

FERMENTATİF HİDROJEN ÜRETİM PROSESİNİN MODELLENMESİ

Nevim GENÇ

Kocaeli Üniv., Müh. Fak., Çevre Müh., Böl., İZMİT
e-mail: ngenc@kocaeli.edu.tr

ÖZET

Kinetik modeller, fermentasyonun durumunu nicel olarak açıklamak ve ana değişkenler arasındaki ilişkiyi tanımlamak için kullanılabilir. Ayrıca, kinetik modeller fermentasyon prosesinin analizi, tasarımı ve işletimi için faydalı bilgiler sağlayabilir. Şimdiye kadar fermentatif hidrojen prosesinin nicelleştirilmesi için bazı kinetik modeller geliştirilmiştir. Bu derleme, genel olarak modifiye olmuş Gompertz modeli ve Anaerobik Çürütme Modeli 1 (ADM1)'nin kesikli fermentatif hidrojen üretim sürecinde substrat parçalanması, hidrojen üreten bakterinin büyümesi, hidrojen üretimi ve bazı çözümlü metabolitlerin üretimini tanımlamak için kolaylıkla kullanılabilirliğini göstermiştir. Modifiye olmuş Gompertz modeli ve ADM1 modeli ile öngörülen ile ölçülen hidrojen gelişim arasındaki korelasyon katsayısı yüksektir, bu modeller hidrojen profilini çok iyi öngörebilecek yeterliliktedir.

Anahtar Kelime: Fermentatif hidrojen üretim süreci, kinetik modeller, Gompertz modeli, Anaerobik Çürütme Modeli 1 (ADM1)

Modeling of fermentative hydrogen production process

ABSTRACT

Kinetic models can be used to describe relationship among the principal variables and to explain the behavior of fermentation quantitatively. In addition, it can provide useful information for the analysis, design and operation of a fermentation process. Many kinetics models have been so far developed for the quantification of the fermentative hydrogen process. This review showed that, in general, the modified Gompertz model and the Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1) can be easily used to describe the progress of substrate degradation, hydrogen-producing bacteria growth, hydrogen production and some soluble metabolite production in a batch fermentative hydrogen production process. The correlation coefficient between the measured and fitted hydrogen evolution by modified the Gompertz model and ADM1 model were high and models were able to predict well the hydrogen profile.

Key words: Fermentative hydrogen process, kinetic models, Gompertz model, Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1)

1. GİRİŞ

Kinetik modeller, fermentasyonun durumunu nicel olarak açıklamak ve süreci etkileyen ana değişkenler arasındaki ilişkiyi tanımlamak için kullanılabilir. Kinetik modeller genel olarak yapılandırılmış ve yapılandırılmamış modeller olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Yapılandırılmış modeller metabolik yollarını göz önünde bulundurur ve genel olarak çok karmaşıktır. Bu modelde, büyüme ve metabolik sentezin biyokimyasal ve fizyolojik durumu aynı

anda göz önünde bulundurularak fermentasyon hızı ifade edilmektedir. Diğer taraftan, yapılandırılmamış kinetik modeller yapılandırılmış olanlardan çok daha basittir. Yapılandırılmamış kinetik modellerde, mikroorganizmalar genellikle sistemde bir bileşen veya reaktant olarak göz önünde bulundurulur. Çok basit oldukları için mikrobiyal sistemlerin modellenmesinde sıkça kullanılmakta olup teknik amaçlar için oldukça uygundur [1].

Organik atıklardan anaerobik hidrojen üretimi sırasında, hidrojene ilaveten karbon dioksit, çeşitli uçucu yağ asitleri, ve bazen alkoller aynı anda üretilir [2]. Bu yüzden,

anaerobik hidrojen üretimi çok ürünlü karmaşık bir prosesdir. İşletme şartlarına bağlı olarak asidojenik ürünlerin dağılımı çok değişir [3]. Bundan başka, asetat, bütirat, hidrojen, karbon dioksit gibi bazı asidojenik ürünler, hidrojen tüketildiği sırada, çok karmaşık uçucu yağ asitleri veya alkollerini oluşturabilir. Bu durumda, böyle çok ürünlü prosesi tanımlayacak yapılandırılmış modelleri kurmak hemen hemen imkansızdır, ancak yapılandırılmamış modeller çok iyi bir seçenek olabilir [1].

Fermentatif biyohidrojen üretim sürecinde substrat tüketimi, mikrobiyal büyüme ve ürün oluşumunu karakterize etmek ve proses değişkenlerinin etkilerini öngörebilmek için birçok yapılandırılmamış kinetik modeller (Logistic, Gompertz, Luedeking-Piret vb) ile ADM1 gibi yapılandırılmış model de yaygın bir kullanım bulmuştur. Derleme niteliğindeki bu makalede modelleme çalışmalarında kullanılan yaklaşımlar ele alınmıştır.

2. KİNETİK İFADELER VE MODELLEME

2.1. Gompertz Modeli

Fermentatif hidrojen üretimi sırasında substrat derişimi, hidrojen-üreten bakterinin (HPB) büyümesi, hidrojen ve bazı çözünür metabolitlerin derişimi düzenli olarak değişir. Bu değişimleri tanımlamak için bazı kinetik modeller önerilmiştir. Bu modeller arasında modifiye olmuş Gompertz modeli geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Araştırmacılar tarafından fermentatif biyohidrojen üretim performansı üzerine işletme şartlarının etkisinin değerlendirilmesinde modifiye edilmiş Gompertz denklemi

$$H = H_{\max} \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max, H_2} e}{H_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

$$r_{H_2} = R_{\max, H_2} \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max, H_2} e}{H_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] + \left[\frac{R_{\max, H_2} e}{H_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] + 1 \right\} \quad (2)$$

Burada; H kümülatif hidrojeni (mL/L), H_{\max} maksimum kümülatif hidrojeni (mL/L), R_{\max, H_2} maksimum hidrojen üretim hızını (L/L/saat), λ lag süresini (saat), t fermentasyon süresini (saat), r_{H_2} hidrojen üretim hızını (L/L/saat) göstermektedir. Model parametrelerinin elde edilmesi için, kesikli sistemde fermentatif hidrojen üretiminden elde edilen zamana karşı kümülatif hidrojen üretim deneysel verileri grafiğe geçirilir (Şekil 1a). Şekil 1a'dan görüldüğü gibi fermentasyon süresi 0'dan λ 'ya

çok yaygın olarak kullanılmıştır [4- 15]. Bu denklem yardımı ile hidrojen üretim verimi ve lag süresi belirlenerek proses hakkında öngörüle bulunulmuş ve optimizasyonu sağlanmıştır. Ayrıca karanlık ve foto-fermentasyondan oluşan kombine sistemlerde de hidrojen üretimi Gompertz denklemi ile başarılı bir biçimde modellenmiştir [16-18]. 1990'lı yıllardan beri saf türlerin büyümesinin tanımlanmasında kullanılmıştır. Bunun yanında modifiye olmuş Gompertz modeli substrat parçalanması, hidrojen üretimi ve bazı çözünür metabolitlerin üretimini tanımlanmasında da başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [2, 16, 19].

Karanlık fermentasyon sürecinde hidrojen gelişiminin tanımlanmasında Gompertz denkleminin kullanılması yaklaşımında, deneysel olarak ölçülen hidrojen gelişim verilerini Gompertz denklemine uydurmak için üç model parametresi (lag süresi, hidrojen üretim potansiyeli ve hidrojen üretim hızı) göz önünde bulundurulmaktadır. Bu yaklaşımda gözlenen ile öngörülen hidrojen gelişim verileri arasında yüksek korelasyon katsayısı elde edildiği halde, eğri ile elde edilen üç model parametresi spesifik deneysel şartlar ile sınırlanmıştır ve öngörü modunda kullanılamaz. Deneysel tabiatından dolayı, substrat derişimi ve tipi, sıcaklık, pH gibi herhangi bir proses değişkenini göz önünde bulundurmadığından dolayı, öngörü amacı için Gompertz denkleminin kullanımı ciddi biçimde sınırlanmıştır [20].

Hidrojen üretimi, modifiye olmuş Gompertz modeli denklem (1) ile hidrojen üretim hızı ise denklem (2) ile tanımlanmaktadır.

çıkması ile H çok az artar, daha sonra hızlı bir artışla H_{\max} asimptotik değere ulaşır. Fermentasyon süresine karşı hidrojen üretim hızının grafiğe geçirilmesi ile maksimum hidrojen üretim hızı (R_{\max, H_2}) elde edilir (Şekil 1b) [2, 19].

Benzer şekilde mikrobiyal büyüme, substrat tüketimi ve ürün oluşumunu tanımlayacak modifiye olmuş Gompertz denklemleri Tablo 1'de verilmiştir.

Fermentasyon proseslerinde büyümenin tanımlanması son derece önem taşımaktadır. Büyüme verilerini tanımlayacak sigmoidal modeller genel olarak üç veya dört parametre ile yapılandırılabilir. *Lactobacillus plantarum* için bazı modellerin (Logistic, Gompertz, Richards, Schnute ve Stannard) istatistiksel olarak (t ve F testi) karşılaştırılmasından, Gompertz modelinin büyüme eğrisinin tanımlanmasında uygun olduğu görülmüştür. Logistic model ise verileri tanımlamakta yeterli olmadığı görülmüştür. Örneğin F testi yardımı ile Gompertz modeli ile Logistic model karşılaştırıldığında tüm durumların %95’inde

Gomperz model kabul edilebilirken, Logistic modelin %43 oranında kabul edilebildiği belirlenmiştir. Üç parametrelilik model olan Gomperz modeli büyüme verilerinin tanımlanması ve kullanım kolaylığı açısından değerlendirildiğinde en iyi model olduğu ifade edilmiştir [21]. Üç parametrelilik model dört parametrelilik modele göre daha basit, kullanımı kolay ve üç parametrenin çözümü çok stabildir. Richards modeli dört parametrelilik bir modeldir. Gompertz ve Richards modeller, hidrojen üreten kültürün büyümesini Logistic modelden daha uygun olarak tanımladığı görülmüştür [19].

Tablo 1: Substrat tüketimi, mikrobiyal büyüme ve ürün oluşumunu tanımlayacak modifiye olmuş Gompertz denklemleri*

Mikrobiyal büyüme hızı	$r_x = R_{\max,x} \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max,x} e}{\Delta X_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] + \left[\frac{R_{\max,x} e}{\Delta X_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] + 1 \right\}$
Substrat tüketim hızı	$-r_s = R_{\max,s} \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max,s} e}{S_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] + \left[\frac{R_{\max,s} e}{S_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] + 1 \right\}$
Ürün oluşum hızı	$r_{P_i} = R_{\max,P_i} \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max,P_i} e}{\Delta P_{\max,i}} (\lambda - t) + 1 \right] + \left[\frac{R_{\max,P_i} e}{\Delta P_{\max,i}} (\lambda - t) + 1 \right] + 1 \right\}$

(*) Denklemlerde X, Pi, S göstergeler sırası ile mikroorganizma derişimini (g-VSS/L), i ürününün sulu derişimini (g/L) ve substrat derişimini (g/L) ifade etmektedir.

2.2. Anaerobik Çürütme Modeli 1 (ADM1)

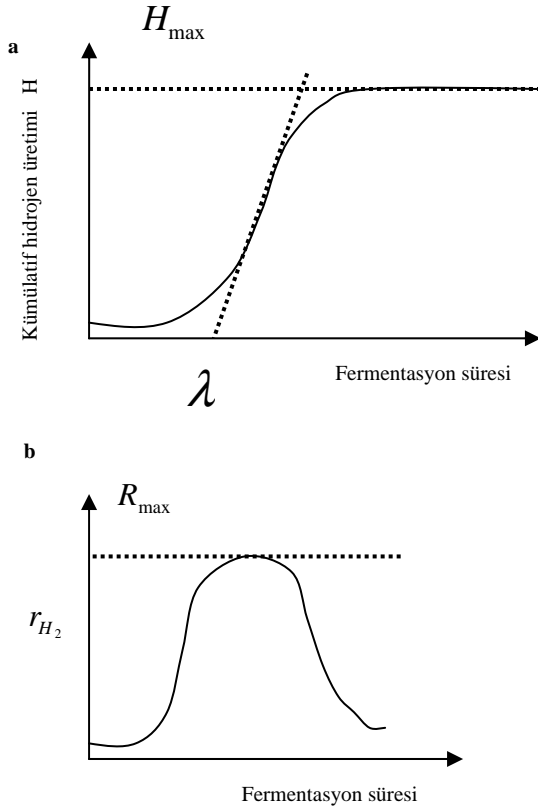
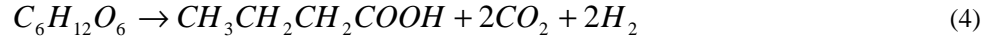
İleri anaerobik çürütme proseslerinin karmaşıklığının artması ile birlikte çürütücülerin performansları üzerine tüm proses değişkenlerinin etkisini değerlendirmek güçtür. Bundan dolayı da bu proseslerin tasarım ve işletimini optimize etmek güçtür. Tasarım ve işletme şartları aralığında proses performanslarının öngörülmesinde çeşitli modellerin kullanımı ilgi çekmiştir. Literatürde farklı kabuller ve farklı konfigürasyonları temel alan çok fazla model bulunmaktadır [22]. Şimdiye kadar başlıca Gompertz model veya Monod kinetiklerini temel alan, ve substrat derişimi ve pH gibi değişkenleri içine alan birçok kinetik model önerilmiştir. Son günlerde, karmaşık kinetik bir model olan ADM1’in olası modifikasyonu ve uygulaması, anaerobik çürütme prosesinin niceleştirilmesi için geliştirilmiş ve araştırmacılar tarafından çok yaygın kullanılan bir model olmuştur. ADM1 kompleks organik substratları metan, CO₂ ve inert yan ürünlere dönüşümünü kapsayan prosesi ifade eden yapılandırılmış bir modeldir. Fermentatif hidrojen üretimi oldukça basit bir teknoloji gerektirmesine rağmen, proses verimliliğini etkileyen çok fazla miktardaki parametreden dolayı optimizasyonu ve tekrarlanabilirliği açısından oldukça kompleksir. ADM1’in yapısı, saf ve karışık kültürün kesikli ve sürekli sistemlerde performansının tanımlanması için önemli ölçüde

esneklik (uygun modifikasyon ile) sunar [22, 23]. ADM1 matematiksel modelin basitleştirilmiş ve modifiye olmuş şekli, simülasyonlar için bir platform olarak kullanılmıştır. Hidroliz ve metan oluşumu gibi adımlar, modifiye olmuş şekilden çıkartılmıştır [24].

Methanojenik olmayan sistemlerde ADM1’in uygulanabilirliğinde bazı sınırlayıcı faktörler vardır. En önemlisi glukoz fermentasyonundan oluşan ürünlerin tanımlanmasında sabit-stokiyometri yaklaşımının kullanımıdır. Glukozun karışık mikrobiyal flora ile fermentatif hidrojen üretimi üzerine yapılan çalışmalar glukoz metabolizmasından oluşan ürün dağılımının hidrolitik alıkonma süresi (HRT), pH, substrat derişimi ve karıştırma hızının fonksiyonu olarak değiştiğini göstermiştir [25].

ADM1, atıkların karışık kültür ile fermentasyonundan oluşan metan üretiminin tanımlanmasında başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Metan oluşumu son adımın hariç tutulması ile karanlık fermentasyonu ile hidrojen ve uçucu yağ asit oluşumunu öngörmek için ADM1 yapısı modifiye edilmiştir. Şeker substratı (S₁) kullanılıp son ürün olarak bütirat (S₂), propiyonat (S₃), asetat (S₄), hidrojen (S₅) ve biyokütle (X₁) oluştuğu bir proseste ADM1 modeli temel alınıp geliştirilen modifiye olmuş modelde aşağıda verilen

reaksiyonlar ara adımları tanımlamak için kullanılmıştır [20].



Şekil 1: Gompertz denklemi

Monosakkarit fermentasyonundan ürünün oluşumu ADM1'de tanımlanan sabit stokiyometri yaklaşımı takip edilmesi ile elde edilmiştir. Substratın sınırlı olduğu şartlar kabul edildiğinde substrat tüketim hızı Monod denklemi (denklem 6) ile tanımlanır [20].

$$\left\{ \frac{dS_1}{dt} \right\}_u = -k_1 \left(\frac{S_1}{K_{S1} + S_1} \right) X_1 \quad (6)$$

Burada k_1 (g KOİ/g biyokütle-gün) maksimum spesifik substrat tüketim hızı, K_{S1} (gKOİ/L) yarı doyumluk sabitini göstermektedir.

Proseste yüksek proton seviyelerinde substrat tüketim hızının inhibe olabileceği ifade edilmiştir. Bu durum iki şekilde açıklanmıştır: I) düşük pH seviyesi, ayrışmamış asitlerin hücre membranına difüzyonunu artırır ve hücre içinde proton vermek üzere ayrışmasına neden olur, bu durum ise hücre koruma için yüksek enerji ihtiyacının ortaya çıkması anlamına gelir. II) proton tüketimi, glikoliz yolu ile glukoz akışında ardışık indirgenmeye sebep olacak koenzimA ve fosfat çukurlarının kullanılabilirliğini azaltır. Denklem 6 ile verilen substrat tüketim hızı, pH inhibisyonunu içerecek biçimde modifiye edilebilmektedir (denklem 7) [20].

$$\left\{ \frac{dS_1}{dt} \right\}_u = -k_1 \left(\frac{S_1}{K_{S1} + S_1} \right) X_1 I_{pH} \quad (7)$$

Burada I_{pH} , pH inhibisyon terimini ifade etmektedir (denklem 8). ADM1'de önerilen modele göre çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde substrat tüketim hızı ve dolaylı olarak da hidrojen üretimi inhibe olmaktadır.

$$I_{pH} = \frac{1 + 2x10^{0,5(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}} \quad (8)$$

Burada pH ölçülen pH değerini, pH_{UL} mikrobiyal büyümeyi inhibe etmeyen pH değerini, pH_{LL} inhibitor olan en düşük pH sınırını göstermektedir. Monod denklemi substrat inhibisyonu için, inhibisyon faktörü (I_s) içerecek biçimde modifiye edilirse denklem 9 şeklini alır [24].

$$\left\{ \frac{dS_1}{dt} \right\}_u = -k_1 \left(\frac{S_1}{K_{S1} + S_1} \right) X I_{pH} I_s \quad (9)$$

Biyokütle büyüme hızı (denklem 10), biyokütle dönüşüm oranına (Y_1), KOİ tüketim hızına ve parçalanmadan (lysis ve disintegration) ($k_{d,1}$) dolayı hücre ölüm hızına bağlıdır [20].

$$\frac{dX_1}{dt} = Y_1 \left(\frac{dS_1}{dt} \right)_u - k_{d,1} X_1 \quad (10)$$

ADM1 modelinde bütirat (S_2), propiyonat (S_3) ve asetat (S_4) oluşumu denklem (11-13) ile tanımlanmıştır.

$$\frac{dS_2}{dt} = (1 - Y_1) f_{1-2} \left(\frac{dS_1}{dt} \right)_u \quad (11)$$

$$\frac{dS_3}{dt} = (1 - Y_1) f_{1-3} \left(\frac{dS_1}{dt} \right)_u \quad (12)$$

$$\frac{dS_4}{dt} = (1 - Y_1) f_{1-4} \left(\frac{dS_1}{dt} \right)_u \quad (13)$$

Son olarak hidrojen üretimi denklem 14 ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dS_5}{dt} = (1 - Y_1) f_{1-5} \left(\frac{dS_1}{dt} \right)_u + (1 - Y_2) f_{2-5} \left(\frac{dS_2}{dt} \right)_u + (1 - Y_3) f_{3-5} \left(\frac{dS_3}{dt} \right)_u + (1 - Y_4) f_{4-5} \left(\frac{dS_4}{dt} \right)_u \quad (14)$$

Organik asitlerin asimilasyonu, enerji girdisi olmadığından termodinamik olarak uygun değildir. Bu yüzden ürün verim katsayısı (f), yani f_{2-5} , f_{3-5} ve f_{4-5} sıfır kabul edilir.

ADM1'de f metabolitlerin dağılımını tanımlayan bir parametredir, çünkü bu katsayı ürüne metabolize olan tüm net KOİ'den belirli ürüne biyotransformere olan KOİ'in oranını ifade etmektedir. Diğer bir değişle, f biyokütleyle dönüşen karbon miktarını göz önünde bulundurmaksızın ürün verimini, yani sadece mevcut karbon kaynağının katabolizmasını ifade etmektedir [23].

Biyohidrojen üretimi modelleme çalışmalarının pek çoğu tek substrat ile kesikli sistemlerde yürütülen proseslerde gerçekleştirilmiştir. Birden fazla substrat içeren sürekli sistemlerin modellenmesi çalışmaları daha sınırlı kalmıştır. Whang ve diğ., (2006) tarafından yapılan çalışmada glukoz ve pepton'un (organik azot kaynağı olarak) birlikte kullanıldığı anaerobik hidrojen üretim prosesinde Monod modelini temel alan üç farklı kinetik model (endojen metabolizmanın dikkate alınmadığı tek substratlı model, endojen metabolizmanın dikkate alındığı tek substratlı model ve endojen metabolizmanın dikkate alındığı çift substratlı model) geliştirilmiştir [26]. Organik azot ve karbonhidratın substrat olarak birlikte kullanıldığı proseste peptonun fermentasyonu amonyum azotunu meydana getirir, bu ise NADH gibi elektron donörlerinin tüketimine sebep olabilir ve böylece hidrojen üretimi azalır. Bu şekildeki çok substratlı fermentasyon sistemlerinde biyolojik hidrojen üretimi artırmak gerekir. Yatışkın durumda çift substratlı sistem için geliştirilen kinetik bazlı model glukoz ve pepton üzerinde hidrojen üreten bakterinin büyümesini başarılı bir biçimde tanımlamıştır. Bu model ile sürekli sistemde optimum seyrelme hızında substrat tüketimi ve ürün birikiminin genel eğilimleri yakalanmıştır.

Birçok araştırmacı tarafından ADM1 farklı amaçlar için kullanılmıştır. Peiris ve diğ., (2006) tarafında hidrojen üretim potansiyeli üzerine besin içeriğinin etkisi ADM1 kullanılarak incelenmiştir [27]. Literatürden elde edilen deneysel verilerin analiz edildiği çalışma modifiye olmuş ADM1'nin, biyolojik hidrojen üretimi prosesinde ana mekanizmayı simule edebileceğini göstermiştir, ayrıca modelin, biyohidrojen üretim prosesinde sınırlayıcı faktörleri etkileyecek stratejilerin bulunması ve tanımlanmasında da kullanılabilirliği belirtilmiştir.

Sentetik substratlar ile geliştirilen bu modelin gerçek substratlar üzerinde mikroorganizmanın durumunun açıkça tanımlanmasında başarılı olduğu, ayrıca modelin öngördüğü değerlerin kesikli ve sürekli denemelerden elde edilen deneysel değerler ile tüm durumlarda çok iyi uygunluk gösterdiği belirlenmiştir [23]. Deneysel sonuçlarda model öngörülerinin sapması hidrojen verimi için %5-18 arasında olmuştur. Ayrıca Parker (2005) tarafından kentsel atıksu arıtma çamurlarının anaerobik çürütülmesinin öngörüsünde çok başarılı bir araç olduğu belirlenmiştir [22].

3. PROSES DEĞİŞKENLERİNİN HİDROJEN ÜRETİMİ ÜZERİNE ETKİLERİNİ TANIMLAYAN KİNETİK MODELLER

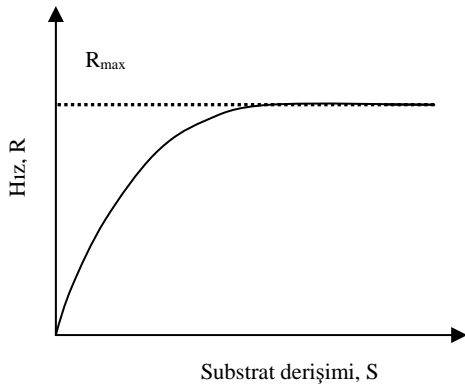
3.1. Hidrojen üretimi üzerine substrat derişiminin etkisi

HPB için karbon ve enerji kaynağı sağlayabilen en genel substrat karbonhidratlar olup HPB büyümesi ve fermentatif hidrojen üretimi için çok önemlidir. Substrat parçalanması, HPB büyümesi ve hidrojen üretim hızları üzerine substrat derişiminin etkisini tanımlamak için bazı kinetik modeller önerilmiştir. Bunların arasında klasik Monod modeli

(substrat tüketim hızı için denklem 6 ile verilen ifade, spesifik hidrojen üretim hızı için denklem 15 şeklinde düzenlenmiştir) geniş ölçüde kullanılmıştır [2].

$$R = \frac{R_{\max} S}{K_s + S} \quad (15)$$

Burada R spesifik hızı ifade etmektedir. Şekil 2’de görüldüğü gibi, S artışı ile R artar ve en son olarak R_{\max} asimptotik değere ulaşır. Düşük substrat derişimlerinde (yarı-doygunluk sabitine (K_s) göre), R ortalama olarak substrat derişimi ile orantılıdır (substrat derişimi ile R arasındaki ilişki birinci dereceden reaksiyon kinetiği uyar), yüksek substrat derişiminde, R substrat derişiminden bağımsızdır (substrat derişimi ile R arasındaki ilişki sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği uyar).



Şekil 2: Monod modeli eğrisi

Monod modeli ile Michaelis-Menten modeli matematiksel olarak aynı şekilde ifade edilir. Hücre büyüme hızı üzerine substrat derişiminin etkisi Monod tipli kinetik model ile, H_2 üretim hızı üzerine substrat derişiminin etkisi Michaelis-Menten tipli kinetik model ile tanımlanmaktadır [28].

Hücre büyümesi ve H_2 üretiminin kinetik tanımlaması, biyohidrojen proseslerinin ölçeğinin büyütülmesinde ve biyoreaktör tasarımında çok önemli bilgiler sunar. Ksiloz ve sukroz kullanılarak *Clostridium butyricum* ve *Clostridium pasteurianum*’un büyümesi ve hidrojen üretiminin kinetik bilgilerinin sağlanması için kinetik çalışmalar yürütülmüştür [28]. Monod ve Michaelis-Menten modelleri yardımı ile farklı substratların ve farklı bakteri türlerinin büyümeleri ve hidrojen üretim hızları karşılaştırılabilmektedir. Yapılan çalışma sonuçları, hücre büyümesi ve hidrojen üretim hızı için kinetik karakteristiklerin substrat tipine bağlı olarak önemli dereceden etkilendiği, H_2 üretimi ile biyokütle artışı arasındaki korelasyonu gösteren $Y_{H_2/X}$ değerlerinin birbirine yakın olduğunu göstermiştir. Diğer bir araştırmada farklı substratlar için hidrojen üreten bakterinin büyüme kinetiği

incelenmiştir. Nonlineer regrasyon analizleri ile elde edilen korelasyon katsayısı tüm substratlar için 0,85’den daha büyük olmuştur [6].

Yüksek substrat derişimleri fermentatif hidrojen üretimini inhibe etmesi durumunda klasik Monod modeli yetersiz kalır. Bu durumda, substrat inhibisyon unsuru ile modifiye olmuş Monod modelleri, hidrojen üretim hızı ve spesifik HPB büyüme hızı üzerine substrat derişiminin etkisini tanımlamak için kullanılabilir. Bu amaçlar için Andrew modeli (denklem 16), Han-Levenspiel modeli (denklem 17) ve modifikasyonları kullanılmıştır [2, 16, 29, 30].

$$R = \frac{R_{\max} S}{K_s + S + S^2 / K_1} \quad (16)$$

$$R = \frac{R_{\max} S \left(1 - \frac{S}{S_{crit}}\right)^m}{S + K_s \left(1 - S / S_{crit}\right)^n} \quad (17)$$

Burada K_1 inhibisyon sabitini, S_{crit} kritik substrat derişimini, m ve n sabitleri ifade etmektedir. Andrew modelindeki kinetik parametreler nümerik metot yani en küçük kareler metodu kullanılarak hesaplanabilir [31].

Kumar ve diğ., (2000) tarafından *Entereobacter cloacae* IIT-BT 08 mikroorganizması ile hidrojen üretim prosesinin substrat tüketimi, hücre büyümesi ve ürün oluşumu modellenmiştir [31]. Çalışmada Monod modeli dikkate alınıp büyüme için kinetik parametreler elde edilmiştir. Elde edilen verilerden, substrat derişimi ve hücre kütle derişimi için elde edilen simule değerlerin deneysel sonuçlardan önemli derecede sapma gösterdiği belirlenmiştir. Bu sapma ürün veya substrat inhibisyonundan kaynaklanabileceği ifade edilmiştir. Ürün gaz halindeki hidrojen olduğu ve gaz toplayıcıda toplandığından ürün inhibisyonunun olamayacağı veya ihmal edilebileceği, substrat inhibisyonunun ise söz konusu olabileceği sonucuna varılmıştır.

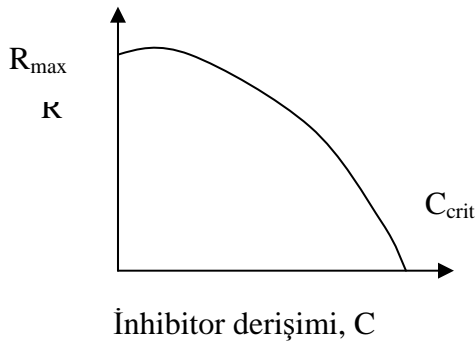
3.2. Hidrojen üretimi üzerine inhibitor derişimlerinin etkisi

Bazı tuzların veya hidrojenin HPB’nin hücre içi pH’ını değiştirebileceği, HPB’nin korunması için enerji gereksinimini artırabileceği veya fermentatif hidrojen üretimi ile ilgili bazı spesifik enzimleri inhibe edebileceği açıklanmıştır. Bu inhibitörler HPB büyümesini ve daha sonrasında fermentatif hidrojen üretimini inhibe edebilirler. Bazı tuz derişimlerinin veya hidrojenin inhibitor etkisini tanımlamak için bazı kinetik modeller önerilmiştir. Bunların

arasında modifiye olmuş Han-Levenspiel modeli (denklem 18) geniş ölçüde kullanılmıştır [2].

$$R = R_{\max} \left(1 - \frac{C}{C_{\text{crit}}} \right)^m \quad (18)$$

Burada C inhibitör derişimini, C_{crit} kritik inhibitör derişimini ifade etmektedir. Modifiye olmuş Han-Levenspiel modelinin grafiksel gösterimi Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3'den görüldüğü üzere inhibitör derişiminin 0'dan C_{crit} 'e artması R değerini R_{\max} 'dan 0'a düşmesine sebep olmaktadır.



Şekil 3: Modifiye olmuş Han-Levenspiel modeli

3.3. Hidrojen üretimi üzerine sıcaklığın etkisi

Sıcaklık fermentatif hidrojen üretimini etkileyen en önemli faktörlerden biridir, çünkü sıcaklık hidrojenaz gibi bazı ana enzimlerin aktivitesini etkilemesi ile HPB aktivitesini önemli ölçüde etkileyebilir. Şimdiye kadar Arrhenius modeli (denk 19), fermentatif hidrojen üretimi üzerine sıcaklığın etkisini tanımlamak için çok sık kullanılmıştır [32, 33, 2].

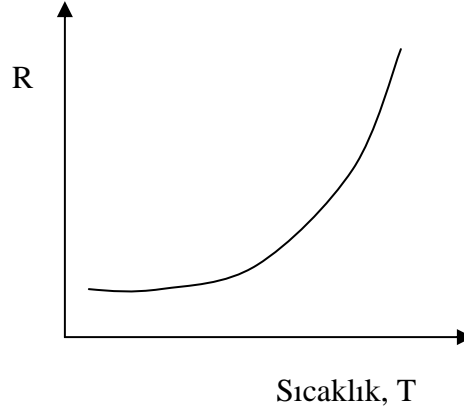
$$R = A \exp \left(- \frac{E_a}{R_g T} \right) \quad (19)$$

Burada T mutlak sıcaklıktır, R_g ideal gaz sabitini, E_a aktivasyon enerjisini, A sabiti ifade etmektedir. Bu model hidrojen üretim hızı ve HPB büyüme hızı üzerine sıcaklığın etkisinin tanımlanmasının yanında, substrat parçalanma hızı ve bazı çözünür metabolitlerin üretim hızı üzerine sıcaklığın etkisinin tanımlanmasında da kullanımı önerilir. Bu modelin en önemli sınırlayıcı yönü, optimum sıcaklığın üzerindeki sıcaklık artışı ile R'deki azalma dikkate alınmaz. Çünkü Şekil 4'de görüldüğü üzere, sıcaklık artışı ile birlikte R artar. Bu yüzden tüm biyokinetik sıcaklık aralığı boyunca fermentatif hidrojen üretimi üzerine sıcaklığın etkisini tanımlayabilen modellerin kullanımı tavsiye edilir. Bu amaç

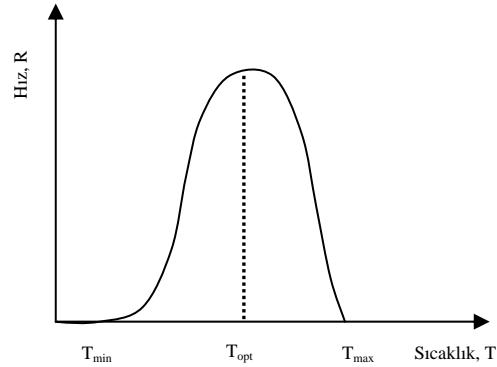
için, Ratkowsky modeli (denklem 20) iyi bir seçenek olarak düşünülebilir. Şekil 5'den görüldüğü üzere sıcaklık T_{min} 'den T_{opt} 'a artışı ile R artar, sonra sıcaklık T_{opt} 'dan T_{max} 'a artması ile azalır [2].

$$R = [A(T - T_{\text{min}})]^2 \{1 - \exp[B(T - T_{\text{max}})]\}^2 \quad (20)$$

Burada A ve B sabitleri ifade etmektedir.



Şekil 4: Arrhenius modeli



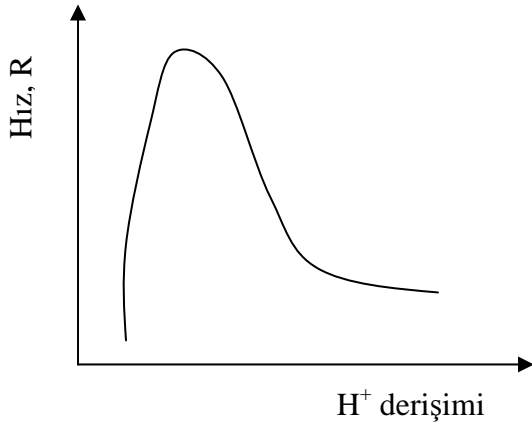
Şekil 5: Ratkowsky modeli

3.4. Hidrojen üretimi üzerine pH'nın etkisi

pH fermentatif hidrojen üretimini etkileyen diğer önemli bir faktördür, çünkü pH, substrat ve hücrelerin aktif bileşenlerinin iyonizasyon durumunu etkilemesi ile HPB'nin aktivitesini önemli ölçüde etkileyebilir. Andrew modeli (denklem 21), spesifik hidrojen üretim hızı üzerine H^+ derişiminin etkisini tanımlamak için kabul edilmiştir. Ayrıca substrat parçalanması, HPB büyümesi ve bazı çözünür metabolit üretimi üzerine H^+ derişimlerinin etkisini tanımlamak için bu modelin kullanımı tavsiye edilir. Şekil 6'da görüldüğü üzere H^+ derişiminin artması ile ilk önce R değeri artar, sonrasında azalır [2].

$$R = \frac{R_{\max} [H^+]}{K_a + [H^+] + [H^+]^2 / K_b} \quad (21)$$

Burada $[H^+]$ H^+ derişimini, K_a ve K_b sabiti ifade etmektedir.



Şekil 6: Andrew modeli

Genel olarak H^+ derişiminin kullanımından ziyade pH kullanımı daha uygundur. Ratkowsky modeli (denklem 22), R üzerine pH'in etkisinin tanımlanmasında iyi bir seçenek olarak sunulmuştur.

$$R = [A(pH - pH_{\min})]^2 \{1 - \exp[B(pH - pH_{\max})]\}^2 \quad (22)$$

4. SUBSTRAT PARÇALANMASI, HPB BÜYÜMESİ VE ÜRÜN OLUŞUMU ARASINDAKİ İLİŞKİYİ TANIMLAYAN KİNETİK MODELLER

Luedeking-Piret modeli (denklem 23) ve onun modifiye olmuş formu (denklem 24), HPB büyüme hızı ile ürün oluşum hızı arasındaki ilişkiyi tanımlamakta geniş ölçüde kullanılmıştır. Ürün oluşum hızı ile substrat parçalanma hızı arasındaki ilişkiyi tanımlamak için denklem 25 kullanılmıştır. Substrat parçalanma hızı ile HPB büyüme hızı arasındaki ilişkiyi tanımlamak için denklem 26 kullanılmıştır [2, 31].

$$\frac{dP}{dt} = Y_{P/X} \frac{dX}{dt} + \beta X \quad (23)$$

$$\frac{dP}{dt} = Y_{P/X} \frac{dX}{dt} \quad (24)$$

$$\frac{dP}{dt} = -Y_{P/S} \frac{dS}{dt} \quad (25)$$

$$\frac{dX}{dt} = -Y_{X/S} \frac{dS}{dt} \quad (26)$$

Burada $Y_{x/s}$ substratın biyokütleyle dönüşüm oranını, $Y_{p/s}$ substratın ürüne dönüşüm oranını ve $Y_{p/x}$ büyümeye bağlı olarak ürüne dönüşüm oranını göstermektedir.

Denklem 23'ün ilk terimi büyümeye bağlı olarak gelişen ürün oluşum hızını göstermektedir. Bu, büyüyen hücrelerin büyümeleri ile sabit oranda ürün meydana getirdiğini göstermektedir. Büyüme ile bağlantılı olmayan ürün oluşumu (ikinci terim), tüm mikroorganizmaların, derişimleri ile sabit oranda ürün meydana getirdiğini göstermektedir. Denklem 23, denklem 27 gibi düzenlenir: [1].

$$\frac{dP}{Xdt} = Y_{P/X} \mu + \beta \quad (27)$$

dP/Xdt spesifik ürün oluşum hızı, μ spesifik mikroorganizma büyüme hızını göstermektedir. μ 'ye karşı dP/Xdt grafiğe alınırsa eğimden $Y_{P/X}$ (boyutsuz), kesim noktasından β (zaman⁻¹) elde edilir. Elde edilen $Y_{P/X}$ ve β değerleri yardımı ile üretimi öngörülebilir [1, 30].

Luedeking-Piret modeli, fotosentetik bakteri ile hidrojen üretiminin değerlendirilmesinde de kullanılmaktadır. Spesifik hidrojen üretim hızının değerlendirilmesinde hem bakteri miktarı hem de ışık yoğunluğu göz önünde bulundurulmaktadır [34].

Substrat ile ürün arasındaki ilişkiyi tanımlayan denklem 25, denklem 28 biçiminde lineer hale getirilebilir. (So-S)'e karşı P'nın grafiğe geçirilmesi ile $Y_{p/s}$ elde edilebilir [1].

$$P = Y_{P/S} (S_0 - S) \quad (28)$$

Luedeking-Piret modelinden elde edilen simule değerler ile deneysel veriler arasında iyi bir uyum olduğu yapılan çalışmalarda ispatlanmıştır [31].

5. SONUÇ

Modelleme çalışmalarının genel amacı incelenen değişkenlerin proses üzerindeki etkilerini anlamak ve çeşitli işletme senaryoları altında gelecekteki şartları öngörmek/kontrol etmektir. Bu amaçla çeşitli çevresel

faktörlerin hidrojen üretim prosesleri üzerindeki etkileri hem kinetik-bazlı hem de istatistiksel ifadeler ile modellenmiştir [26, 35]. İstatistiksel olarak önemli parametreler ile mikrobiyal prosesin iyi bir modelini oluşturmak, hidrojen üretim biyosistemlerinin tasarımı ve işletiminde son derece faydalıdır. Bununla birlikte, uygun modelin elde edilmesi, deneysel tasarımın çoğu kez tekrarlanabilirliğinin düşük olması sebebi ile güçtür. Bu problemin üstesinden gelmek için anaerobik biyodönüşümün yapıldığı kemostat reaktöründen sistematik olarak verilerin toplanması için istatistiksel deneysel stratejiler benimsenmiştir. İstatistiksel yöntemler kullanılarak çeşitli pH ve HRT altında, optimum işletme şartlarının belirlenip hidrojen üretim hızının modellenmesi yapılabilmektedir [36].

Substrat olarak melasın kullanıldığı, sürekli sitemde işletilen anaerobik biyohidrojen üretim prosesinde fizikokimyasal durum dikkate alınarak geliştirilen basit ve doğru dinamik modelin hem yataşkın durum hem de dinamik şartlarda geçerliliğinin ispatlandığı çalışmalar da mevcuttur. Bu matematiksel modelin doğruluğu değerlendirildiğinde oldukça gerçekçi olduğu belirlenmiştir. Deneysel veriler ile model simülasyonları arasındaki karşılaştırmadan verilerin mükemmel uyumu elde edilmiştir [37].

Biyohidrojen üretim sistemlerinde kümülatif biyogaz üretimi, birinci dereceden kinetik model ile çok iyi uygunluk gösterir. Deneysel ve öngörü verileri arasındaki korelasyon katsayısı ve standart hatadan bu açıkça görülmektedir. Birinci dereceden kinetik modeller, kompleks substratların anaerobik parçalanmasına uygulanan en basit modeldir [38]. Son yıllarda, hidrojen üretim hızına etki eden proses değişkenlerinin de yer aldığı bazı modeller biyokütle büyümesi, substrat tüketimi ve ürün oluşumunun öngörüsünde kullanılmıştır. Bunların arasında öne çıkan modeller Gompertz modeli ve ADM1 modelidir. Her iki model yardımı ile proses değişkenlerinin hidrojen üretim verimine olan etkileri öngörülebilme ve proses optimizasyonu yapılabilmektedir. Yapılan çalışmalar bu modeller yardımı ile ölçülen ve öngörülen modeller arasındaki uyumun kalitesinin oldukça iyi olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Mu, Y., Wang, G., Yu, H.Q., Kinetic modeling of batch hydrogen production process by mixed anaerobic cultures, *Bioresource Technology*, 97, 1302-1307, 2006
- [2] Wang, J., Wan, W., Kinetic models for fermentative hydrogen production: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3313-3323, 2009

- [3] Aceves-Lara, C.A., Latrille, E., Bernet, N., Buffiere, P., Steyer, J.P., A pseudo-stoichiometric dynamic model of anaerobic hydrogen production from molasses, *Water Research*, 42, 2539-2550, 2008
- [4] Van Ginkel, S., Sung, S., Lay, J.J., Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4726-4730, 2001.
- [5] Kim, S.H., Han, S.K., Shin, H.S., "Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1607-1616, 2004.
- [6] Chen, W.H., Chen, S.Y., Khanal, S.K., Sung, S., Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2170-2178, 2006
- [7] Patra, S., Sangyoka, S., Boonmee, M., Reungsang A, Bio-hydrogen production from the fermentation of sugarcane bagasse hydrolysate by *Clostridium butyricum*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 5256-5265, 2008.
- [8] Davila-Vazquez, G., Alatraste-Mondragon, F., de Leon-Rodriguez, A., Razo-Flores, E., Fermentative hydrogen production in batch experiments using lactose, cheese whey and glucose: Influence of initial substrate concentration and pH, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4989-4997, 2008
- [9] Yuan, Z., Yang, H., Zhi, X., Shen, J., Enhancement effect of L-cysteine on dark fermentative hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6535-6540, 2008
- [10] Lin, C.Y., Chang, C.C., Hung, C.H., Fermentative hydrogen production from starch using natural mixed cultures, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2445-2453, 2008
- [11] Argun, H., Kargı, F., Kapdan, İ.K., Öztekin, R., Batch dark fermentation of powdered wheat starch to hydrogen gas: Effects of the initial substrate and biomass concentrations, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 6109-6115, 2008
- [12] Guo, L., Li, X.M., Bo, X., Yang, Q., Zeng, G.M, Liao, D., Liu, J.J., Impact of sterilization, microwave and ultrasonication pretreatment on hydrogen producing using waste sludge, *Bioresource Technology*, 99, 3651-3658, 2008.

- [13] Baghchehsaraee, B., Nakhla, G., Karamanev, D., Margaritis, A., Reid, G., The effect of heat pretreatment temperature on fermentative hydrogen production using mixed cultures, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4064-4073, 2008
- [14] Danko, A.S., Pinheiro, F., Abreu, A.A., Alves, M.M., Effect of methanogenic inhibitors, inocula type, and temperature on biohydrogen production from food components, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7, 531-536, 2008
- [15] Argun, H., Kargı, F., Kapdan, I.K., Microbial culture selection for bio-hydrogen production from waste ground wheat by dark fermentation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2195-2200, 2009
- [16] Nath, K., Muthukumar, M., Kumar, A., Das, D., Kinetics of two-stage fermentation process for the production of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1195-1203, 2008
- [17] Argun, H., Kargı, F., Kapdan, I.K., Hydrogen production by combined dark and light fermentation of ground wheat solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4305-4311, 2009
- [18] Su, H., Cheng, J., Zhou, J., Song, W., Cen, K., Improving hydrogen production from cassava starch by combination of dark and photo fermentation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1780-1786, 2009
- [19] Mu, Y., Yu, H.Q., Wang, G., A kinetic approach to anaerobic hydrogen-producing process, *Water research*, 41, 1152-1160, 2007.
- [20] Gadhamshetty, V., Arudchelvam, Y., Nirmalakhandan, N., Johnson, D.C., Modeling dark fermentation for biohydrogen production: ADM1-based model vs. Gompertz model, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 479-490, 2010
- [21] Zwietering, M.H., Jongenburger, I., Rombouts, F.M., Riet, K.V., Modeling of the bacterial growth curve, *Applied and Environmental Microbiology*, 56 (6), 1875-1881, 1990
- [22] Parker, W.J., Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion, *Bioresource Technology*, 96, 1832-1842, 2005
- [23] Ntaikou, I., Gavala, H.N., Lyberatos, G., Application of a modified Anaerobic Digestion Model 1 version for fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract by *Ruminococcus albus*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3423-3432, 2010
- [24] Ntaikou, I., Gavala, H.N., Lyberatos, G., Modeling of fermentative hydrogen production from the bacterium *Ruminococcus albus*: Definition of metabolism and kinetics during growth on glucose, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3697-3709, 2009
- [25] Penumathsa, B.K.V., Premier, G.C., Kyazze, G., Dinsdale, R., Guwwy, A.J., Esteves, S., Rodriguez, J., ADM1 can be applied to continuous bio-hydrogen production using a variable stoichiometry approach, *Water Research*, 42, 4379-4385, 2008
- [26] Whang, L.M., Hsiao, C.J., Cheng, S.S., A dual-substrate steady-state model for biological hydrogen production in an anaerobic hydrogen fermentation process, *Biotechnology and Bioengineering*, 95 (3), 492-500, 2006
- [27] Peiris, B.R.H., Rathnasiri, P.G., Johansen, J.E., Kuhn, A., Bakke, R., ADM1 simulations of hydrogen production, *Water Science & Technology*, 53 (8), 129-137, 2006
- [28] Lo, Y.C., Chen, W.M., Hung, C.H., Chen, S.D., Chang, J.S., Dark H₂ fermentation from sucrose and xylose using H₂-producing indigenous bacteria: feasibility and kinetic studies, *Water Research*, 42, 827-842, 2008
- [29] Wang, J.L., Wan, W., The effect of substrate concentration on biohydrogen production by using kinetic models, *Science in China Series B: Chemistry*, 51 (11), 1110-1117, 2008
- [30] Das, D., Veziroğlu, T.N., Hydrogen production by biological process: a survey of literature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 13-28, 2001
- [31] Kumar, N., Monga, P.S., Biswas, A.K., Das, D., Modelling and simulation of clean fuel production by *Enterobacter cloacae* IIT-BT 08, *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 945-952, 2000
- [32] Fabiano, B., Thermodynamic study and optimization of hydrogen production by *Enterobacter aerogenes*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 149-156, 2002
- [33] Lin, C.Y., Temperature effects on fermentative hydrogen production from xylose using mixed anaerobic cultures, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 43-50, 2008
- [34] Obeid, J., Magnin, J.P., Flaus, J.M., Adrot, O., Willison, J.C., Zlatev, R., Modelling of hydrogen production

in batch cultures of the photosynthetic bacterium *Rhodobacter capsulatus*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 180-185, 2009

[35] Ray, S., Reaume, S.J., Lalman, J.A., Developing a statistical model to predict hydrogen production by a mixed anaerobic mesophilic, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5332-5342, 2010

[36] Lay, J.J., Modelling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen, *Biotechnology and Bioengineering*, 68 (3), 269-278, 2000

[37] Aceves-Lara, C.A., Latrille, E., Bernet, N., Buffiere, P., Steyer, J.P., A pseudo-stoichiometric dynamic model of anaerobic hydrogen from molasses, *Water Research*, 42, 2539-2550, 2008

[38] Rao, M.S., Singh, S.P., Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimisation, *Bioresource Technology*, 95, 173-185, 2004.