, reaktör boşaltma ve temizleme olmak üzere dört evre söz konusudur. Fermentasyon işlemi boyunca herhangi bir besleme veya ürün uzaklaştırma işlemi yapılmaz. Sadece havalı fermentasyon için hava beslemesi yapılır. Reaksiyon süresince substrat ve biyokütle derişimi değişir. Reaksiyon boyunca substrat derişimi azalırken, biyokütle derişimi artar.

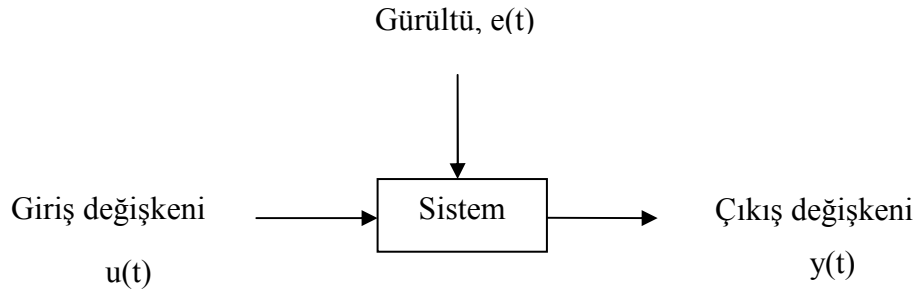
- Yarı kesikli işletim: Yarı kesikli işletimde, biyoreaktöre fermentasyon boyunca substrat beslemesi yapılır. Reaktörden alınan örnekler dışında herhangi bir ürün uzaklaştırması söz konusu değildir. Sürekli substrat beslemesi yapılması ve ürün uzaklaştırılmaması nedeniyle toplam reaksiyon hacmi zamanla artar. Yarı kesikli işletim, girdi beslemesi yapılarak kesikli işletimin devamı olarak çalıştırılabileceği gibi hücre büyüme ve çoğalma evreleri ayrı fazlar olarak kontrol edilebilir. Bunun yanında

yarı kesikli işletimde farklı besleme şekilleri ile farklı kontrol metotları uygulanabilir. Bu işletimde yüksek derişimde biyokütle ve ürün elde edilir.

- Sürekli işletim: Sürekli işletimde, bir taraftan reaktöre substrat beslemesi yapılırken, diğer taraftan da ürün uzaklaştırılır. Besleme ve uzaklaştırma hızları reaktör hacmi sabit kalacak şekilde yapılır. Sürekli işletimle çalışan reaktörlerde, reaksiyon başladıktan kısa bir süre sonra sistem yatışkın hale ulaşır. Bu işletim şekli arıtma endüstrisinde ve diğer bazı endüstrilerde kullanılır. Ayrıca laboratuvar çalışmalarında, organizmaların üreme kinetiklerinin ve enzim reaksiyon kinetiklerinin belirlenmesinde kullanılır.

3.5 Sistem Tanımlama

Sistem tanımlama (System identification) kontrol algoritmasında yer alan oldukça önemli ve zaman alan bir işlemdir. Şekil 3.11'deki gibi verilen bir dinamik sistem deneysel verilerden yararlanılarak modellenir. Sistem fiziksel özelliklerini en iyi yansıtan matematiksel model bulunmaya çalışılır.



Şekil 3.10 t anında giriş değişkeni $u(t)$, çıkış değişkeni $y(t)$ ve gürültü $e(t)$ içeren bir dinamik sistem

Sistemlerin modellenmesi değişik yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Giriş değişkenine basamak etki verildiğinde elde edilecek çıkış değişkeni değerlerinin grafiksel olarak değerlendirilmesi buna bir örnektir. Diğer bir yol matematiksel model kullanmaktır. Bunun için diferansiyel ve fark eşitliklerinden yararlanılır. Bu tür modeller sistemin

dinamik davranışını yeterince tanımlamaktadır. Matematiksel modeller birçok alanda ve uygulamada oldukça yararlıdır. Matematiksel model oluşturmanın basitçe iki yolu vardır.

1. Modelleme: bir analitik yaklaşımdır. Basit fizik kanunları, kütle-enerji dengeleri bir prosesi tanımlamak için kullanılır.
2. Sistem tanımlama: bu bir deneysel yaklaşımdır. Sistemde bazı deneyler gerçekleştirilir. Kaydedilen veriler kullanılarak modelin deneysel verilerle uygunluğu araştırılır.

Özellikle biyoteknolojik sistemlerde prosesler oldukça karmaşıktır. Klasik fizik kanunları, kütle-enerji dengeleri vb. ifadelerle, kullanılabilir bir modelin elde edilmesi hem zordur hem de kullanılan ifadeler sistemi ifade etmekte yetersiz kalabilmektedir. Bu gibi durumlarda sistem tanımlama yöntemleri uygulanır. Yüksek dereceli sistemlerin modelleri, fizik yasaları kullanılarak bulunan modellere göre daha kolay elde edilebilir.

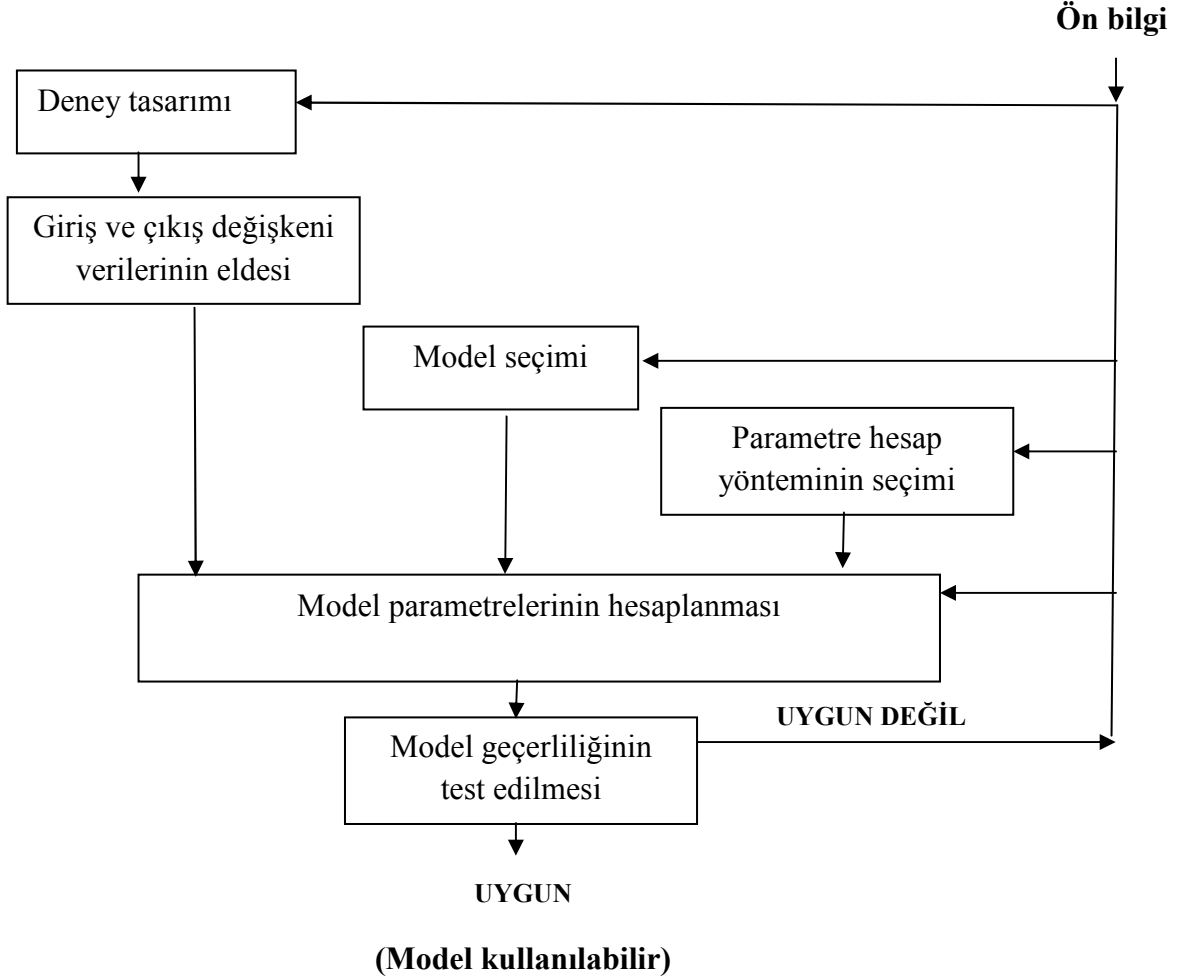
3.5.1 Sistem tanımlamanın uygulanması

Tanımlama ile ilgili uygulamalar sisteme bir etki verilmesi (girdi sinyali olarak basamak, kare, sinüsoidal veya rastgele sinyal (PRBS) kullanılarak ve belli zaman aralıklarında çıkış değişkeni verilerinin elde edilmesiyle gerçekleştirilir. Kaydedilen giriş-çıkış değişkeni verileri kullanılarak prosesin parametrik modeli önerilir. Modeldeki bilinmeyen parametreler bulunur. Pratikte bu parametreler iterasyon yapılarak tahmin edilir. Daha sonra elde edilen model test edilir. Bu yöntem şekil 3.11’de verilmiştir.

3.5.1.1 Sistem tanımlama için kullanılan parametrik yöntemler

Sisteme uygulanan girdi sinyalleri sonucunda oluşan çıkış değişkeni verileri kullanılarak, seçilen deney şartlarındaki sistemin dinamik davranışına ilişkin modelin

parametrelerinin bulunması sağlanır. Yinelemeli En Küçük Kareler Yöntemi (Recursive Least Square Estimation, RLS) bu yöntemlerden biridir.



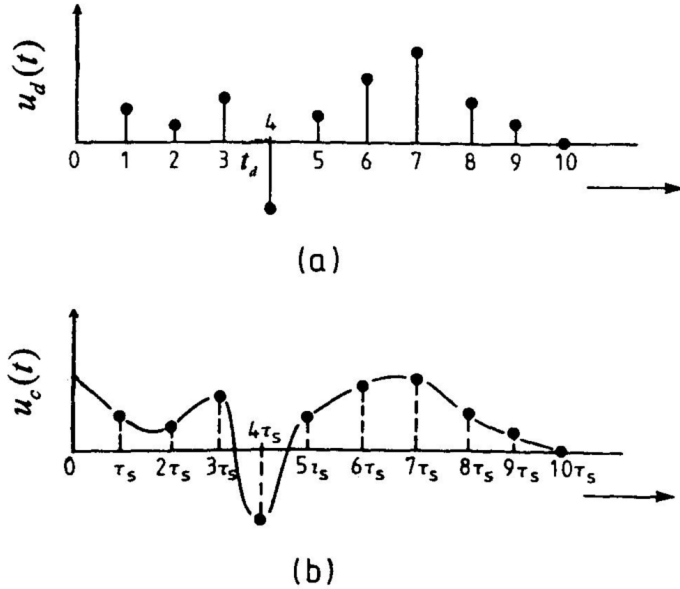
Şekil 3.11 Sistem tanımlama akış diyagramı (Ljung 1987)

3.5.1.2 Sistem tanımlamada kullanılan sinyaller

Sistem tanımlamanın ilk aşaması sistemi etkileyecek girdi sinyallerinin seçilmesidir. Basamak girdi (step function), kare dalga (square wave), sinüs dalga (sinusoidal wave) sahte rastgele ikili ardışık etki (pseudo random binary sequence, PRBS), bunlardan bazılarıdır.

Çoğu zaman sistemi tanımlamak için kesikli zaman modeller kullanılır. Bu amaçla giriş ve çıkış değişkeni sinyalleri kesikli zamanda kaydedilir.

Şekil 3.12’de verilen bir sistem ele alındığında $u(t)$ ve $y(t)$ kesikli zaman yapısındadır ve zaman simgesi (t) bir tamsayıdır (şekil 3.12a). Genellikle kesikli zaman değerleri, $(u_d(t))$ sürekli zaman sinyali olan $u_c(t)$ ’den şekil 3.12b’de gösterildiği gibi elde edilebilir. τ_s örnekleme zamanı olmak üzere, c alt indisi ile sürekli sinyal gösterilirse $u_d(t)$ kesikli dizi, $u_c(t)$ ’ye karşılık gelen değerlerden elde edilir.



Şekil 3.12.a. Bir kesikli $u_d(t)$ sinyali, b. Kesikli sinyalin sürekli zaman eşdeğeri $u_c(t)$

Bu çalışmada girdi sinyali olarak basamak etki seçilmiştir.

3.5.1.3 Sistem modelleri

Matematiksel modellerin, modelleme ve tanımlama olmak üzere iki yoldan elde edilebildiği önceki bölümde belirtilmişti. Modellemede kütle ve enerji dengeleri kullanılmakta, tanımlamada ise deneysel olarak elde edilen verilere uygun modelin bulunmasına çalışılmaktadır. Daha sonra elde edilen model sına testlerinden geçirilmektedir.

3.5.1.3.1 Sinyal modelleri

Kendinden ayarlamalı sistemlerde karşılaşılabilen değişik sinyalleri $s(t)$ iki grupta toplayabiliriz.

1. Rastgele (random) sinyaller
2. Tanımlı (deterministic) sinyaller

a) *Offset*: Sinyallerin en basitidir. Ofset'li bir sistem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$s(t) = r_0 \quad (3.13)$$

Kontrol sistemlerinde offset geri beslemeli kontrol içindeki integral işlemi ile yok edilebilir.

b) *Zamanla değişen offset*: Sabit ofsetin genelleştirilmiş şeklidir. Burada offset zamana bağlı olarak bir polinom şeklinde verilir.

$$s(t) = R(t) = r_0 + r_1 t + \dots + r_n t^{nr} \quad (3.14)$$

c) *Ölçülebilen sinyal*: Ölçülebilen bir kaynaktan gelen sinyal $v(t)$, kesikli zaman aktarım fonksiyonu şeklinde aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$s(t) = \frac{D}{A} v(t) \quad (3.15)$$

Burada;

$$D = d_0 + d_1 q^{-1} + \dots + d_{nd} q^{-nd}$$

$$A = 1 + a_1 q^{-1} + \dots + a_{na} q^{-na}$$

- Sistem ve sinyal modellerinin birleştirilmesi

Genel olarak bir rastgele sinyal kaynağı aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$s(t) = \frac{C}{A} e(t) \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.17’de verilen sistem modeli birçok kontrol işlemi için oldukça uygundur. Sistem ve sinyal modellerinin birleştirilmesi ile proses çıktısı elde edilir (şekil 3.13).

$$x(t) = \frac{B}{A} u(t) \quad (3.17)$$

Burada $A(q^{-1}) = 1 + a_1 q^{-1} + \dots + a_{na} q^{-na}$ ve $B(q^{-1}) = b + b_1 q^{-1} + \dots + b_{nb} q^{-nb}$ olarak verilmiştir.

$$y(t) = x(t) + s(t) \quad (3.18)$$

$$y(t) = \frac{B}{A} u(t-1) + \frac{R(t)}{A} + \frac{D}{A} v(t) + \frac{C}{A} e(t) \quad (3.19)$$

Çok ender olmakla birlikte bu terimlerin tümü modelde yer alabilir. Bu terimlerin oluşmasındaki temel nedenler aşağıdadır.

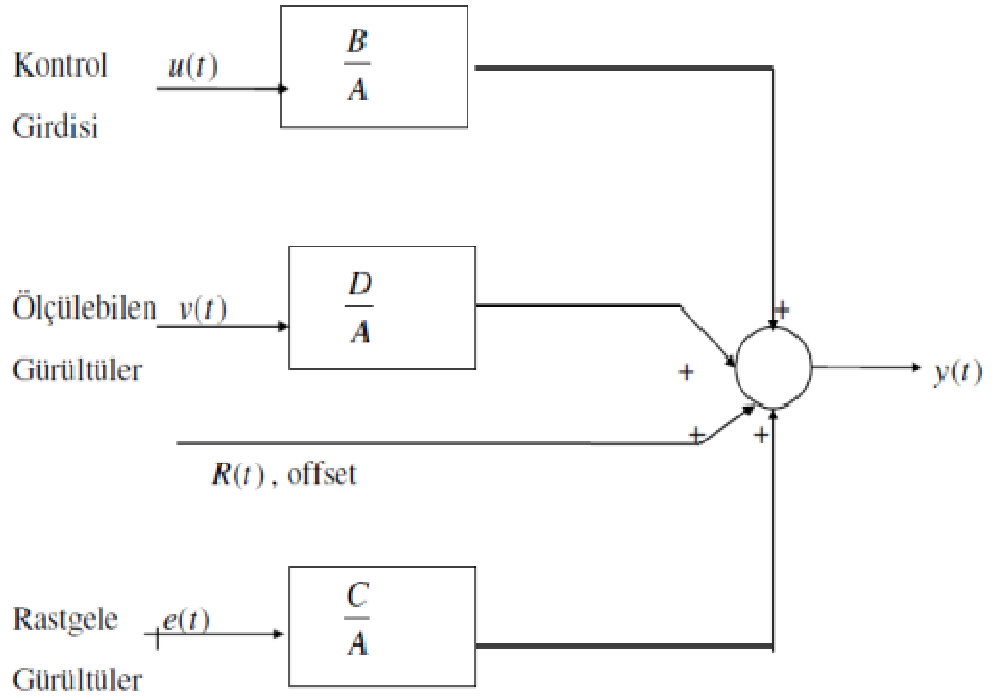
- $R(t) = r_0$: Sabit offset durumu prosesin kendi yapısından veya ölçüm cihazlarından kaynaklanabilmektedir. Kontrol sistemlerinde yaygın olarak gözlenmektedir.
- $v(t)$: Sistem çıktısını etkileyen, ölçülebilen ancak kontrol edilemeyen bir sinyaldir. İleri beslemeli kontrol ile üstesinden gelinebilir.

iii) $e(t)$: Sistemin ölçülen çıktısını bozan bütün rastgele düzensizliklerdir.

Son durum için model yapısı eşitlik 3.20'de verilmektedir.

$$y(t) = \frac{B}{A}u(t-1) + \frac{C}{A}e(t) \quad (3.20)$$

Bu model ARMA tipi sinyale bir kontrol girdisi ilave edilerek elde edilmiştir.



Şekil 3.13 Bir sistemde bulunabilecek girdi ve gürültüler

Eşitlik 3.21 ARMAX (CARMA) model olarak isimlendirilir. Belli durumlarda daha iyi gürültü tanımlaması yapmak için integre edilmiş gürültü kullanılırsa eşitlik 3.22 ile verilen ARIMAX (CARIMA) model elde edilir (Ljung 1987).

$$y(t) = \frac{B}{A}u(t-1) + \frac{C}{\Delta A}e(t) \quad (3.21)$$

Bu tip modeller rastgele gürültülerin olduğu bir sistemde yaygın olarak kullanılmaktadır.

- ARMAX (CARMA) model (Auto Regressive Moving Avarage with eXegenous)

$$A(q^{-1})y(t) = B(q^{-1})u(t) + C(q^{-1})e(t) \quad (3.22)$$

Tipi modellerdir. Eşitlik 3.22 ile gösterilen model fark eşitliği şeklinde yazılırsa eşitlik 3.23 bulunur.

$$y(t) + a_1y(t-1) + \dots + a_{na}y(t-na) = b_1u(t-1) + \dots + b_{nb}y(t-nb) + e(t) + c_1e(t-1) + \dots + c_{nc}y(t-nc) \quad (3.23)$$

Eşitlik 3.23 düzenlenerek aşağıdaki model elde edilir.

$$y(t) = \frac{B(q^{-1})}{A(q^{-1})}u(t) + \frac{C(q^{-1})}{A(q^{-1})}e(t) \quad (3.24)$$

$$G(q^{-1}; \theta) = \frac{B(q^{-1})}{A(q^{-1})} \quad \text{ve} \quad H(q^{-1}; \theta) = \frac{C(q^{-1})}{A(q^{-1})} \quad (3.25)$$

Bu eşitlik matris şeklinde yazılacak olursa veri vektörü (ϕ) ve parametre vektörü (θ) sırasıyla eşitlik 3.26 ve 3.27'deki şekilde tanımlanır.

$$\phi^T = [-y(t-1) \dots -y(t-na) \quad u(t-1) \dots u(t-nb) \quad e(t-1) \dots e(t-nc)] \quad (3.26)$$

$$\theta^T = [a_1 \dots a_{na} \quad b_0 \dots b_{nb} \quad c_1 \dots c_{nc}] \quad (3.27)$$

Böylece çıkış değişkenini veri ve parametre vektörüne bağlayan eşitlik 3.28 elde edilir.

$$y(t) = \phi^T(t)\theta + e(t) \quad (3.28)$$

Burada $\varphi^T(t)$ ile θ arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu nedenle “parametre bakımından doğrusal model” denir ve parametre hesaplama algoritmalarının başlangıç noktasıdır. ARMAX model, integrasyon ile ARIMAX modele dönüşür. ARIMAX model yavaş düzensizliği olan sistemleri tanımlamada faydalı bir model türüdür. Bu durumda $y(t)$ yerine eşitlik 3.29 kullanılır.

$$\Delta y(t) = y(t) - y(t - 1) \quad (3.29)$$

3.5.1.3.2 Model parametrelerinin hesaplanması

3.5.1.3.2.1 En küçük kareler yöntemi (EKK)

Eşitlik 3.28 ile tanımlanan parametreler bakımından doğrusal model göz önüne alınarak, $y(1), y(2), \dots, y(N)$ ve $\varphi(1), \varphi(2), \dots, \varphi(N)$ kadar N tane ölçüm değeri olduğunda aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\begin{aligned} y(1) &= \varphi^T(1)\theta + e(1) \\ y(2) &= \varphi^T(2)\theta + e(2) \\ &\vdots \\ y(N) &= \varphi^T(N)\theta + e(N) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Yukarıdaki eşitlikler vektörler olarak ifade edilirse,

$$Y = \begin{bmatrix} y(1) \\ y(2) \\ \vdots \\ y(N) \end{bmatrix}, \quad \phi = \begin{bmatrix} \varphi^T(1) \\ \varphi^T(2) \\ \vdots \\ \varphi^T(N) \end{bmatrix}, \quad E = \begin{bmatrix} e(1) \\ e(2) \\ \vdots \\ e(N) \end{bmatrix} \quad (3.31)$$

$$Y = \phi\theta + E \quad (3.32)$$

$\hat{\theta}$ tahmin edilen parametre olmak üzere modelden elde edilen çıkış değişkeni (\hat{y}) eşitlik 3.33'deki gibi yazılır.

$$\hat{y}(t) = \varphi^T(t)\hat{\theta} \quad (3.33)$$

Sistemde ölçülen çıkış değeri ile modelden elde edilen çıkış değerinin farkı tahmin hatası olarak tanımlanır ve $\varepsilon(t)$ olarak simgelenir. Tahmin hatası eşitlik 3.34'de tanımlanmıştır.

$$\varepsilon(t) = y(t) - \hat{y}(t) = y(t) - \varphi^T(t)\hat{\theta} \quad (3.34)$$

N tane ölçüm için eşitlik 3.34 yeniden düzenlenirse, eşitlik 3.35 elde edilir.

$$\begin{aligned} \varepsilon(1) &= y(1) - \hat{y}(1) = y(1) - \varphi^T(1)\hat{\theta} \\ \varepsilon(2) &= y(2) - \hat{y}(2) = y(2) - \varphi^T(2)\hat{\theta} \\ &\quad \vdots \\ \varepsilon(N) &= y(N) - \hat{y}(N) = y(N) - \varphi^T(N)\hat{\theta} \end{aligned} \quad (3.35)$$

$\varepsilon(t)$ matris şeklinde yazılırsa,

$$\varepsilon(t) = \begin{bmatrix} \varepsilon(1) \\ \varepsilon(2) \\ \vdots \\ \varepsilon(N) \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

olarak ifade edilir.

$$\varepsilon(t) = Y - \phi\hat{\theta} \quad (3.37)$$

Eşitlik 3.37'deki θ 'nın En Küçük Kareler (EKK) yöntemi ile hesaplanması için eşitlik 3.38'de verilen maliyet fonksiyonunun minimum yapılması gerekir. Bu durumda bulunan $\hat{\theta}$ kestirilen parametre vektörüdür (Söderström ve Stoica 1989).

$$V = \sum_{t=1}^N \varepsilon^2(t) = \varepsilon^T \varepsilon = \|\varepsilon\|^2 \quad (3.38)$$

Burada $\|\varepsilon\|$ öklid vektörüdür. Eşitlik 3.38'deki ε yerine eşitlik 3.37'deki değeri yazılırsa aşağıda verilen 3.39 eşitliği elde edilir.

$$\begin{aligned} V &= (Y - \phi\hat{\theta})^T (Y - \phi\hat{\theta}) \\ &= Y^T Y - \phi^T \hat{\theta}^T Y - (Y^T \phi\hat{\theta} + \phi^T \phi\hat{\theta}^T \hat{\theta}) \end{aligned} \quad (3.39)$$

Bu eşitliği minimum yapan $\hat{\theta}$ değerini bulmak için türev alınır ve sıfıra eşitlenirse eşitlik 3.40 bulunur.

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial \hat{\theta}} &= -2\phi^T Y + 2\phi^T \phi\hat{\theta} = 0 \\ &= -2(Y - \phi\hat{\theta})\phi = 0 \end{aligned} \quad (3.40)$$

Eşitlik 3.40 ile en küçük kareler yöntemi ile hesaplanmış model parametre vektörü bulunur.

$$\hat{\theta} = (\phi^T \phi)^{-1} \phi^T Y \quad (3.41)$$

Eşitlik 3.41 aşağıdaki gibi bir başka şekilde de ifade edilebilir.

$$\hat{\theta} = \left[\sum_{t=1}^N \varphi(t)\varphi^T(t) \right]^{-1} \sum_{t=1}^N \varphi(t)y(t) \quad (3.42)$$

En küçük kareler yöntemi oldukça yaygın kullanılan bir yöntem olmasına karşılık adaptif ve öngörmeli kontroller için uygun değildir. Çünkü En küçük kareler yöntemi ile veriler depolanır ve parametre hesabı off-line olarak yapılır.

En küçük kareler yönteminde, eşitlik 3.42'nin her t anında çözülmesi gerekir ki bu da her zaman adımında matrisin boyutlarının daha da büyümesi demektir. Bu şekilde bir çözüm Yinelemeli En Küçük Kareler Yöntemi ile bu yapılabilir. Yinelemeli parametre hesaplama yönteminde her adımda hesaplanan parametre ve yeni alınan veriler kullanılarak yeni bir parametre hesabı yapılmaktadır (Ljung 1987).

3.5.1.3.2.2 Yinelemeli en küçük kareler yöntemi (YEKK)

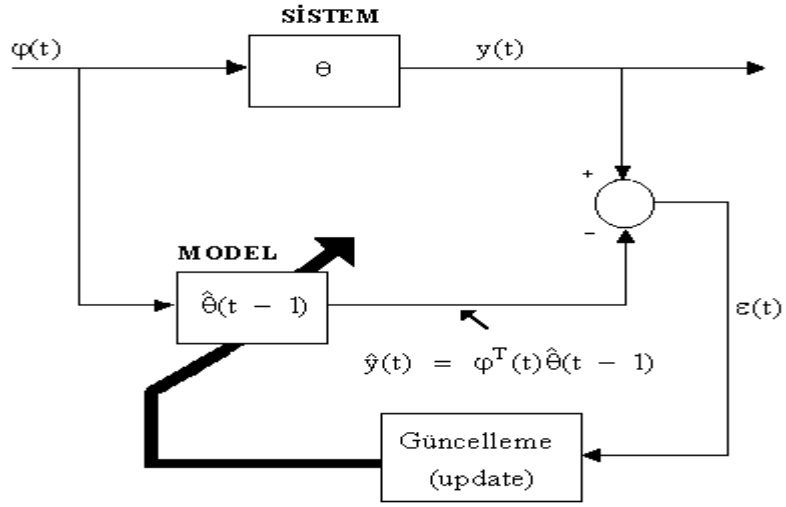
Yinelemeli En Küçük Kareler (YEKK) yöntemi ile on-line parametre tahmini yapmak mümkündür. Şekil 3.14'te verildiği gibi, geçmiş verilere dayanan model parametreleri ($\hat{\theta}(t-1)$) ile gelen yeni giriş ve çıkış değişkeni değerleri yeni çıkış değişkeninin değerini ($\hat{y}(t)$) hesaplamakta kullanılır. Bu hesaplanan yeni değer $y(t)$ ile karşılaştırılır ve aradaki fark $\varepsilon(t)$ bulunur. Bir önceki adımda hesaplanmış olan $\hat{\theta}(t-1)$ yeni hesaplanan $\hat{\theta}(t)$ ile güncellenir. Bu yöntem yinelemeli parametre hesaplaması olarak adlandırılır (Wellstead ve Zarrop 1991). Herhangi bir t anındaki parametre hesabı aşağıda verilen eşitlikle ifade edilebilir.

$$\hat{\theta}(t) = (\phi^T(t)\phi(t))^{-1}\phi^T(t)Y(t) \quad (3.43)$$

Burada,

$$Y(t) = \begin{bmatrix} y(1) \\ y(2) \\ \cdot \\ \cdot \\ y(t) \end{bmatrix}, \quad \phi(t) = \begin{bmatrix} \phi^T(1) \\ \phi^T(2) \\ \cdot \\ \cdot \\ \phi^T(t) \end{bmatrix} \quad (3.44)$$

olarak verilmiştir.



Şekil 3.14 Yinelemeli parametre hesaplama yönteminin şematik gösterimi

Bir sonraki örnekleme zamanındaki $(t+1)$ parametrenin hesaplanması eşitlik 3.45'te verilmiştir.

$$\hat{\theta}(t+1) = (\phi^T(t+1)\phi(t+1))^{-1}\phi^T(t+1)Y(t+1) \quad (3.45)$$

Burada $\phi(t+1)$ ve $Y(t+1)$ aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\phi(t+1) = \begin{bmatrix} \phi(t) \\ \varphi^T(t+1) \end{bmatrix}, \quad Y(t+1) = \begin{bmatrix} Y(t) \\ y^T(t+1) \end{bmatrix} \quad (3.46)$$

Bu eşitlikler kullanılarak düzenleme yapılırsa eşitlik 3.47 elde edilir.

$$\begin{aligned} \phi^T(t+1)\phi(t+1) &= \begin{bmatrix} \phi^T(t)\varphi(t+1) \\ \varphi^T(t+1) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi(t) \\ \varphi^T(t+1) \end{bmatrix} \\ &= \phi^T(t)\phi(t) + \varphi(t+1)\varphi^T(t+1) \end{aligned} \quad (3.47)$$

Verilen $\varphi(t+1)$ ile eski matrisler $\varphi^T(t)\varphi(t)$ 'den, yeni matris $\varphi^T(t+1)\varphi(t+1)$ kolaylıkla güncellenir. Fakat her zaman adımında matrisin tersini almak gerekir.

Bununla birlikte $\phi^T(t+1)Y(t+1)$ teriminin de güncelleştirilmesi şarttır. Eşitlik 3.46 kullanılarak eşitlik 3.48 bulunur.

$$\begin{aligned}\phi^T(t+1)Y(t+1) &= [\phi^T(t)\varphi(t+1)] \begin{bmatrix} Y(t) \\ y(t+1) \end{bmatrix} \\ &= \phi^T(t)Y(t) + \varphi(t+1)y(t+1)\end{aligned}\quad (3.48)$$

Kovaryans matris tanımlanacak olursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$P(t) = [\phi^T(t)\phi(t)]^{-1}\quad (3.49)$$

Eşitlik 3.49, eşitlik 3.47'ye uygulanırsa,

$$P(t+1)^{-1} = P(t)^{-1} + \varphi(t+1)\varphi^T(t+1)\quad (3.50)$$

Denklemini bulunur. $P(t)$ tanımı kullanılarak ve $\hat{\theta}(t-1)$ ile $\hat{\theta}(t)$ 'nin yazılması durumunda,

$$\hat{\theta}(t+1) = P(t+1)\phi^T(t+1)Y(t+1)\quad (3.51)$$

$$\hat{\theta}(t) = P(t)\phi^T(t)Y(t)\quad (3.52)$$

elde edilir. Eşitlik 3.51'deki $\phi^T(t+1)Y(t+1)$ ifadesi yerine eşitlik 3.49'daki karşılığı yazılacak olursa,

$$\hat{\theta}(t+1) = P(t+1)[\phi^T(t)Y(t) + \varphi(t+1)y(t+1)]\quad (3.53)$$

elde edilir. Bu eşitlik düzenlenirse, eşitlik 3.54 denklemi bulunur.

$$\hat{\theta}(t+1) = P(t+1)\phi^T(t)Y(t) + P(t+1)\varphi(t+1)y(t+1)\quad (3.54)$$

Eşitlik 3.54'den, eşitlik 3.55 bulunmaktadır.

$$\hat{\theta}(t)Y(t) = P^{-1}(t)\hat{\theta}(t) \quad (3.55)$$

Aynı zamanda eşitlik 3.50'den aşağıdaki ifade elde edilebilir.

$$\phi^T(t)Y(t) = P^{-1}(t+1)\hat{\theta}(t) - \varphi(t+1)\varphi^T(t+1)\hat{\theta}(t) \quad (3.56)$$

Eşitlik 3.54'deki $\phi^T(t)Y(t)$ yerine eşitlik 3.56'deki karşılığı yazılırsa,

$$\begin{aligned} \hat{\theta}(t+1) &= P(t+1)[P^{-1}(t+1)\hat{\theta}(t) - \varphi(t+1)\varphi^T(t+1)\hat{\theta}(t)] + \\ &\quad P(t+1)\varphi(t+1)y(t+1) \\ &= \hat{\theta}(t) - P(t+1)\varphi(t+1)\varphi^T(t+1)\hat{\theta}(t) + P(t+1)\varphi(t+1)y(t+1) \\ &= \hat{\theta}(t) + P(t+1)\varphi(t+1)[y(t+1) - \varphi^T(t+1)\hat{\theta}(t)] \end{aligned} \quad (3.57)$$

elde edilir. Yukarıdaki ifadede (t+1) anındaki tahmin hatası (prediction error),

$$\varepsilon(t+1) = y(t+1) - \varphi^T(t+1)\hat{\theta}(t) \quad (3.58)$$

şeklinde tanımlanırsa, (t+1) anındaki hesaplanan parametre vektörü eşitlik 3.59'da verilen denklem şeklinde bulunur.

$$\hat{\theta}(t+1) = \hat{\theta}(t) + P(t+1)\varphi(t+1)\varepsilon(t+1) \quad (3.59)$$

$P(t+1)$ matrisini hesaplariken ihtiyaç duyulan matris ters alma kuralı uygulanır.

$$(A + BCD)^{-1} = A^{-1} - A^{-1}B(C^{-1} + DA^{-1}B)^{-1}DA^{-1} \quad (3.60)$$

Eşitlik 3.61'de,

$P^{-1}(t)=A$, $\varphi(t+1)=B$, $C=1$ ve $\varphi^T(t+1)=D$ olarak alınır,

$$P(t + 1) = P(t) - P(t)\varphi(t + 1)[1 + \varphi^T(t + 1)P(t)\varphi(t + 1)]^{-1}\varphi^T(t + 1) \quad (3.61)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte $[1 + \varphi^T(t + 1)P(t)\varphi(t + 1)]$ skaler bir değer olduğu için paydaya alınabilir.

$$P(t + 1) = P(t) - \frac{P(t)\varphi(t + 1)\varphi^T(t + 1)P(t)}{1 + \varphi^T(t + 1)P(t)\varphi(t + 1)} \quad (3.62)$$

Elde edilen bu ifade ile kovaryans matrisin yeni değeri bulunur. Burada matrisin tersi alınmaz. Bu nedenle de işlemler daha da kolaylaşır. YEKK algoritması eşitlik 3.58, 3.59 ve 3.62'den oluşmakta olup kullanılan algoritma aşağıda verilmektedir.

Algoritma:

t+1 anında,

- i) Yeni veriler kullanılarak $\varphi(t + 1)$ vektörü oluşturulur.
- ii) Eşitlik 3.58'den $\varepsilon(t + 1)$ hesaplanır.
- iii) Eşitlik 3.61'den $P(t + 1)$ hesaplanır.
- iv) Eşitlik 3.59 ile parametre vektörü güncelleştirilir.
- v) Bir sonraki örnekleme zamanına kadar beklenir ve ilk adıma geri dönülür.

Biyohidrojen üretiminin gerçekleştirildiği kesikli bir biyoreaktörde pH kontrolunun gerçekleştirildiği bu Yüksek Lisans Tezi kapsamında prosesin modellenmesi amacıyla, yapılan teorik çalışmalarda YEKK Yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen değerlendirmeler grafikleri ve sonuçları bölüm 5'te ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.6 Kontrol Yöntemleri

Yeterli proses performansını elde edebilmek, işletim koşullarını tasarlanan değerlerde tutabilme ile sağlanır (Bailey ve Ollis 1986). Proses; pompa hızı, akış koşulları, karıştırıcı hızı ve diğer işletim koşulları ile girerek, kararsızlıklara neden olan önceden

tahmin edilemeyen bozukluklar ve prosesteki kimyasal değişimlerden dolayı, kontrol genellikle belirlenmiş koşullar korunarak sağlanır. Bazen kesikli reaktör performansı pH veya sıcaklık gibi proses koşulları değiştirilerek düzeltilir.

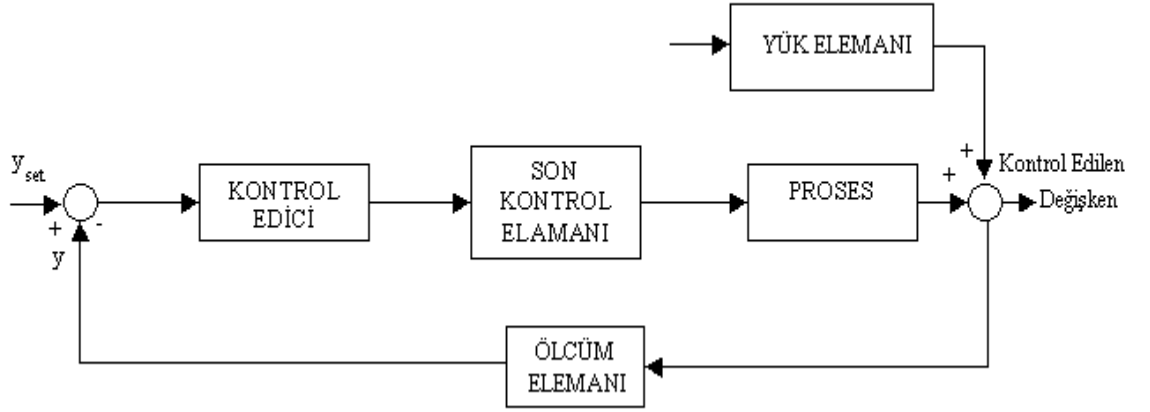
Bazı proses kontrol yöntemleri;

- Oransal-İntegral-Türevsel kontrol (PID)
- Kendinden ayarlamalı kontrol
- İçsel model kontrol
- Adaptif kontrol
 - Adaptif içsel model kontrol(AIMC)
 - Bulanık adaptif kontrol
 - Decoupling kontrol
 - Genelleştirilmiş öngörmeli kontrol (GPC)
 - Genelleştirilmiş minimum varyans kontrol (GMV)

3.6.1 PID kontrol

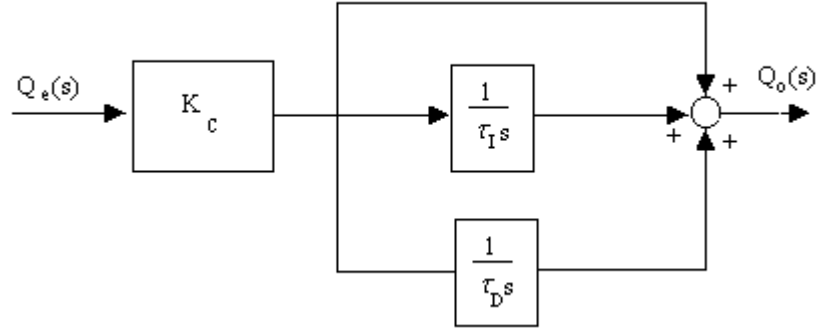
Geleneksel geri beslemeli kontrolün amacı set noktası ile ölçülen değer arasındaki farkı yok ederek, kontrol edilen değişkeni istenilen değerde tutmaktır. Sabit parametrelili PID en çok kullanılan geri beslemeli kontrol yöntemlerinden biridir.

Geri beslemeli kontrol sistemi, kontrol edilecek çıkış değişkeninden sinyali alarak bu sinyalin kontrol ediciye gelerek istenen set noktası ile karşılaştırıp, hata sinyalinin üretilmesi ve bu sinyalin de prosesin bir girdisinin son kontrol elemanı ile ayarlanması işlemidir. Şekil 3.15'te geri beslemeli kontrol sistemi blok diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 3.15 Geri beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramı

Gerçek beslemeli kontrol sisteminin blok diyagramındaki kontrol edici bloğunu inceleyecek olursak, kontrol bloğuna hata sinyali (Q_e) girmekte ve kontrol çıkış değişkeni (Q_o) çıkmaktadır. Kontrol edici bloğu PID olarak düşünüldüğünde PID Kontrol'un şekil 3.16'da verildiği gibi üç temel yapı etkisinin (P, I, D) birleşiminden meydana geldiği görülür.



Şekil 3.16 PID Kontrol sisteminin blok diyagramı (Yüksel 2001)

$Q_o(s)$ kontrol edicinin çıktısı olmak üzere üç temel yapı;

i) Oransal Kontrol (P): $Q_o(s) = K_c Q_e(t)$ (3.63)

$$ii) \text{ İntegral Kontrol (I): } Q_o(s) = K_I \int_0^t Q_e(t) dt \quad (3.64)$$

$$iii) \text{ Türevsel Kontrol (D): } Q_o(s) = K_D \frac{dQ_e(t)}{dt} \quad (3.65)$$

Uygulamada oransal kontrol edici tek başına kullanılabilirken diğerleri oransal-integral (PI), oransal-türevsel (PD) ve oransal-integral-türevsel (PID), şeklinde kullanılmaktadır.

PID Kontrol'un çıkışı veya kontrol yasası;

$$Q_o(t) = K_c Q_e(t) + K_I \int_0^t Q_e(t) dt + K_D \frac{dQ_e(t)}{dt} \quad (3.66)$$

$$Q_o(t) = K_c \left[Q_e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t Q_e(t) dt + \tau_D \frac{dQ_e(t)}{dt} \right] \quad (3.67)$$

Eşitlik 3.67'nin Laplace dönüşümü alınırsa;

$$Q_o(s) = K_c \left[1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right] Q_e(s) \quad (3.68)$$

$$G_c(s) = \frac{Q_o(s)}{Q_e(s)} \quad (3.69)$$

$$G_c(s) = K_c \left(1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right) \quad (3.70)$$

Eşitlik 3.70 geri beslemeli bir kontrol sisteminin PID Kontrolü'nün Laplace dönüşümü ile iletim fonksiyonunun gösterimidir.

3.6.1.1 PID Kontrol parametrelerinin belirlenmesi

C.butyricum mikroorganizması kullanılarak patates besi ortamından H₂ üretimi prosesinde pH kontrolü geleneksel kontrol yöntemlerinden geri beslemeli PID kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kontrol parametrelerinin optimum değerini hesaplamak üzere birçok yöntem kullanılabilir. Bu çalışmada ampirik ayarlama metodlarından biri olan Cohen-Coon parametre ayarlama yöntemi kullanılmıştır (Stephanopoulos 1984).

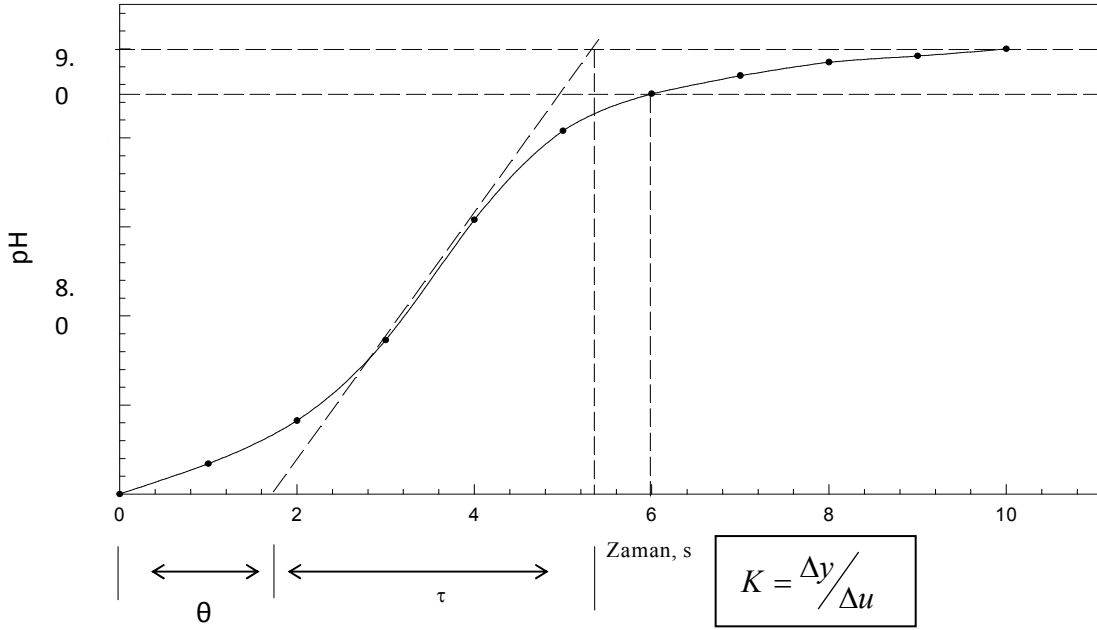
Birçok proseste bir girdiye verilen etkinin cevabı gecikmeli olarak etki etmektedir. Bu gecikme zamanına ölü zaman adı verilir. Eşitlik 3.71 ile ölü zamanlı birinci mertebeye iletim fonksiyonu verilmektedir.

$$G_p(s) = \frac{K_p e^{-\theta s}}{\tau s + 1} \quad (3.71)$$

Burada; K_p proses kazancı, θ ölü zaman ve τ zaman sabitidir. Birinci mertebeden ölü zamanlı bir prosesin eşitlik 3.68'de verilen parametrelerinin bulunması amacıyla sistemin dinamik davranışını temsil eden proses reaksiyon eğrisi kullanılır (Marlin 2000). Proses reaksiyon eğrisi sistemin giriş değişkenine verilen basamak etki sonucunda ölü zamanlı birinci mertebeden sistemin çıkış değişkeninin zamanla değişiminin kaydedilmesi ile oluşur.

Proses reaksiyon eğrisi elde edildikten sonra, sistem parametrelerinin hesaplanması amacıyla kullanılacak farklı metodlar uygulanmaktadır. Yapılan çalışmada, elde edilen proses reaksiyon eğrisi için eğri geçirme metodu kullanılarak birinci mertebeden ölü zamanlı modelin parametreleri hesaplanmıştır.

Eğri Geçirme: Sistemin proses reaksiyon eğrisi elde edildikten sonra şekil 3.17’de görüldüğü gibi eğrinin dönüm noktasından en uygun teğet çizilerek transfer fonksiyonu parametreleri hesaplanabilir (Qiu ve Rao 1993).



Şekil 3.17 Proses reaksiyon eğrisi üzerinden parametre hesaplanması

Bu yöntemlerden elde edilen parametreler ile P, PI ve PID kontrol parametrelerinin bulunması için Cohen-Coon yöntemi tarafından sunulan eşitlikler kullanılmıştır (Stephanopoulos 1984).

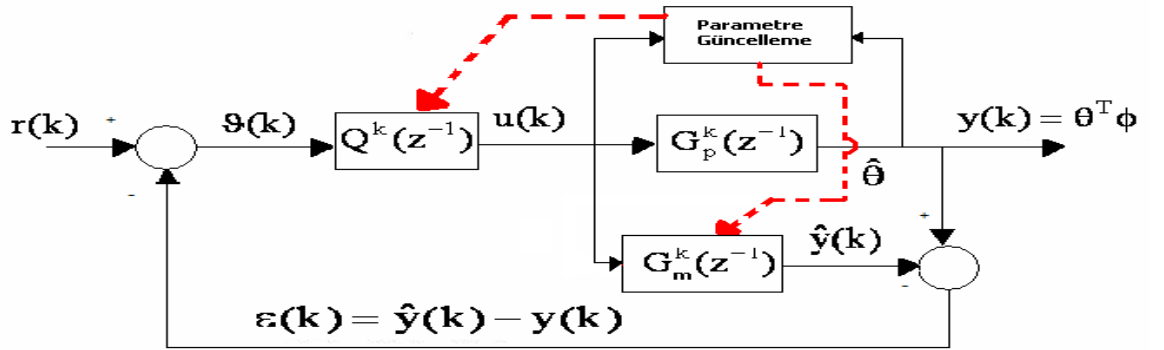
$$K_c = \frac{1}{K} \frac{\theta}{\tau} \left[1 + \frac{\tau}{3\theta} \right], \quad (3.72)$$

$$K_c = \frac{1}{K} \frac{\theta}{\tau} \left[0.9 + \frac{\tau}{12\tau} \right], \quad \tau_I = \frac{\tau[30 + 3\tau/\theta]}{9 + 20\tau/\theta} \quad (3.73)$$

$$K_c = \frac{1}{K} \frac{\theta}{\tau} \left[1.25 + \frac{\tau}{40} \right], \quad \tau_I = \frac{\tau[32 + 6\tau/\theta]}{13 + 8\tau/\theta}, \quad \tau_I = \frac{4\tau}{11 + 2\tau/\theta} \quad (3.74)$$

3.6.2 AIMC kontrol

Proses modelinin bilinmediği ya da zamanla değiştiği, işletim koşullarının sabit olmadığı, ekipman değişimlerinin söz konusu olduğu proseslerde model parametrelerinin on-line tahmininin gerçekleştirildiği adaptif kontrol büyük önem kazanmaktadır. Silva ve Datta tarafından öne sürülen adaptif içsel model kontrol blok diyagramı aşağıda şekil 3.18’de verilmiştir.



Şekil 3.18 Adaptif içsel model kontrol blok diyagramı

Yinelemeli en küçük kareler metodu ile kestirilen çıkış değişkeni aşağıda eşitlik 3.75’te gösterilmiştir.

$$\hat{y}(k) = a_1^k y(k) + a_2^k y(k-1) + b_0^k u(k) \quad (3.75)$$

Gerçek proses çıktısı ile kestirilem çıkış değişkeni arasındaki fark hata sinyali olarak set noktası ile arasındaki fark alınarak kontrol ediciye gönderilmektedir. Hata sinyalini aşağıda eşitlik 3.76’da verilmiştir.

$$\varepsilon(k) = \hat{y}(k) - y(k) \quad (3.76)$$

Set noktası ile hata sinyali arasındaki fark hedef çıkış değişkeni olarak kontrol ediciye gönderilir. Hedef çıkış değişkeni aşağıda eşitlik 3.77 ile verilmiştir.

$$\vartheta(k) = r(k) - \hat{y}(k) - y(k) \quad (3.77)$$

Kontrol ediciye giren hedef çıkış değişkeni ve sinyali kontrol edicide tanımlanmış parametrik model denklemi kullanılarak ayarlanabilen değişkenin bir sonraki zaman adımındaki değeri hesaplanır. Ayarlanabilen değişkenin değerinin hesaplandığı eşitlik 3.78 aşağıda verilmektedir.

$$u(k) = \lambda(k)u(k-1) + \frac{1-\lambda(k)}{b_0^k} \left[\vartheta(k) - a_1^k \vartheta(k-1) - a_2^k \vartheta(k-2) \right] \quad (3.78)$$

3.6.3 GMV yöntemi

Kimyasal bir proses için, istenen özelliklere sahip üretim ve güvenlik iki önemli işletim hedefidir. Bunlar başarıldıktan sonraki hedef, sistemin işletiminin nasıl daha karlı yapılacağıdır. Sistemin işletim şartları otomatik ya da elle değiştirilerek ekonomik hedef olan karı maksimum yapılır. İşte kontrol sistemleri de ekonomik hedefe benzer bir maliyet fonksiyonunun (cost function) minimize edilmesi temeline dayanır.

Minimum Varyans Tekniği (MV) Aström ve Wittenmark tarafından 1973'de aşağıdaki maliyet fonksiyonunu minimize etmeye dayanmak üzere ortaya konmuştur.

$$J(u, t) = E \left\{ (y_{t+k} - r_{t+k})^2 \right\} \quad (3.79)$$

Burada y ile çıktı değişkeni, r ile set noktası ve u ile ayarlanabilen değişken ifade edilmektedir. Bu maliyet fonksiyonu, t anında seçilen uygun bir u_t ile minimize edilir. Ancak MV tekniği için uygulamalarda bazı güçlüklerle karşılaşılmaktadır. Bunlar;

- on-line parametre ayarlamadaki problemler
- minimum olmayan faz sistemlerinin kontrolünde zayıflık

- zaman gecikimi bilinmeyen veya değişken sistemlerde iyi kontrol gerçekleştirememeler olarak sıralanabilir.

İşte MV tekniğinde karşılaşılan bu güçlükleri ortadan kaldırmak üzere Clarke ve Gawthrop tarafından 1972de MV tekniğinde bazı modifikasyonlar yapılarak Genelleştirilmiş Minimum Varyans (GMV) tekniği ortaya konmuştur. Bu tekniğin maliyet fonksiyonu aşığıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$J(u, t) = E\left\{(y_{t+k} - r_{t+k})^2 + \lambda u_t^2\right\} \quad (3.80)$$

Ancak bu ifadenin kullanımıyla da sıfırdan farklı set noktası varlığında sıfır yatışkın hale ulaşılamadığından modifiye edilmesi gerekmiştir.

$$J(u, t) = E\left\{(y_{t+k} - r_{t+k})^2 + \lambda(\Delta u_t)^2\right\} \quad (3.81)$$

Bu maliyet fonksiyonunu kullanan GMV tekniği, istenen amaca oldukça yakın kalmak için minimum bir çıktı değişimini sürdürürken, λ 'yı mümkün olduğunca küçük alarak kapalı hat kararlılığını korumaya dayanır. Bu maliyet fonksiyonunu genel olarak şöyle ifade edebiliriz;

$$J(u, t) = E\left\{\phi^2(t+k)\right\} \quad (3.82)$$

GMV yaklaşımı yukarıdaki eşitlikle genel olarak ifade edilen maliyet fonksiyonunu minimize etmek üzere aşığıdaki eşitlikle verilen bir $\phi(t+k)$ sistem yalancı çıktısını kullanır.

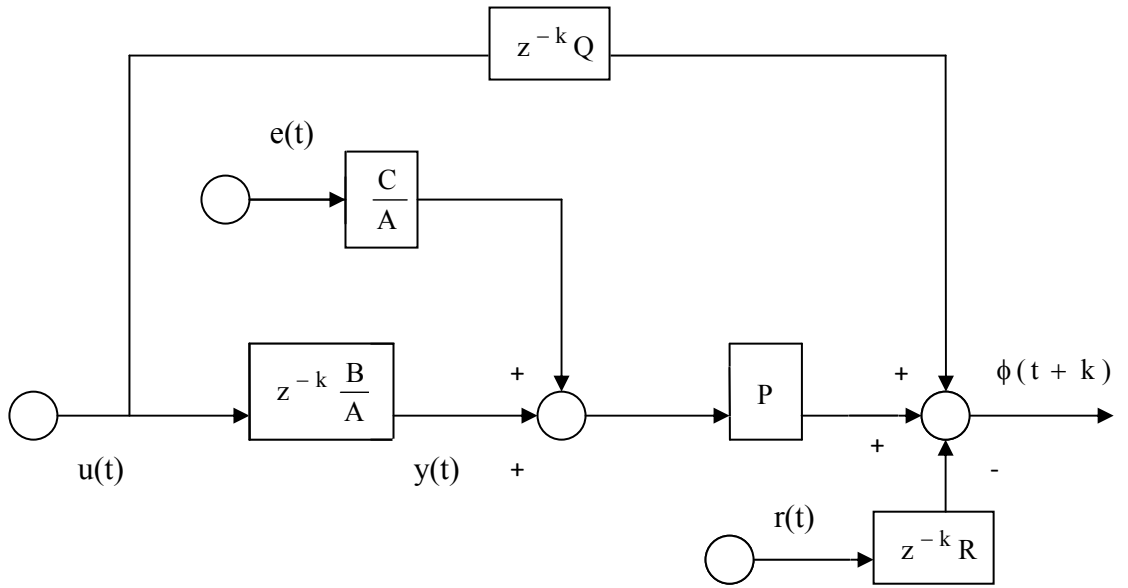
$$\phi(t+k) = Py(t+k) + Qu(t) - Rr(t) \quad (3.83)$$

Şekil 3.19'daki akım şemasından da görüldüğü gibi $\phi(t+k)$ sistem yalancı çıktısı, bir ileri besleme terimi (Q) ve çıktı ile set noktasının filtrelenmesini (P,R) içerir. Yalancı

çıktı $\phi(t+k)$ 'yı elde etmek üzere $y(t+k)$ ile ifade edilen sistem çıktısının tanımlanması gerekmektedir. Bu da sistem modelinin oluşturulmasını gerektirir.

3.6.3.1 Sistem modeli

Pratikte proseslerin modellerinin uygun ve ekonomik olarak oluşturmak zordur. Çoğu zaman sistemi etkileyen tüm parametreleri içeren sistem modelleri de karmaşıklığa yol açar. Sistem modeli, doğrusal bir girdi-çıkı modeli olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.19 Sistem yalancı-çıkıtısının blok diyagramı

$$y(t) + a_1 y(t-1) + \dots + a_{n_a} y(t-n_a) = b_0 u(t-k) + b_1 u(t-k-1) + \dots + b_{n_b} u(t-k-n_b) \quad (3.84)$$

Bu model kesikli transfer fonksiyonu olarak ifade edilebilir.

$$y(t) = \frac{B}{A} u(t-k) \quad (3.85)$$

Burada B ve A polinomları, sırasıyla sistemin kutupları ve sıfırlarıdır. Bir prosesin kutup ve sıfırlarından birisi birim çemberin dışında ise sırasıyla sistem kararsızdır ve minimum olmayan faz özelliği gösterir.

Yukarıdaki eşitlikte verilen sistem modelinde sistem çıktısı $y(t)$ yük etkisi içermemektedir. Ancak prosesin kontrol edilen değişkeni üzerinde etkili olan rastgele yükler de sistem modelinde yer almalıdır. Buna göre rastgele yük ifadesini de içeren CARMA sistem modeli eşitlik 3.86 ile ifade edilmiştir.

$$y(t) = \frac{B}{A} u(t - k) + \frac{C}{A} e(t) \quad (3.86)$$

Yalancı-çıkıtı ifadesinde, $y(t + k)$ sistem çıktısı yerine 3.86 no'lu eşitlikten değeri yazılırsa yalancı-çıkıtı ifadesi şu şekli alır:

$$\phi(t + k) = \frac{PB + QA}{A} u(t) + \frac{PC}{A} e(t + k) - Rr(t) \quad (3.87)$$

Buna göre maliyet fonksiyonu, yalancı-çıkıtının değişimlerinin minimizasyonunu içerecektir.

$$J = E\{\phi^2(t + k)\} \quad (3.88)$$

GMV algoritması şöyle şekillenir; öncelikle hata terimi geçmişteki, şimdiki ve gelecekteki verileri içerecek şekilde parçalara ayrılıp düzenlenir.

$$\frac{PC}{A} e(t + k) = Ee(t + k) + z^{-k} \frac{G}{A} e(t) \quad (3.89)$$

$$PC = AE + z^{-k} G \quad (3.90)$$

Eşitlik 3.90'da yer alan AE ifadesinin, ofseti de içeren geliştirilmiş CARMA modelinden elde edilen değeri yerine yazılır.

$$Ay(t + k) = Bu(t) + Ce(t + k) + d \quad (3.91)$$

$$AEy(t + k) = BEu(t) + CEe(t + k) + Ed \quad (3.92)$$

Gerekli düzenlemeler yapılarak yalancı-çıkıtı şu şekilde elde edilir.

$$\phi(t+k) = \frac{1}{C}[(BE + QC)u(t) + Gy(t) - CRr(t) + Ed] + Ee(t+k) \quad (3.93)$$

Eşitlik 3.93 ile ifade edilen yalancı-çıktıyı düzenleyip sifıra eşitleyerek maliyet fonksiyonu minimize edilir.

$$Fu(t) + Gy(t) - Hr(t) + Ed = 0 \quad (3.94)$$

$$F = BE + QC \quad (3.95)$$

$$H = CR \quad (3.96)$$

GMV kontrol kanunu, ayarlanabilen değişkeni şu şekilde ifade eder;

$$u(t) = \frac{Hr(t) - Gy(t) - Ed}{F} \quad (3.97)$$

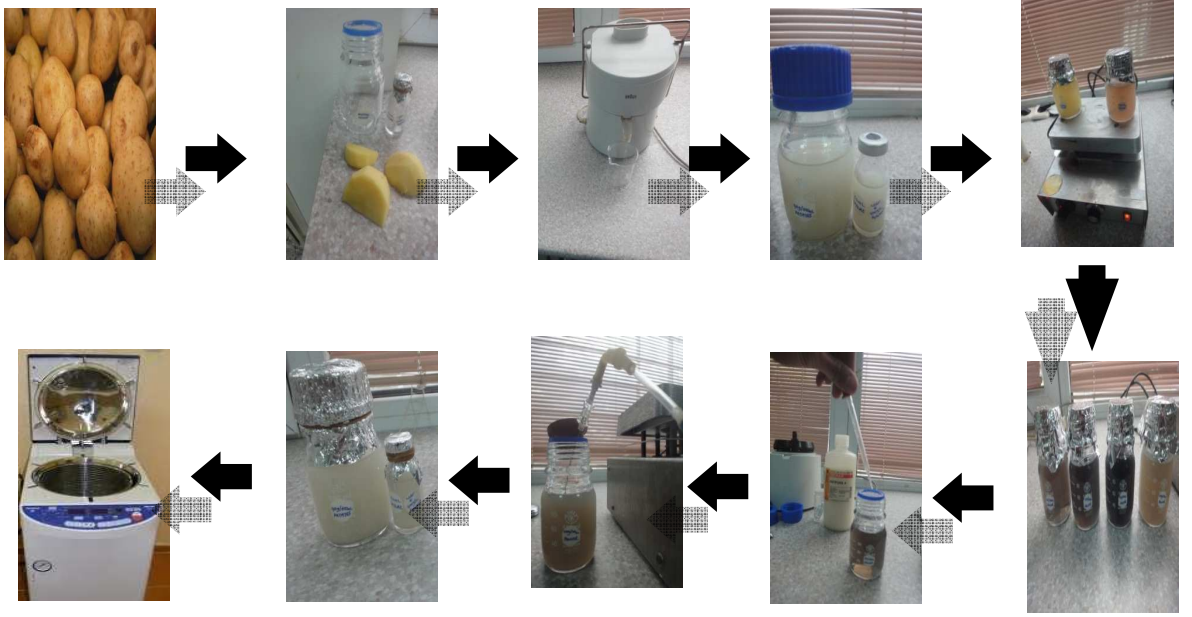
Eşitlik 3.97'de verilen kontrol kanununda yer alan E,F,G,H polinomlarının katsayılarının bir hesaplama yöntemi kullanılarak belirlenmesi gerekir. Bu amaçla yinelemeli en küçük kareler (YEKK) kullanılmıştır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1 Besi Ortamları

Mikroorganizmaların gelişme ve üremesi için gerekli besinleri ve uygun koşulları içeren ortama “besi ortamı” denir. Mikroorganizmaların gelişme ve üremeleri için besin olarak bol miktarda karbonlu ve azotlu organik maddeler kullanılır. Fakat bunların dışında; belirli oranda fosfor, kükürt içeren organik ya da inorganik maddeler ile magnezyum, sodyum, potasyum, kalsiyum ve başka iz elementlere de ihtiyaç vardır. Genellikle karbonlu maddeler, hem enerji kaynağı hem de besin kaynağı olmak üzere iki farklı şekilde kullanılır. Mikroorganizmalar için hazırlanacak besin ortamının, mikroorganizmanın gelişmesi, üremesi ve fizyolojik yaşamını sürdürebilmeye yetecek miktarda gerekli maddeleri içermesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada besin ortamı olarak nişastaca zengin bir besin olan patates kullanılıp *Clostridium butyricum* mikroorganizması ile hidrojen üretimi incelenmiştir. Mikroorganizma, hazırlanmış basamakları şekil 4.1’de verilen patates ortamında iki basamakta çoğaltılarak hidrojen üretimi, sistem tanımlama ve kontrol çalışmalarının gerçekleştirildiği 4 L sıvı hacimli reaktöre aktarılmıştır.

Patatesler soyulup, hazırlanacak her 1 litre besin ortamı için yaklaşık 400g tartılıp, katı meyve sıkacağı yardımı ile suyu sıkılarak elde edilen 200 mL patates suyu çalışma hacmi olan 1 L’ye bidistile su ile tamamlanmıştır. Nişastanın glikoza parçalanması amacıyla manyetik karıştırıcıda 30dk süresince kaynatılmıştır. Kaynatılmış patates çözeltisi süzülüp süpürnatant kısmı alınarak köpük oluşumunu ve dolayısıyla ortam kaybını engellemek amacıyla 1 damla köpük kırıcı eklenip çözelti içerisine oksijen probu daldırılarak içerisinden probun gösterge değeri 0 olana kadar (anaerobik ortam) N₂ gazı (yaklaşık 25 dk) geçirilmiştir. Besin ortamında herhangi bir mikroorganizma bulunmaması amacıyla sterilizasyon işlemi 121°C sıcaklık ve 1.2 atm basınçta 20 dakika süresince gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 Patates ortamının hazırlık aşaması

4.2 Aşılama - Ölçek Büyütme ve Biyohidrojen Üretim Aşamaları

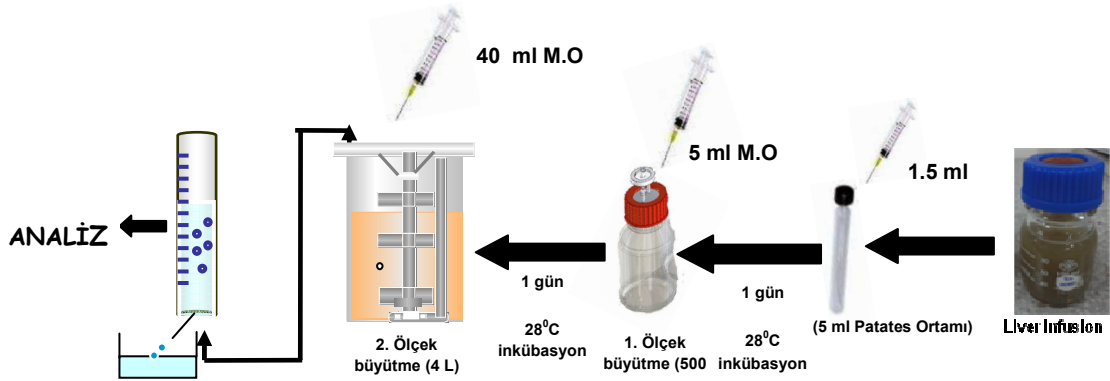
Anaerobik koşulların sağlandığı hungate tüplerinde ve penisilin şişelerinde mikroorganizma birkaç basamak ile çoğaltılarak ölçek büyütme yapılmıştır. Ölçek büyütme 1:100 oranında aşılama ile gerçekleştirilmiştir. Aşılama liver infusion ortamında 4°C’de saklanan mikroorganizmanın 5 ml besi ortamı bulunan penisilin şişelerine şırınga ile 1.5 ml aktarılması ve 28 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle inkübatörde çoğaltılması ile başlanmıştır. İkinci basamakta 500 ml ortam içeren havasız pyrex biyoteknime kaplarına hungate tüplerinden 5ml mikroorganizma alınarak aktarma yapılmış ve 28°C’de hava çalkalamalı inkübatörde 24 saat boyunca çoğaltılmıştır. Bu aşamaya kadar olan kısım ile önemli proses parametreleriyle ilgili küçük ölçekte yapılan çalışmalar inkübatörde yapılan gözlemlerle incelenebilmektedir. Üçüncü ve son basamakta 40 ml mikroorganizma 7 L’lik on-line bilgisayar kontrollu biyoreaktörde bulunan 4 L çoğalma ortamına aktarılmıştır. Optimum çalışma koşullarında hidrojen üretimi ve pH kontrolü için dinamik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sırasında besi ortamları tamamen oksijenden uzaklaştırılmış ve steril koşullar sağlanmıştır. Sistemin akış şeması şekil 4.2’de verilmiştir.

Mikroorganizma çoğalma ortamı plastik tıpalı penisilin şişelerinde ağızları alüminyum kapak ile klemlenen şişelerde ya da hungate tüplerinde hazırlanmıştır. Bölüm 4.1’de anlatıldığı gibi hazırlanan ortamdan 5 dakika azot gazı geçirilerek oksijen uzaklaştırılır. Reaktör işletiminde ise hava püskürtme sistemine bağlanan azot tüpü ile çözünmüş oksijen probundan sıfır değeri okununcaya kadar azot geçirilmiştir.

Aktarımlar steril enjektör yardımıyla yapılmıştır. İlk aşama olan 5 ml’lik ortama 1.5 ml mikroorganizma enjekte edilmiş ve 1 gün süreyle 28°C’de inkübe edilmiştir. Daha sonraki aşılmalarda 1:100 ölçek büyütme ile 500 ml’lik ortama 5 ml ve 4 L’lik ortama 40 ml mikroorganizma enjekte edilmiştir.

Reaktör çalışma koşulları aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Kullanılan mikroorganizma: anaerobik bakteri *Clostridium butyricum*
- Sıcaklık: 28 °C
- Biyoreaktör işletimi: Kesikli, karanlık, anaerobik
- Karıştırma hızı: 600 devir/dk



Şekil 4.2 Besi ortamı hazırlık ve ölçek büyütme aşamaları

Yapılan işlemin deney yöntemi aşağıda adım adım anlatılmaktadır.

- Mikroorganizma aktarımı Laminer flow kabinde gerçekleştirilmektedir.

- Laminer flow kabin çalıştırılarak 15 dk süresince UV lambası açılır ve kabinin sterilizasyonu sağlanır.
- Kabinde dış ortamla teması kesen hava akımı sağlandıktan sonra bek yakılır ve çalışılacak alan alkollü bez ile silinir.
- Mikroorganizmanın içinde bulunduğu kaynağın (liver infusion ya da patates) kapağı alkole batırılıp alevin üzerinde hafifçe gezdirilir ve aynı işlem aktarım yapılacak besi ortamının şişesi için de tekrar edilir.
- Steril enjektör kaynağa daldırılır ve 1:100 ölçek büyütme oranı için gerekli miktar sıvı çekilir ve besi ortamına enjeksiyon gerçekleştirilir.
- Kaynak ve besi ortamı şişeleri bir kez daha alkole batırılıp alevden geçirilerek steril edilir ağızları alüminyum folyo ile kapatılır. Kullanılmış iğne de alkole batırılarak ateşte yakılır.



Şekil 4.3 Mikroorganizma aktarımı

- Çalışma bölgesi tekrar alkolle silinerek kabinden çıkarılır, kabin kapatılarak 10 dakika süreyle UV lambası tekrar açılır.

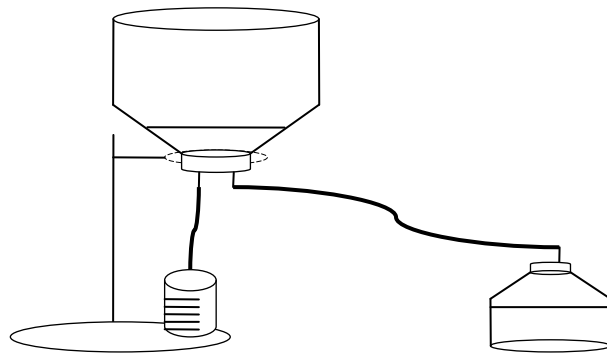
- Aktarımın gerçekleştirildiği şişe inkübatörde bir gün süreyle 28 °C'de inkübe edilir.
- Çalışıldıktan sonra Laminer flow tekrar UV altında bırakılır.

4.2.1 Üretim sonrası sterilizasyon

Hazırlanan 5 ve 500 ml'lik besi ortamları 121°C sıcaklık ve 1.2 atm basınçta 20 dakika otoklavda sterilize edilmiştir. Ölçek büyütmenin son aşaması olan 4 L'lik patates ortamı ise reaktörün sterilizasyon programı ile sterillemiştir.

4.2.2 Gaz toplama sistemi

Mikroorganizmanın fermentasyonu süresince oluşan gaz karışımını toplamak amacıyla inkübatörde yapılan deneyler için 500 mL ya da 1 L, 7 L çalışma hacmine sahip biyoreaktörde yapılan deneyler için ise 2 L'lik su ile dolu pyrex şişeler tıpa ile kapatılarak ters çevrilmiştir. Reaktörün gaz çıkış hattına takılan iğne, ters çevrilmiş şişeye batırılmış ve çıkan gaz ile birlikte şişenin içindeki suyun boşalması için şişeye ikinci bir batırılmıştır. Boşalan su hacmi takip edilerek oluşan gaz hacmi hesaplanmıştır. Gaz toplama sistemi aşağıda şekil 4.4'de gösterilmektedir.



Şekil 4.4 Gaz toplama sistemi

4.3 Biyoreaktör ve On-line pH Kontrolü

Ölçek büyütmenin son basamağı olan 4 L'lik ortamda *Clostridium butyricum* mikroorganizmasının çoğaltılması için anaerobik çalışmaya uygun bir biyoreaktör (Techfors S, İsviçre) kullanılmıştır. Sistem şekil 4.5'te gösterilmektedir. Biyoreaktör sistemi 7 L çalışma hacmine sahip karıştırılmalı tepkime kabı, sıcaklığın kontrol edilmesi ve sterilizasyon amacıyla kullanılan 2 bar basınçlı buhar jeneratörü ve soğutmalı su sirkülatörü, beslenen gazlardan dolayı besi ortamında bir kontaminasyon olmaması, üretilen gazlardan dolayı da kullanıcıda bir enfeksiyon olmaması amacıyla besleme çıkış hattına bağlı 2 adet hepa filtre, sistemde sırasıyla substrat derişimi, pH ve köpük oluşumu sebebiyle taşma olmaması için besi ortamı, asit, baz ve köpük giderici peristaltik pompaları, pH ve çözünmüş oksijen problemleri, sıcaklık kontrolü için bir adet termoçift, köpük oluşumu sonucu taşma olmaması için de bir adet sıvı seviye ölçer bileşenlerinden oluşmaktadır.

pH probu haricindeki tüm cihazlar reaktörün kendi bünyesinde olup sıcaklıkla sterillenebilir özelliktedirler. Reaktörün kendine ait sterillenebilir pH probu bulunmasına rağmen bu probun MATLAB ile sistem arasında veri alışverişini gerçekleştiren modüllerle bağlantısının yapılması mümkün olmadığı için bu modüllere bağlanabilen ancak yüksek sıcaklıkta sterillenemeye uygun olmayan bir pH probu (WTW pH 430i, Amerika) kullanılmıştır. Benzer şekilde dinamik ve kontrol çalışmalarının gerçekleştirilmesi için reaktöre bağlı asit ve baz pompalarına dışarıdan müdahale etmek mümkün olmadığı için biyotepkime ortamının pH kontrolü çalışmalarında kullanılması gereken 0.1 mL/dk gibi çok düşük asit ve baz akış hızlarında online çalışabilmeye olanak sağlayan 2 adet peristaltik pompa (Peristar, Amerika) kullanılmıştır.

Deneyler esnasında *Clostridium butyricum* mikroorganizmasının oksijene karşı çok hassas olmasından dolayı anaerobik koşulların sağlanması büyük önem taşımaktadır. Sisteme besi ortamı eklendikten sonra püskürtücü ile ortamdaki oksijen tamamen uzaklaşana dek azot gazı (%99 saflıkta) gönderilmiştir.

Mikroorganizmanın çoğaltılması sırasında steril şartlarda çalışmak büyük önem arz etmektedir. pH probunun sıcaklıkla sterillenmeye uygun olmaması sebebiyle besi ortamı reaktöre beslenmeden önce reaktör pH probu haricindeki tüm problemler cihaza bağlı konumda iken tepkime kabı 5 L saf su ile doldurularak sterilizasyon işlemi reaktör sterilizasyon moduna alınarak gerçekleştirilmiştir. Sterilizasyon işlemi tamamlandıktan sonra reaktördeki su boşaltılarak pH probu boş reaktöre etanolle silinerek bağlanmış ve besi ortamı sisteme bir pompa vasıtasıyla gönderilmiştir. Reaktör fermentasyon moduna alınmış, bilgisayarla sistem arasındaki veri alışverişini başlatılarak, aşılama gerçekleştirilmiş ve fermentasyon süreci başlatılmıştır.



Şekil 4.5 Techfors S biyoreaktör sistemi

4.3.1 Sterilizasyon

Reaktörün sterilizasyonu ve bu işlemin gerçekleştirilmesi için buhar jeneratörü, su sirkülatörü, biyoreaktör sistemiyle gerçekleştirilmesi gereken işlemler aşağıda sıralanmaktadır.

Buhar jeneratörünün işleme alınması aşağıda adım adım anlatılmıştır.

- Buhar jeneratörünün fişi takılır.
- Jeneratörün üstündeki siyah buhar çıkış vanası, drenaj vanası ve depo bağlantı vanası kapalı konumda iken jeneratörün su besleme vanaları açılır.
- Jeneratör ON konumuna getirilir ve ısıtıcılar açılır.
- Buhar üretimi başladıktan sonra jeneratörün içindeki basınç değeri artmaktadır ve 2 bar basınca erişildiğinde ısıtıcılar kapanmaktadır. Sterilizasyon işlemi için Sisteme buhar gönderileceği zaman jeneratörün üstündeki siyah buhar vanası açılır.
- Sterilizasyon tamamlanıp, buhar jeneratörü kapatılacağı zaman, önce ısıtıcı düğmesi kapatılır, daha sonra drenaj vanası çeyrek açılarak buharın gidere boşalması sağlanır.
- Buhar boşaldıktan sonra ısıtıcı düğmesi açılarak sistemin otomatik olarak su alması sağlanır. Su alımı tamamlandığı anda ısıtıcı düğmesi tekrar kapatılır ve drenaj vanası açılır. Bu süreç jeneratörün soğutulmasını sağlamaktadır ve ısıtıcı düğmesine basıldığında artık sistem su almayana işlemler birkaç kez tekrar edilir.

Reaktörün sterilizasyon moduna alınması aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır.

- Reaktör suyla doldurulmadan önce tüm problemler yerleştirilir.
- Reaktörün fişi takılarak güç düğmesi ON konumuna getirilir.
- Reaktörün üstünde yer alan OP/STER anahtarı STER konumuna getirilir.
- Reaktöre 5 L saf su doldurulur.
- 2 saat süresince beklenerek çözünmüş oksijen probunun iyonize olması beklenir.
- Güvenlik vanası reaktör sıcaklığı 80°C'ye gelene kadar açık tutulur, daha sonra kapatılır.

- Hava filtrelerinin soketlerinin açık olup olmadığı kontrol edilir. Soketler sağa döndürüldüğünde gaz giriş ucu filtreye yaklaşmaktadır. Bu yaklaşmış konum filtrenin kapalı olduğu anlamına gelir. Soketlerin sola dönük olduğundan emin olunmalıdır.
- Termoçiftin reaktörün tabanına oturduğundan emin olunur.
- Örnek alma vanasının ve onun yanındaki yeşil vananın kapalı olduğundan emin olunur.
- Reaktörün asit, baz ve köpük giderici girişleri klemlenir.
- Hava girişindeki regülatör açılarak basınç sabitlenir. Hava akış hızı 1 vvm'e set edilir ve rotametre açılır.
- Buhar jeneratörü işleme alınır.
- Sterilizasyon parametreleri Temp, Stirrer, Flow rate sırasıyla 121, 200, 10 olarak girilir.
- Reaktör'ün parametrelerinin kontrollü ya da açık hat işletildiğini belirleyen parametreler Temp için Regulation ON - Output Active ON, Stirrer için Regulation OFF – Output Active OFF, Flow için Regulation OFF – Output Active OFF, pH için Regulation OFF – Output Active OFF konumuna getirilmelidir. Besi yeri ile sterilizasyon yapılacaksa ise pH için Output Active ON konumunda çalışılmalıdır.
- Buhar jeneratörünün üstündeki siyah vana açılır ve reaktörde ENTER'a basılarak sterilizasyon işlemi başlatılır.
- Reaktör sıcaklığı 80°C'ye gelince güvenlik vanası kapatılır. Reaktörün sağındaki yeşil vanalar yukarı konuma getirildikten sonra sirkülatör açılır.
- Sterilizasyon başladıktan 5 dakika sonra örnek alma vanasının sterilizasyonu için vananın yanındaki yeşil vana açılarak 10 dakika süresince beklenir ve daha sonra yeşil vana kapatılır.

- Sterilizasyon aşaması bitip soğutmaya geçildikten sonra buhar jeneratörünün üstündeki siyah vana kapatılır, reaktörün arka tarafındaki şebeke musluğu açılır ve reaktörün sağ tarafındaki yeşil vanalar yatak konuma getirilir.
- Soğutma işlemi de bittikten sonra buhar jeneratörü, su vanaları ve kompresör kapatılır.

4.3.2 Fermentasyon

Fermentasyon işlemi için biyoreaktör sisteminde yapılması gereken işlemler aşağıda sıralanmıştır.

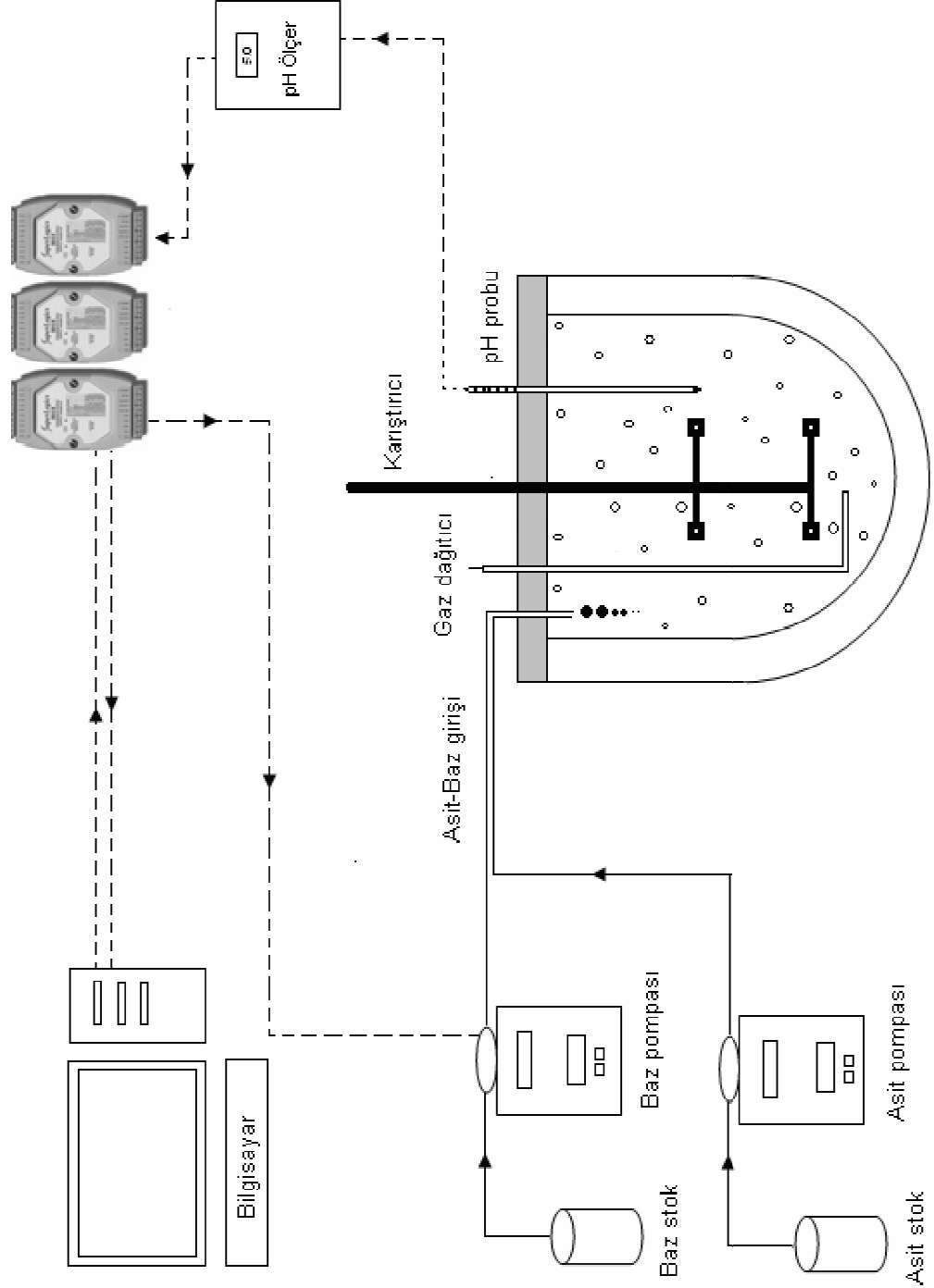
- Reaktörün üstünde yer alan OP/STER anahtarı OP konumuna getirilir.
- Asit, baz ve antifoam klempleri açılır.
- Temp, Stirrer, Flow ve pH Regulation değerleri ON konumuna getirilir ve parametreler için istenilen değerler sisteme girilir.
- Besi ortamı sisteme beslenir. Oksijen probu kalibre edilir.
- Fermentasyon RUN konumuna getirilir.
- Reaktör bilgisayar açılır ve MATLAB’da kullanılacak olan program açılır.
- Aşılama gerçekleştirilir.

4.3.3 On-line pH Kontrolü

Yapılan çalışmada sistem tanımlama ve on-line pH kontrolü amacıyla kullanılan sistem şekil 4.6’da gösterilmiştir.

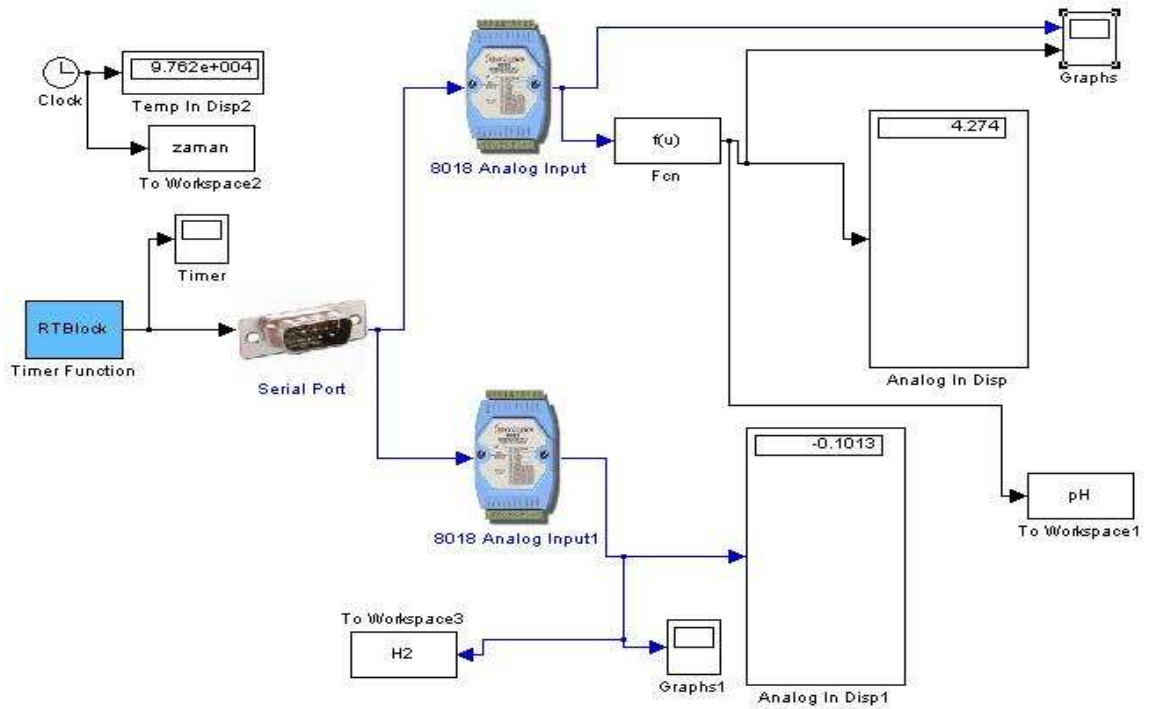
Biyoreaktör içine daldırılmış olan pH probu ile ölçülen pH değeri, taşıyıcı arayüz modülleri ile bilgisayara iletilir. Bilgisayara ulaşan sinyaller, MATLAB programında yazılmış olan algoritma tarafından yorumlanır ve ayar değişkeni olan baz pompasına

iletilmek üzere sinyal üretir. Baz pompası, gelen sinyal değerine göre biyoreaktör içine baz pompalayarak pH değişimini sağlar.



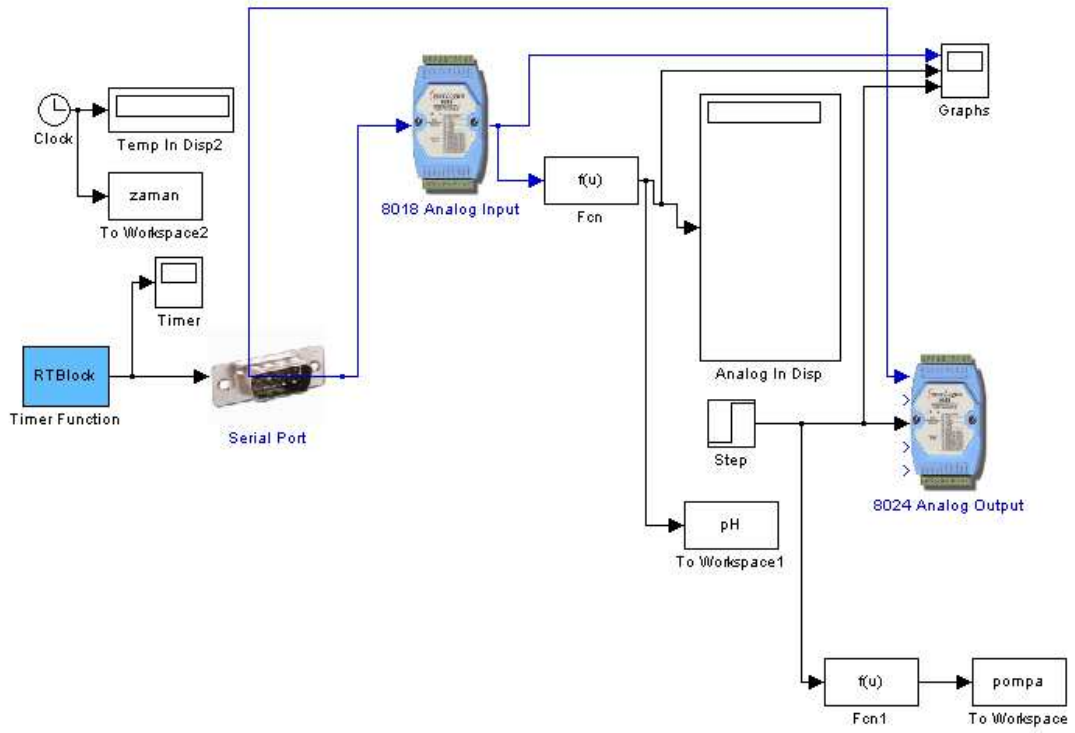
Şekil 4.6 On-line pH kontrolü sistemi

Fermentasyon, dinamik ve kontrol çalışmalarında amaca yönelik olarak farklı MATLAB programları kullanılmaktadır. Fermentasyon çalışmalarında pH'ın ve H₂ derişiminin zamanla değişimlerinin gözlenmesi ve verilerinin kaydedilmesi önemli olduğu için Simulink modeli bu amaçlara uygun olarak tasarlanmıştır. Fermentasyon için kullanılan Simulink modeli aşağıda şekil 4.7'de verilmiştir. pH'ın görüntülenebilmesi için pH ölçer ile Simulink arasında bir kalibrasyon yapılmalı ve elde edilen fonksiyon Simulink'te kullanılmalıdır. pH ölçerin kalibrasyonu bölüm 5.1.1'de anlatılmaktadır.



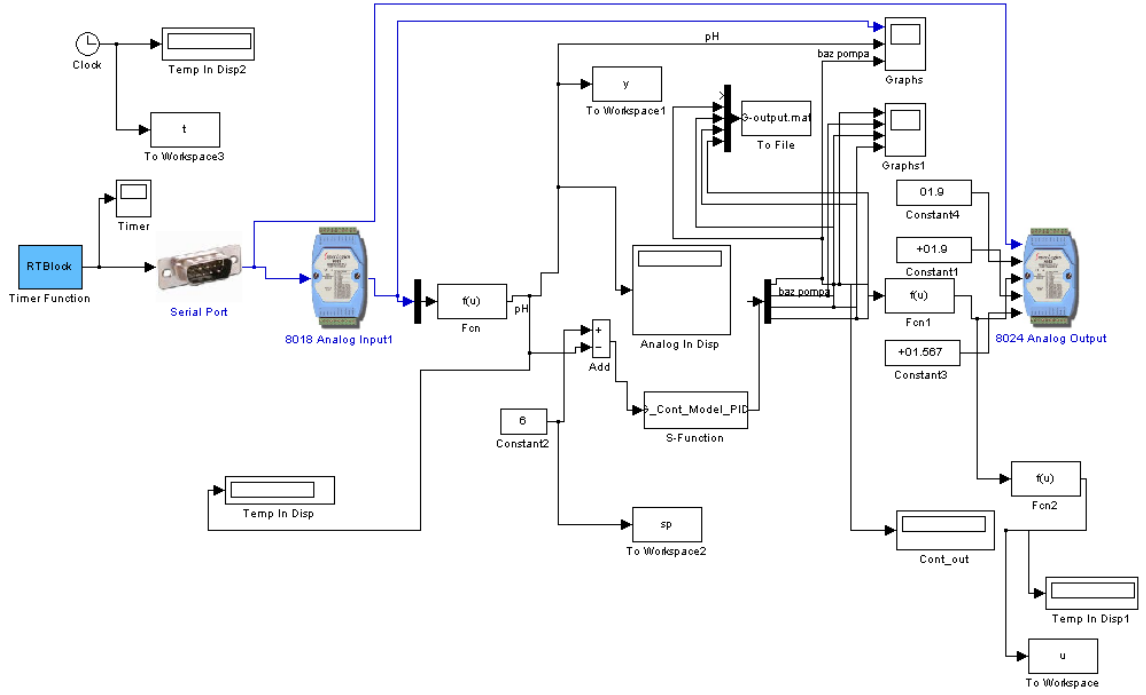
Şekil 4.7 Fermentasyon için Simulink modeli

Dinamik çalışmalarda hem baz pompasının istenilen değerlerde çalıştırılabilmesi hem pH'ın zamanla değişiminin gözlenmesi hem de bu değerlerin kaydedilmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla oluşturulan Simulink modeli şekil 4.8'de verilmiştir. Pompanın istenen değerde bilgisayardan müdahale ile çalıştırılabilmesi için görüntülenebilmesi için pompa ile Simulink arasında bir kalibrasyon yapılmalı ve elde edilen fonksiyon Simulink'te kullanılmalıdır. Pompa kalibrasyonu bölüm 5.1.2'de anlatılmaktadır.

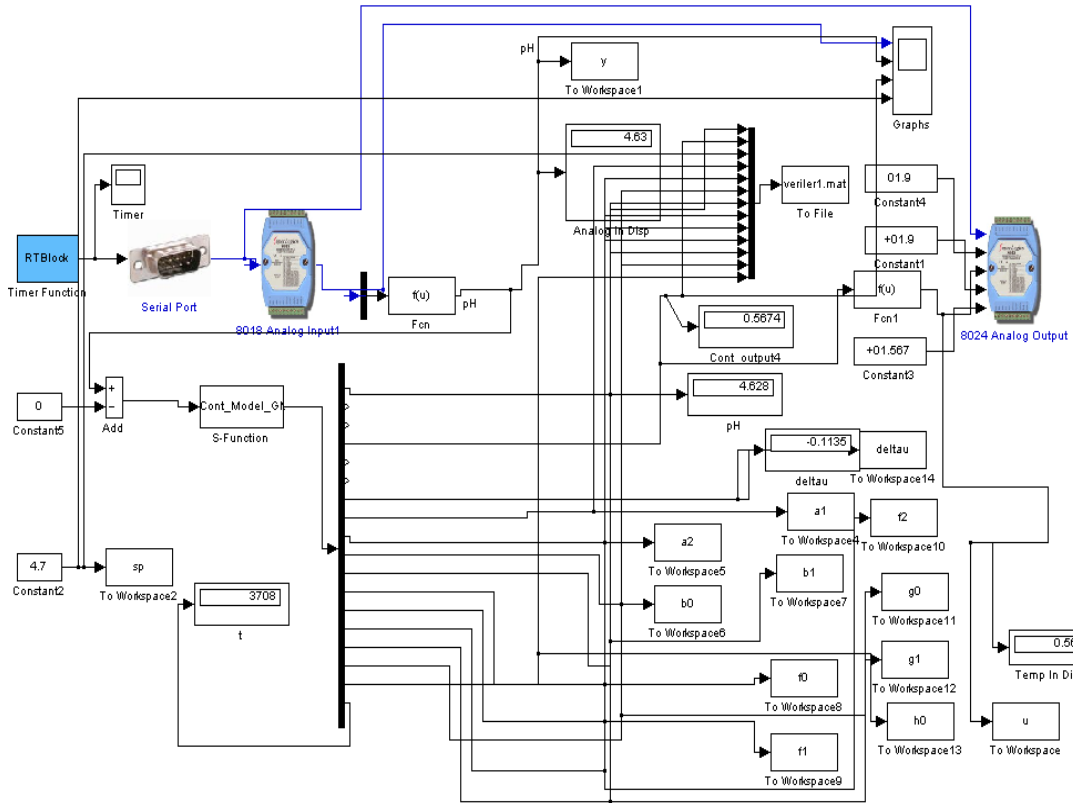


Şekil 4.8 Dinamik çalışmalar için Simulink modeli

Kontrol çalışmalarında ölçülen pH değerine göre baz pompasının bilgisayarda kodlanan algoritma tarafından hesaplanan pompa değerine göre otomatik olarak çalışması yapılan çalışmada kontrolün sağlanabilmesi açısından önemlidir. Ayrıca yapılan çalışmada, ölçülen pH değerleri, kontrol edici tarafından hesaplanan ayar değişkeni değerleri, verilen set noktası verilerinin kaydedilmesi gerekmektedir. Bu amaca yönelik olarak PI kontrol için tasarlanan simulink modeli şekil 4.9’da, GMV modeli şekil 4.10’da verilmiştir. Kullanılan modelde bir algoritma bloğu bulunmakta ve bu bloğa farklı algoritmalar kodlanarak kontrol çalışmalarını gerçekleştirmek mümkün olmaktadır. Yapılan çalışmada pH’in PID ve GMV kontrolü gerçekleştirilmiş olup, bu amaçla kullanılan PID algoritması EK 1’de, GMV algoritması EK 2’de verilmiştir. pH probundan doğru ölçümlerin alınması, kontrol edici tarafından hesaplanan değerlerin sisteme doğru şekilde iletilmesi için pH ölçer ve pompa ile Simulink arasındaki kalibrasyonların doğruluğu modelde yaratılan göstergeler ile kontrol edilmeli ve kalibrasyonlar belirli periyotlarla yenilenmelidir.



Şekil 4.9 PI kontrol çalışmaları için Simulink modeli



Şekil 4.10 GMV kontrol çalışmaları için Simulink modeli

4.4 Deney Yöntemi

Anaerobik mikroorganizma olan *Clostridium butyricum* mikroorganizmasıyla hidrojen üretimi ve pH'ın optimum değerinde kontrolün amaçlandığı bu çalışmada gerçekleştirilen çalışmalar bu bölümde ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Çalışmalara ilk olarak fermentasyon çalışmaları ile başlanmış, daha sonra dinamik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan dinamik çalışmalardan elde edilen sonuçlar kullanılarak sistem tanımlama çalışmaları ile devam edilmiştir. Gerçekleştirilen sistem tanımlama çalışmalarının sonucu elde edilen modeller kullanılarak ise teorik kontrol çalışmalarına geçilmiş ve teorik kontrol sonucunda elde edilmiş en iyi sonuçlar deney sistemine uygulanmıştır.

4.4.1 Fermentasyon çalışmaları

Çalışmalara biyohidrojen üretiminde rol oynayan parametrelerden başlangıç substrat derişimi, karıştırma hızı ve ölçek büyütme oranının etkileri incelenerek başlanmış ve bu parametrelerin en uygun değerleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda besi ortamları bölüm 4.1'de anlatıldığı şekilde, aşılama ve fermentasyon süreçleri ise bölüm 4.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Hidrojen üretimi için pH'ın uygun değerde kontrol edilmesi önemlidir. Bu yüzden çalışmalara pH kontrolsüz deneme ile devam edilerek mikroorganizmanın çoğalması sırasındaki pH değerindeki düşme tespit edilmiştir. Bu amaçla reaktöre 4 L besi ortamı doldurulup, sıcaklık 28°C'ye, karıştırıcı hızı ise 600 devir/dakikaya ayarlanıp, 10 L/dakika sabit azot akış hızında anaerobik koşullar sağlanıp, 1:100 ölçek büyütme oranında mikroorganizma aşılması gerçekleştirilerek fermentasyon işlemi başlatılmıştır.

4.4.2 Dinamik Deneyler

Sistemin dinamiğinin incelenmesiyle amacıyla asit akış hızı sabit tutularak, sistemin giriş değişkeni olan baz akış hızına çeşitli etkiler verilerek sistem tanımlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

4.4.2.1 Kalibrasyon çalışmaları

Deneyler esnasında kullanılan ekipmanların çalışma doğrularının belirlenmesi amacıyla kalibrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla dinamik deneylerde ve kontrol deneylerinde kullanılacak olan pH probunun bilgisayarla, asit ve baz pompalarının ise hem Simulinkten gönderilen sinyalle gösterge değerinin değişimi hem de gösterge değeri ile akış hızının değişimi için kalibrasyon yapılmıştır.

4.4.2.2 Yatışkın koşulun belirlenmesi

Mikroorganizmanın belirlenen optimum pH değerinde kontrol edilebilmesi amacıyla pH prosesinin yatışkın koşula gelebilmesi için asit-baz akış hızlarını belirlemek gerekmektedir. Bu amaçla sabit asit akış hızında, farklı baz akış hızları denenerek uygun akış hızları belirlenmiştir.

4.4.2.3 Baz akış hızına negatif ve pozitif etki verilmesi deneyleri

Sistemin giriş değişkenine verilen etkiler, sıvı besi ortamı olan patates ortamında mikroorganizmalı koşulda incelenmiştir. Reaktöre 4 L besi ortamı doldurulup, sıcaklık 28°C'ye, karıştırıcı hızı ise 600 devir/dakikaya ayarlanıp, 10 L/dakika sabit azot akış hızında anaerobik koşullar sağlanıp, 1:100 ölçek büyütme oranında mikroorganizma aşılması gerçekleştirilerek fermentasyon işlemi başlatılmıştır.

Mikroorganizmalı ortamda yapılan çalışmalar için 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında ayar değişkeni olan baz akış hızına 0.0257 mL/dk' dan 0.1369 mL/dk' ya, 0.1369 mL/dk'dan 0.2036 mL/dk'ya, pozitif ve negatif basamak etkinin bir arada incelenmesi için ise 0.0257 mL/dk'dan 0.3164 mL/dk'ya ve 0.3164 mL/dk'dan da 0.1369 mL/dk'ya negatif etki de ise 1.3 ml/dk' dan 0.081 ml/dk' ya basamak etkiler verilmiştir. Bu çalışmaların sonuçları bölüm 5.2.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.4.2.4 Sistem tanımlama çalışmaları

Prosesin modelinin bulunabilmesi amacıyla sistem tanımlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Biyoreaktörü tanımlayan en uygun modelin bulunabilmesi için bölüm 4.4.2.3'te verilen etkilerin deney verileri kullanılmıştır. Sistem tanımlama ile parametrelerin hesaplanması amacıyla Yinelemeli En Küçük Kareler Yöntemi kullanılmıştır. Gerçekleştirilen teorik hesaplamalar MATLAB programlama dilinde EK 3'te verilen program ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların sonuçları bölüm 5.2.3'te ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.4.2.5 Kontrol çalışmaları

Bir prosesin kontrol edilebilmesi için öncelikle o sistemi matematiksel olarak en iyi ifade eden model bulunmalıdır. Proses modelinin elde edilişi bölüm 4.4.2.4'te anlatıldığı şekilde gerçekleştirildikten sonra gerçek sistemde kontrolün başarıyla gerçekleştirilebilmesi için öncelikle teorik kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda MATLAB'da kodlanan PID, AIMC ve GMV algoritmalarında elde edilmiş proses modeli kullanılarak teorik olarak kontrol sağlanmış, en uygun kontrol ise ISE kriterine göre kıyaslama yapılarak bulunmuştur. Daha sonra yapılan çalışmalar ışığında bulunan sonuçlar bölüm 4.3'te anlatılan şekilde deneysel olarak PI ve GMV kontrolün gerçekleştirilmesi amacıyla 4 L patates besi ortamı ile doldurulmuş, sıcaklık 28°C, 600 devir/dakika karıştırma hızında ve 1:100 ölçek büyütme oranında mikroorganizma aktarılarak fermentasyonun başlatıldığı biyoreaktör sistemine uygulanmıştır. Çalışma sonuçları bölüm 5.4.3'te ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.4.3 Analizler

4.4.3.1 Gaz bileşiminin belirlenmesi

Toplanan gaz karışımındaki gaz içeriği gaz kromatografi cihazı ile belirlenmiştir. Bunun için analizler GC-2014 Shimadzu gaz kromatografi cihazında TCD (ısı iletkenlik dedektörü) ve FID (alev iyonizasyon dedektörü) dedektörleriyle gerçekleştirilmiştir. Enjektör ve dedektör sıcaklıkları 50°C'dir. Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmış akış hızı 20 mL/dk'ya ayarlanmıştır. Örnekler sabit akış hızında 50 saniye boyunca cihaza gönderilmiştir. TCD1 dedektörü ile karbondioksit, azot ve metan, TCD2 dedektörü ile de hidrojen sonuçları elde edilmiştir. Gaz analiz kromatogramları EK 4'te verilmiştir.

4.4.3.2 pH ve çözünmüş oksijen derişimi analizi

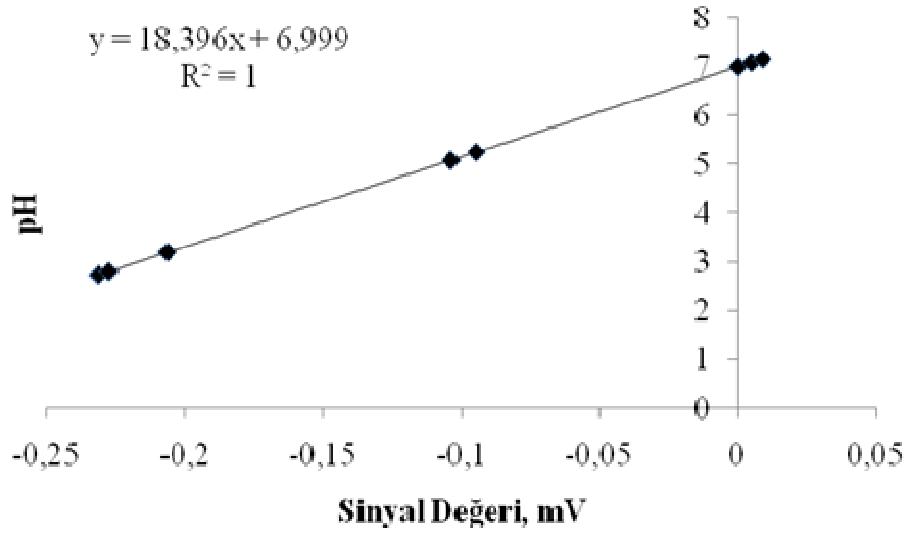
Fermantasyon ortamının pH ölçümlerinin yapılması amacıyla WTW pH 340i pH elektrodu kullanılmıştır. Kültür ortamının içerisindeki çözünmüş oksijen miktarının tayini için Metler Toledo 30967 çözünmüş oksijen probu kullanılmıştır. Problar biyoreaktöre yerleştirilerek, veriler on-line olarak reaktör ekranından ve bilgisayardan takip edilmiştir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1 Kalibrasyon Çalışmaları

5.1.1 pH probu kalibrasyonu

Deneyleerde kullanılacak olan pH probunun gösterge değeri ve bilgisayar sinyali değerleri arasındaki bağıntıyı bulmak amacıyla kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur. pH probu için oluşturulan kalibrasyon doğrusu şekil 5.1’de verilmiştir.

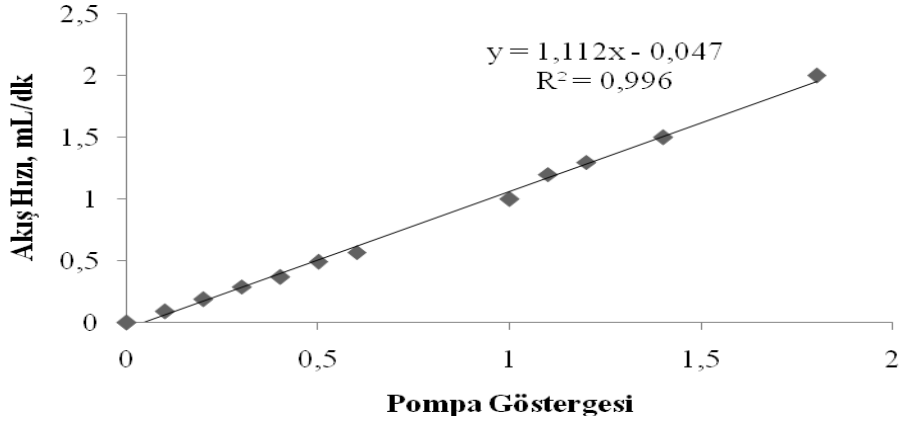


Şekil 5.1 pH değerine karşı bilgisayar sinyali değişimi

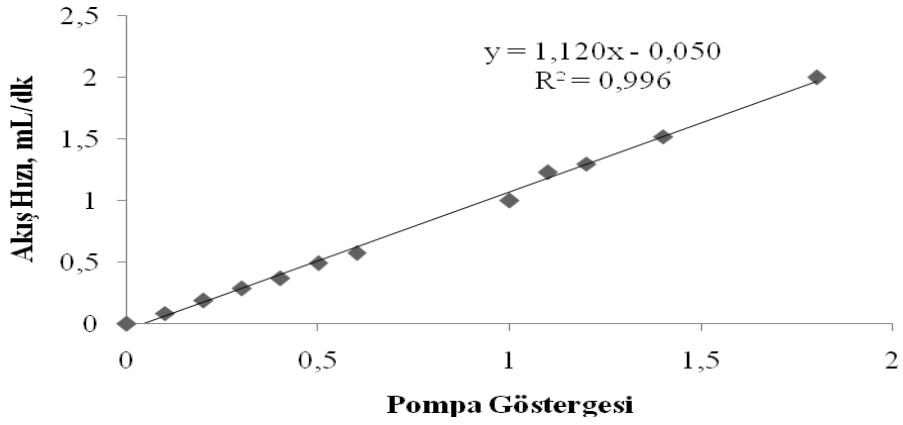
5.1.2 Pompa kalibrasyonları

Dinamik ve kontrol deneylerinde kullanılacak olan asit ve baz pompalarının gösterge değeri ve bilgisayar sinyali değerlerine karşılık ortaya koyduğu akış hızı değerlerinin bulunması amacıyla kalibrasyon doğrusu oluşturulmuştur.

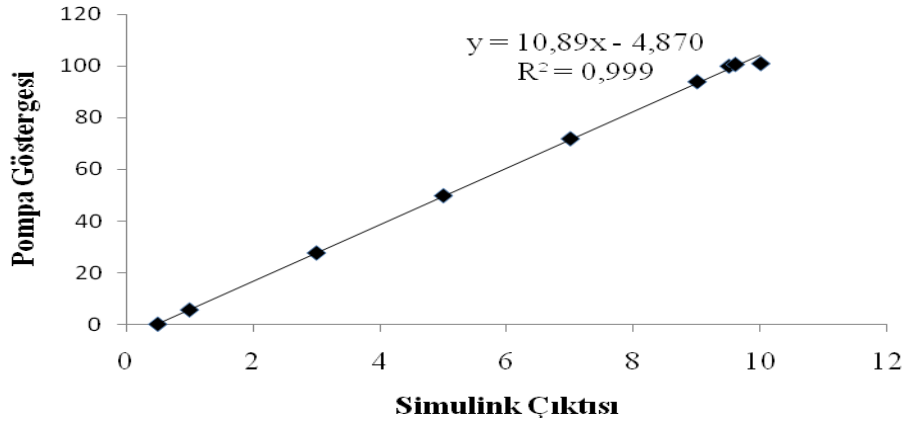
Asit ve baz pompalarının gösterge değeri ile akış hızı arasındaki ilişki için oluşturulan kalibrasyon doğruları sırasıyla şekil 5.2 - 5.3’de, baz pompası ile bilgisayar sinyali arasındaki ilişki için oluşturulan kalibrasyon doğrusu ise şekil 5.4’te verilmiştir.



Şekil 5.2 Asit pompası için gösterge değerine karşı akış hızının değişimi kalibrasyonu



Şekil 5.3 Baz pompası için gösterge değerine karşı akış hızının değişimi kalibrasyonu

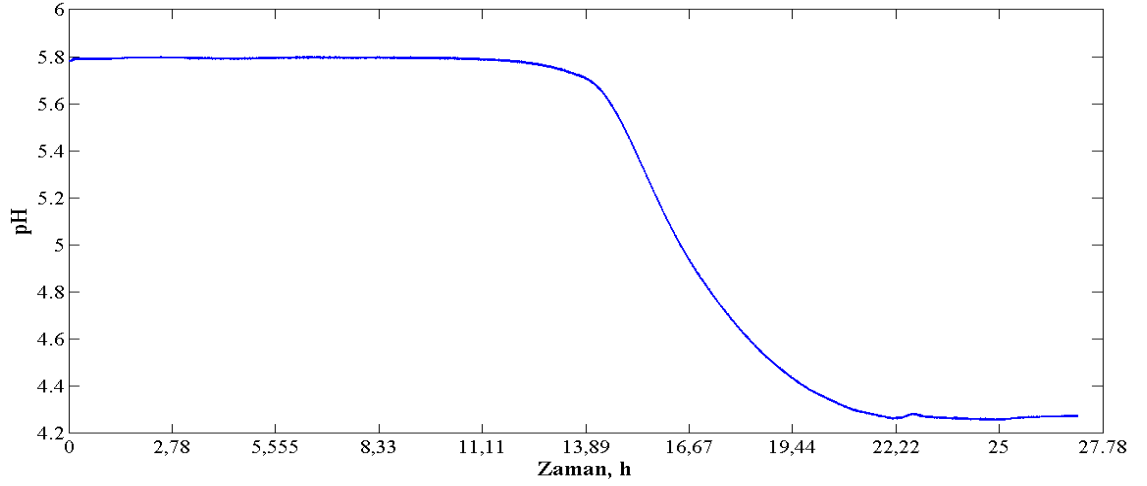


Şekil 5.4 Baz pompası için gösterge değerine karşı Simulink çıktısı kalibrasyonu

5.2 Fermentasyon Çalışmaları

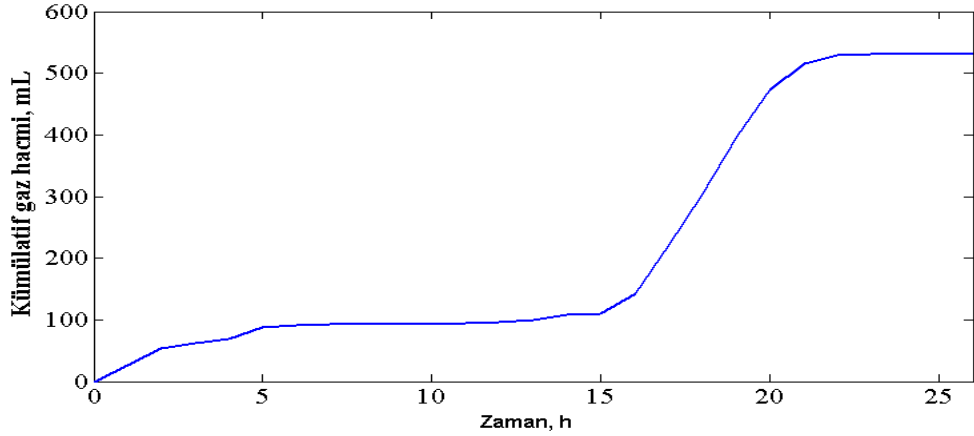
5.2.1 pH kontrolsüz biyoreaktör işletimi

Açık-hat biyoreaktör işletimi esnasında prosesin 25 saatlik işletim süresi boyunca pH değişimini belirlemek amacıyla bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Dinamik deneyler *Clostridium butyricum* mikroorganizması ile gerçekleştirilmiştir. Kontrol edilen değişken olarak seçilen pH'nın herhangi bir kontrol yöntemiyle denetlenmediği durumda zamanla değişimini incelemek amacıyla gerçekleştirilen dinamik deneyde diğer tüm biyoreaktör işletim parametreleri sabit tutularak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. İşletme koşulları, 28°C sıcaklık ve 600 rpm karıştırma hızına ayarlanarak reaktörün kontrol algoritması ile sabit tutulmuştur. Ölçek büyütme aşamasının son adımı olan biyoreaktöre aktarılan mikroorganizmanın, patates ortamında havasız koşullarda fermentasyon süresince pH değişimi incelenerek MATLAB programının Simulink arayüzünde oluşturulan model yardımıyla kaydedilmiştir. 25 saatlik fermentasyon boyunca pH 5.8 den 4.3 değerine düşmüştür ve pH'nın zamanla değişimi şekil 5.5'te verilmiştir.



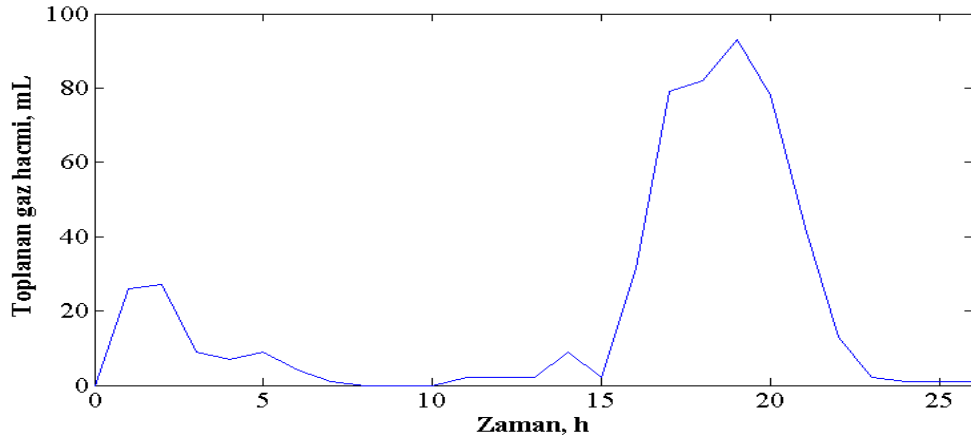
Şekil 5.5 Biyoreaktörde pH'nın zamanla değişimi

Biyotepkime sonucunda oluşan gaz direk olarak toplanmış ve zamanla kaydedilen kümülatif gaz hacmi sonuçları şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6 Kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi

25 saatlik fermentasyon sonucunda 531 mL gaz oluşmuştur. Grafiklerde görüldüğü gibi pH düşmesinin arttığı zaman aralığında oluşan gaz miktarı da artış göstermiştir. pH'da meydana gelen düşmeye bağlı olarak düşük pH değerlerinde hidrojenaz aktivitesinin azalmasından dolayı sonra oluşan gaz miktarı da azalarak sabitlenmiştir. Üretilen gaz miktarının zamanla değişimi şekil 5.7'de verilmiştir.

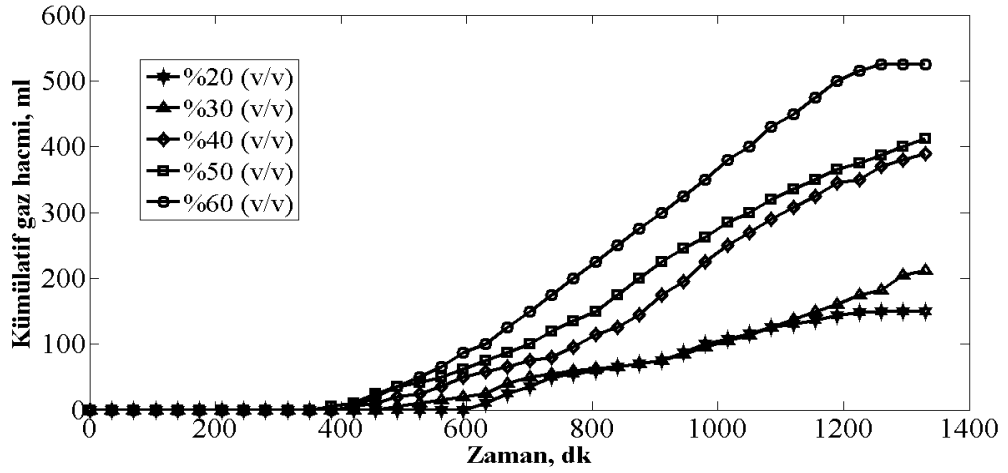


Şekil 5.7 Gaz üretiminin zamanla değişimi

Sonuçlardan görüldüğü üzere 23 saatlik fermentasyon süresi sonunda gaz üretimi tamamen durmaktadır. Bu sebeple prosesin işletim süresi 23 saat olarak belirlenmiştir.

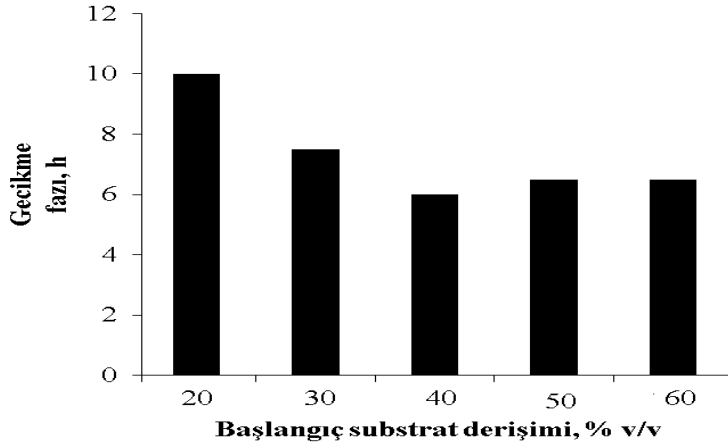
5.2.2 Başlangıç substrat derişiminin biyohidrojen üretimine etkisi

C. butyricum mikroorganizmasının çoğalması ve biyohidrojen üretiminin en yüksek değerde üretilmesi amacıyla optimum başlangıç substrat derişiminin bulunması gerekmektedir. Bu amaçla 5 farklı başlangıç patates ortamı derişiminde fermentasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Ölçek büyütme 1:10 oranında gerçekleştirilmiştir. Aşılama liver infusion ortamında +4°C’de saklanan mikroorganizmanın 10 ml besi ortamı bulunan penisilin şişesine şırınga ile 3 ml aktarılması ve 28°C sıcaklıkta inkübatörde 24 saat süreyle çoğaltılması ile başlanmıştır. İkinci basamakta 120 ml ortam içeren 200 mL havasız pyrex şişeye penisilin şişesinden 12 ml mikroorganizma alınarak aktarma yapılmış ve 28°C’de inkübatörde 24 saat boyunca çoğaltılmıştır. Üçüncü ve son basamakta 120 ml mikroorganizma 200 mL’lik hacimce sırasıyla %20, %30, %40, %50, %60 patates ortamı içeren pyrex şişelere 20’şer mililitre aktarılmıştır. Yapılan çalışmada kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi ve başlangıç substrat derişiminin prosesin gecikme fazına etkisi gözlenmiştir. Kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi şekil 5.8’de verilmiştir.



Şekil 5.8 Kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi

Şekilden de görüleceği üzere başlangıç substrat derişimi arttıkça üretilen kümülatif gaz hacmi de artmıştır. Bunun yanı sıra prosesin 6-8 saat arası değişen bir gecikme fazı vardır. Farklı derişimlerdeki gecikme fazı değerleri şekil 5.9'da verilmiştir. Prosesteki bu gecikme fazı, biyohidrojen üretiminin mikroorganizmanın üstel çoğalma evresinde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 5.9 Farklı başlangıç substrat derişimlerinde gecikme fazı süreleri

23 saatlik fermentasyon süresince üretilen gaz karışımları gaz kromatografi cihazında analizlenerek üretilen gazların bileşimi belirlenmiştir. Analiz sonuçları çizelge 5.1'de

verilmiştir. Başlangıç substrat hacimce %20'den %60 artmasıyla üretilen gaz karışımının hidrojen içeriğinin %54.02'den %60.14'e çıktığı gözlenmiştir.

Çizelge 5.1 Üretilen biyogaz bileşiminin yüzde değerleri

Başlangıç substrat derişimi (% v/v)	% H ₂	% CO ₂	% CH ₄
20	54.02	44.52	1.46
30	56.66	43.24	0.10
40	57.04	42.61	0.03
50	57.96	41.93	0.11
60	60.14	39.80	0.06

Başlangıç substrat derişiminin biyohidrojen üretimine etkisinin incelendiği 23 saatlik fermentasyon çalışmasına ilişkin toplu sonuçlar çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Başlangıç substrat derişiminin biyohidrojen üretimine etkisi

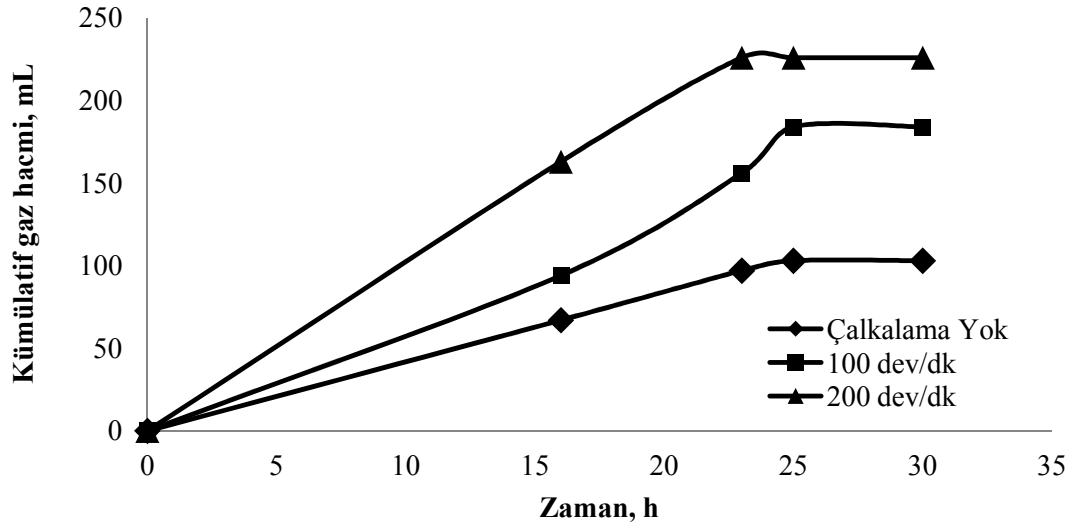
Başlangıç substrat derişimi (% v/v)	Gaz üretim süresi, dk	Kümülatif gaz hacmi	Ortalama biyogaz üretim hızı, mL biyogaz/L.dk	% H ₂	Ortalama H ₂ Üretim Hızı mL H ₂ /L.dk
20	665	150	1,128	54,020	0,609
30	1400	355	1,268	56,660	0,718
40	945	390	2,063	57,04	1,196
50	980	412	2,102	57,96	0,431
60	945	525	2,778	60,140	1,670

Fermentasyon süresi sonunda çok düşük miktarda metan oluşumu metanojen oluşumunun engellenmesi için patates ortamına yapılan ön işlemlerin başarılı olduğunu göstermiştir. Başlangıç substrat derişimi ile biyohidrojen üretiminin arttığı görülmektedir. Ancak patates ortamında bulunan katı parçacıkların miktarı da derişim ile arttığı, kesikli çalışılan biyoreaktörün çıkış hattının bu katı parçacıklar nedeniyle tıkanması sonucu reaktörün boşaltılamaması, gerek oluşan katı parçacık miktarının filtrasyon işlemleri için çok fazla süre ve kaynak harcanmasına sebep olması nedeniyle proses ekonomisi de göz önüne alınarak en uygun başlangıç substrat derişimi olarak hacimce %20 patates ortamının en uygun besi ortamı olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2.3 Çalkalama hızının biyohidrojen üretimine etkisi

Sıvı fazdaki çözünmüş hidrojen derişimi, biyohidrojen üretimine etki eden en önemli faktörlerden biridir. Biyohidrojen üretiminin temeli reoksidinin ferrodoksinine indirgenmesi tepkimesi ve hidrojen taşıyıcı koenzimlerdir. Bu reaksiyonlar sıvı fazdaki hidrojen artışından olumsuz etkilenirler. Sıvı faz hidrojen derişimi arttığı zaman metabolik yol izi ile laktat, etanol, aseton, bütanol veya alanin gibi substratlar üretilmektedir. Bu substratlar üretilen hidrojen miktarının azalmasına neden olurlar. Bu nedenle fermentasyon süresince karıştırma yapılmalıdır. Ancak karıştırma hızının düşük değerleri sıvı fazdaki hidrojenin gaz faza geçmesinde yetersiz kalmakla birlikte, yüksek değerlerinde ise mikroorganizmanın hücre duvarı yıkılarak biyohidrojen üretimini olumsuz etkileyecektir. Karıştırma hızının biyohidrojen üretimine etkisini incelemek için hazırlanan 150 ml kaynaktan 1:10 ölçek büyütme oranı ile 500 ml hacimce %20 patates besi ortamlarına aktarımlar yapılmış ve havalı çalkalamalı inkübatörde çalkamasız, 100 devir/dakika, 200 devir/dakika çalkalama hızında fermentasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Gaz toplama şişelerinden hesaplanan kümülatif gaz hacmi şekil 5.10'da ve gaz karışımlarının gaz kromatografi analizi sonucunda bulunan hidrojen içerikleri çizelge 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.10 Farklı çalkalama hızlarında kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi

Çalkalama hızı etkisinde en çok kümülatif gaz hacmine 250 mL ile 200 devir/dakika çalkalama hızında ulaşılrken karıştırma yapılmadığı zaman 92 mL gaz hacmi elde edilebilmiştir.

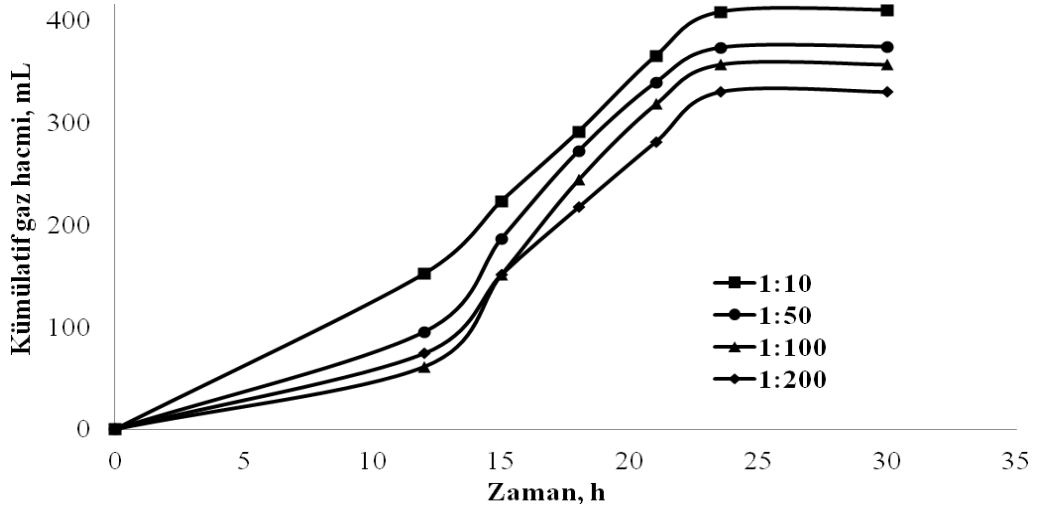
Çizelge 5.3 Çalkalama hızının biyogaz içeriğine etkisi

Karıştırma hızı, devir/dakika	% H ₂
0	55.4
100	54.2
200	55.5

Gaz karışımlarının analizi sonucu yüzde hidrojen miktarları çok yakın çıkmasına rağmen kümülatif gaz hacmi daha fazla olduğundan 200 dev/dk çalkama hızında en çok hidrojen üretimi sağlanmıştır. Bu sonuçlara dayanarak çalkalamanın sıvı fazdaki hidrojen derişiminin azaltıp reaksiyonun devamını sağladığı ve verimi arttırdığı görülmüştür.

5.2.4 Ölçek büyütme oranının biyohidrojen üretimine etkisi

Ölçek büyütme oranında aktarım yapılan hacmin artışı yapılacak ölçek büyütme adım sayısını arttırmaktadır. Ayrıca ölçek büyütmenin mikroorganizmanın üstel çoğalma evresinde yapılmasına dikkat edilmelidir. Aksi takdirde mikroorganizma aktivitesi kaybolduğu için yapılan çalışmalarda iyi sonuçlar elde etmek mümkün olmayacaktır. Bunun yanı sıra aktarım yapılacak hacim çalışma hacminin en az % 5'i kadar olmalıdır. Ölçek büyütme oranı canlı mikroorganizma derişimini etkilediği için biyoproseslerde üretim verimini doğrudan etkileyen bir parametredir. Bu nedenle hem yüksek üretim verimi elde edebilmek hem de proses ekonomisi açısından ara basamakların sayısını fazla arttırmamak için uygun bir ölçek büyütme oranının belirlenmesi önem arz etmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmada ölçek büyütme oranının etkisini belirlemek için 100 ml kaynak hazırlanarak 500 mL besi ortamlarına 1:10, 1:50, 1:100 ve 1:200 ölçek büyütme oranında aktarımlar yapılmış ve 2 gün süre ile inkübasyon gerçekleştirilmiştir. Gaz toplama şişelerinden hesaplanan kümülatif gaz hacmi şekil 5.11 ve gaz karışımlarının gaz kromatografi analizi sonucunda bulunan hidrojen içerikleri çizelge 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.11 Farklı ölçek büyütme oranlarında kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi

Ölçek büyütme oranının biyohidrojen üretimine etkisinde en çok kümülatif gaz hacmine 400 mL ile 1:10 ölçek büyütme oranında erişilmiştir. Ölçek büyütme oranının artışı ile kümülatif gaz hacimlerinin artış gösterdiği görülmüştür.

Çizelge 5.4 Ölçek büyütme oranının gaz karışımındaki hidrojen derişimine etkisi

Ölçek büyütme oranı	% H ₂
1:10	57.67
1:50	49.39
1:100	54.62
1:200	54.30

Gaz karışımının analizi sonucu yüzde hidrojen içerikleri birbirine yakın çıkmasına rağmen kümülatif gaz üretimi daha fazla olduğundan 1:10 ölçek büyütme oranında % 57.67 hidrojen içeriği ile en çok hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak ölçek büyütme oranının artışı ile biyohidrojen üretim veriminin arttığı görülmüştür. Ancak bu durum ölçek büyütme basamağı sayısını arttırmaktadır. Bu nedene bağlı olarak en uygun ölçek büyütme oranı olarak 1:100 ölçek büyütme oranı belirlenmiştir.

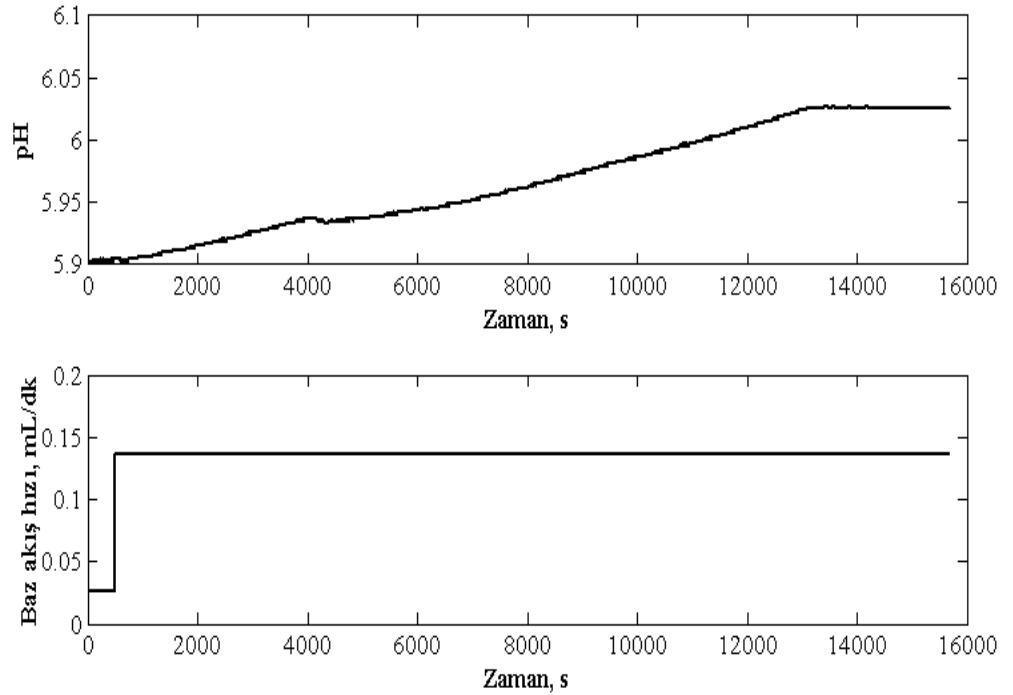
5.3 Dinamik Çalışmalar

5.3.1 Biyoreaktörün dinamik analiz sonuçları

Mikroorganizmaların çoğalma performanslarını etkileyen faktörlerin başında gelen pH'nın, fermentasyon ile hidrojen üretimi süresince optimum değerinde tutulması gerekmektedir. Bu yüzden ilk olarak pH'nın kontrolü için bir ayarlanabilen değişkenin seçilmesi gerekmektedir. Bu amaçla fermentasyon prosesi boyunca sürekli olarak pH'nın düşmesinden dolayı baz akış hızı ayarlanabilen değişken olarak seçilmiştir. Etkin bir kontrol gerçekleştirebilmek için baz akış hızının pH'nın üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla baz akış hızına pozitif ve negatif etkiler verilerek pH değişimi incelenmiştir. Oluşturulan etkiler mikroorganizmalı besi ortamında incelenmiştir.

Dinamik alışmalar, MATLAB programında Simulinkte hazırlanan model ile pompaya farklı basamak etkilerin manuel olarak verilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

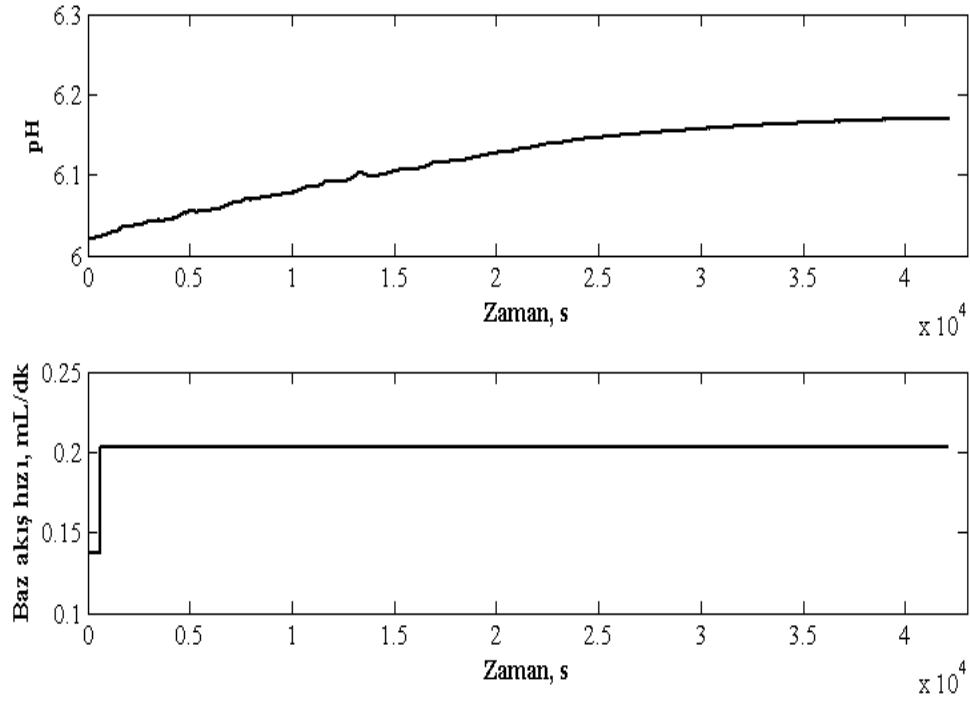
Reaktöre 4 L besi ortamı beslenerek steril koşullar sağlanmış 1:100 ölçek büyütme oranında sisteme aşılama yapılmış ve sistem yatışkın koşula getirilmiştir. Yapılan çalışmalarda sistemde asit olarak 0.1 M H₂SO₄, baz olarak ise 0.2 M NaOH kullanılmıştır. Mikroorganizmalı ortamda yapılan çalışmalar için ilk önce sistem pH'ı 5.90 değerinde yatışkın koşulda iken 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında ayar değişkeni olan baz akış hızına 0.0257 mL/dk' dan 0.1369 mL/dk' ya basamak etki verilen çalışma ile başlanmıştır. Sistemin verilen etkiye cevabı Şekil 5.12'de gōsterilmiřtir.



Şekil 5.12 pH 5.90 değerinde 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında yatışkın koşulda işletilen sistemde baz akış hızına 0.0257 mL/dk' dan 0.1369 mL/dk' ya basamak etki verilmesi durumunda sistemin cevabı

Proses yaklaşık olarak 3.6 saat sonra pH 6.02 değerinde yatışkın koşula gelmiştir. Daha sonra sistemin dinamik davranışı hakkında daha çok bilgi sahibi olmak için sistem pH 6.02 değerinde yatışkın koşulda iken 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında ayar değişkeni

olan baz akış hızına 0.1369 mL/dk' dan 0.2036 mL/dk' ya basamak etki verilen çalışma ile devam edilmiştir. Sistemin verilen etkiye cevabı şekil 5.13'te gösterilmiştir.

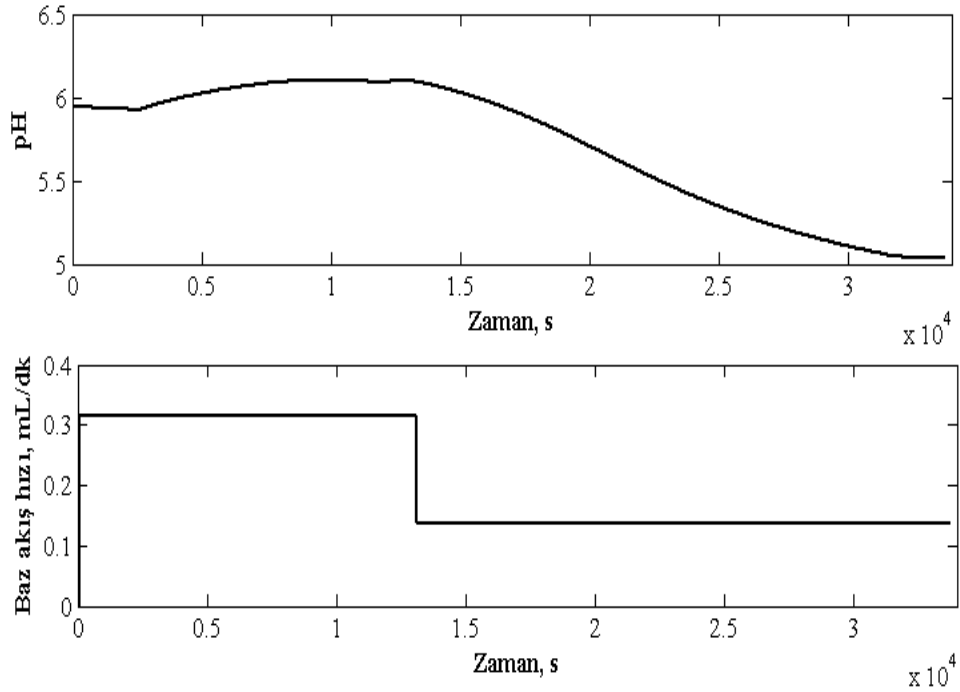


Şekil 5.13 pH 6.02 değerinde 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında yatışkın koşulda işletilensistemde baz akış hızına 0.1369 mL/dk' dan 0.2036 mL/dk' ya basamak etki verilmesi durumunda sistemin cevabı

Proses yaklaşık olarak 11 saat sonra pH 6.17 değerinde yatışkın koşula gelmiştir. İki basamak etkinin yatışkın koşula gelme süreleri arasında bu kadar fark olmasının sebebi olarak mikroorganizmanın üstel çoğalma evresine geçtiği ve proses dinamiği üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Yapılan başka bir dinamik çalışmada pozitif ve negatif basamak etkinin bir arada incelenmesi için ise mikroorganizmalı 4 L patates ortamında yine 1:100 ölçek büyütme oranında aşılama yapılarak sistem pH'ı 5.94 değerinde yatışkın koşulda iken baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.3164 mL/dk'ya bir pozitif basamak etki verilmiş, sistemde yatışkın koşul gözlemlendikten sonra ise baz akış hızına 0.3164 mL/dk'dan da 0.1369

mL/dk'ya negatif basamak etki verilmiştir. Sistemin verilen etkiler cevabı şekil 5.14'te gösterilmiştir.



Şekil 5.14 pH 5.94 değerinde 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında yatışkın koşulda işletilen sistemde baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.3164 mL/dk'ya pozitif ve 0.3164 mL/dk'dan da 0.1369 mL/dk'ya negatif etki verilmesi durumunda sistemin cevabı

Şekilden görüleceği üzere verilen pozitif etki sonucunda sistem pH'ı 5.94'ten 6.04'e, negatif etki sonucunda ise pH 6.04'ten 5.03 değerine düşmüştür.

5.3.2 Sistemin parametrik modelinin belirlenmesi

Bu bölüm kapsamında, sistemin parametrik modelinin belirlenmesi amacıyla, bölüm 5.3.1'de elde edilen veriler MATLAB paket programında yazılan YEKK algoritmasında kullanılmıştır. Sistemi ifade eden en uygun ARMAX modelin bulunması amacıyla farklı kovaryans matrisin başlangıç değeri, unutma çarpanı değeri ve mertebeler için

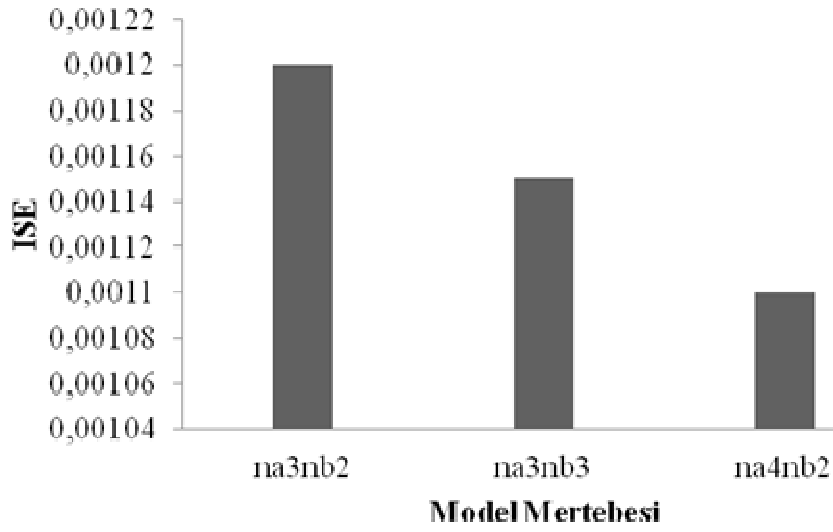
çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda bu parametrelerin sistem tanımlamaya etkisinin anlaşılması amacıyla ISE ve ITAE performans kriterleri göz önüne alınmıştır.

Üç farklı dinamik veri kullanılarak yapılan çalışmalarda öncelikli olarak en uygun model mertebesine karar verilmiş, daha sonra unutma çarpanı değerinin sistem tanımlamaya etkisi incelenmiş, son olarak ise kovaryans matrisin başlangıç değerinin sistem tanımlamaya etkisi incelenerek bulunan en uygun parametrelerle üç farklı dinamik veriyle elde edilen üç ARMAX model kıyaslanmıştır.

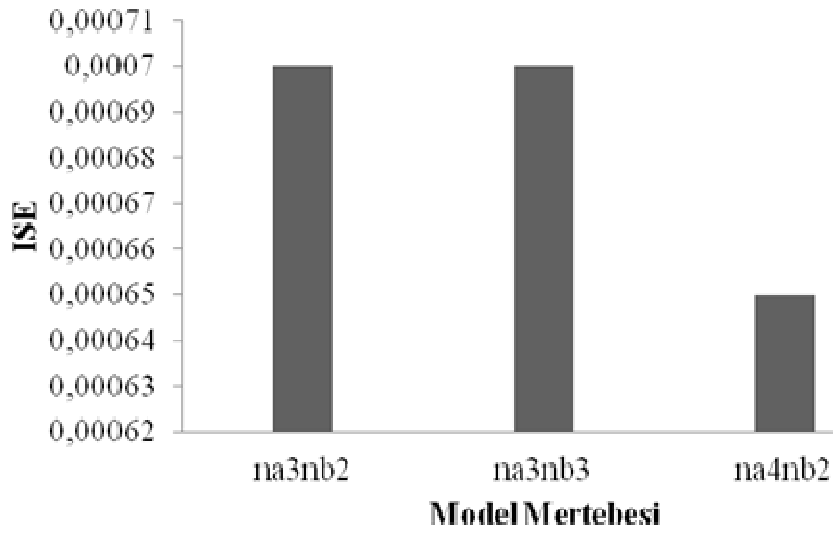
5.3.2.1 Parametrik modelin mertebesinin belirlenmesi

Parametrik modelin mertebesinin bulunmasında farklı mertebelerde sistemin hata kareleri toplamı olan ISE'nin değişimine bakılarak karar verilmiştir. Baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.1369 mL/dk'ya basamak etki verilmesi durumunda (1. basamak etki) sistemin dinamik yanıtının kullanıldığı durumda ISE'nin model mertebesi ile değişimi aşağıda şekil 5.15'te verilmiştir. Baz akış hızına 0.1369 mL/dk'dan 0.2036 mL/dk'ya basamak etki verilmesi durumunda (2. basamak etki) sistemin dinamik yanıtının kullanıldığı durumda ISE'nin model mertebesi ile değişimi şekil 5.16'da verilmiştir. Baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.3164 mL/dk'ya pozitif ve 0.3164 mL/dk'dan da 0.1369 mL/dk'ya negatif etki verilmesi durumunda (3.basamak etki) sistemin dinamik yanıtının kullanıldığı durumda ISE'nin model mertebesi ile değişimi şekil 5.17'de verilmiştir.

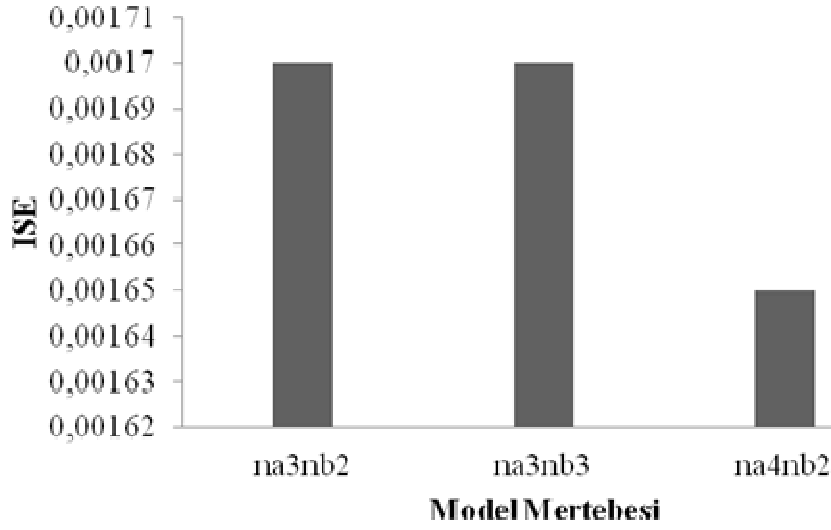
Sonuçlardan görüleceği üzere en uygun model mertebesi $a=4$, $b=2$ olarak bulunmuştur.



Şekil 5.15 Baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.1369 mL/dk'ya basamak etki verilerinde model mertebesinin sistem tanımlamaya etkisi



Şekil 5.16 Baz akış hızına 0.1369 mL/dk'dan 0.2036 mL/dk'ya basamak etki verilerinde model mertebesinin sistem tanımlamaya etkisi

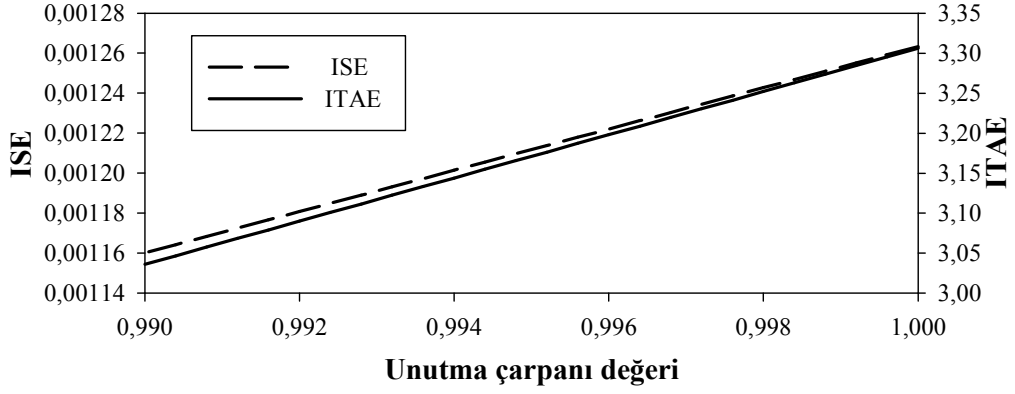


Şekil 5.17 Baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.3164 mL/dk'ya pozitif ve 0.3164 mL/dk'dan 0.1369 mL/dk'ya negatif etki verilmesi durumunda model mertebesinin sistem tanımlamaya etkisi

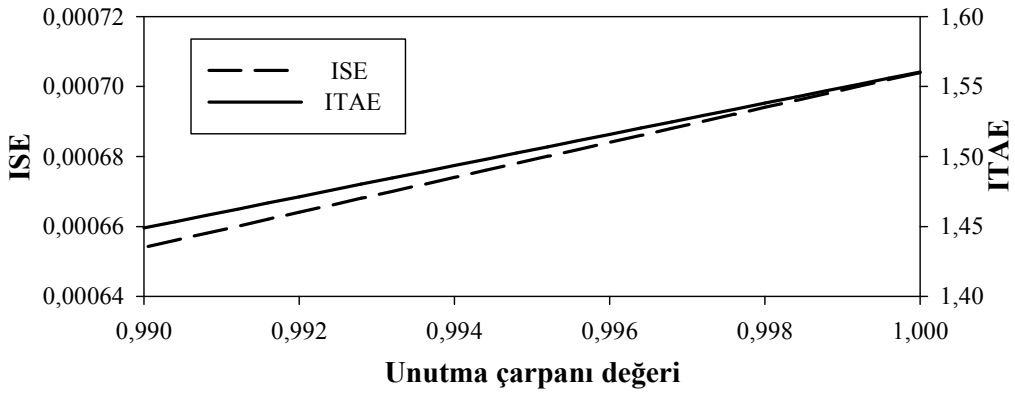
5.3.2.2 Unutma çarpanının etkisi

GMV kontrol algoritmasında, kontrol performansına etki eden λ unutma çarpanı yer almaktadır. Bu unutma çarpanı, kontrol performansını geliştirmek üzere ayar parametresi olarak kullanılmaktadır. Kontrol çalışmalarının başında sistemde en uygun unutma çarpanı değerinin belirlenmesi gerekir. Bu amaçla YEKK programının kovaryans matrisin başlangıç değeri 1000, model mertebesi $a=4$, $b=2$ olduğu durumda sisteme verilmiş olan 3 basamak etki verileri için en iyi performans gösterdiği unutma çarpanı değeri incelenmiştir. Unutma çarpanının sistem tanımlamaya etkisinin anlaşılması amacıyla ISE ve ITAE performans kriterleri göz önüne alınmıştır. Birinci basamak etki verileriyle yapılan çalışma şekil 5.18'de, ikinci basamak etkiyle yapılan çalışma şekil 5.19'da, üçüncü basamak etkiyle yapılan çalışma şekil 5.20'de gösterilmiştir.

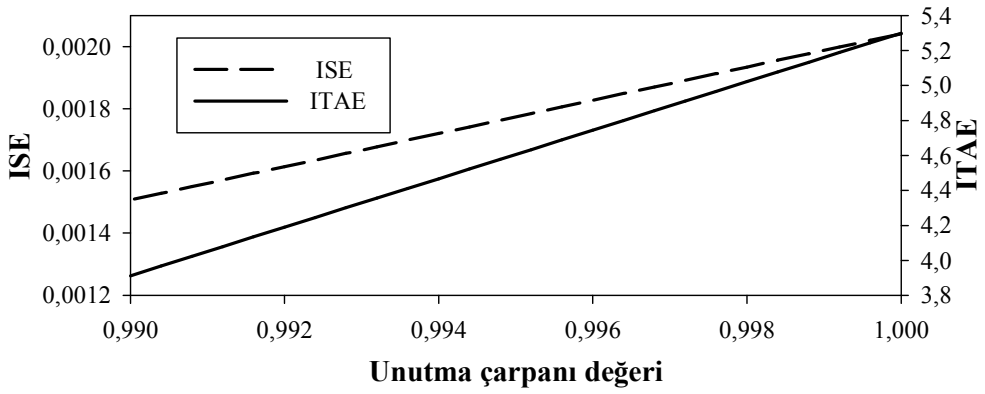
Sonuçlardan görüleceği üzere sistem tanımlama ve kontrol çalışmalarında kullanılmak üzere en uygun unutma çarpanı değeri 0.99'dur.



Şekil 5.18 Birinci basamak etki verileri için unutma çarpanının etkisi



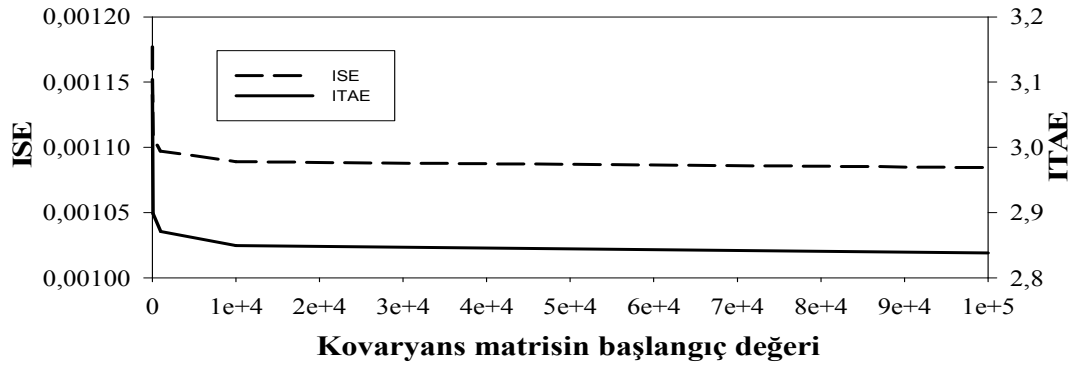
Şekil 5.19 İkinci basamak etki verileri için unutma çarpanının etkisi



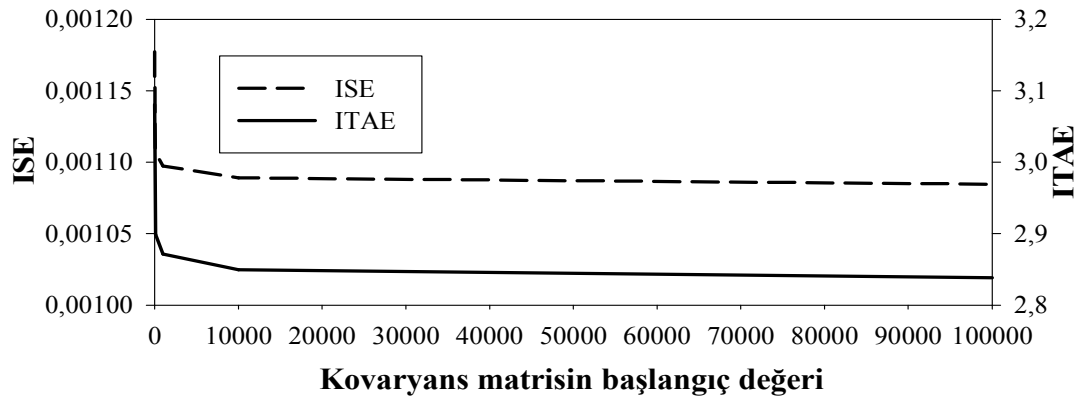
Şekil 5.20 Üçüncü basamak etki verileri için unutma çarpanının etkisi

5.3.2.3 Kovaryans matrisin başlangıç değerinin etkisi

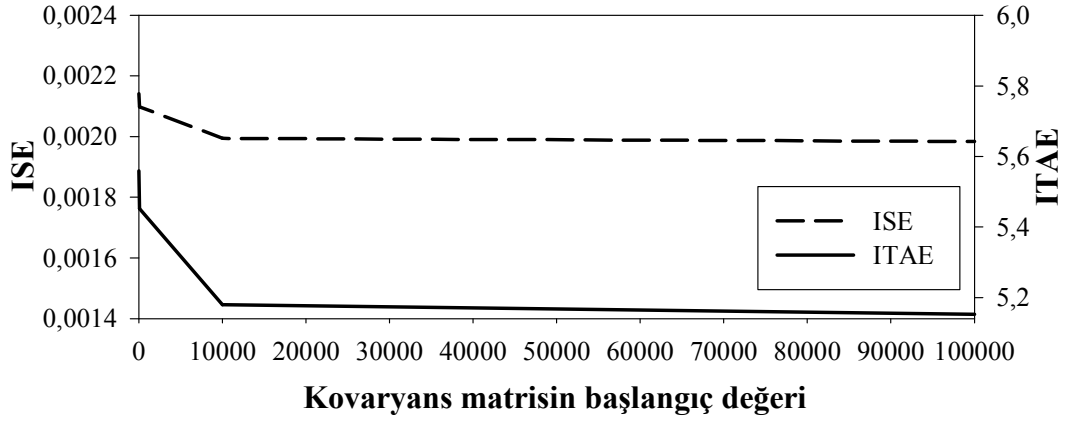
Kovaryans matrisin başlangıç değerinin sistem tanımlamaya etkisi incelenirken performans kriterlerinden ISE ve ITAE'nin değişimlerine bakılmıştır. Üç basamak etkiye ait dinamik verilerin kullanıldığı çalışmada YEKK programının unutma çarpanı değeri 0.99, model mertebesi $a=4$, $b=2$ olduğu durumda sistem tanımlamanın en iyi performans gösterdiği kovaryans matrisin başlangıç değeri incelenmiştir. Birinci basamak etki verileriyle yapılan çalışma şekil 5.21'de, ikinci basamak etkiyle yapılan çalışma şekil 5.22'de, üçüncü basamak etkiyle yapılan çalışma şekil 5.23'te gösterilmiştir. Sonuçlardan görüleceği üzere en uygun kovaryans matris başlangıç değeri 10000 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.21 Birinci basamak etki verileri için kovaryans matris başlangıç değeri etkisi



Şekil 5.22 İkinci basamak etki verileri için kovaryans matris başlangıç değeri etkisi



Şekil 5.23 Üçüncü basamak etki verileri için kovaryans matris başlangıç değeri etkisi

5.3.2.4 En Uygun Modelin Belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde üç farklı dinamik veri kullanılarak yapılan çalışmalarda en uygun model mertebesi, unutma çarpanı ve kovaryans matrisin başlangıç değerleri sırasıyla a'ya göre 4, b'ye göre 2. mertebeden, 0.99, 10000 olarak belirlendikten sonra bulunan en uygun parametrelerle üç farklı dinamik veriyle elde edilen üç ARMAX model kıyaslanmıştır. YEKK algoritmasıyla 1. basamak etki için yapılan sistem tanımlama çalışmasının sonucunda elde edilen ARMAX model eşitlik 5.1'de verilmiştir.

$$y(t) - 0.4724y(t-1) - 0.2577y(t-2) - 0.2440y(t-3) = 1.1103u(t-1) + 0.0286u(t-2) + e(t-1) \quad (5.1)$$

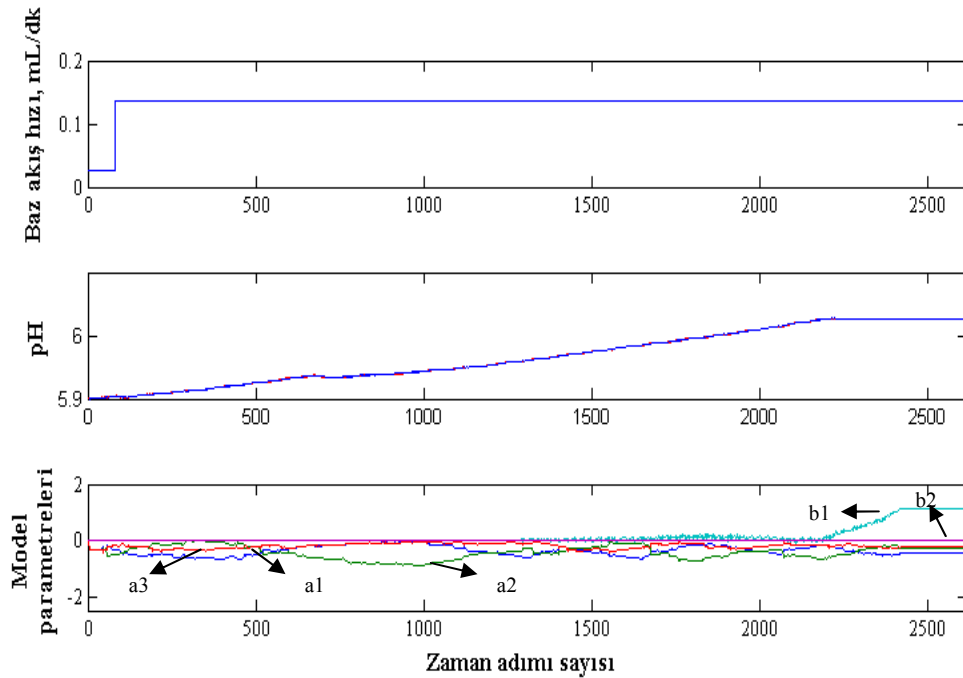
Model mertebesi, unutma çarpanı ve kovaryans matrisin başlangıç değerinin en uygun değerleri ile 1. basamak etki için yapılan sistem tanımlama çalışmasının sonucunda elde edilen ARMAX model eşitlik 5.2'de verilmiştir.

$$y(t) - 0.3186y(t-1) - 0.3569y(t-2) - 0.3171y(t-3) = 0.2803u(t-1) + 0.0580u(t-2) + e(t-1) \quad (5.2)$$

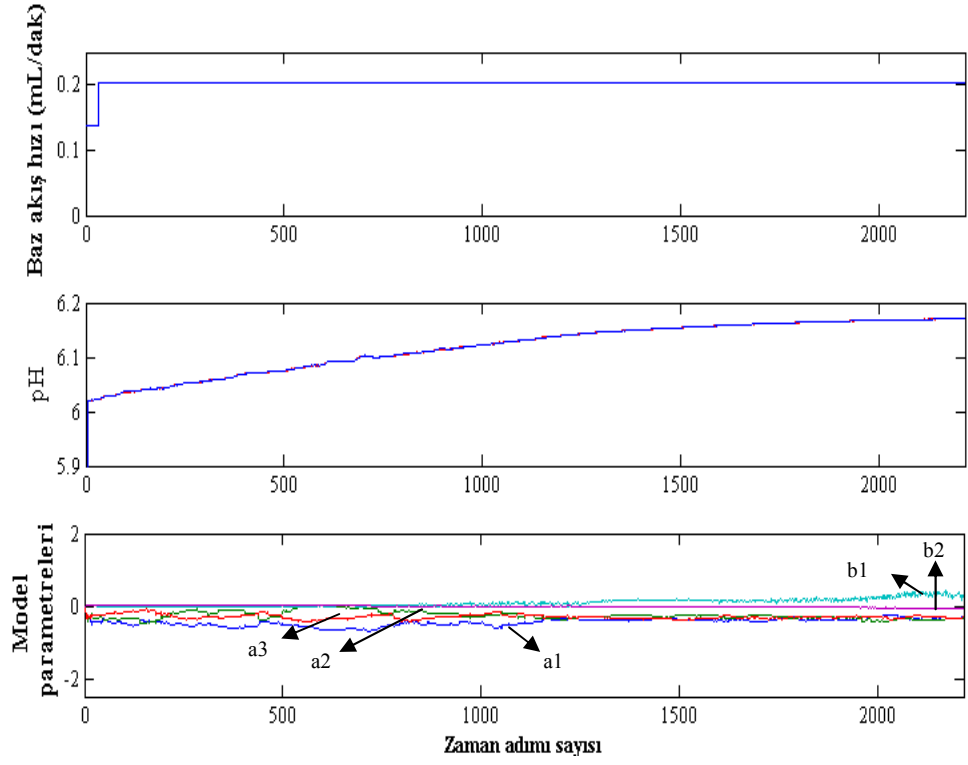
Pozitif ve negatif etkileri içeren dolayısıyla pH'nın dinamik davranışı hakkında en çok bilgiye sahip olma imkanı sağlayan ve yapılan tüm dinamik çalışmalar kıyaslandığında en detaylı veri seti olan 3. basamak etki için yapılan sistem tanımlama çalışmasının sonucunda elde edilen ARMAX model eşitlik 5.3'te verilmiştir.

$$y(t) - 0.5438y(t-1) - 0.3292y(t-2) - 0.1266y(t-3) = 0.0063u(t-1) + 0.0021u(t-2) + e(t-1) \quad (5.3)$$

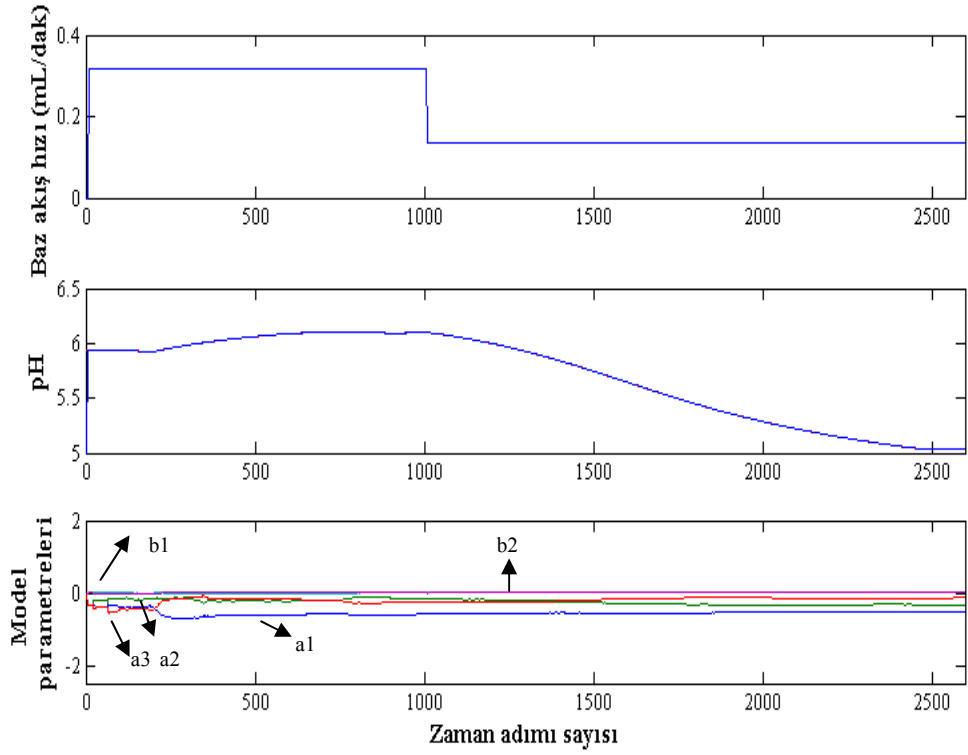
MATLAB'da kodlanan YEKK algoritması ile 3 dinamik veri seti ile yapılan sistem tanımlama çalışmaları sonucunda giriş ve çıkış değişkenlerinin zamanla değişimi, çıkış değişkeninin kestirilen değerleri ve model parametrelerinin zaman adımıyla değişimini veren sonuçlar 1. basamak etki için şekil 5.24, 2. basamak etki için şekil 5.25 ve 3. basamak etki için şekil 5.26'da verilmiştir.



Şekil 5.24 Birinci basamak etki verileriyle elde edilen en uygun model



Şekil 5.25 İkinci basamak etki verileriyle elde edilen en uygun model



Şekil 5.26 Üçüncü basamak etki verileriyle elde edilen en uygun model

Sistem tanımlama çalışmaları sonucunda elde edilen en uygun modellerin parametreleri ve kestirim performans kriteri olarak kullanılan ISE değerlerini içeren toplu sonuçlar aşağıda çizelge 5.5’te verilmiştir.

Çizelge 5.5 Sistemin girdi değerine verilen etkiler sonucunda hesaplanan ARMAX parametreleri ve kestirim performansı

	Model Parametreleri					ISE
	a_1	a_2	a_3	b_1	b_2	
1. Basamak etki	-0.4724	-0.2577	-0.2440	1.1103	0.0286	0.0011
2. Basamak etki	-0.3186	-0.3569	-0.3171	0.2803	0.0580	0.0006
3. Basamak etki	-0.5438	-0.3292	-0.1266	0.0063	0.0021	0.0020

Sonuçlardan görüleceği üzere mikroorganizmalı ortamda yapılan deneylerden bulunan parametrelerden üç farklı etkide de birbirine benzer sonuçlar hesaplanmıştır. Bu da mikroorganizmalı ortamda yapılan deneylerin sistemin model tanımlanmasında doğru sonuç verdiğini göstermiştir. Sistem hakkında en çok bilgiye sahip veri seti olduğundan dolayı kontrol çalışmalarında 3. Basamak etkinin modeli kullanılmıştır.

5.4 Biyoreaktörde Kontrol Çalışmaları

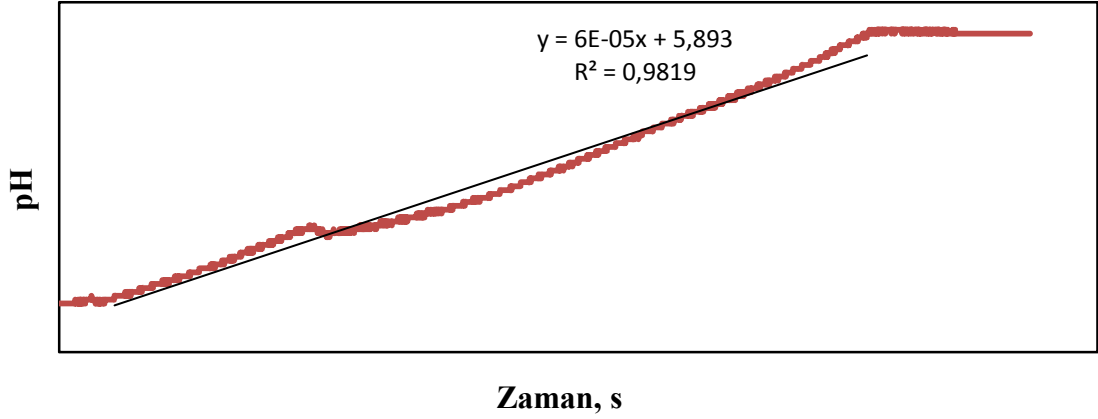
5.4.1 pH’ın PI kontrolü

5.4.1.1 PI parametrelerinin hesaplanması

Biyoreaktörün PI kontrolünde, kontrol parametrelerinin bulunması büyük önem taşımaktadır. Parametreleri bulmak için kullanılan yöntemlerden en önemlileri Ziegler Nichols ve Cohen-Coon parametre ayar yöntemleridir. Tez kapsamında PI kontrol programında yer alması gereken parametreler Cohen Coon metodu ile hesaplanmıştır (Rao ve Qiu 1993).

PI parametrelerinin hesaplanması için şekil 5.25’te gösterildiği gibi eğri geçirme metodu kullanılarak birinci mertebeden ölü zamanlı sistemin model parametreleri bölüm 3.6.1.8’de anlatılan şekilde bulunmuş ve eşitlik 3.70 kullanılarak PI

parametreleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.5'te sisteme verilen etki sonucu elde edilen transfer fonksiyonu parametreleri olan K , τ , θ değerleri ile hesaplanan PI parametreleri verilmiştir.



Şekil 5.27 Birinci basamak etkiye eğri geçirme metodunun uygulanması

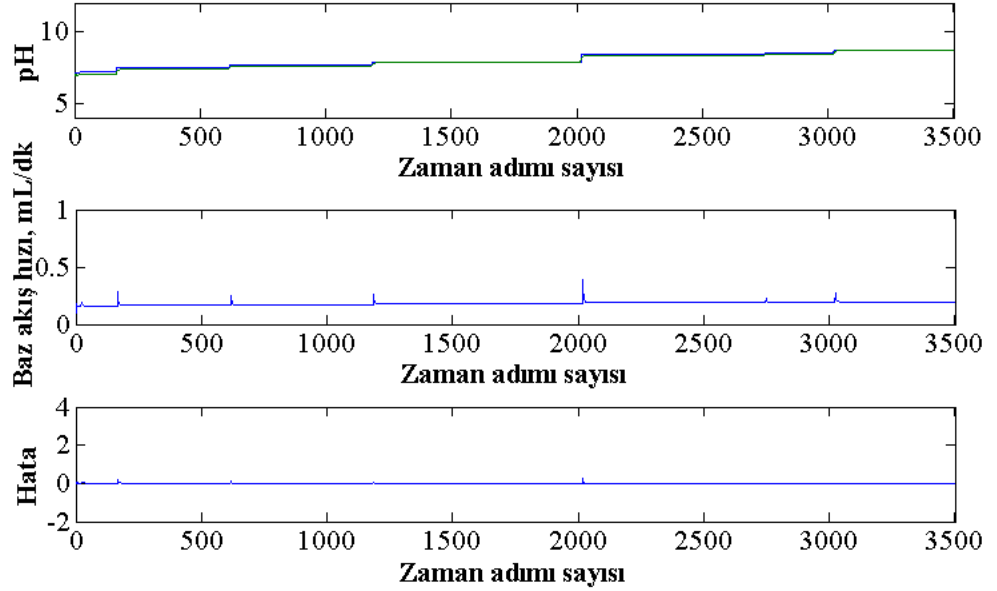
Çizelge 5.6 Proses parametreleri ve Cohen-Coon yöntemi ile hesaplanan PI parametreleri

Hesaplama Yöntemi	Proses Parametreleri			Cohen-Coon yöntemi ile hesaplanan PID parametreleri	
	K_p	θ (sn)	τ (sn)	K_c	τ_1 (sn)
Eğri Geçirme	66.6	396	12120	0.415	1234.67

Bulunan farklı PI parametrelerinden en uygun olanı bulabilmek için EK 5'te verilen teorik PID programında katsayılar denenerek ISE (hataların kareleri toplamı) kriterlerine bakılmıştır.

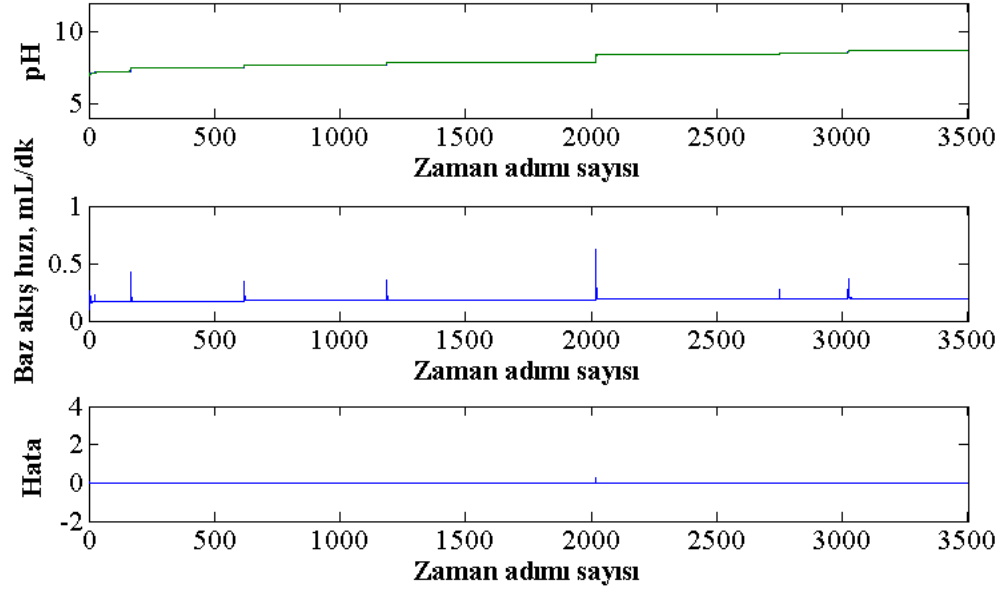
5.4.1.2 PI kontrol çalışmaları

Yapılan çalışmada hem kontrol edicinin gürbüzlüğü test edilmesi, hem de tam bir fermentasyon prosesi boyunca kontrol edicinin davranışının benzetimi amacıyla iki farklı set noktası kullanılmıştır. Bunlardan bir tanesi 3500 zaman adımı boyunca set noktasına rastgele pozitif basamak etkilerin verildiği benzetim, diğeri ise 23 saatlik fermentasyona denk gelen 82800 zaman adımı boyunca sabit set noktası olarak pH 6'nın kullanıldığı benzetimdir. Çalışmaya öncelikle Cohen-Coon yöntemi ile bulunan parametrelerle yapılan kontrol çalışmaları ile başlanmıştır. Benzetim sonucu şekil 5.28'de verilmiştir.

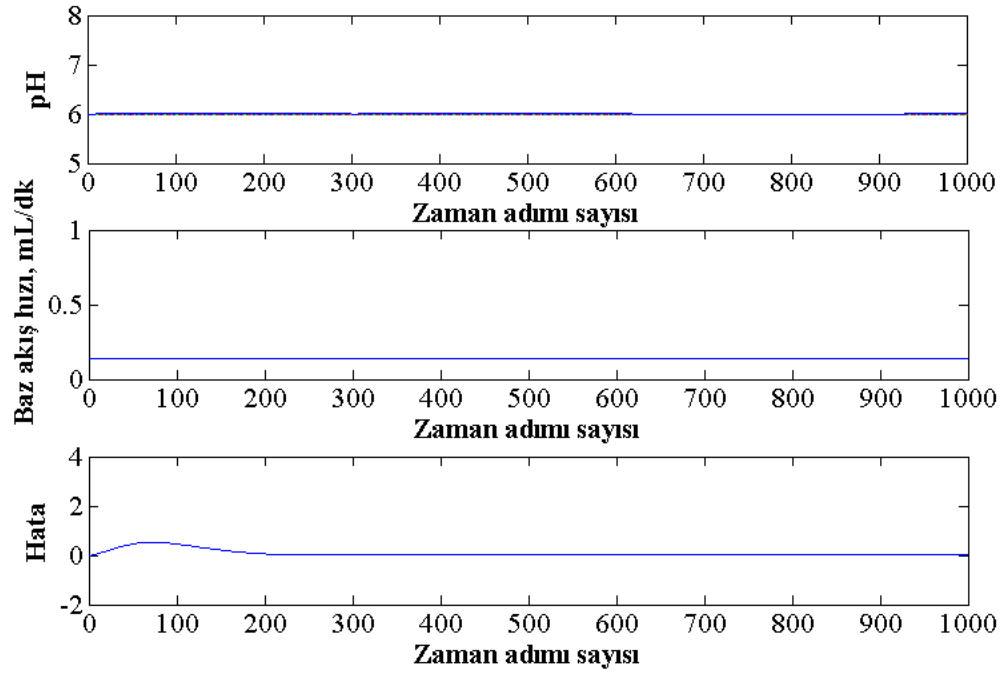


Şekil 5.28 $K_c = 0.415$, $\tau_I = 1234.674$ değerlerinde değişken set noktalı teorik PI kontrol sonuçları

Yapılan benzetim sonucunda ISE değeri 24.573 olarak bulunmuştur. Teorik PID algoritmasında ISE kriterine göre en uygun PI parametrelerinin bulunması için pek çok deneme yapılmış, yapılan çalışmalar sonucunda en uygun PI parametreleri olarak sırasıyla 0.85 ve 30 bulunmuştur. Değişken set noktası ve sabit set noktası benzetimleri gerçekleştirilmiştir. Benzetim sonuçları şekil 5.29 - 5.30'da verilmiştir.



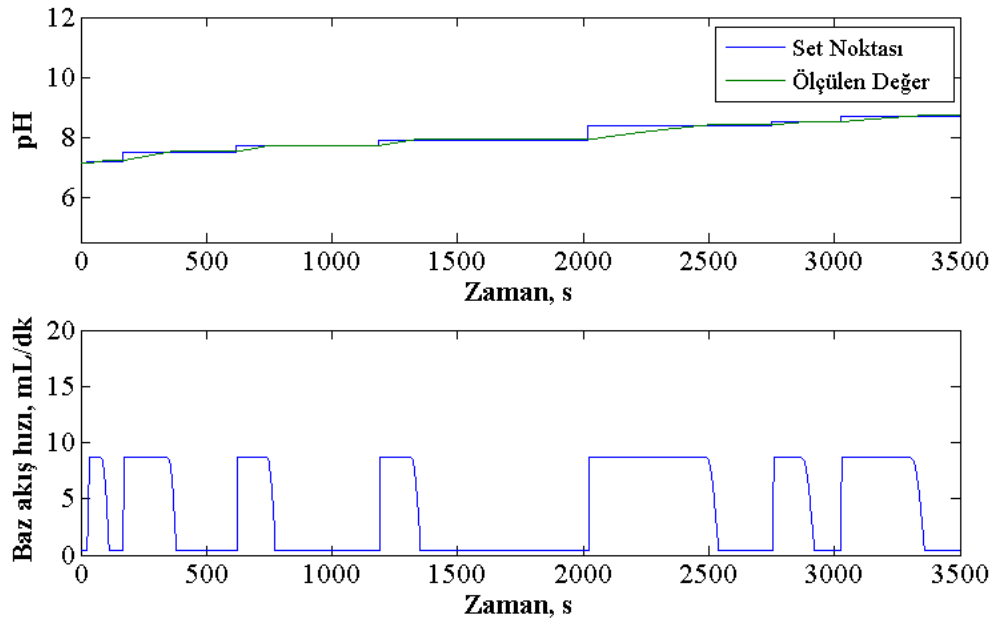
Şekil 5.29 $K_c = 0.85$, $\tau_I = 30$ değerlerinde değişken set noktalı teorik PI kontrol sonuçları



Şekil 5.30 $K_c = 0.85$, $\tau_I = 30$ değerlerinde sabit set noktalı teorik PI kontrol sonuçları

Yapılan benzetimler sonucunda değişken set noktalı PI çalışmasında ISE değeri 0.727, sabit set noktalı PI çalışmasında ise ISE değeri 0.0584 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar özellikle PI kontrol edici için oldukça tatmin edicidir.

Çalışmanın bir sonraki adımı olarak 7 L çalışma hacmine sahip kesikli biyoreaktöre 4 L besi ortamı beslenerek steril koşullar sağlanmış 1:100 ölçek büyütme oranında sisteme aşılama yapılmış ve sistem yatışkın koşula getirilmiştir. Bölüm 4.3.3'te anlatılan şekilde biyoreaktörde pH'ın PI kontrolü benzetim çalışmasında 3500 zaman adımı süresince gerçekleştirilmiş değişken set noktası profili kullanılarak deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. Deney sonucu şekil 5.31'de gösterilmektedir.



Şekil 5.31 $K_c = 0.85$, $\tau_I = 30$ değerlerinde değişken set noktalı deneysel PI kontrol sonuçları

Yapılan çalışma sonucunda ISE değeri 45.54 olarak hesaplanmıştır. Şekilden de görülebileceği üzere elde edilen bu değer deneysel bir kontrol çalışması için oldukça başarılı bir değerdir. Teorik olarak yapılan benzetim ile deneysel olarak yapılan çalışma sonucunda ISE değerleri arasındaki farklılığın deneysel çalışmalarda matematiksel modellerle ifade edilmesi mümkün olmayan, mikroorganizma saklama koşullarının anarobik mikroorganizmanın saklama koşulları açısından araştırma olanaklarındaki

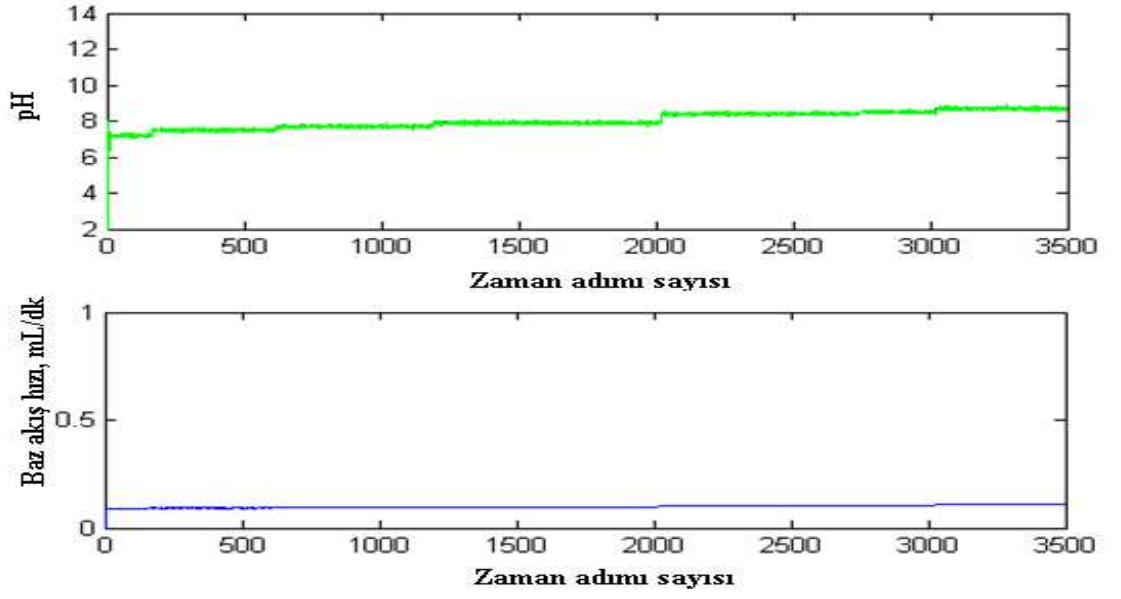
yetersizliklere bağlı olarak mikroorganizma aktivitesindeki değişimler, kullanılmak üzere satın alınan patatesin nişasta içeriğinin dinamik çalışmaların gerçekleştirildiği gün alınan patatesten farklılık arz etmesi, bilgisayarla sistem arasındaki veri alışverişini sağlayan analog modüllerin ve AC/DC eviricilerin şehir şebekesinin voltaj değişimlerine karşı oldukça hassas olması gibi deneyin yapıldığı günkü deney koşullarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.4.2 pH'ın AIMC kontrolu

Bölüm 5.4.1'de deney koşullarındaki değişimlere bağlı olarak kontrol edici performansının düştüğünden bahsedilmişti. Deney koşullarındaki değişimler sistem tanımlama ile elde edilen modelde değişiklikler olması diğer bir ifade ile model parametrelerinin zamanla değişimine işaret etmektedir. Özellikle biyoteknolojik çalışmalar hem prosesi etkileyen parametrelerdeki değişimlere çok hassastırlar hem de sistemi tanımlayan model parametrelerinde zamanla değişimlerin olması özellikle canlı organizmalarla çalışıldığından dolayı beklenen bir durumdur. Bu nedenle adaptif bir kontrol edicinin kullanımı model parametrelerinin her zaman adımında güncellenmesini sağlayarak daha yüksek performanslı kontrol eylemlerinin gerçekleştirilmesini mümkün kılmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde, YEKK algoritmasıyla bulunan 3. Basamak etkiye ait en uygun parametrik model kullanılarak adaptif bir kontrol edici olan AIMC ile gerçekleştirilen teorik kontrol çalışmalardan bahsedilecektir.

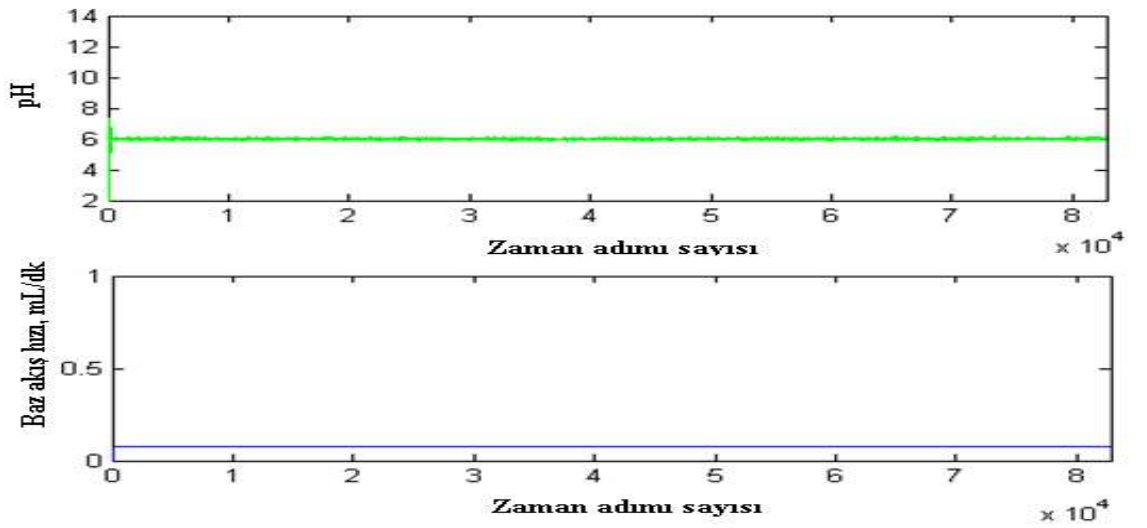
AIMC kontrol edicinin PI kontrol ediciye göre performansının kıyaslanabilmesi açısından bölüm 5.4.1'de kullanılan set noktaları EK 6'da verilen MATLAB'da kodlanmış teorik AIMC algoritmasında kullanılarak benzetim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bu kapsamda 3500 zaman adımı boyunca değişken set noktası ile gerçekleştirilen benzetim çalışmasının sonuçları şekil 5.32'de verilmiştir.



Şekil 5.32 Değişken set noktalı teorik AIMC kontrol sonuçları

Yapılan benzetim sonucunda ISE değeri sıfıra yakın bir değer olarak bulunmuştur. Şekilden de görülebileceği üzere AIMC algoritmasında bulunan filtre ayar değişkenindeki gürültüleri yok ederek PI kontrol ediciye göre daha başarılı bir kontrol gerçekleştirmiştir. Fermentasyon süresince kontrol edicinin davranışını gözlemlemek amacıyla yapılan sabit set noktası benzetiminin sonuçları şekil 5.33'te verilmiştir. Yapılan benzetim sonucunda ISE değeri sıfıra yakın olarak bulunmuştur.

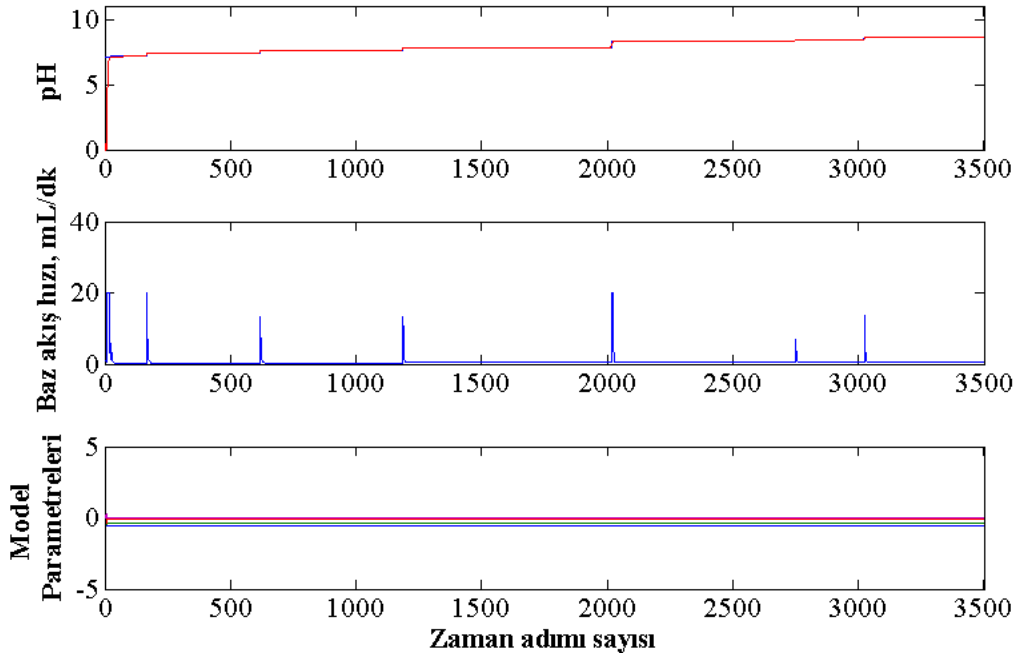


Şekil 5.33 Sabit set noktasında teorik AIMC kontrol sonuçları

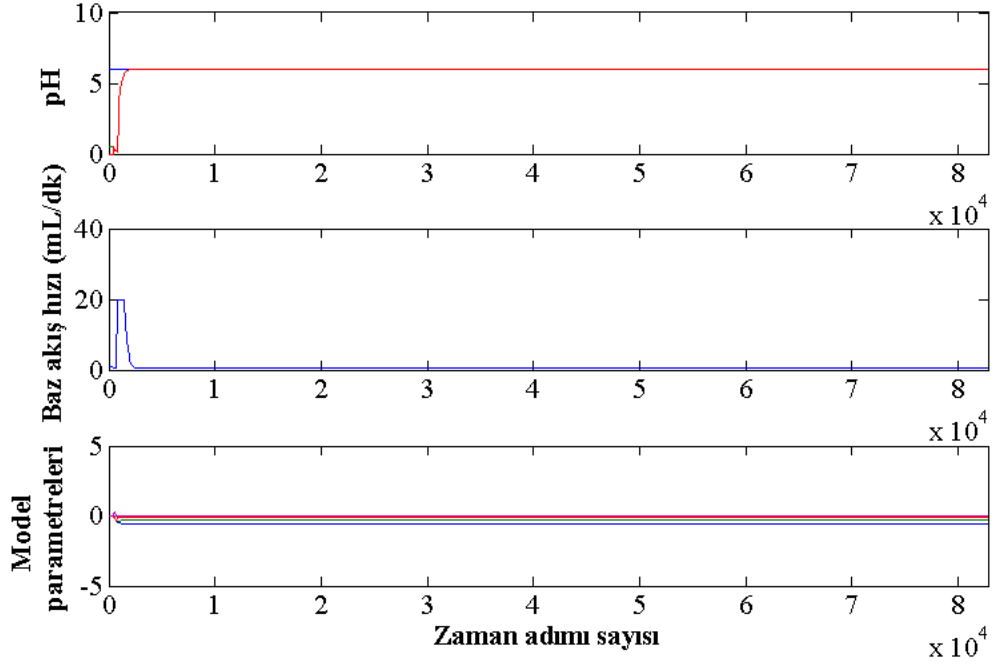
5.4.3 pH'in GMV kontrolü

Kesikli biyoreaktörde dinamik çalışmalar sırasında sistemin giriş değişkenine verilen basamak etki sonucunda elde edilen veriler MATLAB paket programında yazılan YEKK algoritmasında kullanılmıştır (bölüm 5.3.3). Farklı kovaryans matris, unutma çarpanı ve mertebeler için denemeler yapılmış, sistemi tanımlayan en uygun parametrik model belirlenmiştir. Teorik çalışmalarda da EK 7'de verilen MATLAB programlama dilinde yazılan program kullanılmıştır.

Çalışmanın bu bölümünde, YEKK algoritmasıyla bulunan 3. Basamak etkiye ait en uygun parametrik model kullanılarak algoritmada $P=1$, $Q=0.009$, $R=1$ olarak belirlenerek sistemin 3500 zaman adımı boyunca set noktasına rastgele pozitif basamak etkilerin verildiği durum ve 23 saatlik fermentasyona denk gelen 82800 zaman adımı boyunca sabit set noktası olarak pH 6'nın kullanıldığı durumda GMV kontrol gerçekleştirilmiştir. Değişken set noktasıyla yapılan çalışmaya ait grafikler şekil 5.34'te, sabit set noktasıyla yapılan çalışmalar ise şekil 5.35'te görülmektedir.



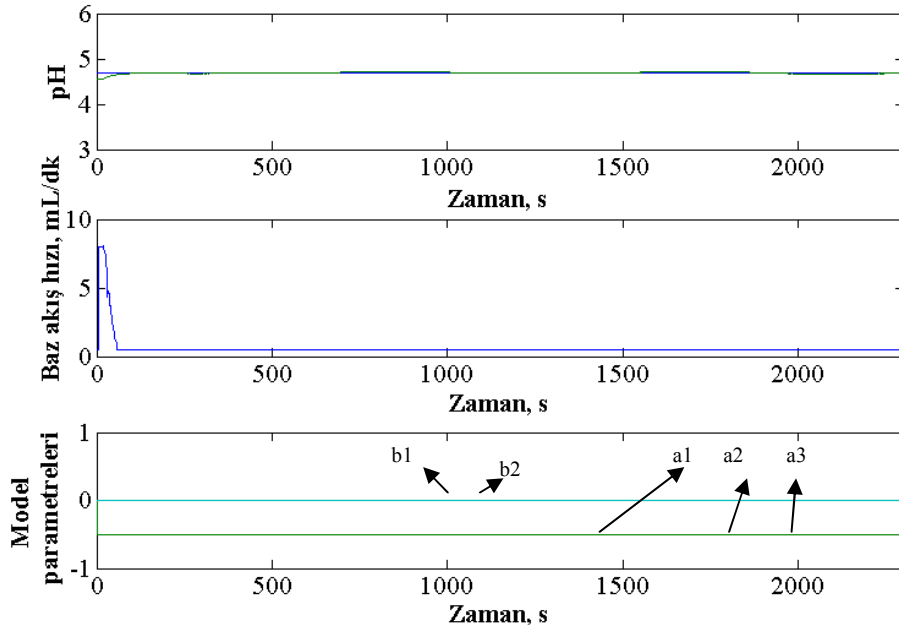
Şekil 5.34 Değişken set noktalı teorik GMV kontrol sonuçları



Şekil 5.35 Sabit set noktasında teorik GMV kontrol sonuçları

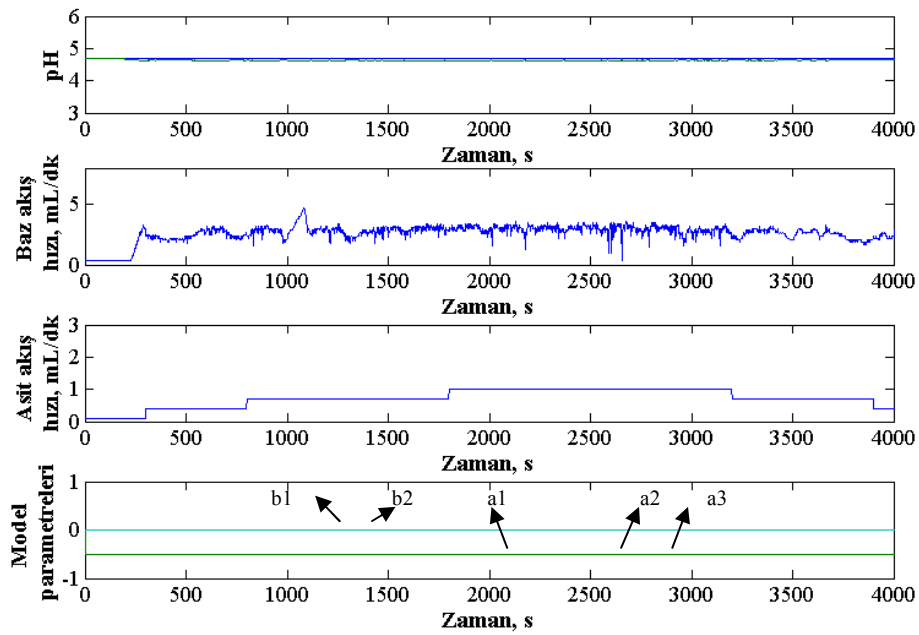
Hem değişken set noktalı çalışmada, hem de sabit set noktalı çalışmada ISE değeri yaklaşık sıfır olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan görüleceği üzere adaptif bir kontrol algoritması olan GMV, PI kontrole göre daha başarılı sonuçlar vermekte, AIMC kontrol ile ise yakın performans göstermektedir.

Çalışmanın bir sonraki adımı olarak pH'ın deneysel GMV kontrolünün gerçekleştirilmesi amacıyla mikroorganizma aktarımı yapılmamış 500 mL patates besi ortamında 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında, GMV kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sabit set noktası olarak $pH = 4.7$ 'nin seçildiği durumda $P=5$, $Q=1$, $R=5$, unutma çarpanı 0.99 olarak kullanılmıştır. Çalışmada ISE değeri 1.2811 olarak hesaplanmış ve yapılan çalışmanın sonucu aşağıda şekil 5.36'da verilmiştir.



Şekil 5.36 $P=5$, $Q=1$, $R=5$, $\lambda=0.99$ olduğu durumda $pH=4.7$ sabit set noktasında deneysel GMV kontrolü

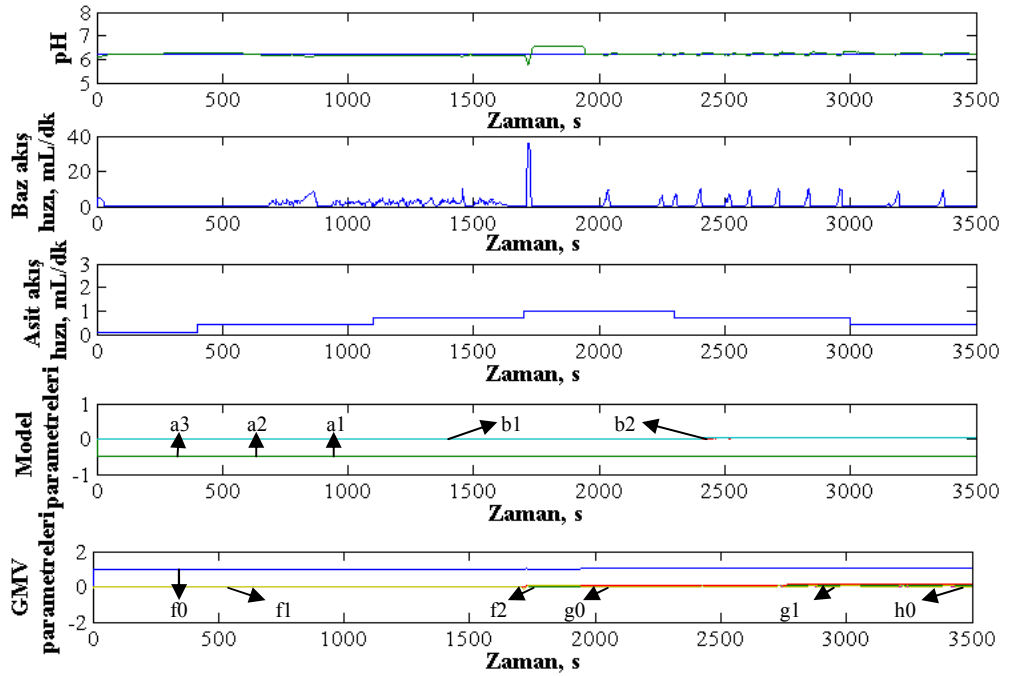
Çalışmalara asit akış hızının artırılması ile sisteme yük etkisi verilerek devam edilmiştir. Aynı kontrol parametreleri kullanılarak yapılan çalışmada ISE değeri 18.8390 olarak hesaplanmış olup çalışmanın sonuçları şekil 5.37’de verilmiştir.



Şekil 5.37 $P=5$, $Q=1$, $R=5$, $\lambda=0.99$ olduğu durumda $pH=4.7$ sabit set noktasında yük etkisi altında deneysel GMV kontrolü

Yapılan iki farklı çalışmada da kendinden ayarlanan kontrol edici parametreleri olan f_0 , f_1 , f_2 , g_0 , g_1 , h_0 fazla değişmemiştir ve sırasıyla 1.0118, 0.0098, 0.0082, 0.0071, 0.0084, 0,0063 değerlerini almıştır.

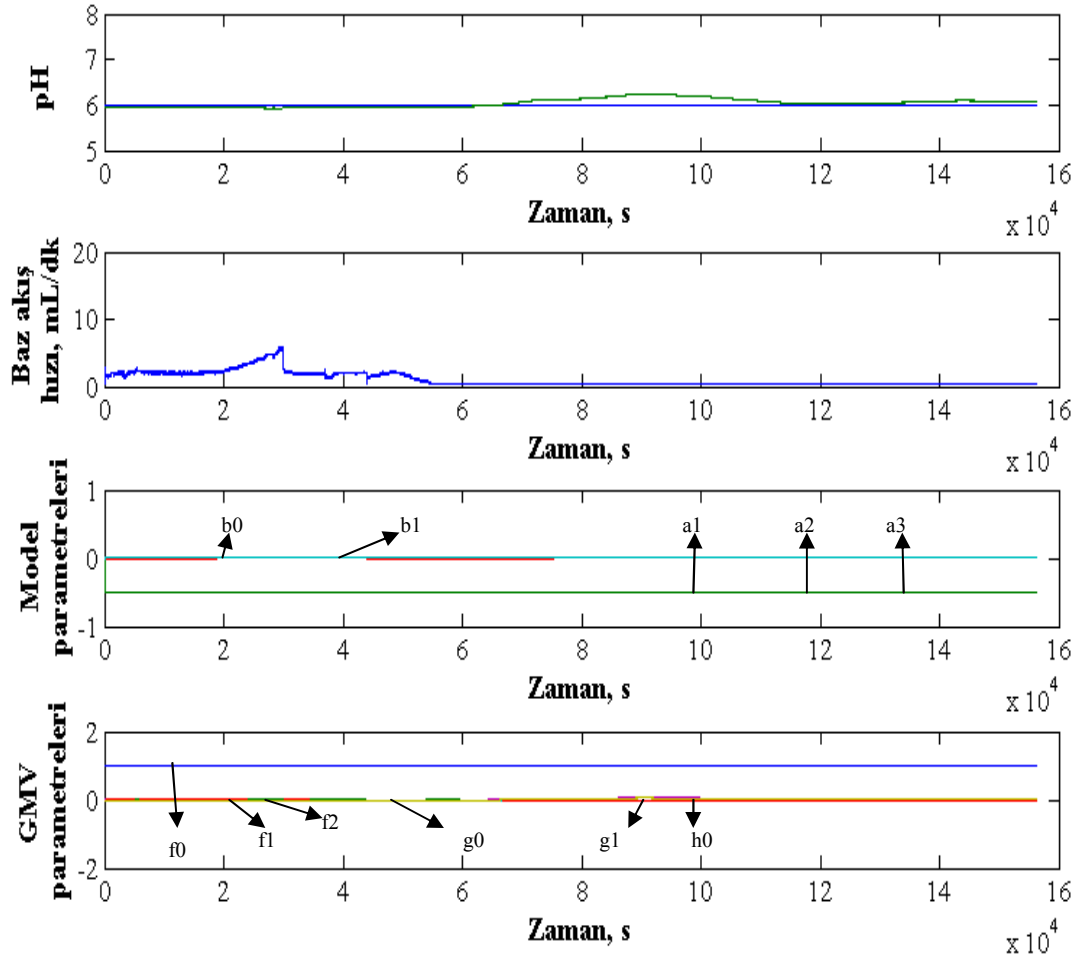
Yapılan bir başka deneysel GMV çalışmasında sabit set noktası olarak bu kez $\text{pH} = 6.2$ seçilmiş ve asit akış hızının değiştirilmesiyle sisteme yük etkisi verildiği durumda bir kontrol çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ISE değeri 37.0752 olarak hesaplanmış olup çalışmanın sonuçları şekil 5.38’de verilmiştir.



Şekil 5.38 $P=5$, $Q=1$, $R=5$, $\lambda=0.99$ olduğu durumda $\text{pH}=6.2$ sabit set noktasında yük etkisi altında deneysel GMV kontrolü

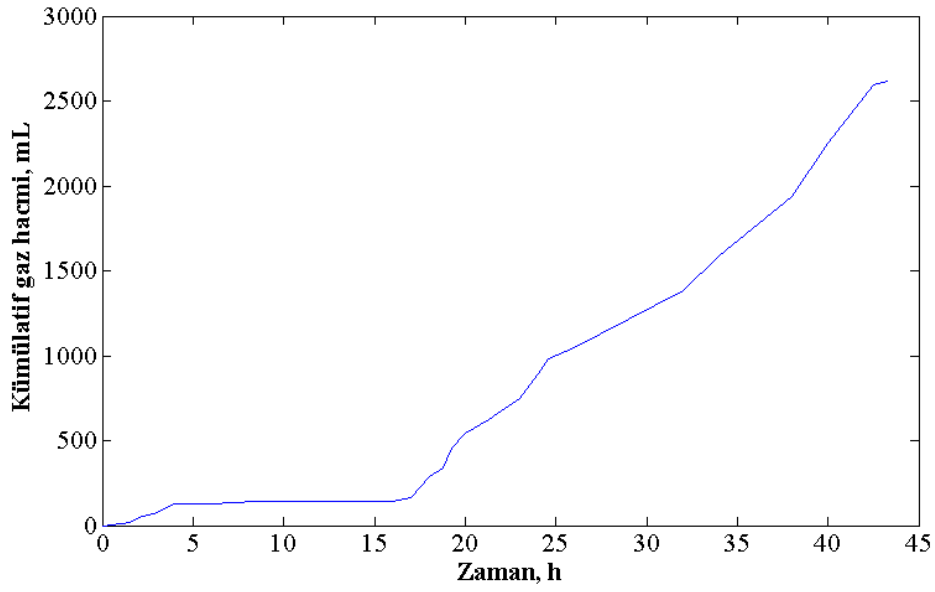
Kontrol çalışmalarının son basamağı olarak 7 L çalışma hacmine sahip kesikli biyoreaktöre 4 L besi ortamı doldurulup, sıcaklık 28°C 'ye, karıştırıcı hızı ise 600 devir/dakikaya ayarlanıp, 10 L/dakika sabit azot akış hızında anaerobik koşullar sağlanıp, 1:100 ölçek büyütme oranında mikroorganizma aşılması gerçekleştirilmiş patates ortamının pH'ının 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında 44 saatlik fermentasyon süresince kontrolü gerçekleştirilmiştir. Sabit set noktası olarak biyohidrojen üretimi için

en uygun pH değeri olan 6 seçilmiştir. Fermentasyon süresince gerçekleştirilen GMV kontrol sonuçları şekil 5.39'da verilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda ISE değeri 1556 olarak hesaplanmıştır. Şekilden de görülebileceği üzere elde edilen bu değer deneysel bir kontrol çalışması için oldukça başarılı bir değerdir.



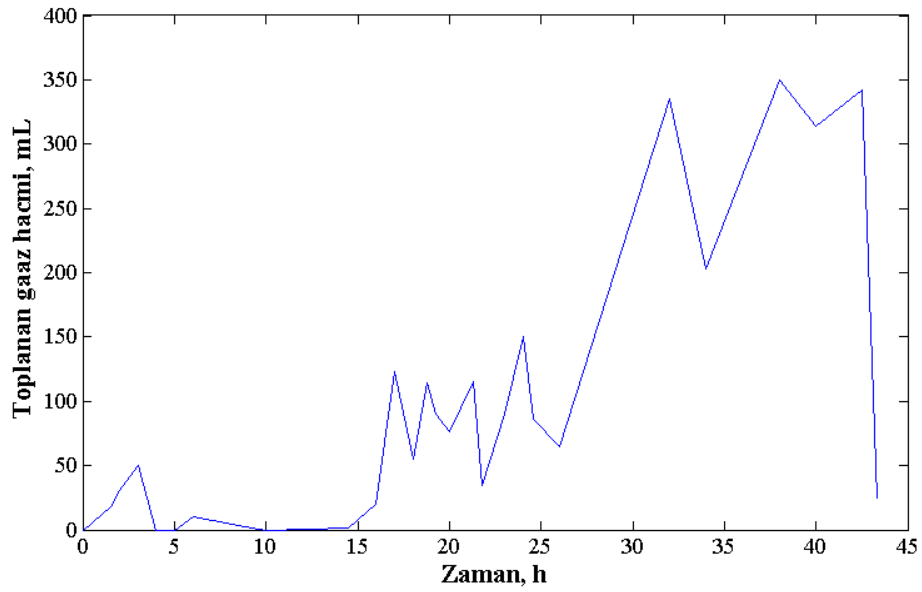
Şekil 5.39 $P=5$, $Q=1$, $R=5$, $\lambda=0.99$ olduğu durumda $pH=6$ sabit set noktasında fermentasyon süresince deneysel GMV kontrolü

pH kontrolü yapılarak gerçekleştirilen fermentasyon sonucunda oluşan gaz direk olarak toplanmış ve zamanla kaydedilen kümülatif gaz hacmi sonuçları şekil 5.40'ta verilmiştir.



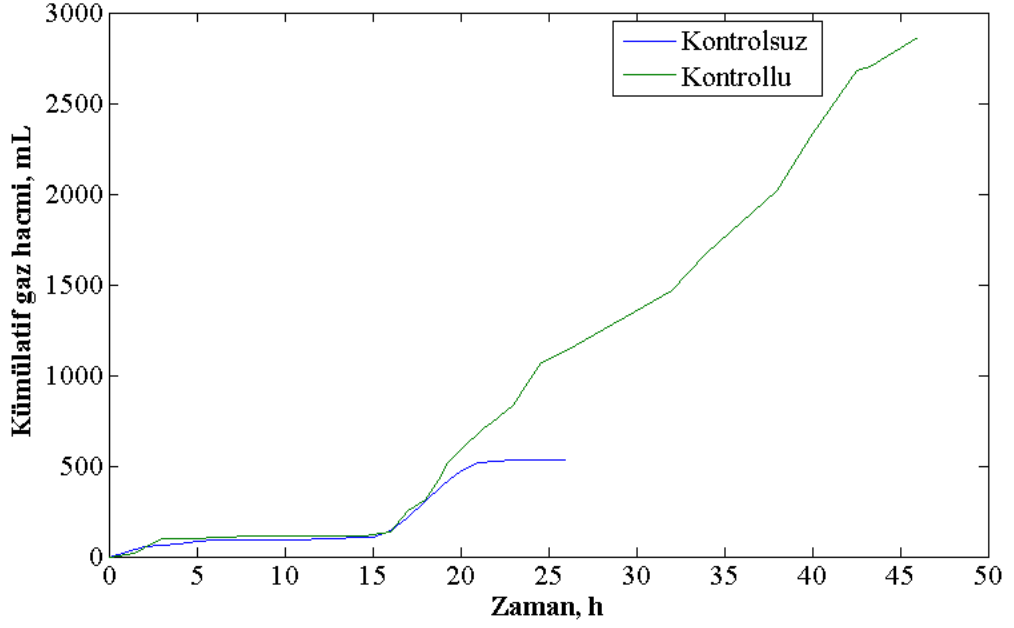
Şekil 5.40 Kontrollü durumda kümülatif gaz hacminin zamanla değişimi

44 saatlik fermentasyon sonucunda 2863 mL gaz oluşmuştur. Bu değer kontrolsüz olarak gerçekleştirilen fermentasyonda üretilen kümülatif biyogaz hacminden 5.4 kat daha fazla bir değerdir. Üretilen gaz miktarının zamanla değişimi şekil 5.41’de verilmiştir.



Şekil 5.41 Kontrollü durumda toplanan gaz hacimlerinin zamanla değişimi

Biyohidrojen üretiminde kontrolün uygulandığı durum ile uygulanmadığı durumdaki sonuçların karşılaştırılması aşağıda şekil 5.42’de verilmiştir.



Şekil 5.42 Kontrollü ve kontrolsüz durumda kümülatif gaz hacimlerinin zamanla değişimi

Sonuçlardan görüldüğü üzere 44 saatlik fermentasyon süresi sonunda gaz üretimi ancak azalma eğilimine geçmiştir. pH kontrolü hem üretilen biyogaz hacmini hem de biyogaz üretim süresini artırıcı yönde etki göstermiştir.

6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Karanlık fermentasyon yöntemi ile anaerobik *Clostridium butyricum* mikroorganizması kullanılarak hidrojen üretim prosesi atık maddelerin değerlendirilmesi ve maliyetin düşürülmesi açısından önem taşımaktadır. Biyohidrojen üretimini doğrudan etkileyen proses parametreleri bulunmaktadır. Bunlar; pH, sıcaklık, karıştırma hızı, HRT, substrat derişimi vb. parametrelerdir. Karanlık fermentasyonla biyohidrojen üretimini etkileyen bu parametrelerden en önemlisi pH'dır. *Clostridium butyricum* mikroorganizmasıyla yapılan pH kontrolsüz deneylerde, 25 saatlik fermentasyon sonunda pH'ın başlangıç pH değerinden 1.5 birim düştüğü gözlenmiştir. pH'ın düşmesinin nedeni üretilen asetik asit, bütirik asit, propiyonik asit gibi organik asitlerdir. pH'ın hidrojenaz enziminin içerdiği demir aktivitesini etkilemesinden dolayı pH'ın optimum değerinin altına düşmesi biyohidrojen üretiminde önemli rol oynayan hidrojenaz enziminin aktivitesinde azalmaya sebep olarak hidrojen üretiminin durmasına sebep olmaktadır. Bu bilgiler ışığında pH'ın optimum değerinde kontrolünün gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Yapılan literatür araştırmasında, *Clostridium butyricum* mikroorganizması kullanılarak karanlık hidrojen fermentasyonu için uygun pH değerinin 5-6 arasında belirlendiği görülmüştür.

Kontrol çalışmalarından önce kesikli tepkime kaplarında başlangıç substrat derişimi, karıştırma hızı, ölçek büyütme oranı parametrelerinin biyohidrojen üretimine etkisi incelenmiştir. Başlangıç substrat derişiminin belirlenmesi için hacimce %20, %30, %40, %50 ve %60'lık patates ortamları, karıştırma hızının belirlenmesi için 0, 100, 200 rpm, ölçek büyütme oranının belirlenmesi için 1:10, 1:50, 1:100 ve 1:200 oranları için kesikli tepkime kaplarında havalı çalkalamalı inkübatörde deneyler gerçekleştirilmiş ve en uygun parametreler sırasıyla hacimce %20'lik patates ortamı, havalı çalkalamalı inkübatörde 200 devir/dakika karıştırma hızı ve ölçek büyütme oranı 1:100 olarak bulunmuştur.

Kontrol edilecek değişken ve pH kontrolünün gerekliliği belirlendikten sonra, sistemin dinamik davranışını incelemek amacıyla sistem tanımlama çalışmalarına geçilmiştir. Kontrol çalışmalarında ayarlanabilen değişken olarak baz akış hızı ve kontrol edilen değişken olarak pH seçilmiştir. Bu doğrultuda yapılan pek çok deneme sonucu pH'ın

yatışkın koşula gelmesini sağlayan asit baz çifti asit sırasıyla 0.1 M H₂SO₄ ve 0.2 M NaOH olarak seçilmiş ve dinamik çalışmalarda kullanılmıştır. Dinamik çalışmalar, MATLABprogramında Simulinkte hazırlanan model ile pompaya farklı basamak etkilerin elsel olarak verilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Reaktöre 4 L besi ortamı beslenerek steril koşullar sağlanmış 1:100 ölçek büyütme oranında sisteme aşılama yapılmış ve sistem yatışkın koşula getirilmiştir. Mikroorganizmalı ortamda yapılan çalışmalar için ilk önce sistem pH'ı 5.90 değerinde yatışkın koşulda iken 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında ayar değişkeni olan baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.1369 mL/dk'ya basamak etki verilen çalışma ile başlanmıştır. Proses yaklaşık olarak 3.6 saat sonra pH=6.02 değerinde yatışkın koşula gelmiştir. Daha sonra sistemin dinamik davranışı hakkında daha çok bilgi sahibi olmak için sistem pH 6.02 değerinde yatışkın koşulda iken 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında ayar değişkeni olan baz akış hızına 0.1369 mL/dk'dan 0.2036 mL/dk'ya basamak etki verilen çalışma ile devam edilmiştir. Proses yaklaşık olarak 11 saat sonra pH 6.17 değerinde yatışkın koşula gelmiştir. İki basamak etkinin yatışkın koşula gelme süreleri arasında bu kadar fark olmasının sebebi olarak mikroorganizmanın üstel çoğalma evresine geçtiği ve proses dinamiği üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan diğer dinamik çalışmada pozitif ve negatif basamak etkinin bir arada incelenmesi için ise mikroorganizmalı 4 L patates ortamında yine 1:100 ölçek büyütme oranında aşılama yapılarak sistem pH'ı 5.94 değerinde yatışkın koşulda iken baz akış hızına 0.0257 mL/dk'dan 0.3164 mL/dk'ya bir pozitif basamak etki verilmiş, sistemde yatışkın koşul gözlendikten sonra ise baz akış hızına 0.3164 mL/dk'dan da 0.1369 mL/dk'ya negatif basamak etki verilmiştir. verilen pozitif etki sonucunda sistem pH'ı 5.94'ten 6.04'e, negatif etki sonucunda ise pH 6.04'ten 5.03 değerine düşmüştür.

Daha sonra hem sistemin dinamik davranışını temsil eden modelin bulunması hem de kontrol edici parametrelerinin bulunması amacıyla sistemi tanımlayan birinci mertebeden ölü zamanlı proses parametrelerin bulunması gerektiğinden, mikroorganizmalı patates besi ortamında baz akış hızına verilen pozitif ve negatif etkilerden ikincisi eğri geçirme yöntemi kullanılarak birinci mertebeden ölü zamanlı prosesin parametreleri belirlenerek Cohen-Coon yöntemi ile kontrol edici parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmış ve ayrıca bu sistem tanımlama yöntemi

sistemi ifade etmek açısından çok da yeterli olmadığı için Yinelemeli en küçük kareler (YEKK) yöntemi ile bir ARMAX tipi model elde edilmesi gereği görülmüş ve elde edilen dinamik veriler kullanılarak 3 farklı basamak etki verisi için ARMAX tipi modeller elde edilmiştir. Kullanılan verilerden hem pozitif hem de negatif basamak etki verilerini içeren basamak etkiyle elde edilen parametrelerin, prosesin dinamiğini daha iyi ifade edeceği düşünülerek, yapılan çalışmalarda bu modelin parametreleri kullanılmıştır. Unutma çarpanı değerinin 0.99, kovaryans matrisin başlangıç değerinin 10000, model mertebesinin $a=4$, $b=2$ olduğu durumda model parametreleri $a_1 = 1$, $a_2 = -0.5438$, $a_3 = -0.3292$, $a_4 = -0.1266$, $b_1 = 0.0063$, $b_2 = 0.0021$ olarak bulunmuştur. Eğri geçirme yöntemi ile proses parametreleri $K_p = 66.66$, $\theta = 396$, $\tau = 12120$ olarak bulunmuş, Cohen – Coon yöntemiyle hesaplanan kontrol edici parametreleri ise $K_c = 0.415$, $\tau_1 = 1243.67$. Elde edilen sonuçlar MATLAB’da yazılan teorik PID programında kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda hem kontrol edicinin gürbüzlüğünün test edilmesi, hem de tam bir fermentasyon prosesi boyunca kontrol edicinin davranışının benzetimi amacıyla iki farklı set noktası kullanılmıştır. Bunlardan bir tanesi 3500 zaman adımı boyunca set noktasına rastgele pozitif basamak etkilerin verildiği benzetim, diğeri ise 23 saatlik fermentasyona denk gelen 82800 zaman adımı boyunca sabit set noktası olarak pH 6’nın kullanıldığı benzetimdir. Çalışmaya öncelikle Cohen-Coon yöntemi ile bulunan parametrelerle yapılan kontrol çalışmaları ile başlanmıştır. Yapılan benzetim sonucunda ISE değeri 24.573 olarak bulunmuştur. Teorik PID algoritmasında ISE kriterine göre en uygun PI parametrelerinin bulunması için pek çok deneme ve yanılma çalışmaları yapılmış, yapılan çalışmalar sonucunda en uygun PI parametreleri olarak sırasıyla 0.85 ve 30 bulunmuştur. Değişken set noktası ve sabit set noktası benzetimleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan benzetimler sonucunda değişken set noktalı PI çalışmasında ISE değeri 0.727, sabit set noktalı PI çalışmasında ise ISE değeri 0.0584 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar özellikle PI kontrol edici için oldukça tatmin edicidir.

Çalışmanın bir sonraki adımı olarak bulunan en uygun PI parametreleri deneysel kontrolde kullanılmıştır. 7 L çalışma hacmine sahip kesikli biyoreaktöre 4 L besi ortamı beslenerek steril koşullar sağlanmış 1:100 ölçek büyütme oranında sisteme aşılama yapılmış ve sistem yatışkın koşula getirilmiştir. pH’ın deneysel PI kontrolü

çalışmasında 3500 zaman adımı süresince gerçekleştirilmiş değişken set noktası profili kullanılmış ve kontrol sonucunda elde edilen ISE değeri 45.54'tür.

Daha sonra AIMC kontrol çalışmaları yapılmıştır. PI kontrolde kullanılan set noktaları kullanılarak yapılan benzetimler sonucunda her iki durum için de ISE değeri sıfıra yakın bir değer olarak bulunmuştur. AIMC algoritmasında bulunan filtre ayar değişkenindeki gürültüleri yok ederek PI kontrol ediciye göre daha başarılı bir kontrol gerçekleştirmiştir. Benzetim çalışmalarına GMV kontrol ile devam edilmiştir. GMV parametreleri olan $P=1$, $Q=0.009$, $R=1$ olarak belirlenmiştir. Hem değişken set noktalı çalışmada, hem de sabit set noktalı çalışmada ISE değeri yaklaşık sıfır olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere adaptif bir kontrol algoritması olan GMV, PI kontrole göre daha başarılı sonuçlar vermekte, AIMC kontrol ile ise yakın performans göstermektedir.

Çalışmanın bir sonraki adımı olarak pH'nin deneysel GMV kontrolünün gerçekleştirilmesi amacıyla mikroorganizmasız patates besi ortamında 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında, GMV kontrol çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sabit set noktası olarak $pH = 4.7$ 'nin seçildiği durumda $P=5$, $Q=1$, $R=5$, unutma çarpanı 0.99 olarak kullanılmıştır. Çalışmada ISE değeri 1.2811 olarak hesaplanmıştır. Çalışmalara asit akış hızının artırılması ile sisteme yük etkisi verilerek devam edilmiştir. Aynı kontrol parametreleri kullanılarak yapılan çalışmada ISE değeri 18.8390 olarak hesaplanmıştır. Yapılan bir başka deneysel GMV çalışmasında sabit set noktası olarak bu kez $pH = 6.2$ seçilmiş ve asit akış hızının değiştirilmesiyle sisteme yük etkisi verildiği durumda bir kontrol çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ISE değeri 37.0752 olarak hesaplanmıştır.

Kontrol çalışmalarının son basamağı olarak kesikli biyoreaktörde sıcaklık $28^{\circ}C$ 'de, 600 devir/dakika karıştırıcı hızında, 1:100 ölçek büyütme oranında mikroorganizma aktarımıyla 4 L %20'lik patates besi ortamının pH'nin 0.1 mL/dk sabit asit akış hızında 44 saatlik fermentasyon süresince $pH=6$ sabit set noktasında kontrolü gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda ISE değeri 1556 olarak hesaplanmıştır.

44 saatlik fermentasyon sonucunda 2863 mL gaz oluşmuştur. Bu değer kontrolsuz olarak gerekleştilen fermentasyonda üretilen kümülatif biyogaz hacminden 5.4 kat daha fazla bir değerdir.

Sonuçlardan görüldüğü üzere 44 saatlik fermentasyon süresi sonunda gaz üretimi ancak azalma eğilimine geçmiştir. pH kontrolu yapılan fermentasyon ile kontrolsuz duruma göre hem üretilen biyogaz hacmi hem de biyogaz üretim süresi artmıştır.

KAYNAKLAR

- Akay, B. 1998. Karıştırılmalı kesikli biyoreaktörde optimum sıcaklığın doğrusal olmayan model öngörmeli kontrolü, Doktora Tezi. AÜ, Ankara
- Aström, K.J. and Wittenmark, B. 1973. On Self-Tuning Regulators. *Automatica*, Vol. 9, pp. 185-199.
- Bequette, B.W. 2003. *Process Control, Modeling, Design ve Simulation*. Prentice-Hall, pp. 245–283, New Delhi.
- Chenlin, L. and Fang, H., 2007. Fermentative Hydrogen Production From Wastewater ve Solid Wastes by Mixed Cultures. *Critical Reviews in Environmental Science ve Technology*, Vol. 37, pp. 1–39.
- Clarke, D.W. and Gawthrop, P.J. 1975. Self Tuning Controller. *Proc. IEE*, Vol. 122 (9), pp. 929-934.
- Crabbe E., Ferchichi, M., Gil, G., Hintz, W., Almadidy, A. 2005. Influence of initial pH on hydrogen production from cheese whey. *Journal of Biotechnology*, Vol. 120, pp. 402–409.
- Das, D. and Veziroğlu, N. 2001. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 26, pp. 13–28
- Dincer, I. 2002 "Technical, Environmental ve Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 27, pp. 265-285.
- Eroğlu, E. 2006. Hydrogen production from olive mill wastewater by *Rhodobacter sphaeroides* O.U. 001. MSc Thesis in Chemical Engineering, Middle East Technical University, Ankara.
- Eroglu, E., Eroglu, I., Gunduz, U., Turker, L. and Yucel M. 2006. Biological hydrogen production from olive mill wastewater with two stage processes. *Int J Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 1527–1535.
- Fang, H. and Liu, H. 2002. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Biosource Technology*, Vol. 82, pp. 87-93.
- Fang, H.H.P., Zhu, H. and Zhang T. 2006. Phototrophic hydrogen production from glucose by pure ve co-culture of *Clostridium butyricum* ve *Rhodobacter sphaeroides*. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 2223–2230.
- Fırat, G. 2009. *Biyohidrojen Üretiminde Dinamik Analiz*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

- Genç, N. 2010. Fermentatif biyohidrojen üretim proseslerinde hidrojen veriminin geliştirilmesindeki yaklaşımlar. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Cilt 26(3), s. 225-239
- Ginkel, S.V., Oh, S.E. and Logan, B. E. 2005. Biohydrogen production from food processing ve domestic wastewaters. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 30, pp. 1535–1542.
- Koku, H., Eroglu, I., Gunduz, U., Yucel, M. and Turker, L. 2002. Aspects of the metabolism of hydrogen production by *Rhodobacter sphaeroides*, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 27, p. 1315.
- Hallenbeck P.C. and Benemann, J.R. 2002. Biological hydrogen production; fundamentals ve limiting processes. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 27, pp. 1185–1193
- Hawkes, F.R., Dinsdale, R., Hawkes, D. L. and Hussy, I. 2002. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 27, pp. 1339-1347.
- Heyndrickx. M., VanSteenbeeck, A., Vos, P. and Ley, L. 1986. Hydrogen gas production from continuous fermentation of glucose in a minimal medium With *Clostridium butyricum* LMG 1213d, *Syst. Appl. Microbiology*, Vol. 8, pp. 239-244
- Jackson, A.T. 1991. *Process Engineering in Biotechnology*, John Wiley & Sons, pp. 1-160, USA
- İder,S. ‘Hidrojen Enerji Sistemi’. Web sitesi:www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_101105.pdf . Erişim Tarihi: 03.03.2008
- Kapdan, I. and Kargı, F. 2006. Bio-hydrogen production from waste materials, *Enzyme ve Microbial Tecnology*, Vol. 38, pp. 569-582.
- Kargı, F. and Özmihçı, S. 2010. Comparison of Different Mixed Cultures for Bio-hydrogen Production from Ground Wheat Starch by Combined Dark ve Light Fermentation, *Microbial Biotechnology*, Vol. 37, pp. 341-347.
- Kargı, F. and Özmihçı, S. 2011. Dark Fermentative Bio-hydrogen Production from Waste Wheat Starch Using Co-culture with Periodic Feeding: Effects of Substrate Loading Rate, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, pp. 7089-7093.
- Karaosmanoğlu, F., Çetinkaya ,M. Web sitesi: <http://hidrojenenerji.blogspot.com/2007/11/hidrojenin-zellikleri.html>. Erişim Tarihi: 15.03.2008

- Kataoka, N., Miya, K. and Kriyama, K. 1997. Studies on hydrogen production by continuous culture system of hydrogen-producing anaerobic bacteria, *Water Sci. Technology*, Vol. 36, pp. 41-47.
- Khanal, S.K., Chen, W.H., Li, L. and Sung, S. 2004. Biological hydrogen production: effects of pH ve intermediate products. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 29, pp.1123–1131.
- Kim, M., Moon, K., Lee, I., Lee, T. and Sung, C. 1999. Hydrogen gas production by fermentation from sugars using *Clostridium butyricum* NCIB 9576, Vol. 27, pp. 62–69.
- Kim, D. and Han, S. 2006. Effect of gas sparging on continuous fermentative hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 2158-2169.
- Kumar, N. and Das, D. 2000. Enhancement of hydrogen production by *Enterobacter cloace* IIt-BT 08, *Process Biochemistry*, Vol. 35, pp. 589-593.
- Leung, D., Leung, M., Sumathy, K. and Ni, D. 2006. An overview of hydrogen production from biomass, *Fuel Processing Technology*, Vol. 87, pp. 451-472.
- Li, Z., Wang, H., Tang, Z., Wang, X. and Bai, J. 2008. Effects of pH value and substrate concentration on hydrogen production from the anareobic fermentation of glucose, *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 7413–7418.
- Liu, G. and Shen, J. 2004, Effect Of Culture ve Medium Conditions on Hydrogen Production From Starch Using Anaerobic Bacteria, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 98(4), pp. 251-256 .
- Ljung, L. 1987. *System Identification: Theory for the User*, Edition: 2, Prentice-Hall, p. 1-511, USA
- Logan, B., Sang, O. and Ginkel, S.V. 2003. The realtive effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production, *Environmental Science ve Technology*, Vol. 37, pp. 5186-5190.
- Marlin, E. T. 2000. *Process Control: Designing Processes ve Control Systems for Dynamic Performance*, Mc Graw Hill, pp. 1–1017, New York
- Melis A. 2002. Green Algae Hydrogen Production: Progress, Challenges and Prospects. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 27, pp. 1217–1228.
- Meyer, J., Kelley, B.C. and Vignais, PM. 1978. Effect of Light on Nitrogenase Function and Synthesis in *Rhodospseudomonas capsulata*. *J. Bacteriol.* Vol. 136(1), pp. 201-8.

- Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F., Hawkes, D. and Noike, T. 2000. Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging, *Bioresource Technology*, Vol. 73, pp. 59-65.
- Nvei, R. and Sengupta, S. 1998. Microbial Production of Hydrogen: An Overview, *Critical Rev. Microbiology*, Vol. 24(1), pp. 61–84.
- Nath, K. and Das, D. 2004. Improvement of fermentative hydrogen productions: various approaches, *Appl. Microbial Biotechnology*, Vol. 65, pp. 520-529.
- Patra, S., Sangyoka, S., Boonmee, M. and Reungsang, A. 2008. Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by *Clostridium butyricum*, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, pp. 5256–5265.
- Phowan, P., Reungsang, A. and Danvirutai, P. 2010. Biohydrogen Production from Cassava Pulp Hydrolyzate Using Co-culture of *Clostridium butyricum* and *Enterobacter aerogenes*, *Int. J. of Biotechnology*, Vol. 9 (3), pp.348-354.
- Ramachveran, R. and Menon, R. K. 1998. An overview of industrial uses of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 23, pp. 593–598.
- Ren, N.Q., Chua, H., Chan, S.Y., Tsang, Y.F., Wang, Y.J. and Sin, N. 2007. Assessing optimal fermentation type for biohydrogen production in continuous-flow acidogenic reactors, *Bioresource Technology*, Vol. 98, pp. 1774–1780.
- Shin, H.S., Youn, J. H. and Kim, S. H. 2004. Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic ve thermophilic acidogenesis, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 29, pp.1355–1363.
- Skulberg, O.M. 1991. Biophotolysis, Hydrogen Production ve Algal Culture Technology, IEA, Hydrogen Programme, Progress Report, London.
- Smith, G.D., Ewart, G.D. and Tucker, W. 2002. Hydrogen Production by Cyanobacteria, *J. Hydrogen Energy*, Vol. 17 (9), pp. 695-698.
- Stephanopoulos, G. 1984. *Chemical Process Control: An Introduction to Theory and Practice*, pp.1-696, Prentice-Hall, New York.
- Söderström, T. and Stoica, P., 1989. *System Identification*, pp. 1-612, Prentice Hall, New York.
- Tanisho, S. and Ishiwata, Y. 1994. Continuous hydrogen production from molasses by bacterium *Enterobacter aerogenes*. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.19, pp. 807–812.

- Tao, Y., Chen, Y., Wu, Y. and Zhou, Z. 2007. High hydrogen yield from a two step process of dark-photo fermentation of sucrose. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 200–206.
- Turner, J., Sverdrup, G., Mann, M., Maness, P., Kroposki, B., Ghiardi, M., Evans, R. and Blake, D. 2007. Renewable hydrogen production. *Int. Journal of Energy Research*, Vol. 32, pp. 379-407.
- Türe ,E. 2007. Güneş Enerjisi ile Hidrojen Üretimi. Web sitesi: <http://hidrojenenerji.blogspot.com/search?q=biyolojik> Erişim Tarihi: 03.04.08
- Veziroğlu T. N. and Frano, B. 1998. *Hydrogen Energy Technologies*, United Nations Industrial Development Organization (UNIDO), Vienna.
- Wang, X. and Jin, B. 2009. Process Optimization of Biological Hydrogen Production from Molasses by a Newly Isolated *Clostridium butyricum* W5, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 2, pp. 138–144.
- Wakayama, T. and Miyake, J. 2001. Hydrogen from biomass: An approach to Environmentally Acceptable Technology, Elsevier Science, pp. 41-51, UK.
- Vazquez, I. V. and Varaldo, H. M. P. 2008. Hydrogen production by fermentative consortia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13(5), pp.1000-1013
- Van Ginkel, S., Sung, S. and Lay, J.J. 2001. Biohydrogen production as a function of pH ve substrate concentration. *Environ. Sci. Technology*, Vol. 35(24), pp. 4726–4730.
- Yokoi, H., Tokushige, T., Hirose, J., Hayashi, S. and Takasaki, Y. 1998. H₂ production from starch by mixed culture of *Clostridium butyricum* and *Enterobacter aerogenes*. *Biotechnol Lett.*, Vol. 20, pp.143–147.
- Yu, H., Zhu, Z., Hu, W. and Zhang, H. 2002. Hydrogen production from rice winery wastewater in an upflow anaerobic reactor by mixed anaerobic cultures. *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 27, pp. 1359-1365.
- Yüksel, İ. 2001. *Otomatik Kontrol, Sistem Dinamiği ve Denetim Sistemleri*, s.1-439, Dora Basım Yayın, Bursa.
- Zhang, H., Bruns, M.A. and Logan, B. E. 2006. Biological hydrogen production by *Clostridium acetobutylicum* in an unsaturated flow reactor, *Water research*, Vol. 40, pp. 728-734.

EKLER

- EK 1 Deneysel PID Kontrol İçin Matlab Programı
- EK 2 Deneysel GMV Kontrol İçin Matlab Programı
- EK 3 Teorik Sistem Tanımlama İçin Matlab Programı
- EK 4 Gaz Kromatogramları
- EK 5 Teorik PID Kontrol İçin Matlab Programı
- EK 6 Teorik AIMC Kontrol İçin Matlab Programı
- EK 7 Teorik GMV Kontrol İçin Matlab Programı

EK 1 DENEYSEL PID KONTROL İÇİN MATLAB PROGRAMI

```

function [sys,x0,str,ts] = G_Cont_Model_Temp(t,x,u,flag)
%SFUNTMPL General M-file S-function template
% With M-file S-functions, you can define you own ordinary differential
% equations (ODEs), discrete system equations, and/or just about
% any type of algorithm to be used within a Simulink block diagram.
%
% The general form of an M-File S-function syntax is:
%   [SYS,X0,STR,TS] = SFUNC(T,X,U,FLAG,P1,...,Pn)
%
% What is returned by SFUNC at a given point in time, T, depends on the
% value of the FLAG, the current state vector, X, and the current
% input vector, U.
%
% FLAG   RESULT           DESCRIPTION
% -----
% 0      [SIZES,X0,STR,TS] Initialization, return system sizes in SYS,
%                               initial state in X0, state ordering strings
%                               in STR, and sample times in TS.
% 1      DX               Return continuous state derivatives in SYS.
% 2      DS               Update discrete states SYS = X(n+1)
% 3      Y                Return outputs in SYS.
% 4      TNEXT            Return next time hit for variable step sample
%                               time in SYS.
% 5                               Reserved for future (root finding).
% 9      []               Termination, perform any cleanup SYS=[].
%
% The state vectors, X and X0 consists of continuous states followed
% by discrete states.
%
% Optional parameters, P1,...,Pn can be provided to the S-function and
% used during any FLAG operation.
%
% When SFUNC is called with FLAG = 0, the following information
% should be returned:
%
%   SYS(1) = Number of continuous states.
%   SYS(2) = Number of discrete states.
%   SYS(3) = Number of outputs.
%   SYS(4) = Number of inputs.
%           Any of the first four elements in SYS can be specified
%           as -1 indicating that they are dynamically sized. The
%           actual length for all other flags will be equal to the
%           length of the input, U.
%   SYS(5) = Reserved for root finding. Must be zero.
%   SYS(6) = Direct feedthrough flag (1=yes, 0=no). The s-function
%           has direct feedthrough if U is used during the FLAG=3
%           call. Setting this to 0 is akin to making a promise that
%           U will not be used during FLAG=3. If you break the promise
%           then unpredictable results will occur.
%   SYS(7) = Number of sample times. This is the number of rows in TS.
%
%   X0     = Initial state conditions or [] if no states.
%
%   STR    = State ordering strings which is generally specified as [].
%
%   TS     = An m-by-2 matrix containing the sample time
%           (period, offset) information. Where m = number of sample
%           times. The ordering of the sample times must be:
%
%           TS = [0      0,      : Continuous sample time.

```

```

%           0      1,      : Continuous, but fixed in minor step
%                               sample time.
%           PERIOD OFFSET, : Discrete sample time where
%                               PERIOD > 0 & OFFSET < PERIOD.
%           -2      0];    : Variable step discrete sample time
%                               where FLAG=4 is used to get time of
%                               next hit.
%
%           There can be more than one sample time providing
%           they are ordered such that they are monotonically
%           increasing. Only the needed sample times should be
%           specified in TS. When specifying than one
%           sample time, you must check for sample hits explicitly by
%           seeing if
%           abs(round((T-OFFSET)/PERIOD) - (T-OFFSET)/PERIOD)
%           is within a specified tolerance, generally 1e-8. This
%           tolerance is dependent upon your model's sampling times
%           and simulation time.
%
%           You can also specify that the sample time of the S-function
%           is inherited from the driving block. For functions which
%           change during minor steps, this is done by
%           specifying SYS(7) = 1 and TS = [-1 0]. For functions which
%           are held during minor steps, this is done by specifying
%           SYS(7) = 1 and TS = [-1 1].

% Copyright 1990-2002 The MathWorks, Inc.
% $Revision: 1.18 $

%
% The following outlines the general structure of an S-function.
%
switch flag,

%*****
% Initialization %
%*****
case 0,
    [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes;

%*****
% Derivatives %
%*****
case 1,
    sys=mdlDerivatives(t,x,u);

%*****
% Update %
%*****
case 2,
    sys=mdlUpdate(t,x,u);

%*****
% Outputs %
%*****
case 3,
    sys=mdlOutputs(t,x,u);

%*****
% GetTimeOfNextVarHit %
%*****
case 4,
    sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u);

%*****

```

```

% Terminate %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
case 9,
    sys=mdlTerminate(t,x,u);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Unexpected flags %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
otherwise
    error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);

end

% end sfuntmpl

%
%=====
% mdlInitializeSizes
% Return the sizes, initial conditions, and sample times for the S-function.
%=====
%
function [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes

%
% call simsizes for a sizes structure, fill it in and convert it to a
% sizes array.
%
% Note that in this example, the values are hard coded. This is not a
% recommended practice as the characteristics of the block are typically
% defined by the S-function parameters.
%
sizes = simsizes;

sizes.NumContStates = 0;
sizes.NumDiscStates = 4;
sizes.NumOutputs    = 4;
sizes.NumInputs     = 1;
sizes.DirFeedthrough = 1;
sizes.NumSampleTimes = 1; % at least one sample time is needed

sys = simsizes(sizes);

%
% initialize the initial conditions
%
x0 = [0 0 0 0];

%
% str is always an empty matrix
%
str = [];

%
% initialize the array of sample times
%
% ts = [-2 0]; % Variable sample time
% ts = [-1 0]; % Inherited sample time
% ts = [0 0]; % continuous sample time

% end mdlInitializeSizes

%
%=====
% mdlDerivatives
% Return the derivatives for the continuous states.

```

```

%=====
%
function sys=mdlDerivatives(t,x,u)

sys = [];

% end mdlDerivatives

%
%=====
% mdlUpdate
% Handle discrete state updates, sample time hits, and major time step
% requirements.
%=====
%
function sys=mdlUpdate(t,x,u)

% Onceki girisleri ve cikislari al
giris_n_2 = x(2);
giris_n_1 = x(1);
cikis_n_1 = x(4);
cikis_n   = x(3);

deltat = 1;
KC = 1.995;
KI = 600;
KD = 189.4;

%deltau = KC*(u(1)- giris_n_1) +((KC*deltat/KI)*u(1))-((KC*KD/deltat)*(u(1)-
(2* giris_n_1)+giris_n_2));
deltau=((KC+(KC*deltat/KI)+(KC*KD/deltat))*u(1))-((KC+(2*KC*KD/deltat))*(u(1)-
giris_n_1))+((KC*KD/deltat)*(u(1)-giris_n_2))
output = cikis_n + deltau;

if (output < 0 )
    output = 0;
elseif (output > 250)
    output = 250;
end

sys(4) = cikis_n;
sys(3) = output;
sys(2) = giris_n_1;
sys(1) = u;

% end mdlUpdate

%
%=====
% mdlOutputs
% Return the block outputs.
%=====
%
function sys=mdlOutputs(t,x,u)

sys(1) = x(3);
sys(2) = x(4);
sys(3) = x(1);
sys(4) = x(2);

% end mdlOutputs

%

```



```

=====
% mdlGetTimeOfNextVarHit
% Return the time of the next hit for this block. Note that the result is
% absolute time. Note that this function is only used when you specify a
% variable discrete-time sample time [-2 0] in the sample time array in
% mdlInitializeSizes.
=====
%
%
function sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u)

sampleTime = 1; % Example, set the next hit to be one second later.
sys = t + sampleTime;

% end mdlGetTimeOfNextVarHit

%
=====
% mdlTerminate
% Perform any end of simulation tasks.
=====
%
%
function sys=mdlTerminate(t,x,u)

sys = [];

% end mdlTerminate

```

EK 2 DENEYSEL GMV KONTROL İÇİN MATLAB PROGRAMI

```

function [sys,x0,str,ts] = G_Cont_Model_Temp(t,x,u,flag)
%SFUNTMPL General M-file S-function template
% With M-file S-functions, you can define you own ordinary differential
% equations (ODEs), discrete system equations, and/or just about
% any type of algorithm to be used within a Simulink block diagram.
%
% The general form of an M-File S-function syntax is:
%   [SYS,X0,STR,TS] = SFUNC(T,X,U,FLAG,P1,...,Pn)
%
% What is returned by SFUNC at a given point in time, T, depends on the
% value of the FLAG, the current state vector, X, and the current
% input vector, U.
%
% FLAG   RESULT           DESCRIPTION
% -----
% 0      [SIZES,X0,STR,TS] Initialization, return system sizes in SYS,
%                               initial state in X0, state ordering strings
%                               in STR, and sample times in TS.
% 1      DX               Return continuous state derivatives in SYS.
% 2      DS               Update discrete states SYS = X(n+1)
% 3      Y                Return outputs in SYS.
% 4      TNEXT            Return next time hit for variable step sample
%                               time in SYS.
% 5                               Reserved for future (root finding).
% 9      []               Termination, perform any cleanup SYS=[].
%
% The state vectors, X and X0 consists of continuous states followed
% by discrete states.
%
% Optional parameters, P1,...,Pn can be provided to the S-function and
% used during any FLAG operation.
%
% When SFUNC is called with FLAG = 0, the following information
% should be returned:
%
%   SYS(1) = Number of continuous states.
%   SYS(2) = Number of discrete states.
%   SYS(3) = Number of outputs.
%   SYS(4) = Number of inputs.
%             Any of the first four elements in SYS can be specified
%             as -1 indicating that they are dynamically sized. The
%             actual length for all other flags will be equal to the
%             length of the input, U.
%   SYS(5) = Reserved for root finding. Must be zero.
%   SYS(6) = Direct feedthrough flag (1=yes, 0=no). The s-function
%             has direct feedthrough if U is used during the FLAG=3
%             call. Setting this to 0 is akin to making a promise that
%             U will not be used during FLAG=3. If you break the promise
%             then unpredictable results will occur.
%   SYS(7) = Number of sample times. This is the number of rows in TS.
%
%   X0      = Initial state conditions or [] if no states.
%
%   STR     = State ordering strings which is generally specified as [].
%
%   TS      = An m-by-2 matrix containing the sample time
%             (period, offset) information. Where m = number of sample
%             times. The ordering of the sample times must be:

```

```

%          TS = [0      0,      : Continuous sample time.
%                0      1,      : Continuous, but fixed in minor step
%                               sample time.
%                PERIOD OFFSET, : Discrete sample time where
%                               PERIOD > 0 & OFFSET < PERIOD.
%                -2      0];     : Variable step discrete sample time
%                               where FLAG=4 is used to get time of
%                               next hit.
%
%          There can be more than one sample time providing
%          they are ordered such that they are monotonically
%          increasing. Only the needed sample times should be
%          specified in TS. When specifying than one
%          sample time, you must check for sample hits explicitly by
%          seeing if
%          abs(round((T-OFFSET)/PERIOD) - (T-OFFSET)/PERIOD)
%          is within a specified tolerance, generally 1e-8. This
%          tolerance is dependent upon your model's sampling times
%          and simulation time.
%
%          You can also specify that the sample time of the S-function
%          is inherited from the driving block. For functions which
%          change during minor steps, this is done by
%          specifying SYS(7) = 1 and TS = [-1 0]. For functions which
%          are held during minor steps, this is done by specifying
%          SYS(7) = 1 and TS = [-1 1].

%          Copyright 1990-2002 The MathWorks, Inc.
%          $Revision: 1.18 $

%
%          The following outlines the general structure of an S-function.
%
switch flag,

%*****
% Initialization %
%*****
case 0,
    [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes;

%*****
% Derivatives %
%*****
case 1,
    sys=mdlDerivatives(t,x,u);

%*****
% Update %
%*****
case 2,
    sys=mdlUpdate(t,x,u);

%*****
% Outputs %
%*****
case 3,
    sys=mdlOutputs(t,x,u);

%*****
% GetTimeOfNextVarHit %
%*****
case 4,
    sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u);

```

```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Terminate %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
case 9,
    sys=mdlTerminate(t,x,u);

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Unexpected flags %
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
otherwise
    error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);

end

% end sfuntmpl

%
=====
% mdlInitializeSizes
% Return the sizes, initial conditions, and sample times for the S-function.
=====
%
function [sys,x0,str,ts]=mdlInitializeSizes

%
% call simsizes for a sizes structure, fill it in and convert it to a
% sizes array.
%
% Note that in this example, the values are hard coded. This is not a
% recommended practice as the characteristics of the block are typically
% defined by the S-function parameters.
%
sizes = simsizes;

sizes.NumContStates = 0;
sizes.NumDiscStates = 18;
sizes.NumOutputs = 18;
sizes.NumInputs = 1;
sizes.DirFeedthrough = 1;
sizes.NumSampleTimes = 1; % at least one sample time is needed

sys = simsizes(sizes);

%
% initialize the initial conditions
%
x0 = [0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0];

%
% str is always an empty matrix
%
str = [];

%
% initialize the array of sample times
%
% ts = [-2 0]; % Variable sample time
% ts = [-1 0]; % Inherited sample time
% ts = [0 0]; % continuous sample time

% end mdlInitializeSizes

%
=====
% mdlDerivatives

```

```

% Return the derivatives for the continuous states.
%=====
%
function sys=mdlDerivatives(t,x,u)

sys = [];

% end mdlDerivatives

%
%=====
% mdlUpdate
% Handle discrete state updates, sample time hits, and major time step
% requirements.
%=====
%
function sys=mdlUpdate(t,x,u)

% Onceki girisleri ve cikislari al

gir_n_2 = x(3);      %Input @ t(n-2)
gir_n_1 = x(2);      %Input @ t(n-1)
gir_n   = x(1);      %Input @ t(n)

cik_n_2 = x(6);      %Controller output @ t(n-2)
cik_n_1 = x(5);      %Controller output @ t(n-1)
cik_n   = x(4);      %Controller output @ t(n)

sp_n_3   = 6.0;      %Set point @ t(n-3)
sp_n_2   = 6.0;      %Set point @ t(n-2)
sp_n_1   = 6.0;      %Set point @ t(n-1)
sp_n     = 6.0;      %Set point @ t(n)

a1=x(8);
a2=x(9);
b0=x(10);
b1=x(11);

f0=x(12);
f1=x(13);
fiki=x(14);
g0=x(15);
g1=x(16);
h0=x(17);
%F=zeros(10,10);
%FT=zeros(10,10);
%P=zeros(10,10);
%M=zeros(10,10);
%D=zeros(10,10);
%S=zeros(10,10);
%T=zeros(10,10);
%R=zeros(10,10);
%V=zeros(10,10);
%C=zeros(10,10);
%O=zeros(10,10);
%tetaest=zeros(10,10);
%W=zeros(10,10);
%XF=zeros(10,10);
%H=zeros(10,10);
%F2=zeros(10,10);
%FT2=zeros(10,10);
%P2=zeros(10,10);
%tetaesti=zeros(10,10);
%D2=zeros(10,10);

```

```

%S2=zeros(10,10);
%T2=zeros(10,10);
%R2=zeros(10,10);
%V2=zeros(10,10);
%C2=zeros(10,10);
%O2=zeros(10,10);
%W2=zeros(10,10);
%XF2=zeros(10,10);
%H2=zeros(10,10);
if t<=1
    % for I=1:4
    % for J=1:1
    %   tetaest(I,J)=0.001;
    % end
    % end

tetaest(1,1)=-0.5000;
    tetaest(2,1)=-0.4970;
    tetaest(3,1)=0.0039;
    tetaest(4,1)=0.0015;

for I=1:6
    for J=1:1
        tetaesti(I,J)=0.001;
    end
end

% tetaesti(1,1)= 0.9825;
%   tetaesti(2,1)= -0.0172;
%   tetaesti(3,1)=-0.0174 ;
%   tetaesti(4,1)= 0.028;
%   tetaesti(5,1)= -0.061;
%   tetaesti(6,1)= 0.027;
else

    tetaest(1,1)=a1;
    tetaest(2,1)=a2;
    tetaest(3,1)=b0;
    tetaest(4,1)=b1;

    tetaesti(1,1)= f0;
    tetaesti(2,1)= f1;
    tetaesti(3,1)= fiki;
    tetaesti(4,1)= g0;
    tetaesti(5,1)= g1;
    tetaesti(6,1)= h0;
end

for I=1:4
    for J=1:4
        P(I,J)=0;
    end
end
for I=1:4
    P(I,I)=10000.0;
end

for I=1:6
for J=1:6
    P2(I,J)=0;
end
end
for I=1:6
    P2(I,I)=10000.0;
end
end

```

```

lamda=0.95;

%Pfonk=0.1;           % Minimum prediction horizon
%Qfonk=0.004;        % Maximum prediction horizon
%Rfonk=0.1;

Pfonk=5.0;           % Minimum prediction horizon
Qfonk=1.0;           % Maximum prediction horizon
Rfonk=5.0;

Ai=[1 -0.5 -0.3];
Bi=[0.0063 0.0021];
Ci=[1];
Fi=[1 0.2 -0.1];
Gi=[1 1];
Hi=[1];

% ----- Design parameters -----

% ----- Degree of polynomials -----
lA=length(Ai);
nA=lA-1;
lB=length(Bi);
nB=lB;
nC=length(Ci);
lF=length(Fi);
nF=lF;
lG=length(Gi);
nG=lG;
lH=length(Hi);
nH=lH;
lt=nA+nB;
lt2=nF+nG+nH;

% ----- Algorithm -----
%for uy=1:lA+2
%  u(uy)=0;
%  y(uy)=6;
%end

%PV=tetaest';
%PR=tetaesti';
%ye=[zeros(lA,1)'];

% -----Parametre tahmini (Parameter estimation)-----

F(1,1)=(-1.0)*gir_n;
F(2,1)=(-1.0)*gir_n_1;
F(3,1)=cik_n;
F(4,1)=cik_n_1;
%F(5,1)=cik_n_2;

%phi=[gir_n gir_n_1 cik_n cik_n_1];
for I=1:lt;
for J=1:1;
FT(J,I)=F(I,J);
end

```

```

end

for I=1:1;
for J=1:1;
D(I,J)=0;
for K=1:1t;
D(I,J)=D(I,J)+FT(I,K)*tetaest(K,J);
end
end
end

E=D(1,1);

EPS=u(1)-E;

for I=1:1t;
for J=1:1;
S(I,J)=0;
for K=1:1t;
S(I,J)=S(I,J)+P(I,K)*F(K,J);
end
end
end

for I=1:1;
for J=1:1t;
T(I,J)=0;
for K=1:1t
T(I,J)=T(I,J)+FT(I,K)*P(K,J);
end
end
end

for I=1:1;
for J=1:1;
R(I,J)=0;
for K=1:1t;
R(I,J)=R(I,J)+FT(I,K)*S(K,J);
end
end
end

PAYDA=R(1,1)+lamda;
for I=1:1t;
for J=1:1t;
V(I,J)=0;
for K=1:1;
V(I,J)=V(I,J)+S(I,K)*T(K,J);
end
end
end

CARPIM=1/PAYDA;

for I=1:1t;
for J=1:1t;
W(I,J)=V(I,J)*CARPIM;
end
end

for I=1:1t;
for J=1:1t;
W(I,J)=W(I,J)*(-1);

```



```

end
end

for I=1:lt;
  for J=1:lt;
    C(I,J)=P(I,J)+W(I,J);
  end
end

for I=1:lt;
  for J=1:lt;
    P(I,J)=C(I,J)*(1.0/lamda);
  end
end

for I=1:lt;
  for J=1:1;
    XF(I,J)=0;
  for K=1:lt;
    XF(I,J)=XF(I,J)+P(I,K)*F(K,J);
  end
end
end

for I=1:lt;
  for J=1:1;
    O(I,J)=XF(I,J)*EPS;
  end
end

for I=1:lt;
  for J=1:1;
    tetaest(I,J)=tetaest(I,J)+O(I,J);
  end
end

A1=tetaest(1,1);
A2=tetaest(2,1);
%A3=tetaest(3,1);
B0=tetaest(3,1);
B1=tetaest(4,1);

PSE=(Pfonk*u(1))+(Qfonk*cik_n)-(Rfonk*sp_n);

F2(1,1)=cik_n;
F2(2,1)=cik_n_1;
F2(3,1)=cik_n_2;
F2(4,1)=gir_n;
F2(5,1)=gir_n_1;
F2(6,1)=sp_n;

%F2(7,1)=sp_n_1;

for I=1:lt2;
  for J=1:1;
    FT2(J,I)=F2(I,J);
  end
end

for I=1:1;
  for J=1:1;
    D2(I,J)=0;
  for K=1:lt2;

```

```

    D2(I,J)=D2(I,J)+FT2(I,K)*tetaesti(K,J);
end
end
end

```

```

E2=D2(1,1);
EPS2=PSE-E2;

```

```

for I=1:lt2;
    for J=1:1;
        S2(I,J)=0;
        for K=1:lt2;
            S2(I,J)=S2(I,J)+P2(I,K)*F2(K,J);
        end
    end
end
end

```

```

for I=1:1;
    for J=1:lt2;
        T2(I,J)=0;
        for K=1:lt2;
            T2(I,J)=T2(I,J)+FT2(I,K)*P2(K,J);
        end
    end
end
end

```

```

for I=1:1;
    for J=1:1;
        R2(I,J)=0;
        for K=1:lt2;
            R2(I,J)=R2(I,J)+FT2(I,K)*S2(K,J);
        end
    end
end
end

```

```

PAYDA2=R2(1,1)+lamda;

```

```

for I=1:lt2;
    for J=1:lt2;
        V2(I,J)=0;
        for K=1:1;
            V2(I,J)=V2(I,J)+S2(I,K)*T2(K,J);
        end
    end
end
end

```

```

CARPIM2=1/PAYDA2;
for I=1:lt2;
    for J=1:lt2;
        W2(I,J)=V2(I,J)*CARPIM2;
    end
end
end

```

```

for I=1:lt2;
    for J=1:lt2;
        W2(I,J)=W2(I,J)*(-1);
    end
end

```

```

end

for I=1:lt2;
    for J=1:lt2;
        C2(I,J)=P2(I,J)+W2(I,J);
    end
end

for I=1:lt2;
    for J=1:lt2;
        P2(I,J)=C2(I,J)*(1.0/lamda);
    end
end

for I=1:lt2;
    for J=1:1;
        XF2(I,J)=0;
    for K=1:lt2;
        XF2(I,J)=XF2(I,J)+P2(I,K)*F2(K,J);
    end
end
end

for I=1:lt2;
    for J=1:1;
        O2(I,J)=XF2(I,J)*EPS2;
    end
end

for I=1:lt2;
    for J=1:1;
        tetaesti(I,J)=tetaesti(I,J)+O2(I,J);
    end
end

f0=tetaesti(1,1);
f1=tetaesti(2,1);
fiki=tetaesti(3,1);
g0=tetaesti(4,1);
g1=tetaesti(5,1);
h0=tetaesti(6,1);

giden=((g0*u(1))+(g1*gir_n)-(h0*sp_n)/((f0)+(f1*cik_n)+(fiki*cik_n_1)));
deltau=giden;
%if (giden < 0.001 )
%    giden = 0;
%end
output=giden*(-7);

if (output > 250)
    output = 250;
end
%deltau=output-cik_n;

sys(1) = u(1);           %Input @ t(n+1)
sys(2) = gir_n;         %Input @ t(n)
sys(3) = gir_n_1;       %Input @ t(n-1)
sys(4) = output;        %Input @ t(n-2)
sys(5) = cik_n;         %Controller output @ t(n+1)

```

```

sys(6) = cik_n_1;          %Controller output @ t(n-1)
sys(7)=deltau;
%ARMAX MODEL PARAMETRE
sys(8)=tetaest(1,1);
sys(9)=tetaest(2,1);
sys(10)=tetaest(3,1);
sys(11)=tetaest(4,1);

%KONTROL PARAMETRE
sys(12)=tetaesti(1,1);
sys(13)=tetaesti(2,1);
sys(14)=tetaesti(3,1);
sys(15)=tetaesti(4,1);
sys(16)=tetaesti(5,1);
sys(17)=tetaesti(6,1);
sys(18)=t;
% end mdlUpdate

%
%=====
% mdlOutputs
% Return the block outputs.
%=====
%
function sys=mdlOutputs(t,x,u)

%sys(1) = 1;          %Input @ t(n+1)
%sys(2) = 2;          %Input @ t(n)
%sys(3) = 3;          %Input @ t(n-1)
%sys(4) = 4;          %Input @ t(n-2)
%sys(5) = 5;          %Controller output @ t(n+1)
%sys(6) = 6;          %Controller output @ t(n-1)
%sys(7) = 7;

sys(1) = x(1);
sys(2) = x(2);
sys(3) = x(3);
sys(4) = x(4);
sys(5) = x(5);
sys(6) = x(6);
sys(7) = x(7);
sys(8) = x(8);
sys(9) = x(9);
sys(10) = x(10);
sys(11) = x(11);
sys(12) = x(12);
sys(13) = x(13);
sys(14) = x(14);
sys(15) = x(15);
sys(16) = x(16);
sys(17) = x(17);
sys(18) = x(18);
%sys(11) = x(11);
%sys(12) = x(12);
% end mdlOutputs

%
%=====
% mdlGetTimeOfNextVarHit
% Return the time of the next hit for this block. Note that the result is
% absolute time. Note that this function is only used when you specify a
% variable discrete-time sample time [-2 0] in the sample time array in
% mdlInitializeSizes.
%=====
%

```

```

function sys=mdlGetTimeOfNextVarHit(t,x,u)
    sampleTime = 1;    % Example, set the next hit to be one second later.
    sys = t + sampleTime;
% end mdlGetTimeOfNextVarHit
%
%=====
% mdlTerminate
% Perform any end of simulation tasks.
%=====
%
function sys=mdlTerminate(t,x,u)
    sys = [];
% end mdlTerminate

```

EK 3 TEORİK SİSTEM TANIMLAMA İÇİN MATLAB PROGRAMI

```
% ***** YINELEMELİ EN KÜÇÜK KARELER YÖNTEMİ *****
% (Dogrusal Modeller)
% ***** Recursive least square parameter estimation *****

% Sistem modeli :  $y(t) = (q-1)B(q-1)/A(q-1)u(t) + e(t)$  (ARMAX)

clear

normglukoz1;

bul1=fopen('glukozt.txt','w');
bul2=fopen('glukozu.txt','w');
bul3=fopen('glukozy.txt','w');
bul4=fopen('glukozyk.txt','w');
bul5=fopen('glukozparametre.txt','w');
%bul6=fopen('glukoznedir.txt','w');

for i=1:53;
    r(i)=u(i);
    b(i)=y(i);
end

u=r;
y=b;

teta=5;
L=teta;
nB=2;
nA=3;
lamda=0.9

sp=1; % örnekleme aralığı
simutime=52; % benzetim süresi

t=0:sp:simutime;
itno=length(t);

% -----Başlangıç koşulları-----

alfa=1000
P=alfa*eye(L); % Kovaryans matris

for n=1:nA+1
    tetaest(:,n)=0.0*ones(L,1); % Parametre matrisi
    phi(:,n)=zeros(L,1); % Veri matrisi
    eps(n)=0; % Hata
end

% -----Parametre tahmini (Parameter estimation)-----

for n=nA+2:itno
    phi(:,n)=[-y(n-1:-1:n-nA) u(n-1:-1:n-nB)]'
    eps(n)=y(n)-phi(:,n)'*tetaest(:,n-1);
    %P=(P-(P*phi(:,n)*phi(:,n)')*P)/(1+phi(:,n)')*P*phi(:,n)); %unutma
    %çarpanı olmadığı durum
    P=(1/lamda)*(P-(P*phi(:,n)*phi(:,n)')*P)/(lamda+phi(:,n)')*P*phi(:,n));
    tetaest(:,n)=tetaest(:,n-1)+P*phi(:,n)*eps(n);

    %nedir(n)=(phi(:,n)')*tetaest(:,n-1))
```

```

    yk(n)=phi(:,n) '*tetaest(:,n)
    res(n)=y(n)-yk(n);
    hata(n)=(y(n)-yk(n))^2;
    ISE=sum(hata)

end

NORM=norm((y-yk)/y)

ISE1=sum(hata)

%-----Model geçerlilik sınama testleri-----
test

% ----- Grafikler-----
fprintf(bul1,'%5.2f\n',t);
fprintf(bul2,'%3.2f\n',u);
fprintf(bul3,'%3.4f\n',y);
fprintf(bul4,'%3.4f\n',yk);
parametreler=[tetaest];
fprintf(bul5,'%3.4f    %3.4f    %3.4f    %3.4f    %3.4f\n',parametreler);
fprintf(bul6,'%3.4f\n',nedir);

figure(1)

subplot(311)
plot(t,u)
axis([0 simutime 0 100])
%title('girdi sinyali (kare dalga)')
%xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('glikoz akış hızı(L/dak)')

subplot(312)
plot(t,y,'r',t,yk,'b')
axis([0 simutime 1 3])
%title('Gerçek ve kestirilen çıktı')
%xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('DO (mg/L)')

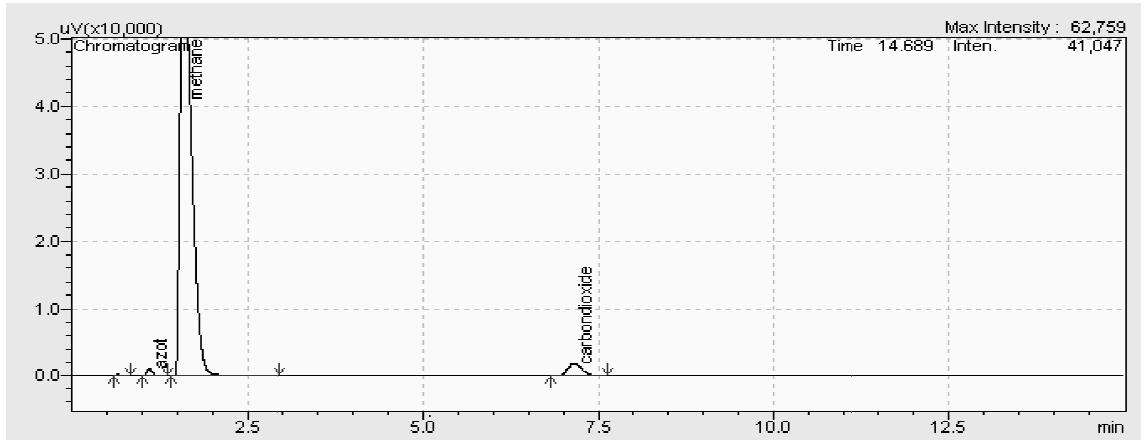
subplot(313)
plot(t,tetaest)
axis([0 simutime -2.5 2.0])
%title('Gerçek Parametreler ve Kestirilen parametreler')
xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('parametreler')

%figure(2)
%plot(t, tetaest)
%axis([0 simutime -1.2 2])
%title('Tahmin edilen parametreler')
%xlabel('zaman adımı')
%ylabel('teta')

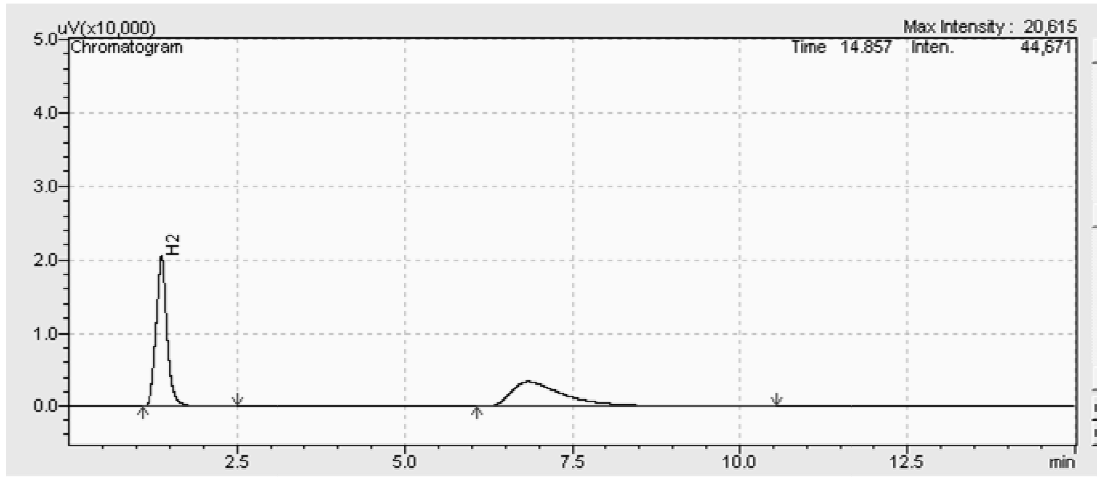
fclose(bul1)
fclose(bul2)
fclose(bul3)
fclose(bul4)
fclose(bul5)

```

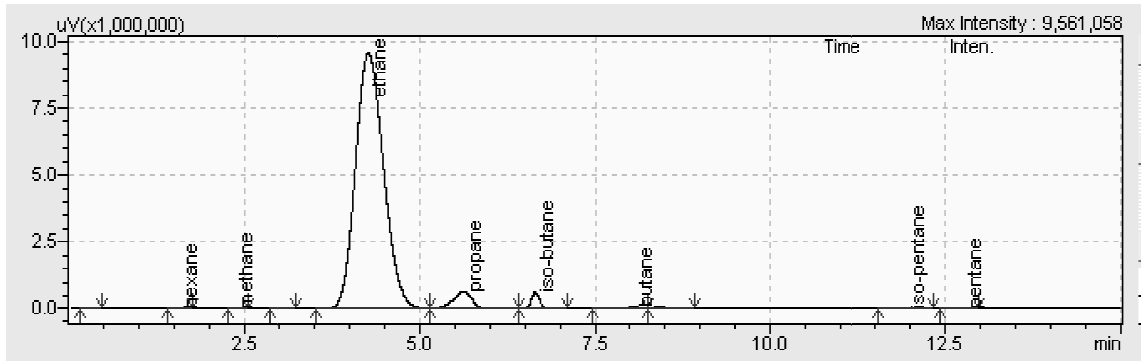
EK 4 GAZ KROMATOGRAMLARI



Şekil E1 TCD1 dedektör kromotogramı



Şekil E2 TCD2 dedektör kromotogramı



Şekil E3 FID dedektör kromotogramı

EK 5 TEORİK PID KONTROL İÇİN MATLAB PROGRAMI

```
% PID
clear
bul1=fopen('pidkaret.txt','w');
bul2=fopen('pidkarew.txt','w');
bul3=fopen('pidkareu.txt','w');
bul4=fopen('pidkarey.txt','w');

% ----- Actual System parameters -----
%B=[ 0.6 0.1];
%A=[1 -1.2 0.8];
%Benim sicaklik sistemi
%A=[1 -0.567 -0.428];
%B=[0.3035 -0.2574];
%Havvan'in DO tanimlamasindan
%A=[1 -0.5637 -0.3898];
%B=[0.026 -0.0611 0.0941];

A=[1 -1.6871 0.9175 -0.226];
B=[0.0001 0.0002];

nA=3;
nB=2;
nC=1;

% ----- C polynomial (filter) -----
C=[1];

% ----- PID parameters -----
% KC=2632.009;
% KI=184.169;
% KD=27.5656;

KC=32.177
KI=2.5597
KD=0.216

%KC=32.80232076
%KI=2.376816266
%KD=0.219876506

% ---- Reference Input (Set-point) & Other settings -----

sp=1; %sampling period
simutime=21000; %simulation time
t=0:sp:simutime; %time axis
itno=length(t); %total iteration
%
% for k=1:itno
%     if k<=3000
%         w(1,k)=0.7;
%     end
% end
% for k=3000:itno
%     if 3000<k<=6000
%         w(1,k)=1.0;
%     end
% end
%
% for k=6000:itno
```

```

%     if 6000<k<=9000
%         w(1,k)=0.5;
%     end
% end
%
% for k=9000:itno
%     if 9000<k<=12000
%         w(1,k)=0.7;
%     end
% end
%
% for k=12000:itno
%     if 12000<k<=15000
%         w(1,k)=1.0;
%     end
% end
%
% for k=15000:itno
%     if 15000<k<=18000
%         w(1,k)=0.7;
%     end
% end
%
% for k=18000:itno
%     if 18000<k<=21000
%         w(1,k)=0.5;
%     end
% end
%
% for k=4400:itno
%     if 4400<k<=5400
%         w(1,k)=1.0;
%     end
% end

w=3+sign(sin((2*pi*t)/5000)); %set point
%w=0.5*ones(1,itno);
%for i=1:itno
%    w(i)=2;
%end

% ----- Noise -----
%u=sign(sin((2*pi/50)*t));
%a=1:maxtime+1;
%rand('seed');
e=0.005*randn(1,itno);

%y=filter(B,A,u)+filter(C,A,e);

% ----- Parameter and data vectors -----
teta=[A(2:4) B C]'; % true parameters

% ----- Algorithm -----
for m=1:4
    u(m)=1.0;
    er(m)=0.01;
    y(m)=0.01;
    att(m)=1.0;
    attm1(m)=1.0;
    attm2(m)=1.0;
    attm3(m)=1.0;
end

% -----Parametre tahmini (Parameter estimation)-----

```

```

for n=5:itno

    y(n)=[-y(n-1:-1:n-nA) u(n-1:-1:n-nB) e(n-1:-1:n-nC)]*teta;
    er(n)=w(n)-y(n);
    %att(n)=(KC+(KC*sp/2*KI)+(KC*KD/sp))*er(n);
    %attm1(n)=(KC*sp/2*KI)-KC-(2*KC*KD/sp))*er(n-1);
    %attm2(n)=(KC*KD/sp)*er(n-2);
    %attm3(n)=(att(n)+attm1(n)+attm2(n)); %attm3 delta u değerini ifade eder
    att(n)=(KC)+(KC*sp/KI)+(KC*KD/sp))*er(n);
    attm1(n)=(KC)+(2*KC*KD/sp))*er(n-1);
    attm2(n)=(KC*KD/sp)*er(n-2);
    attm3(n)=att(n)-attm1(n)+attm2(n);
    u(n)=(attm3(n)*1)+u(n-1);
u(n)=u(n)*1.0 ;
if u(n)<=0.0 u(n)=0.0;
elseif u(n)>=200.0 u(n)=200.0;
else u(n)=u(n);
end

    hata(n)=(w(n)-y(n))^2;

end

ISE=sum(hata)

fprintf(bul1,'%5.2f\n',t);
fprintf(bul2,'%3.2f\n',w);
fprintf(bul3,'%3.4f\n',u);
fprintf(bul4,'%3.4f\n',y);

figure(1)
subplot(311)
plot(t,w,t,y)
axis([0 simutime 0 3])
%title('Set-point, system output')
xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('Glikoz derişimi (g/L)')

subplot(312)

plot(t,u)
axis([0 simutime -0.5 200.0])
%title('control signal')
xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('Glikoz akış hızı (mL/dak)')

fclose(bul1)
fclose(bul2)
fclose(bul3)
fclose(bul4)

```

EK 6 TEORİK AIMC KONTROL İÇİN MATLAB PROGRAMI

```
%
% Adaptive Internal Model Control (AIMC)
%
% System Model:
%    $A(q^{-1})y(t) = B(q^{-1})u(t-1)$ 
% where
%    $D=1-q^{-1}$  ; difference operator
%
%
%clear
%bul1=fopen('gmvt.txt','w');
%bul2=fopen('gmvw.txt','w');
%bul3=fopen('gmvu.txt','w');
%bul4=fopen('gmvy.txt','w');
%bul5=fopen('gmvarmaxparametre.txt','w');
%bul6=fopen('gmvpseo.txt','w');
%bul7=fopen('gmvkontparametre.txt','w');

% ----- Actual System parameters -----

A=[1 -0.4724 -0.2577 -0.2440];
B=[1.1103 0.0286];

% ----- Initial estimates for A and B -----
Ai=[1 -0.5 -0.3 -2];
Bi=[1 0];

% ----- Degree of polynomials -----
lA=length(A);
nA=lA-1;
lB=length(B);
nB=lB;
lt=nA+nB;

% ---- Reference Input (Set-point) & Other settings ----

sp=1; %sampling period
simutime=1000; %simulation time
t=0:sp:simutime; %time axis
itno=length(t); %total iteration
%for k=1:itno
% if k<=900
%   w(1,k)=6.0;
%end
%end
%for k=900:itno
% if 900<k<=1800
%   w(1,k)=5.2;
%
% end
%end
%for k=1800:itno
% if 1800<k<=2700
%   w(1,k)=4.5;
%end
%end

%for k=2700:itno
```

```

%   if 2700<k<=3600
%       w(1,k)=3.0;
%   end
%end
%for k=3600:itno
%   if 3600<k<=10000
%       w(1,k)=2;
%   end
%end
%w=5+1*sign(sin((2*pi*t)/400));
w=6*ones(1,itno);

% ----- Noise -----
%u=sign(sin((2*pi/50)*t));
%a=1:maxtime+1;
%rand('seed');
%e=0.015*randn(1,itno);
%y=filter(B,A,u)+filter(C,A,e);

% ----- forgetting factor -----
lamda=1;
Pm=10000*eye(1t);
% ----- Parameter and data vectors -----
teta=[A(2:1A) B]'; % true parameters
%tetaest=[Ai(2:1A) Bi]'; % estimated parameters
%tetaesti=[Fi(1:1F) Gi Hi]';

% ----- Algorithm -----
for uy=1:1A+2
    u(uy)=20;

    y(uy)=5;
end

%PV=tetaest';
%PR=tetaesti';
%ye=[zeros(1A,1)'];
for n=1:1A+2
    tetaest(:,n)=0.01*ones(1t,1); % Parametre matrisi
    phi(:,n)=zeros(1t,1); % Veri matrisi
    eps(n)=0; % Hata
end
%PV=tetaest';

lam=0.75;

% -----Parametre tahmini (Parameter estimation)-----

for n=1A+2:itno
%w(n)=2;
    y(n)=[-y(n-1:-1:n-nA) u(n-1:-1:n-nB)]*teta;
    phi(:,n)=[-y(n-1:-1:n-nA) u(n-1:-1:n-nB)]';
    eps(n)=y(n)-phi(:,n)'*tetaest(:,n-1);
    Pm=(Pm-(Pm*phi(:,n)*phi(:,n)')*Pm)/(lamda+phi(:,n)'*Pm*phi(:,n))/lamda;
    tetaest(:,n)=tetaest(:,n-1)+Pm*phi(:,n)*eps(n);
    yk(n)=phi(:,n)'*tetaest(:,n);
    res(n)=y(n)-yk(n);

% pseudo(n)=(P*y(n))+(Q*u(n-dg))-(R*w(n-dg));
% phi2(:,n)=[u(n-dg:-1:n-dg+1-nF) y(n-dg:-1:n-dg+1-nG) w(n-dg:-1:n-dg+1-nH)]';
% eps2(n)=pseudo(n)-phi2(:,n)'*tetaesti(:,n-1);
% Pt=(Pt-(Pt*phi2(:,n)*phi2(:,n)')*Pt)/(lamda+phi2(:,n)'*Pt*phi2(:,n))/lamda;
% tetaesti(:,n)=tetaesti(:,n-1)+Pt*phi2(:,n)*eps2(n);
%pseudotahmin(n)=phi2(:,n)'*tetaesti(:,n);

```

```

%PR=[PR;tetaesti'];
%f0(n)=tetaesti(1,n);
%f1(n)=tetaesti(2,n);
%f2(n)=tetaesti(3,n);
%g0(n)=tetaesti(4,n);
%g1(n)=tetaesti(5,n);
%h0(n)=tetaesti(6,n);
%u(n)=- (g0(n)*y(n)+(g1(n)*y(n-1)))-(h0(n)*w(n))/((f0(n)+(f1(n)*u(n-1))-(f2(n)*u(n-2)));
    gama(n)=w(n)-yk(n)-y(n);
    b0=tetaest(4,n);
    b1=tetaest(5,n);
    a1=tetaest(1,n);
    a2=tetaest(2,n);
    a3=tetaest(3,n);

    u(n)=lam*u(n-1)+((1-lam)/b0)*(gama(n)-a1*gama(n-1)-a2*gama(n-2));
if u(n)>100
    u(n)=100;
elseif u(n)<0
    u(n)=0;
end

%u(n)=((-g0*y(n)+g1*y(n-1))-(h0*w(n)))-f1*u(n-1)-f2*u(n-2))/f0;
%u(n)=- (g0*y(n)+(g1*y(n-1)))-(h0*w(n))/((f0)+(f1*u(n-1))-(f2*u(n-2)));

end

%fprintf(bul1,'%5.2f\n',t);
%fprintf(bul2,'%3.2f\n',w);
%fprintf(bul3,'%3.4f\n',u);
%fprintf(bul4,'%3.4f\n',y);
%parametreler=[tetaest]
%fprintf(bul5,'%4.4f    %4.4f    %4.4f    %4.4f    %4.4f\n',parametreler);
%fprintf(bul6,'%3.4f\n',pseudo);
%parametrelerkont=[tetaesti]
%fprintf(bul7,'%4.4f    %4.4f    %4.4f    %4.4f    %4.4f\n',parametrelerkont);

figure(1)
subplot(311)
plot(t,w,t,y,t,yk)
axis([0 simutime 0 14])
%title('Set-point, system output')
%xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('DO (mg/L)')

subplot(312)
plot(t,u)
axis([0 simutime 0 100])
%title('control signal')
%xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('Hava akış hızı (L/dak)')

subplot(313)
plot(t,tetaest)
axis([0 simutime -0.7 0.1])
%title('estimated system parameters')
xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('parametreler')

%figure(2)

```

```
%subplot(311)
%plot(t,pseudo)
%axis([0 simutime -1 1])
%title('pseudo output')
%xlabel('zaman adımı sayısı')
%ylabel('pseudo output')

%subplot (312)
%plot(t,tetaesti)
%axis ([0 simutime -2 2])
%title('stimated GMV control parameters')
%xlabel('zaman adımı sayısı')
%ylabel('GMV parametreleri')%

%fclose(bul1)
%fclose(bul2)
%fclose(bul3)
%fclose(bul4)
%fclose(bul5)
%fclose(bul6)
%fclose(bul7)
```

EK 7 TEORİK GMV KONTROL İÇİN MATLAB PROGRAMI

```
% Self-Tuning Generalized Minimum Variance Control (GMV)
%
% System Model:
%  $A(q^{-1})y(t) = B(q^{-1})u(t-1) + (C(q^{-1})/D)e(t)$ 
% where
%  $D=1-q^{-1}$  ; difference operator
%
clear
bul1=fopen('gmvt.txt','w');
bul2=fopen('gmvw.txt','w');
bul3=fopen('gmvu.txt','w');
bul4=fopen('gmvy.txt','w');
bul5=fopen('gmvarmaxparametre.txt','w');
bul6=fopen('gmvpseo.txt','w');
bul7=fopen('gmvkontparametre.txt','w');

% ----- Actual System parameters -----

%Zeynep glukoz tanimlamasindan na=2 nb=3
%A=[1 -1.5692 0.5828];
%B=[0.00026 0.00002 0.00021];

%Zeynep glukoz tanimlamasindan na=3 nb=2
%A=[1 -1.6871 0.9175 -0.2226];
%B=[0.0001 0.0002];

% ----- C polynomial (filter) -----
C=[1];
D=[1 -1]; % difference operator (delta)
F=[1 0.7];
G=[1 1 1 1];
H=[1];
% ----- Initial estimates for A and B -----
Bi=[1 -0.1];
Ai=[1 -1 0.6 -0.6];
Fi=[1 0.2 -0.1];
Gi=[1 1 1];
Hi=[1];

% ----- Design parameters -----
P=1; % Minimum prediction horizon
Q=0.040; % Maximum prediction horizon
R=1.9; % Control horizon
dg=1;
% ----- Degree of polynomials -----
lA=length(A);
nA=lA-1;
lB=length(B);
nB=lB;
nC=length(C);
lF=length(F);
nF=lF;
lG=length(G);
nG=lG;
lH=length(H);
nH=lH;
lt=nA+nB;
lt2=nF+nG+nH;

% ---- Reference Input (Set-point) & Other settings ----
sp=3; %sampling period
```



```

simutime=16200;           %simulation time
t=0:sp:simutime;        %time axis
itno=length(t);         %total iteration

for k=1:itno
    if k<=900
        w(1,k)=0.7;
    end
end
for k=900:itno
    if 900<k<=1500
        w(1,k)=1.0;
    end
end

for k=1500:itno
    if 1500<k<=1700
        w(1,k)=0.5;
    end
end

for k=1700:itno
    if 1700<k<=2700
        w(1,k)=0.7;
    end
end

for k=2700:itno
    if 2700<k<=3600
        w(1,k)=1.0;
    end
end

for k=3600:itno
    if 3600<k<=4200
        w(1,k)=0.7;
    end
end

for k=4200:itno
    if 4200<k<=4400
        w(1,k)=0.5;
    end
end

for k=4400:itno
    if 4400<k<=5400
        w(1,k)=1.0;
    end
end

%w=0.75+0.25*sign(sin((2*pi*t)/1500));
%w=0.5*ones(1,itno);
% ----- Noise -----
%u=sign(sin((2*pi/50)*t));
%a=1:maxtime+1;
%rand('seed');
e=0.005*randn(1,itno);

%y=filter(B,A,u)+filter(C,A,e);

% ----- forgetting factor -----
lamda=1.0;
Pm=1000*eye(1t);

```

```

Pt=1000*eye(lt2);
% ----- Parameter and data vectors -----
teta=[A(2:lA) B C]'; % true parameters
%tetaest=[Ai(2:lA) Bi]'; % estimated parameters
tetaesti=[Fi(1:lF) Gi Hi]';

% ----- Algorithm -----
for uy=1:lA+2
    u(uy)=1.0;
    u1(uy)=1.0;
    y(uy)=0.5;
end

%PV=tetaest';
%PR=tetaesti';
%ye=[zeros(lA,1)'];
for n=1:lA+2
    tetaest(:,n)=0.01*ones(lt,1); % Parametre matrisi
    phi(:,n)=zeros(lt,1); % Veri matrisi
    eps(n)=0; % Hata
end
%PV=tetaest';
for n=1:lA+2
    tetaesti(:,n)=0.01*ones(lt2,1); % Parametre matrisi
    phi2(:,n)=zeros(lt2,1); % Veri matrisi
    eps2(n)=0; % Hata
    %w(n)=2;
end

% -----Parametre tahmini (Parameter estimation)-----
for n=lA+2:itno
    %w(n)=2;
    y(n)=[-y(n-1:-1:n-nA) u(n-1:-1:n-nB) e(n-1:-1:n-nC)]*teta;
    phi(:,n)=[-y(n-1:-1:n-nA) u(n-1:-1:n-nB)]';
    eps(n)=y(n)-phi(:,n)'*tetaest(:,n-1);
    Pm=(Pm-(Pm*phi(:,n)*phi(:,n)')*Pm)/(lamda+phi(:,n)'*Pm*phi(:,n))/lamda;
    tetaest(:,n)=tetaest(:,n-1)+Pm*phi(:,n)*eps(n);
    yk(n)=phi(:,n)'*tetaest(:,n);
    res(n)=y(n)-yk(n);

    pseudo(n)=(P*y(n))+(Q*u(n-dg))-(R*w(n-dg));
    phi2(:,n)=[u(n-dg:-1:n-dg+1-nF) y(n-dg:-1:n-dg+1-nG) w(n-dg:-1:n-dg+1-
nH)]';
    eps2(n)=pseudo(n)-phi2(:,n)'*tetaesti(:,n-1);
    Pt=(Pt-(Pt*phi2(:,n)*phi2(:,n)')*Pt)/(lamda+phi2(:,n)'*Pt*phi2(:,n))/lamda;
    tetaesti(:,n)=tetaesti(:,n-1)+Pt*phi2(:,n)*eps2(n);
    %pseudotahmin(n)=phi2(:,n)'*tetaesti(:,n);
    %PR=[PR;tetaesti'];
    fO(n)=tetaesti(1,n);
    f1(n)=tetaesti(2,n);
    f2(n)=tetaesti(3,n);
    gO(n)=tetaesti(4,n);
    g1(n)=tetaesti(5,n);
    hO(n)=tetaesti(6,n);
    %u(n)=- (gO(n)*y(n)+(g1(n)*y(n-1)))-(hO(n)*w(n))/((fO(n))+(f1(n)*u(n-1))-(
f2(n)*u(n-2)));
    u(n)=- ((-gO(n)*y(n)+g1(n)*y(n-1))-(hO(n)*w(n)))-f1(n)*u(n-1)-f2(n)*u(n-
2))/fO(n);
    %u(n)=- ((-gO(n)*y(n)+g1(n)*y(n-1))-(hO(n)*w(n)))-f1(n)*u(n-1)-f2(n)*u(n-2))/fO(n);
    %u(n)=- (gO(n)*y(n)+(g1(n)*y(n-1)))-(hO(n)*w(n))/((fO(n))+(f1(n)*u(n-1))-(f2(n)*u(n-2)));

hata(n)=(w(n)-y(n))^2;
end

```

```

NORM=norm((y-yk)/y)

ISE=sum(hata)

fprintf(bul1,'%5.2f\n',t);
fprintf(bul2,'%3.2f\n',w);
fprintf(bul3,'%3.4f\n',u);
fprintf(bul4,'%3.4f\n',y);
parametreler=[tetaest];
fprintf(bul5,'%4.4f    %4.4f    %4.4f    %4.4f    %4.4f\n',parametreler);
fprintf(bul6,'%3.4f\n',pseudo);
parametrelerkont=[tetaesti];
fprintf(bul7,'%4.4f    %4.4f    %4.4f    %4.4f    %4.4f\n',parametrelerkont);

figure(1)
subplot(311)
plot(t,w,t,y,t,yk)
axis([0 simutime 0 2])
%title('Set-point, system output')
%xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('glikoz(g/L)')

subplot(312)
plot(t,u)
axis([0 simutime -10 50])
%title('control signal')
%xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('Glikoz akış hızı (mL/dak)')

subplot(313)
plot(t,tetaest)
axis([0 simutime -2 2])
%title('estimated system parameters')
xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('parametreler')

figure(2)
subplot(311)
plot(t,pseudo)
axis([0 simutime -1 1])
%title('pseudo output')
%xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('pseudo output')

subplot(312)
plot(t,tetaesti)
axis([0 simutime -2 2])
%title('estimated GMV control parameters')
xlabel('zaman adımı sayısı')
ylabel('GMV parametreleri')

fclose(bul1)
fclose(bul2)
fclose(bul3)
fclose(bul4)
fclose(bul5)
fclose(bul6)
fclose(bul7)

```

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Baran ÖZYURT

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 30.11.1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Milli Piyango Anadolu Lisesi (2002 – 2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği
Bölümü (2005 – 2009)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2009 – Temmuz 2012)