



# **Pilot Ölçekli Fotofermentatif Hidrojen Üretimi için bir Reaktör Sisteminin Tasarımı, Kurulumu, İşletilmesi ve Analizi**

**Program Kodu: 1001**

**Proje No: 114M436**

**Proje Yürütücüsü:  
Y. Doç. Dr. Harun Koku**

**Danışman:**  
Prof. Dr. İnci Eroğlu

**Bursiyerler:**  
Dilan Savaştürk  
Siamak Alipour  
Ezgi Melis Doğan

ARALIK 2016, ANKARA



## ÖNSÖZ

Fosil yakıt kaynakları sınırlı olan ülkemiz için alternatif, çevre dostu enerji çözümleri aramak, geleceğe yönelik elzem bir yatırımdır. Bu bağlamda temiz ve yüksek enerji içeren hidrojenin yenilenebilir yöntemlerle üretilmesi iyi bir seçenektir. Biyolojik yöntemlerle hidrojen üretiminin, ucuz ve sürdürülebilir kaynaklarla ve nispeten basit işlemlerle üretilbilme gibi avantajları vardır. Bu projede esas olarak, biyolojik bir hidrojen üretim yolunun pilot ölçekte, yani 10 litre ve üzerinde hacimli sistemlerde gerçekleştirilebilmesinin teknik ve ekonomik uygunluğunun araştırılması ve denenmesi hedeflenmiştir. Yeni ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının araştırılması ve geliştirilmesi, üretilen yeni bilgiye dayalı, riskli bir süreç olduğu için kamu desteği kritik önem taşımaktadır; dolayısıyla TÜBİTAK'a 114M436 sayılı bu projeyi ve araştırmalarımızı desteklediği için minnettarız.

## İÇİNDEKİLER

ÇİZELGE LİSTESİ .....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÖZ.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1: GİRİŞ.....	1
1.1 Projenin Çıkış Noktası, Temel Amacı ve Hedefleri.....	1
1.2 İş Paketlerinin Özeti.....	3
BÖLÜM 2: İŞ PAKETİ 1 - FOTOBİYOREAKTÖR TASARIMI .....	6
2.1 Giriş.....	6
2.2 Bulgular: Tasarım Kriterlerinin Belirlenmesi .....	7
2.3 İş Paketi 1 - Son Tasarım .....	14
2.4 Yöntem .....	14
2.4.1 Melas Çözeltilisinde Işık Geçirgenliğinin Ölçülmesi.....	14
2.4.2 Comsol Hesaplamaları .....	15
BÖLÜM 3: İŞ PAKETİ 2 - REAKTÖR İŞLETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ .....	16
3.1 Giriş.....	16
3.2 Melas Karakterizasyonu ve Melaslı Çözeltilerde Küçük-Ölçekli Hidrojen Üretimi .....	16
3.3 Glikoz ve Früktoz ile Küçük Ölçekli Deneyler .....	20
3.3.1 Bakterinin Glikoz Kullanımının İncelenmesi.....	21
3.3.2 Bakterinin Früktoz Kullanımının İncelenmesi.....	25
3.4 Sonuçların Özeti .....	29
3.5 Yöntem .....	30
3.5.1 Besiyerleri ve Hidrojen Üretim Koşulları .....	30
3.5.2 Analizler ve Ölçümler .....	31
BÖLÜM 4: İŞ PAKETİ 3 - SICAKLIK MODELİNİN ÇIKARILMASI .....	32
4.1 Giriş.....	32
4.2 Modelin Temel Unsurları ve Parametreleri .....	32
4.3 Gerekli Soğutma Miktarının Hesaplanması .....	36
4.4 Radyal Sıcaklık Dağılımı .....	37
4.5 Sonuçların Özeti .....	38
BÖLÜM 5: İŞ PAKETİ 4 - SOĞUTMA SİSTEMİNİN KURULMASI.....	40
BÖLÜM 6: İŞ PAKETİ 5 - PILOT ÖLÇEKLİ REAKTÖRLERİN KURULMASI VE İŞLETİLMESİ .....	41
6.1 Giriş - İmalat ve Kurulum .....	41
6.2 Pilot-Ölçekli Denemelerin Tanıtımı .....	42
6.3 Bulgular .....	43
6.3.1 R1 Deneyinin Bulguları.....	43
6.3.2 R2 Deneyinin Bulguları.....	46
6.3.3 R3 Deneyinin Bulguları.....	49
6.4 Özet ve Sonuç .....	53
6.5 Yöntem .....	55
6.5.1 Besiyerleri .....	55
6.5.2 Analizler ve Ölçümler .....	56
6.5.3 Pilot-ölçekli fotobiyoreaktörlerin çalıştırılması .....	57
BÖLÜM 7: İŞ PAKETİ 6 - EKONOMİK ANALİZ .....	58
7.1 Giriş.....	58
7.2 Hesaplamalar.....	58
7.3 Ekonomik maliyeti düşürmeye yönelik öneriler.....	60
BÖLÜM 8: EK ÇALIŞMALAR .....	61
8.1 Giriş.....	61
8.2 pH Kontrol Sistemi Oluşturulması .....	61
8.3 Metabolik Analiz.....	61
BÖLÜM 9: SONUÇ VE ÖNERİLER.....	64



9.1 Sonuçların Özeti .....	64
9.2 Öneriler.....	65
KAYNAKÇA.....	66
RAPOR DÖNEMİ ÇIKTILARI.....	67
EK.....	68



## ÇİZELGE LİSTESİ

Tablo 3.1 Melas analiz sonuçları .....	16
Tablo 3.2 Glikoz deneylerinin özeti. Değerler, iki reaktör sonucunun aritmetik ortalaması olarak verilmiştir. ....	21
Tablo 3.3. Otoklav öncesi ve sonrasında früktoz derişimleri.....	26
Tablo 3.4. Früktoz deneylerinin özeti. Değerler, iki reaktör sonucunun aritmetik ortalaması olarak verilmiştir..	26
Tablo 4.1 Modeldeki açık havadaki yatay silindir fotobiyoreaktör sistemine etki eden enerji unsurları. Tüm öğeler, enerji/zaman boyutunda, Watt birimindedir. ....	33
Tablo 4.2 Sıcaklık modeli için kullanılan parametre değerleri.....	36
Tablo 4.3 Hesaplanan enerji giriş çıkışları .....	36
Tablo 6.1 Pilot-ölçekli açık hava denemelerinin tanıtımı .....	43
Tablo 6.2 Pilot-ölçekli açık hava deney sonuçlarının özeti .....	54
Tablo 7.1 Hidrojen üretim maliyetini oluşturan temel giderler .....	58

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Önceki çalışmalarda (Boran, 2011) kullanılan fotobiyoreaktör. ....	6
Şekil 2.2 Sıvı melas ortamı kalınlığına göre ışık şiddetinin dağılımı. Melasın içindeki sükroz derişimi: 19 mM. ....	8
Şekil 2.3 Boru destesi şeklinde bir fotobiyoreaktör için yatay veya dikey konuşlandırma.....	9
Şekil 2.4 Gaz ayırma sisteminin tasarımı. A: Sıvı kültür giriş, B1-B4: Sıvı kültürün borulara dağıtımı, C1,C2 soğutma suyu giriş ve çıkışı, D: gaz çıkışı. ....	10
Şekil 2.5 Fotobiyoreaktör geometrisinin ana hatları. ....	11
Şekil 2.6 Comsol'dan elde edilen akış dağılımı. Tüp uzunluğu 3.8 m; Toplam akış hızı ( $Q_o$ ) 25 L/sa. Renk ölçeği aralığı: 0 - 0.00572 m/s. ....	12
Şekil 2.7 Tüp uzunluğuna bağlı olarak tüplerdeki akış hacminin toplam hacime oranı. Tüp uzunlukları: 1.4 m, 2.0 m ve 3.8 m. Toplam akış hızı ( $Q_o$ ) 25.0 L/sa, $Re_t = 92$ . ....	12
Şekil 2.8 Reaktörde toplam basınç farkının tüp Reynolds sayısına ( $Re_t$ ) göre değişimi. ....	13
Şekil 2.9 Spektrometre ölçümleri. ....	14
Şekil 3.1 Melas çözeltisi seyreltilerek elde edilen 5 mM, 12.5 mM ve 20 mM sükroz derişimli çözeltilerde gözlenen büyüme eğrileri. ....	18
Şekil 3.2 Melas çözeltisi seyreltilerek elde edilen 5 mM, 12.5 mM ve 20 mM sükroz derişimli çözeltilerde gözlenen pH eğrileri. ....	19
Şekil 3.3 Melas çözeltisi seyreltilerek elde edilen 5 mM, 12.5 mM ve 20 mM sükroz derişimli çözeltilerde gözlenen (a) Toplam hidrojen üretimi ve (b) Molar hidrojen üretim hızı eğrileri. ....	20
Şekil 3.4 Farklı glikoz derişimlerinde bakteri büyüme eğrileri. ....	22
Şekil 3.5 Farklı başlangıç derişimindeki glikozun tüketimi. ....	22
Şekil 3.6 Farklı glikoz derişimlerinde toplam gaz üretimi. Gaz kromatografisi analizleri, üretilen gazın %73-80'inin hidrojen ve geri kalanının karbondioksit olduğunu göstermiştir. ....	23
Şekil 3.7 Farklı glikoz derişimlerinde zamana bağlı pH değişimi. ....	23
Şekil 3.8 30 mM başlangıç glikoz derişiminde organik asitlerin zamana bağlı değişimi. ....	24
Şekil 3.9 30 mM başlangıç glikoz derişimi için toplam organik asit derişiminin zamana bağlı değişimi. ....	24
Şekil 3.10 10 mM başlangıç glikoz derişiminde zamana bağlı organik asit değişimi. ....	25
Şekil 3.11 Farklı früktoz derişimlerinde bakteri büyüme eğrileri. ....	27
Şekil 3.12 Farklı früktoz derişimlerinde toplam üretilen gaz hacmi. Hidrojen saflığı gaz kromatografisiyle %75-80 olarak ölçülmüştür. ....	27
Şekil 3.13 Farklı früktoz derişimlerinde pH değişimi. ....	28
Şekil 3.14 Farklı früktoz derişimlerinde früktoz tüketimi. ....	28
Şekil 3.15 12 mM başlangıç früktoz derişimlerinde zamana bağlı organik asit değişimi . ....	29
Şekil 4.1 Model geometrisi (solda) ve sisteme etki eden iş/ısı öğeleri (sağda). $D= 0.03$ m ve $L = 3.8$ m. ....	33
Şekil 4.2 Cam tüp kalınlığına etki eden ısı öğeleri ....	37
Şekil 5.1 Soğutma ünitesi: (1) Soğutucu pompa (2) Kontrol ve gösterge kutusu (3) Kontrol vanası. ....	40
Şekil 6.1. Kurulan 9-11 litrelik reaktörler. Solda: Boş 11 litrelik reaktör, sağda: reaktörler çalışırken. ....	41
Şekil 6.2 Kurulan 20 litrelik reaktör (çalışırken). ....	42
Şekil 6.3 R1 için: (a) Tek bir U-tüpün girişi (T1) ortası (T5) ve çıkışındaki (T12) sıcaklıkların değişimi. (b) Dört tüpün çıkış ucundaki (T9-Tüp1, T10-Tüp2, T11-Tüp3, T12-Tüp4) sıcaklıklar. $T_a$ , hava sıcaklığı. ....	44
Şekil 6.4 R1 için güneş ışınımı, hava sıcaklığı ( $T_a$ ) ve fotobiyoreaktör Tüp 1 çıkış sıcaklığının ( $T_9$ ) zaman içinde değişimi. ....	45
Şekil 6.5 R1 için zamana karşı bakteri büyüme ve hidrojen üretkenliği grafikleri. ....	46
Şekil 6.6 R2: Sükroz derişiminin zamanla değişimi. ....	47
Şekil 6.7 R2 için: (a) Büyüme eğrisi (b) Organik asit derişimleri ve pH ....	48
Şekil 6.8 R2 için zamana bağlı hidrojen üretkenliği. ....	49
Şekil 6.9 R3 için 12 Ağustos günündeki sıcaklık değişimi. T1, T2 ve T3 alttan sayılan tüplerin orta noktalarındaki sıcaklıklar, $T_a$ ise hava sıcaklığıdır. ....	49
Şekil 6.10 Tüp 2 orta noktası sıcaklığı ( $T_2$ ), güneş ışınımı ve hava sıcaklığı ( $T_a$ ) değerlerinin zamana bağlı değişimleri ....	50
Şekil 6.11 R3 deneyinin büyüme eğrisi. ....	51
Şekil 6.12 R3 deneyinde, başlangıçta 5mM sükroz içeren melaslı ortamın sükroz derişiminin zamana bağlı değişimi; 7. 11. ve 16. günlerde sükroz eklemesi yapılmıştır. ....	51
Şekil 6.13 R3 deneyinde organik asit derişimleri (laktik asit, formik asit, asetik asit) ve pH değerlerinin zamana bağlı değişimleri. ....	52



Şekil 6.14 R3 için (a) deney boyunca elde edilen toplam hidrojen üretimi (b) günlük hidrojen üretim hızları .....	53
Şekil 6.15 Pilot-ölçekli reaktörlerin temel bileşenleri, akım şeması ve ölçüm noktaları.....	57
Şekil 8.1 pH kontrol sistemi. Solda, pH ölçüm cihazı, sağda, peristaltik pompa. ....	61
Şekil 8.2 Fotofermentatif bakteriler için karbon metabolizmasının tepkime şebekesi. A: Sükroz tepkimeleri, B: Glikoliz tepkimeleri, C: Pentoz fosfat tepkimeleri, D: Calvin döngüsü, E: TCA döngüsü, F: PHB üretim tepkimeleri. ....	63



## ÖZ

Hidrojen, sürdürülebilir yöntemlerle üretildiği takdirde tükenen fosil yakıtların yerini alabilecek potansiyele sahiptir. Fotosentetik bakteriler, ışık altında organik besiyerlerinden hidrojen üretebilmektedir. Küçük ölçeklerde (1 litre veya daha az hacimli) iyi tanımlanmış bu biyolojik üretimin, 'pilot ölçek' tabir edilen 10 litre ve üzeri sistemlerde, ucuz besiyerleriyle ve doğal güneş ışığıyla, açık ortamda gerçekleştirilebilmesi, büyük ölçeklerde üretimi değerlendirmek için önemli bir adımdır. Bu projede, bir şeker yan ürünü olan melastan tek aşamalı bir sistemle açık havada ve 9-20 litre sıvı hacimli fotobiyoreaktör sistemlerinde hidrojen üretimi planlanmış, gerçekleştirilmiş ve incelenmiştir.

İlk aşamada, pilot-ölçekli, modüler bir fotobiyoreaktör, akış ve ışık dağılımı, sıvı-gaz sızdırmazlığı, kapladığı yüzey alanı ve soğutma entegrasyonu gibi çok sayıda kriter göz önünde bulunarak tasarlanmıştır. Tasarımın akış dağılımı simüle edilmiş, sonuçlar doğrultusunda tüplerin iç çap ve uzunluğu gibi parametreler belirlenmiş ve 9-20 litre hacimli cam fotobiyoreaktörler yerli imkanlarla imal edilmiştir.

İkinci aşamada, fotobiyoreaktörlerin açık havada üzerine etki eden ısı unsurları modellenerek mertebe olarak hesaplanmış ve buna bağlı soğutma görevi belirlenmiştir. Temel bulgular, radyasyon öğelerinin belirleyici unsurlar olduğunu göstermektedir. Bu bulgular ışığında bir sıcaklık kontrol sistemi tasarlanmış, üretilmiş ve fotobiyoreaktöre entegre edilmiştir.

Şeker kullanımına yönelik küçük-ölçekli deneylerde, 5 mM sükröz içerecek şekilde seyreltilen melasta en yüksek hidrojen üretimi elde edilmiş, pilot-ölçekli deneyler de buna göre tasarlanmıştır.

Pilot-ölçekli fotobiyoreaktörler, 2015 ve 2016 yaz aylarında iki kez çalıştırılmış, ilk denemede 9-11 litrelik iki fotobiyoreaktör, ikincisinde ise 20 litrelik tek bir fotobiyoreaktör işletilmiştir. Sıvı ortam sıcaklığı kontrol sistemiyle sabit tutulmuştur. Melasla çalıştırılan iki fotobiyoreaktörde de  $0.52 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{saat}$ 'e varan ve küçük-ölçekli deney değerlerine yakın hızlarda hidrojen üretimi gözlenmiştir. Deneylerde pH değeri tekrarlanabilir bir şekilde düşmekte ve optimum koşullardan uzaklaşmaya sebep olduğu için hidrojen üretimini olumsuz etkilemektedir.

Son olarak, teknik olarak yapılabildiği gösterilen pilot-ölçekli üretimin ekonomik uygulanabilirliğine yönelik bir analiz gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizde, ekonomik uygulanabilirliğin olması için bakteri bazında üretkenliğin yükseltilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Üretkenliği artırmaya yönelik öneriler raporda belirtilmiştir.





## ABSTRACT

Hydrogen is a potential substitute for fossil fuels, provided it can be produced sustainably. Photosynthetic bacteria are capable of hydrogen production from organic feedstock when exposed to a light source. This biological production is well-characterized for small-scale (under 1 liter volume) systems, but to be able to assess large-scale production, it is necessary to achieve pilot-scale (over 10 liter volumes) production under an outdoor environment with natural sunlight. In this project, molasses, a by-product of sugar production, has been used as feedstock to produce hydrogen from single-stage outdoor photobioreactor systems with 9-20 liter liquid volumes.

In the first stage of the project, a pilot-scale, modular photobioreactor was designed with respect to several criteria such as flow and light distribution, gas-liquid impermeability, occupied ground area and cooling integration. The flow distribution of the design was simulated, and based on the results, parameters such as tube inner diameter and length were determined. Finally, 9-20 liter volume reactors were manufactured using local resources and facilities.

In the second stage, heat transfer elements were modeled, their order of magnitude estimates calculated and accordingly, the cooling duty was determined. Primary findings show that radiative contributions are decisive. Based on these findings, a temperature control system was designed, manufactured and integrated to the photobioreactor system.

The pilot-scale photobioreactors were operated twice, during the summer months of 2015 and 2016. In the first run two photobioreactors with 9-11 liter volume, and in the second, a 20 liter volume reactor were used. The liquid medium temperature was held constant by the control system. In the two reactors with molasses as feedstock, a hydrogen production rate up to  $0.52 \text{ mol/m}^3 \cdot \text{hr}$ , comparable to the small-scale experiment performance, was observed. During the experiments, the pH value dropped reproducibly and adversely affected hydrogen production as it resulted in a deviation from optimal conditions.

Finally, with the technical feasibility of pilot-scale production thus demonstrated, an economic feasibility analysis was carried out. The results of the analysis showed that the overall bacterial productivity had to be increased for economically feasible production. Suggestions to improve productivity have been given.

## BÖLÜM 1: GİRİŞ

### 1.1 Projenin Çıkış Noktası, Temel Amacı ve Hedefleri

Temiz ve yüksek verimli bir yakıt olan hidrojenin yenilenebilir kaynaklarla üretilmesi, bu kaynağın gelecekte fosil yakıtlara sürdürülebilir bir alternatif olmasına katkıda bulunacaktır. Biyolojik sistemlerle ve gerçekleştirilen hidrojen üretimi, diğer adıyla biyohidrojen, bu istenilen özelliklere sahiptir. Biyohidrojen, algler ve bakteriler gibi mikroorganizma türlerinin hidrojeni metabolik bir yan ürün olarak açığa çıkarmasıyla oluşur (Hallenbeck ve Benemann, 2002). Bu organizma türlerinden biri olan fotofermentatif bakteriler, havasız atmosferde organik bileşikleri ışık enerjisi yardımıyla parçalayarak aralarında yüksek saflıkta hidrojenin de bulunduğu ürünlere dönüştürebilmektedir. Hidrojen üreten diğer mikroorganizma türlerine kıyasla fotofermentatif bakteriler, güneş ışığının geniş bir dalgaboyu aralığını kullanabilmeleri, farklı ortam koşullarına uyum sağlayabilen esnek metabolik yapıları ve aralarında atık sularının da bulunduğu çeşitli organik besinleri kullanabilmeleri gibi avantajlara sahiptir (Vignais, 1985).

Fotofermentatif hidrojen üretimi, bakterilerin metabolizmasını etkileyen ışık yoğunluğu, ortam sıcaklığı, besiyerinin karbon ve azot kaynakları ve toplam karbon-azot (C/N) oranı gibi pek çok parametreye doğrudan bağlıdır (Koku vd. 2002). Bu parametrelerin hidrojen üretimini sağlayan aralıkları ve en uygun değerleri genellikle küçük ölçekli laboratuvar reaktörlerinde<sup>1</sup> (örneğin 100 mL veya daha küçük cam şişelerde) kesin olarak tanımlanmış değerler kullanılarak saptanmıştır (Androga vd., 2014). Ayrıca fotofermentatif bakterilerin, küçük ölçeklerde melastan hidrojen üretimi yapabildiği de gösterilmiştir (Keskin ve Hallenbeck 2012, Sağır 2012). Melas ve benzeri nitelikte karmaşık yapıları ama ucuz besiyerlerinin kullanımı maliyetlerin düşürülmesine katkıda bulunmaktadır.

Ekonomik anlamda gerçekleştirilebilir ve sürdürülebilir uygulamalar için, hidrojen üretimi büyük ölçekte ve açık hava koşullarında gerçekleştirilmelidir. Fotobiyoreaktör adı verilen büyük hacimli (5 L veya daha çok) şeffaf reaktörlerde yapılan bu tür denemelerde, akış dağılımı, sıvı ortamın karışma zorunluluğu, ışık dağılımı, pompalama ve gaz toplama sistemlerinin büyük ölçekli tasarımı gibi etkenlerden ötürü hidrojen üretimi, laboratuvar ölçeğine kıyasla daha karmaşıktır. Bu gibi hacmin büyümesine bağlı sorunların yanı sıra, sıcaklık ve güneş ışığı gibi kritik parametrelerin açık havada gün içinde ve mevsime bağlı değişmesi de bu denemelerin karmaşıklığını arttırmaktadır (Androga vd. 2012). Örneğin hidrojen üretiminin en yüksek olduğu 30-35 °C (Sasikala vd. 1992) sıcaklıkları sağlayabilmek için kış aylarında ısıtma, yaz aylarında da soğutma gerekebilmektedir.

<sup>1</sup> Bu raporda 'reaktör' veya 'biyoreaktör' ile, fotofermentatif hidrojen üretimi için kullanılan şeffaf fotobiyoreaktörler kastedilmektedir.

Pilot-ölçekli biyohidrojen araştırmaları incelendiğinde bu özelliklere sahip fotobiyoreaktör tasarımları genellikle panel tipi ve boru tipi olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Panel tipi reaktörler iki şeffaf dikdörtgen plakanın bir çerçeve ile birbirine bağlanmasıyla oluşur. Bu reaktörler, bir yandan güneş ışığına mümkün olduğunca maruz kalacak, öte yandan az alan kaplayacak şekilde yere dik veya açılı olarak yerleştirilerek çalıştırılabilir (Tredici ve Zitelli, 1998, Eroglu et al. 2008, Uyar vd. 2011). Ancak panel reaktörlerin ince ve yayvan geometrisi hem imalat açısından daha maliyetlidir hem de sıvı ortamın mekanik olarak karıştırılmasını zorlaştırmaktadır. Bu noktadan bakıldığında, boru tipi geometriye sahip reaktörler daha avantajlıdır. Şeffaf borulardan oluşan bu tasarımlarda reaktör sıvısı pompalar aracılığıyla sürekli dolaştırılarak karışma etkisi sağlanır. Reaktör hacmi, boruları uç uca ekleyerek veya bir manifold vasıtasıyla paralel şekilde bağlayarak artırılabilir. Önceki araştırmalar incelendiğinde boru tipi fotobiyoreaktörlerin 3-6 cm'lik çap ve 10-100 m'lik uzunluklarda kurulduğu görülmektedir (Akkerman vd. 2002).

Açık havada çalıştırılan fotobiyoreaktörlerin performansını incelemeye ve iyileştirmeye yönelik pek çok çalışma sonucunda önemli etkenler saptanmıştır. Örneğin besiyerinin belirli aralıklarla sürekli olarak eklendiği yarı-kesikli işletme süreçlerinin hidrojen üretimi için daha uygun olduğu görülmüştür (Argun ve Kargı, 2011). Sıvı kültüre nüfuz eden ışık yoğunluğu Lambert-Beer yasası uyarınca artan kalınlık ile üstel olarak azaldığı için 6 cm'nin altında kalınlıklar önerilmiştir (Boran vd. 2012). İstenilen sıcaklığı yaz aylarında sağlayabilmek için panel (Avcıoğlu vd. 2012) ve boru tipi reaktörlerde (Boran vd. 2012) reaktörün içinden soğutma suyu geçiren boru sistemleri başarıyla kullanılmıştır. Ancak özellikle sıvı kültürün karışma miktarının istenildiği gibi ayarlanamaması ve hidrojen gazı kaçaklarının, üretim sisteminin verimini düşürdüğü görülmüştür. Bakterilerin üremesinin ve hidrojen üretiminin akıştan etkilendiği bilinmektedir. Ayrıca hidrojeni etkili bir biçimde toplamak için de reaktöre bir akış hızı verilmesi gerekmektedir ancak bakterilerin üremesi yüksek kayma geriliminde yavaşlamaktadır (Hoekema 2002). Ayrıca, Gebicki vd. (2010) türbülanslı akışta (Reynolds sayısı 2400'den büyükken) biyohidrojen üretiminin durduğunu gözlemlemiştir. Gebicki vd (2010) deneyler sırasına *Rhodobacter capsulatus* (DSM 155) ile çalışmış, Reynolds sayısı 240 iken en çok hidrojen üretimi elde edilmiştir.

Özet olarak, hidrojen üretimine yönelik çalıştırmalarda en uygun koşullar ve fotobiyoreaktör tasarımını yönlendirecek temel bilgiler mevcuttur. Ancak fotofermentatif biyohidrojen üretiminin açık hava koşullarında ve büyük ölçekte gerçekleştirilmesine yönelik reaktör tasarımlarının gerçekleştirilmesi ve test edilmesine yönelik bilgi birikimi henüz yeterli değildir. Dolayısıyla, geçmiş tasarımlardaki hidrojen kayıpları, sıvı karışmasının yetersiz kalması gibi verimi düşüren etkenleri gidermeye yönelik, büyük ölçekli ve açık havada çalışacak yeni bir pilot-ölçekli reaktörün tasarlanması, imalatı ve sınanması, bu projenin

temel amacıdır. Bu temel amaç doğrultusundaki özgül hedeflerin dökümü aşağıda verilmiştir.

- Hidrojen kaçaklarını azaltmak için cam malzemedan imal edilen, öte yandan camın kırılabilirliği göz önüne alınarak basit bir geometride, kolay üretilebilen, kolay değiştirilebilen ve hacmi büyütülebilen modüler bir fotobiyoreaktör sisteminin tasarlanması.
- Melasın ışık geçirgenliği bakterili ve bakterisiz ortamda denenmesi ve boruların merkezine kadar ışığın geçebildiği bir reaktör çapının saptanması.
- Laboratuvar ölçekli sistemlerde şeker fabrikası atık suyu ile hidrojen üretiminin parametrelerinin incelenmesi ve büyük ölçekli üretim için bir besleme planı çıkarılması.
- Hidrojeni etkin bir biçimde toplayacak yeni bir gaz toplama ünitesi tasarlanması.
- Sıcaklık modelinin çıkarılması ve reaktörün ısınmasında etkili olan mekanizmaların tayin edilmesi. Ayrıca reaktörü etkili bir biçimde soğutabilecek yeni bir soğutma sisteminin önerilmesi.
- Pilot ölçekli reaktörlerin kurulması ve mor-kükürtsüz bakterilerle ilkbahar-yaz aylarında çalıştırılması.

## 1.2 İş Paketlerinin Özeti

Bu proje, 6 ana iş paketinden ve bir ek paketten oluşmaktadır. Paketler iki kategoriye ayrılabilir: I) Küçük (50-150 mL) hacimli reaktörlerle yapılacak ve pilot ölçekli reaktörün tasarımını kesinleştirecek deneyler (1, 2 ve 3 no.'lu iş paketleri) ve II) Kurulacak büyük ölçekli reaktörle yapılacak deney ve analizler (4, 5 ve 6 no.'lu iş paketleri). Paketler, alt başlıklarıyla beraber aşağıda özetlenmiştir. Ayrıntılı bilgi, bulgular ve sonuçlar raporun ilgili bölümlerinde her iş paketi için ayrı ayrı verilecektir.

### ***İş Paketi 1: Fotobiyoreaktör Tasarımı***

Grubumuz tarafından yapılan daha önceki reaktör çalışmalarına (Boran, 2011) dayanılarak, yeni bir reaktör sisteminin kurulmasını içerir.

#### Alt başlıklar:

1. Boruların çapına karar verilmesi
2. Gaz ayırma ünitesinin tasarımı
3. Soğutma sisteminin tasarımı

### ***İş Paketi 2: Reaktör İşletim Parametrelerin Belirlenmesi***

Bu iş paketinin temel hedefi, besiyeri olarak kullanılan melasın seyreltme oranının ve besleme aralıklarının hidrojen üretimine etkisinin incelenmesidir.

#### **Alt başlıklar:**

1. Melasın karakterizasyonu.
2. Melasın seyreltme oranının optimizasyonu.
3. Pilot ölçekli reaktörler için besleme planının çıkarılması.

### ***İş Paketi 3: Sıcaklık Modelinin Çıkarılması***

Bu paket, sıvı bakteri kültürünün sıcak açık hava koşullarında soğutulması için harcanması gereken enerjiyi hesaplamak için temel ısı ve enerji unsurlarının belirlenerek bir modelde birleştirilmesini içermektedir.

### ***İş Paketi 4: Soğutma sisteminin kurulması***

İş Paketi 3'te çıkarılan model ile reaktör sıcaklığı hava sıcaklığı ve güneşten kaynaklanan ışımaya bağlı olarak etkili soğutma sağlamak amacı ile bir soğutma sisteminin tasarımı, imalatı ve kurulmasını içermektedir.

#### **Alt başlıklar**

1. Cam soğutma elemanlarının reaktöre entegre edilebilecek şekilde tasarlanması ve imalatı.
2. Sıcaklık kontrol sisteminin imalatı ve kurulması.

### ***İş paketi 5: Pilot ölçekli reaktörlerin kurulması ve işletilmesi***

Bu iş paketi kapsamında, reaktörlerin parçalarının sipariş edilmesi ve soğutma sistemi/ sıcaklık kontrol mekanizmasıyla birlikte kurulmuştur.

#### **Alt başlıklar**

1. Reaktörün kurulumu.
2. Dolaşım ve sıcaklık ölçüm sistemlerinin kurulumu.
3. Reaktörlerin işletilmesi ve analizi

### ***İş paketi 6: Ekonomik analiz***

Bu iş paketinde, pilot ölçekli reaktörün maliyet analizinin yapılması planlanmıştır. Fotobiyoreaktörün imalat, kurulum, hammadde ve işletim giderleri elde edilen hidrojenin ekonomik değeri kıyaslanarak, tüm sistemin ekonomik fizibilitesi değerlendirilmiştir.



***Ek Çalışmalar:***

Proje önerisinde belirtilen paketlere ek olarak yapılan ve halen devam eden çalışmalar ayrıca özetlenmiştir.

Ayrıntılı bilgi, bulgular ve sonuçlar raporun ilgili bölümlerinde her iş paketi için ayrı ayrı verilecektir.

## BÖLÜM 2: İŞ PAKETİ 1 - FOTOBİYOREAKTÖR TASARIMI

### 2.1 Giriş

Hidrojen üretimi için kullanılan fotobiyoreaktör sistemleri, pek çok kısıtı aynı anda sağlamak zorundadır. Örneğin fotosentetik bakteriler, hidrojen üretimini ancak havasız ve ışıklı ortamda gerçekleştirebilmektedirler, bu nedenle de fotobiyoreaktörün dışarıdaki havanın reaktörün içine, içerideki hidrojen gazının da dışarıya sızıntısına meydan vermeyecek ve iyi bir ışık dağılımına imkân verecek bir yapıda olması gerekir. Bunun yanı sıra, besiyerinin fotobiyoreaktöre eşit dağılımını sağlamak ve oluşan gazın toplama ünitelerine aktarımını kolaylaştırmak için iyi bir karıştırmanın gerçekleşmesi gerekmektedir.

Grubumuz tarafından yapılan daha önceki reaktör çalışmalarında (Boran, 2011, 2012) kullanılan reaktör Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Bu tasarım doğrultusunda düşük maliyetli ve yüksek sıvı kapasiteli bir fotobiyoreaktör imal edilmiş olmasına karşın, fotobiyoreaktörün ışık geçirgenliğinin az olması, akışın kollara eşit bir şekilde dağılmaması ve borusal kısımdaki yüksek gaz geçirgenliğinden ötürü hidrojen kaçırmaları gibi sorunları olduğu da tespit edilmiştir.



**Şekil 2.1** Önceki çalışmalarda (Boran, 2011) kullanılan fotobiyoreaktör.

Dolayısıyla bu paketin amacı, küçük ölçekli deneyler ve kuramsal temelli modelleme ve simülasyonlarla kurulacak büyük ölçekli fotobiyoreaktörün tasarımını oluşturmaktır. Özellikle, grubumuzun daha önceki pilot ölçek tasarımlarında saptanan ve hidrojen üretimini olumsuz etkilediği düşünülen kısıtlama ve eksikleri hedef alacak iyileştirmeler planlanmış ve hidrojenin daha etkili bir şekilde üretilip toplanacağı yeni bir sistem tasarlanmıştır.

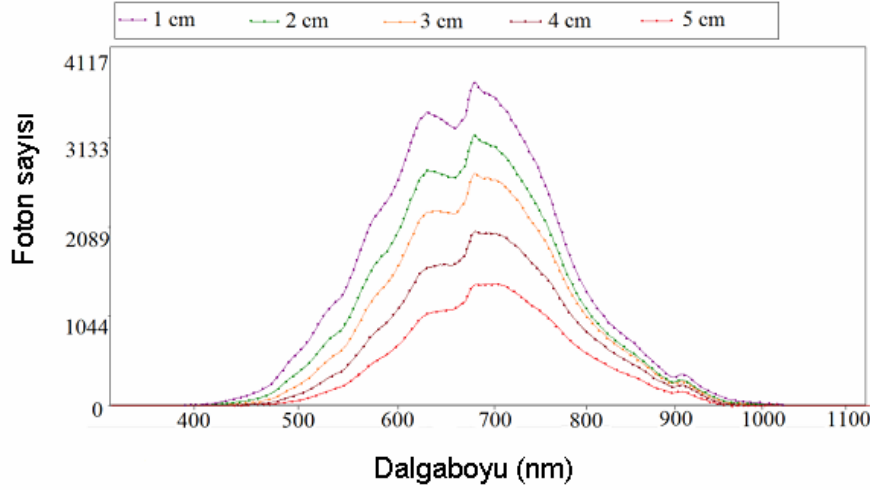
## 2.2 Bulgular: Tasarım Kriterlerinin Belirlenmesi

i) Işık dağılımı ve tüp çapı: Fotofermentatif sistemlerde ışık temel enerji kaynağıdır. Işığın yetersiz olduğu ortamlarda hidrojen üretimi azalmakta ve bakterilerin farklı metabolik yollara sapma ihtimali artmaktadır (Koku vd. 2002). Dolayısıyla açık hava ve doğal aydınlatma koşullarında gece ışık sağlanamadığı için, fotobiyoreaktörlerin gün ışığından mümkün olduğunca faydalandırılması gerekmektedir. Bakteri kültürünün hem kendisi ışığı emdiğinden, hem de kullanılacak melas koyu renkte olduğundan fotobiyoreaktör kalınlığı ışık dağılımını etkileyen ve kontrol edebildiğimiz temel etkidir. Öte yandan fotobiyoreaktör incelidikçe hem istenen hacim için gerekli uzunluk, kalınlığın ters karesi olarak artacağı (silindirik/borusal tipte reaktörler için), hem de reaktörün imalatında ve çalıştırılmasında zorluklar yaşanacağı için derinliğin makul bir değerde tutulması gerekmektedir.

Önceki çalışmalarda kullanılan yatay manifold fotobiyoreaktör (Şekil 2.1), 6 cm iç çapında şeffaf borulardan oluşmaktaydı. Öte yandan, fotosentetik bakteri kültürlerinde, ışığın sıvı ortam içinde 2 cm'den fazla yol katettiğinde şiddetini büyük oranda yitirdiği bilinmektedir. Fotosentetik bakterilerle yapılan sistematik bir analizde hidrojen üretiminin 1-1.5 cm kültür derinliğinde optimum olduğu bulunmuştur (Nakada vd. 1995). Bu nedenlerle şimdiki çalışmada, her ne kadar reaktörün uzunluğunu (dolayısıyla kapladığı alanını, imalat maliyetini ve işletme zorluğunu) önemli miktarda artıracığı görülse de boru çapının küçültülmesine karar verilmiştir. Özellikle de kullanılacak melas ortamı koyu renkli olduğu için, ışık dağılımının sıvı ortam kalınlığına bağlı değişiminin saptandığı bir deney seti yapılmıştır. Deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 2.2'de özetlenmektedir. Deneylerin ayrıntıları Yöntem kısmında (2.4) verilmiştir.

Şekil 2.2'deki ışık ölçüm grafiklerinden, sıvı ortam kalınlığına göre (1-5 cm), 19 mM sükröz derişimine tekabül eden melas çözeltisi içine doğrultulan 4000 lüks şiddetindeki tungsten ışığının, sıvı ortamdan çıktığı noktada dalga boyuna göre foton sayısı dağılımını görülmektedir. Melas, pilot-ölçek deneylerinde kullanılması beklenen azami sükröz derişimi elde edilecek şekilde seyreltilmiştir. Şekilden görülebileceği üzere, sıvı derinliği 1 cm olduğunda en yüksek foton sayısı 3738 iken (680-690 nm dalgaboyu), 3 cm'de bu sayı 3122, yani ilk değerın %72'si, 5 cm'de ise 1395, yani ilk değerın %37'sidir. Açık havada çalışacak bir fotobiyoreaktörde güneş ışığının tek bir taraftan geldiği koşullarda, çapı (örneğin) 5 cm olan bir borunun çevresi üzerindeki bir noktada bulunan kültür sıvısı ile boru çapının diğer tarafından gelecek ışık arasında azami 5 cm'lik bir uzaklık olacaktır. Dolayısıyla 5, veya daha önceki Manifold fotobiyoreaktörde kullanılan 6 cm'lik çapın ışık hasadı için yetersiz kalması kuvvetle muhtemeldir.



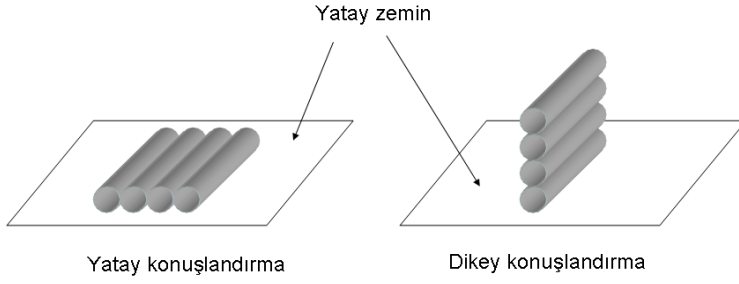


**Şekil 2.2** Sıvı melas ortamı kalınlığına göre ışık şiddetinin dağılımı. Melasın içindeki süzkroz derişimi: 19 mM.

Bu sonuçlar göz önüne alındığında, **3-4 cm**'lik bir boru çapı hem kabul edilebilir bir ışık dağılımı sağlayacak, hem de makul bir fotobiyoreaktör uzunluğu gerektirecek uygun bir uzlaşa değeri olarak öngörölmüştür. Bu parametre değeriyle örneğin tek bir borudan oluşan 10 litre hacimli bir reaktörün uzunluğu 3 cm çap için 14.2 m olacaktır. Çok daha ince bir fotobiyoreaktörde ışık dağılımı şüphesiz daha iyi olacaktır, ancak örneğin 1 cm çap için 10 litrelik bir borusal reaktörün uzunluğu bu sefer 127 metre olmak zorundadır ve bu da bahsedildiği gibi imalat ve işletim zorluklarını beraberinde getirecektir.

Daha derin (büyük çaplı) bir fotobiyoreaktörde ise sadece melasın değil, bakteri kültürünün de kendi ışığını gölgelemesi sonucu ışık şiddeti daha da azalacağı düşünülmektedir, dolayısıyla pilot ölçekli fotobiyoreaktörlerde 4 cm'den büyük çaplar kullanılmamıştır.

ii) Fotobiyoreaktör yatay/dikey konuşlanma seçimi: Proje önerisinde belirtildiği gibi, önceki çalışmalarımızda kullanılan yatay konuşlandırma yerine dikey konuşlandırma seçilmiştir. Yani, eşyüzeyli bir boru demetinden oluşan reaktörlerin (Şekil 2.3) geniş yüzeyinin yere dik konumlandırılması amaçlanmıştır.



**Şekil 2.3** Boru destesi şeklinde bir fotobiyoreaktör için yatay veya dikey konuşlandırma.

Mevcut projenin başlangıcından sonra bu seçim tekrar değerlendirilmiş ve dikey konuşlandırmanın, yatay konuşlandırmaya göre şu avantajlara sahip olduğuna kanaat getirilmiştir:

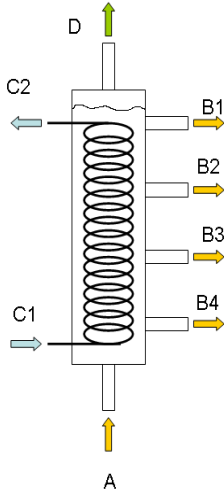
- Fotobiyoreaktörün her iki geniş yüzeyinin de günün büyük bir bölümünde güneş ışığını doğrudan veya çevreden yansıyan ışık ile yakalayabilecek durumda olması ve doğal soğutmaya maruz kalması. Bu sayede, seçilen 3-4 cm çapta bile gelen ışık, kültürün içinde 1.5-2 cm altında yol katedecek ve efektif derinlik yukarıda atıfta bulunulan çalışmada (Nakada vd. 1995) önerilene yakın olacaktır.
- Öğle vakitlerinde, yani doğrudan gelen ve kültürü aşırı derecede ısıtabilecek termal radyasyonun en yüksek olduğu zamanlarda, fotobiyoreaktörün maruz kalan alanının daha az olması.
- Reaktörün zemin profilinin, bir başka deyişle 'ayak izinin' daha az olması. Bu, daha dar bir zemine daha büyük hacimli fotobiyoreaktörler sığdırılmasını sağlayarak zemin masraflarını azaltacaktır.
- Çıkan gazın yoğunluk farkıyla sıvı kültürden ayrılıp, yukarıya yönlendirilerek toplanmasının daha kolay olması.

Bu avantajlardan ötürü, fotobiyoreaktör tasarımının **dikey konuşlandırılmalı** olacağı teyit edilmiştir.

**iv) Fotobiyoreaktör malzemesi:** Fotobiyoreaktör tüp demetinin ve toplama ünitelerinin tamamı, kolay sterilize edilebildiği, kimyasal direnci ve düşük hidrojen geçirgenliği nedeniyle **camdan** imaline karar verilmiştir. Örneğin daha önceki fotobiyoreaktör tasarımında kullanılan düşük yoğunluklu polietilenin (LDPE) geçirgenliği  $2.3 \cdot 10^{-11}$  mol/(m·s·Pa) iken, camın geçirgenliği  $4.4 \cdot 10^{-16}$  mol/(m·s·Pa), yani merteye olarak 100.000 kat düşüktür (Avcioglu vd. 2011). Ayrıca camın ısı iletkenliğinin önceki yatay manifold reaktör tipindeki plastik malzemelere göre daha yüksek olması da doğal hava akımlarıyla soğutmayı kolaylaştıracaktır.

v) Fotobiyoreaktörün gaz ayırma/toplama ünitelerinin tasarımı: Önceki çalışmalarda yatay manifold tipi reaktörde gaz toplama ünitesi fotobiyoreaktörün boru demetinin uç noktasında, boru demetine eklenen bir hazne olarak imal edilmişti (Şekil 1'in üst ve alt kısmında, tüplerin ucundaki siyah borular). Bu hazne, hidrojen geçirgenliği yüksek ve opak bir plastikten (PVC) imal edildiği için hidrojen üretimi için uygun değildir. Bu nedenle, yeni bir gaz toplayıcı tasarlanmıştır.

Şimdiki proje kapsamında, ayırıcı/toplayıcının hidrojen üretimi ve sıvı dolaşımı açısından ölül hacim oluşturmaması için camdan tasarlanmış ve boru demetine bağlanmıştır. Ayrıca soğutma işlevi de görebilmesi için içine bir spiral yerleştirilmesi planlanmıştır. Tasarımın temel özellikleri Şekil 2.4'te görülebilir.

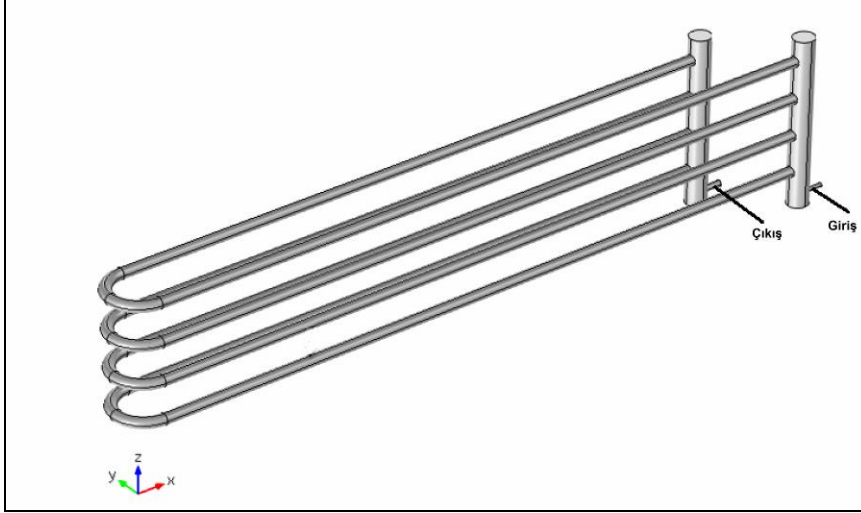


**Şekil 2.4** Gaz ayırma sisteminin tasarımı. A: Sıvı kültür girişi, B1-B4: Sıvı kültürün borulara dağıtımı, C1,C2 soğutma suyu girişi ve çıkışı, D: gaz çıkışı.

Gaz toplayıcı, ayırıcıya bağlı, ters çevrilmiş ve içi su dolu bir bütetten oluşmaktadır. Dışarı çıkan gaz hacmi, aynı hacimde suyu iterek bütetin tepesinde toplanmaktadır. Ayırıcı ile toplayıcı arasına, dış ortamdan içeriye hava girmesini önlemek için bir çek-valf yerleştirilmiştir.

vi) Fotobiyoreaktör içi soğutma sistemi: Önceki yatay manifold fotobiyoreaktör tasarımında soğutma, ana reaktör boruların iç hacmine yerleştirilen ve içinden soğutucu suyun aktığı ince PVC borularla sağlanmıştır. Şimdiki projede ise daha dar çaplı borular kullanılacağı için içeriden geçirilecek soğutma boruları hem sıvı hacmi azaltacak hem de boruların yerleştirilmesi nispeten daha zor olacaktır. Bu doğrultuda, Şekil 2.4'te gösterildiği gibi gaz ayırma ünitesinin içine bir soğutma spirali yerleştirilmiştir. Ancak fotobiyoreaktör, gerektiğinde yine plastik soğutma borularının tüp demeti içinden geçirilmesine imkan verecek şekilde tasarlanmıştır.

viii) Tüplerin uzunluğu ve akış dağılımı: Bu noktaya kadar olan tasarım seçimleri sonucunda, birbirlerine iki cam dağıtıcı manifold ile bağlı bir U-tüp demetinden oluşan bir fotobiyoreaktör tasarımı ortaya çıkmıştır. Geometrinin ana hatları aşağıda, Şekil 2.5'te verilmektedir.



**Şekil 2.5** Fotobiyoreaktör geometrisinin ana hatları.

Geometride kesinleştirilmesi gereken bir önemli parametre, bu dolaşımın içinde gerçekleştiği U-tüplerin uzunluğudur. Seçilen uzunluk ve akış değerindeki hız dağılımının tüpler arasında eşite yakın olması istenmektedir. Hız dağılımının tüpler arasında çok farklılık göstermesi, kültürün yetersiz karışma riskini beraberinde getirmektedir.

Hız dağılımı ile geometri arasındaki ilişkiyi modellemek amacıyla, yukarıdaki geometrinin yatışkın ve sabit sıcaklıktaki akış dağılımı Comsol yazılımıyla sayısal olarak hesaplanmıştır. Ayrıntıları Yöntem 2.4.2'de verilen hesaplamaların sonuçlarını daha iyi inceleyebilmek için aşağıdaki tanım kullanılmıştır:

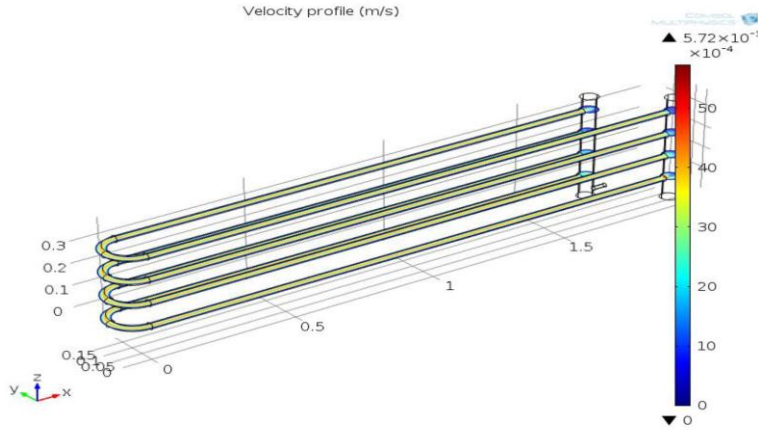
$$\beta_i = Q_i/Q_0 \quad (2.1)$$

Bu denklemde  $\beta_i$ , i tüpündeki hacimsel akışın toplam hacim akışına oranıdır. Örneğin Şekil 5'teki sisteme giren hacim, dağıtıcıdan sonra tüm kollara eşit bölündüğü takdirde  $\beta_i$  her bir kolda 0.25 olacaktır.

Sayısal çözümler, Şekil 2.5'te gösterildiği gibi 4 tüplü, 3 cm çaplı bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Tek bir koldan saatte 25 litrelik bir akış geçtiğinde, tüp içindeki tahmini Reynolds sayısı aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

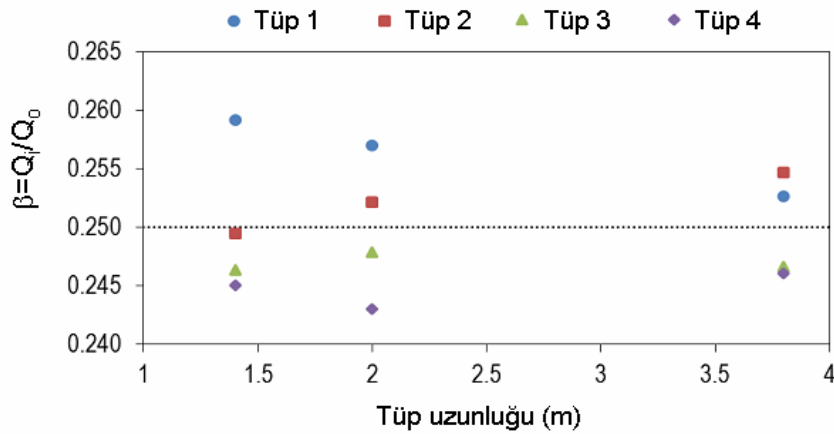
$$Re_t = 4Q_i/(\pi \cdot D_t \cdot v) \quad (2.2)$$

Bu denklemde  $D_t$  tüp çapı (= 3 cm) ve  $\nu$  kinematik viskozite değeridir.  $Q_0 = 25$  L/saat akış hızı için  $Re_t$  değeri 92'dir. Bu koşullar altında Comsol sayısal çözümlerinden akış dağılımı elde edilmiştir. Örnek bir akış dağılımı çözümü aşağıda Şekil 2.6'da verilmektedir. Tüplerdeki akış hızı büyüklüğünü temsil eden rengin tekdüze olması, akışın eşit dağıldığını göstermektedir.



**Şekil 2.6** Comsol'dan elde edilen akış dağılımı. Tüp uzunluğu 3.8 m; Toplam akış hızı ( $Q_0$ ) 25 L/sa. Renk ölçeği aralığı: 0 - 0.00572 m/s.

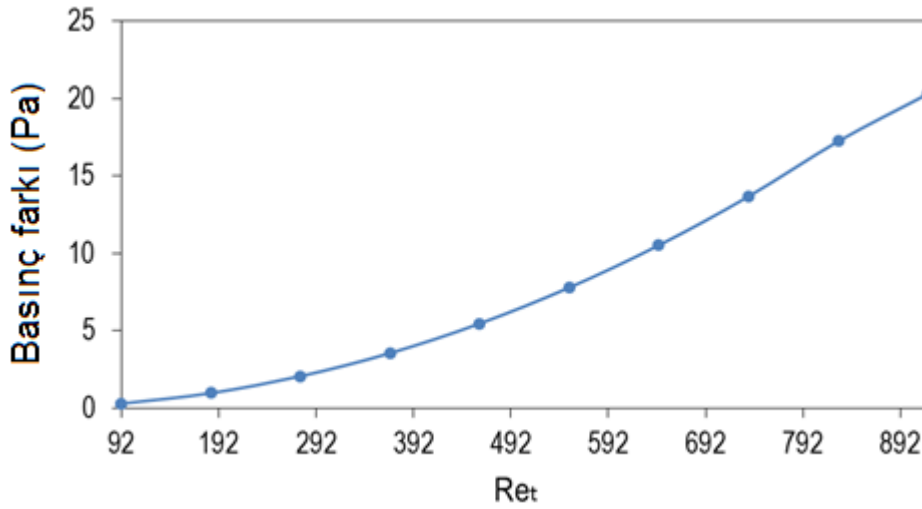
Hesaplamalar 1.4 ve 2.0 ve 3.8 m tüp uzunluklarında gerçekleştirilmiş, her uzunluk için akış dağılımı bulunmuş ve  $\beta_i$  değerlerinin tüp destesindeki 4 tüpten her biri için tüp uzunluğuna bağlı değişimi hesaplanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki grafikte özetlenmektedir.



**Şekil 2.7** Tüp uzunluğuna bağlı olarak tüplerdeki akış hacminin toplam hacime oranı. Tüp uzunlukları: 1.4 m, 2.0 m ve 3.8 m. Toplam akış hızı ( $Q_0$ ) 25.0 L/sa,  $Re_t = 92$ .

Şekil 2.7'den görüldüğü üzere, tüp uzunluğu arttıkça tüm  $\beta_i$  değerleri 0.25'e yaklaşmakta, yani tüplerin içindeki hız dağılımları eşitlenmeye doğru meyletmektedirler. Bu durum, uzunluk arttıkça akışa olan direncin dağıtıcıdaki akış olaylarından çok, tüp uzunluğu tarafından kontrol edildiği şeklinde açıklanabilir. Aynı açıklama daha önceki bir çalışmada, tüp uzunluğu azaldıkça direncin dağıtıcılar tarafından kontrol edildiği şeklinde ifade edilmiştir (Ahn vd. 1997). Elbette tüp uzunluğu, akışı eşitlemek için daha da artırılabilir ancak pratikte, çok uzun boruların mekanik direnç ve imalat zorlukları olacaktır. Dolayısıyla tüp uzunluğu **3.8 m** olarak seçilmiştir.

Comsol hesaplamalarından, sabit bir uzunlukta akış hızı, yani  $Re_t$  değiştirilerek sistemde beklenen toplam basınç farkı da elde edilmiştir.  $Re_t$  92-900 arasında toplam basınç farkı 100 Pascalın altında kalmıştır (Şekil 2.8); bu kadar düşük hızdaki laminar akışlar için bu beklenen bir durumdur.



**Şekil 2.8** Reaktörde toplam basınç farkının tüp Reynolds sayısına ( $Re_t$ ) göre değişimi.

Ayrıca,  $\beta$  değerlerindeki farkların en yüksek olduğu 1.4 m uzunluktaki borular ve  $Re_t$  92-900 arasında akış hızlarıyla sayısal çözümler yapılarak,  $\beta$  farklarının akış hızıyla değişmediği görülmüştür. Bunun da laminar akış hızlarında beklendiği üzere, hız dağılımının şeklinin akış hızıyla değişmeyip sadece (ortalama hızla çarpılarak) ölçeklenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

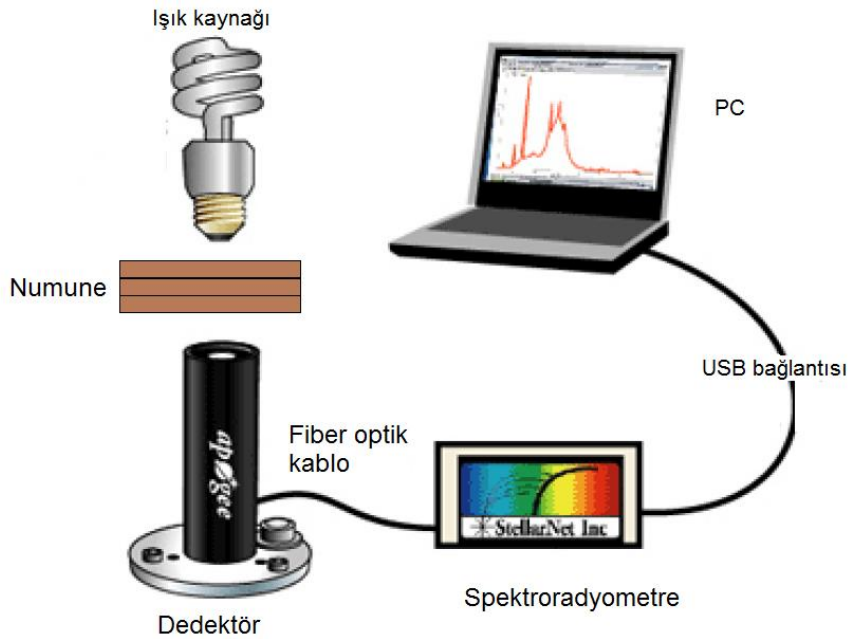
## 2.3 İş Paketi 1 - Son Tasarım

Tüm bu incelemeler sonucunda fotobiyoreaktörün, **dikey** konumlanmış **3-4 cm kalınlığında** ve **3.8 m uzunluğunda cam U- tüpler** ve bunları birbirine bağlayan **2 adet cam dağıtıcı manifolddan** oluşmasına karar verilmiştir. Tasarımın ölçeği, U-tüplerinin sayısı artırılarak büyütülebilecek şekilde modüler niteliktedir. Soğutmanın, dağıtıcı içine yerleştirilen spiraller ve gerektiği takdirde cam tüplerin içinden geçen plastik borularla sağlanması uygun bir çözüm olarak görülmüştür.

## 2.4 Yöntem

### 2.4.1 Melas Çözeltisinde Işık Geçirgenliğinin Ölçülmesi

Farklı çözelti derinliklerinde ışık yoğunluğunun ölçülmesi için bir spektrometre cihazıyla (Spectrawiz EPP 2000) foton sayımı deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.9). Cihaz verileri bir bilgisayar aracılığıyla okunmuştur. Derinliği değiştirmek için, çalışılan dalgaboyu aralığında absorpsiyon değeri ihmal edilebilecek düzeyde olduğu teyit edilen 1 cm kalınlıkta kuvvetler içi melas çözeltisiyle doldurularak art arda sıralanmıştır.



Şekil 2.9 Spektrometre ölçümleri.

## 2.4.2 Cmsol Hesaplamaları

Tüm hesaplamalar, Cmsol 4.4 Multiphysics paketiyle gerçekleştirilmiştir. Cmsol, esas itibariyle aşağıdaki denklemleri sayısal olarak çözmektedir:

Momentum denkleği:

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T)] + \mathbf{F} \quad (2.3a)$$

Kütle denkleği:

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2.3b)$$

Bu denklemlerde,  $\rho$  akışkanın yoğunluğu,  $\mu$  viskozitesi,  $\mathbf{u}$  hız vektörü,  $\mathbf{F}$  ortama etki eden kuvvetler (örneğin yerçekimi) ve  $\mathbf{I}$  birim tensördür. Sıcaklığın yanı sıra, akışkanın yoğunluk ve viskozitesi de sabit varsayılmış, Newton yasasına uyduğu kabul edilmiştir. Düşük hücre derişimlerinde ve sıcaklığın kontrol edildiği koşullarda gerçekleştirilen hidrojen üretim deneyleri için bu varsayımlar makuldür. Çözüm için belirlenen sınır koşulları, tüp çeperlerinde hızın sıfır olduğu, girişte akışın laminar profilde olduğu ve çıkıştaki gösterge basıncının atmosferik olduğudur.

Çözümlerdeki geometri ağı, tüm nodlardaki kütle denkleği hata toplamı %2'nin altına düşene kadar inceltilmiş ve yaklaşık 600.000 ağ ögesi kullanıldığında toplam hata koşulu sağlanmıştır. Daha yüksek öge sayıları hem hesaplama süresini çok artırmakta, hem de hatayı düşürmemektedir.

Hız dağılımı elde edildikten sonra hacimsel akış hızı sayısal integral hesabıyla aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmıştır:

$$Q = \int_0^{2\pi} \int_0^R V_z r dr d\theta \quad (2.3c)$$



## BÖLÜM 3: İŞ PAKETİ 2 - REAKTÖR İŞLETİM PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

### 3.1 Giriş

Bu İş Paketinde temel amaç, pilot-ölçekli hidrojen üretimi için en uygun koşulların, özellikle de seyreltilmiş melasın ile gerçekleştirilen küçük ölçekli bakteri büyüme ve hidrojen üretimi deneylerinin sonuçları ışığında saptanmasıdır. Sıcaklık, karbon-azot oranı ve azot kaynağı gibi parametreler için daha önceki çalışmalarımızda optimize edilen değerler kullanılmıştır (Avcioğlu, 2010). Dolayısıyla şimdiki çalışmada esas olarak, karbon kaynağı olarak kullanılan melasın içeriğinin saptanması, bu içeriği zenginleştirecek katkıların belirlenmesi ve melas seyreltme oranına karar verilmesine odaklanılmıştır.

### 3.2 Melas Karakterizasyonu ve Melaslı Çözeltilerde Küçük-Ölçekli Hidrojen Üretimi

i) Melasın karakterizasyonu: Ankara Şeker Fabrikası'ndan temin edilen melasın analizi kısmen Ankara Şeker Fabrikası'nda kısmen de Düzen Norwest Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 3.1(a) ve (b)'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.1** Melas analiz sonuçları

(a) Temel özellikler ve iyon derişimleri

Parametre	Birim	Sonuç
pH	-	6.25
Sükroz	(% ağırlık)	51.8
Toplam azot	(% ağırlık)	1.7
Yoğunluk	(g/cm <sup>3</sup> )	1.27
Na	(mg/kg)	6810
K	(mg/kg)	34100
Ca	(mg/kg)	2750
Mg	(mg/kg)	7
Fe	(mg/kg)	15
Mn	(mg/kg)	16
Zn	(mg/kg)	9
Mo	(mg/kg)	0.22
S	(g/kg)	1.03

(b) Amino asit içeriği

Amino asit	Birim	Sonuç
Aspartik Asit	g/100g	0.358
Glutamik Asit	g/100g	2.541
Asparagine	g/100g	< 0.10 <sup>(*)</sup>
Serine	g/100g	0.229
Histidine	g/100g	< 0.25 <sup>(*)</sup>
Glycine	g/100g	0.192
Theronine	g/100g	0.066
Citrulline	g/100g	< 0.07 <sup>(*)</sup>
Arginine	g/100g	0.08
Alanine	g/100g	0.252
Tyrosine	g/100g	0.191
Cystine	g/100g	< 0.30 <sup>(*)</sup>
Valine	g/100g	0.139
Methionine	g/100g	< 0.12 <sup>(*)</sup>
Tryptophan	g/100g	< 0.28 <sup>(*)</sup>
Isoleucine	g/100g	0.202
Omithine	g/100g	< 0.29 <sup>(*)</sup>
Lysine	g/100g	0.172
Hydrocproline	g/100g	< 0.27 <sup>(*)</sup>
Sarcosine	g/100g	< 0.09 <sup>(*)</sup>
Phenylaline	g/100g	< 0.23 <sup>(*)</sup>
Prolin	g/100g	0.234
<b>Toplam aminoasit</b>	<b>g/100g</b>	<b>4.7</b>

\*Yöntem tespit sınırı

Görüldüğü üzere melas özellik sükroz açısından zengin olmanın yanında önemli miktarda amino asit içermektedir. Ancak özellikle gerekli olan demir ve molibden gibi elementler - ki bunlar nitrojenaz enziminin temel metalik bileşenleridir (Koku vd., 2002) - açısından yetersiz olduğu söylenebilir; bu bileşenlerin sıvı besiyerinde takviyesi gerekmektedir.

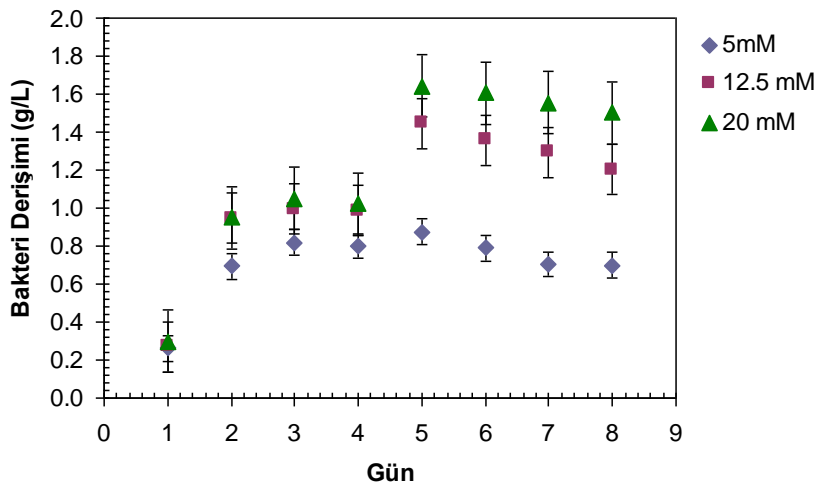
ii) Melas seyreltme oranının belirlenmesi: Daha önceki çalışmalarımızda *Rhodobacter capsulatus* (DSM 1710), *Rhodobacter capsulatus* YO3 (hup<sup>-</sup>), *Rhodopseudomonas palustris*

DSM 127 ve *Rhodobacter sphaeroides* O.U.001 (DSM 5864) gibi farklı bakteri kültürleri kullanılarak melas ile fotofermentasyon deneyleri yapılmıştır. Bu çalışmalarda 3 farklı sükröz derişimi (5mM, 7.5mM ve 10 mM) küçük ölçekte (50 ml ve 150 ml'lik şişelerde) denenmiştir. Maximum hidrojen üretim hızı *R. palustris* DSM 127 kullanılarak 5 mM sükröz derişiminde, 0.55 mmol H<sub>2</sub>/L/sa olarak bulunmuştur (Sağır 2012).

Bu deneyleri teyit etme amacıyla yapılan deneylerde ise *R. palustris* kültürlerinin zayıflayarak özelliklerini kaybettiği ve çabuk kontamine olduğu görülmüş, beklenen sonuçlar alınamamıştır. Daha sonra iki kere yeni *R. palustris* suşuyla tekrarlanan deneylerde de aynı tür sorunlar yaşandığı için, bu bakterinin, büyük ölçekli ve ışık ve sıcaklık gibi ortam özelliklerinin kontrol edilemediği açık hava deneylerinde istenen dayanıklılığı gösteremeyeceği düşünülmüştür. Dolayısıyla, daha önceki çalışmalarda melastan hidrojen üretkenliği *R. palustris*'in yaklaşık %10 altında olan (Sağır, 2012), ama göreceli olarak daha dirençli olduğu bilinen ***R. capsulatus* YO3 hup<sup>-</sup> suşunun kullanılmasına karar verilmiştir.**

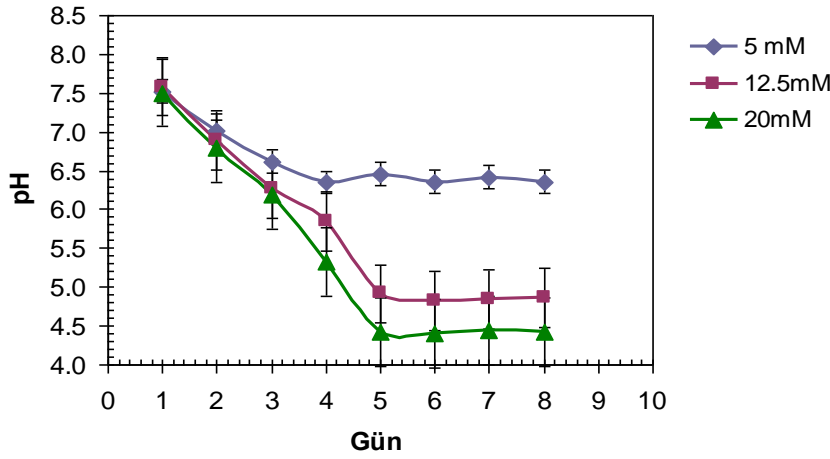
Bu bakteriyle hidrojen eldesi için melas oranına karşı hidrojen üretiminin değişimi küçük ölçekli deneylerde saptanmıştır. Deneyin ayrıntıları Yöntem 3.1'de, sonuçları da aşağıda özetlenmiştir.

Şeker pancarı melası seyreltilerek elde edilen üç farklı sükröz derişiminde (5, 12.5 ve 20 mM) fotofermentasyon için, hidrojen bakteri büyüme eğrileri Şekil 3.1'de görülmektedir. Bakteri büyüme hızı, artan sükröz konsantrasyonuyla artmıştır. Kuru hücre kütlesi cinsinden maksimum biyokütle derişimi 5, 12.5 ve 20 mM sükröz konsantrasyonu için, sırası ile, 0.8 g/L, 1.4 g/L ve 1.6 g/L olarak elde edilmiştir.



**Şekil 3.1** Melas çözeltisi seyreltilerek elde edilen 5 mM, 12.5 mM ve 20 mM sükröz derişimli çözeltilerde gözlenen büyüme eğrileri.

pH değerleri incelendiğinde, başlangıç olarak 7.5 değerine ayarlanan pH değeri, 5 mM sükröz içeren reaktörde 6.5, 12.5 mM sükröz içeren reaktörde, 4.8 ve 20 mM sükröz içeren reaktörde ise 4.4 seviyelerine kadar düşmüştür (Şekil 3.2). Yüksek sükröz konsantrasyonlarında (12.5 ve 20 mM) pH düşüşünün daha belirgin olmasının, çeşitli organik asitlerin (Asetik asit, Laktik asit ve Formik asit) oluşmasından kaynaklandığı sanılmaktadır.

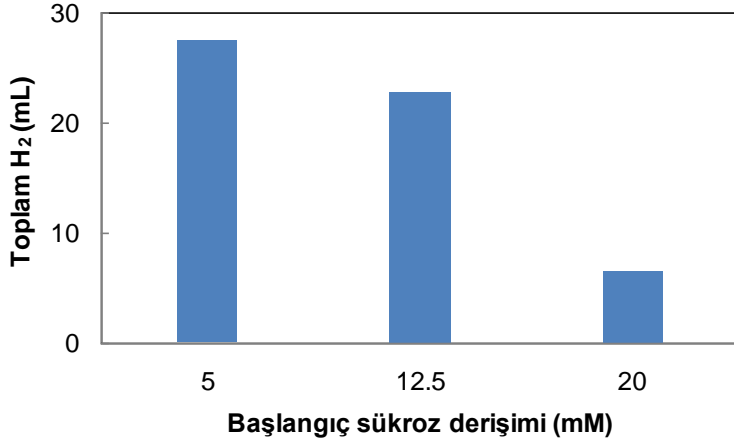


**Şekil 3.2** Melas çözeltisi seyreltilerek elde edilen 5 mM, 12.5 mM ve 20 mM sükröz derişimli çözeltilerde gözlenen pH eğrileri.

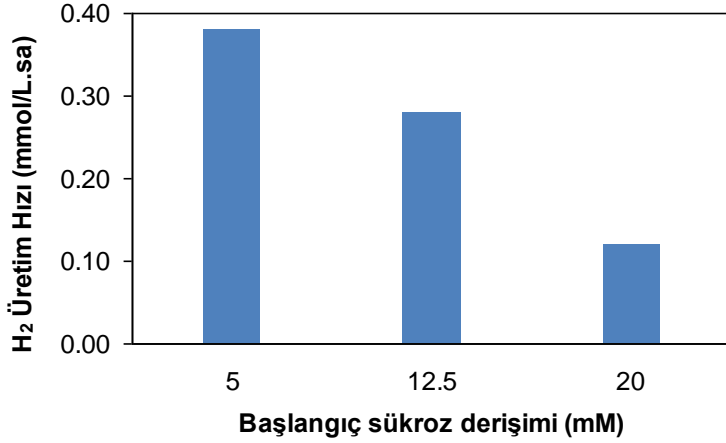
Üretilen toplam hidrojen miktarları 5 mM, 12.5 mM, ve 20 mM sükröz içeren reaktörlerde, sırasıyla 28 mL, 23 mL, ve 7 mL olarak ölçülmüştür (Şekil 3.3a). Reaktörlerdeki hidrojen üretim hızları ise artan sükröz derişimleri için sırasıyla 0.38, 0.28, 0.12 mmol/L.sa olarak bulunmuştur (Şekil 3.3b). Bu sonuçlar, başlangıç olarak 5 mM sükrözün üzerinde kullanılan derişimlerin hidrojen üretimi ve hidrojen üretim hızını düşürdüğünü göstermektedir.

iii) Besleme planının oluşturulması: Yukarıdaki sonuçlardan, melas seyreltme oranının hidrojen üretimini önemli oranda etkilediği saptanmış ve **5 mM sükröz derişiminde** en yüksek üretiminin gerçekleştiği gözlenmiştir. Buna dayanarak, besleme stratejisi, sükröz derişiminin besiyerinde sürekli takip edilerek 5 mM seviyesinde tutulacak şekilde ayarlanması olarak belirlenmiştir.

(a)



(b)



**Şekil 3.3** Melas çözeltisi seyreltilerek elde edilen 5 mM, 12.5 mM ve 20 mM sükröz derişimli çözeltilerde gözlenen (a) Toplam hidrojen üretimi ve (b) Molar hidrojen üretim hızı eğrileri.

### 3.3 Glikoz ve Früktoz ile Küçük Ölçekli Deneyler

Şekil 3.2'den görüldüğü ve ileriki bölümlerde sonuçları aktarılan büyük ölçekli reaktör deneylerinde saptandığı üzere, melas kullanılan hidrojen üretim deneylerinde pH istikrarlı ve tekrarlanabilir olarak azalmaktadır. Mor-kükürtsüz bakterilerin, pek çok diğer bakteri türlerinde olduğu gibi melasın temel bileşeni olan sükrözü önce glikoz ve früktoza parçalayarak kullandığı bilinmektedir (KEGG veritabanı: Kanehisa vd., 2016). Dolayısıyla bu iki monosakkaritin kullanımına yönelik bulgular melas kullanımının anlaşılmasına yardımcı olacaktır.

Glikoz, früktoz ve pH değişimi arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için küçük ölçekli (50 mL) ve sürekli aydınlatılan anaerobik kültür ortamlarında bakterinin glikoz ve früktoz kullanımı, bu bileşiklerden kaynaklanan asit salgılanması ve hidrojen üretimi araştırılmıştır. Bu şekilde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen bulgular, nispeten kontrolsüz ortamlarda çalıştırılan açık hava reaktörlerine göre daha sağlıklı yorumlanabilmektedir.

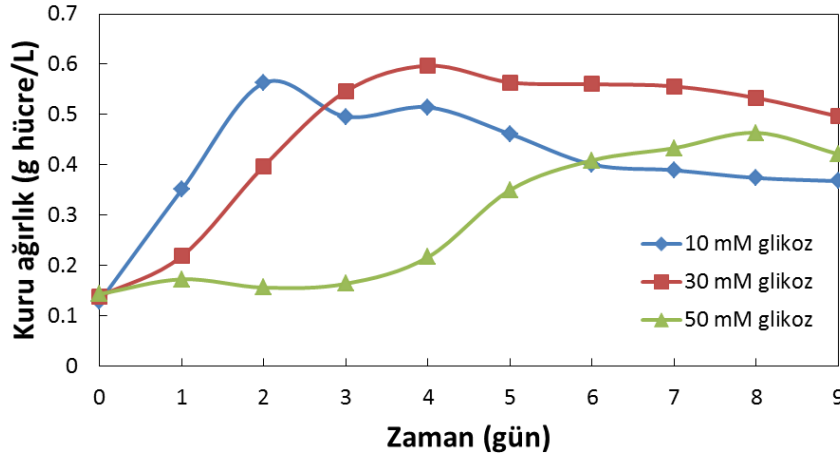
### 3.3.1 Bakterinin Glikoz Kullanımının İncelenmesi

Küçük ölçekli deneylerde ilk olarak, bakterinin değişen glikoz derişimlerindeki büyüme, pH, hidrojen üretimi ve organik asit üretimi incelenmiştir. Denemeler 10, 20 ve 50 mM başlangıç glikoz derişimlerinde gerçekleştirilmiş ve her derişim için 2 deneme yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2 ve Şekil 3.4- Şekil 3.10'da özetlenmiştir.

**Tablo 3.2** Glikoz deneylerinin özeti. Değerler, iki reaktör sonucunun aritmetik ortalaması olarak verilmiştir.

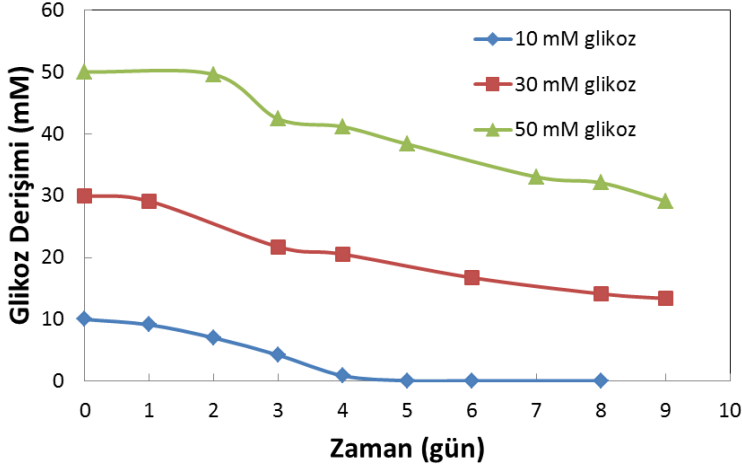
	Başlangıç glikoz derişimi		
	10 mM	30 mM	50 mM
Azami kuru ağırlık (g/L)	0.665	0.705	0.548
Toplam H <sub>2</sub> üretimi (mL)	58.0	53.0	30.5
Azami H <sub>2</sub> üretim hızı (mol/m <sup>3</sup> .sa)	0.45	0.28	0.28
En düşük pH değeri	6.6	6.1	6.0
Azami toplam asit derişimi (mmol/L)	12.2	25.8	19.2

Tablodaki özet değerlerden görüldüğü üzere, en yüksek hücre derişimi 30 mM glikozda gerçekleşmiştir. Ancak hidrojen üretim miktarı ve hızı açısından en yüksek değerler 10 mM'da elde edilmiştir. 10 mM denemesinde ayrıca başlangıçtaki glikozun tamamı kullanılmıştır. 50 mM glikoz, bakterinin hem büyüme hem de hidrojen üretimini olumsuz etkilemektedir. Şekil 3.4'de bakterinin bu yoğunluktaki glikoza uyum sağlamakta zorlandığı açıkça görülebilir.



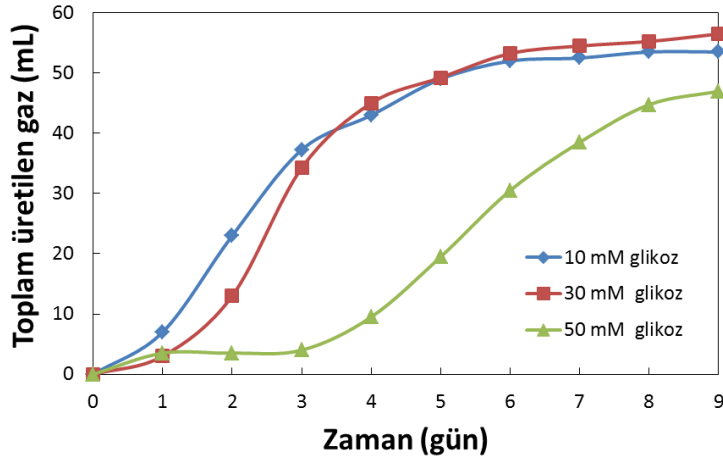
**Şekil 3.4** Farklı glikoz derişimlerinde bakteri büyüme eğrileri.

Büyüme eğrileri aşağıdaki (Şekil 3.5) glikoz tüketim eğrileriyle karşılaştırıldığında, 10 mM başlangıç glikoz derişiminde bakterilerin glikozu hızla ve 5. gün itibariyle tamamen tükettiği, 50 mM'da ise özellikle ilk 2 gün bu kaynağı kullanamadıkları görülmektedir. Ara derişimde (30 mM) ise yaklaşık 1 günlük gecikmeden sonra tüketim başlamıştır. Dolayısıyla yukarıda bahsedilen adaptasyon aşamasının uygulanması, özellikle 30 mM üstü glikoz derişimlerinde gereklidir.



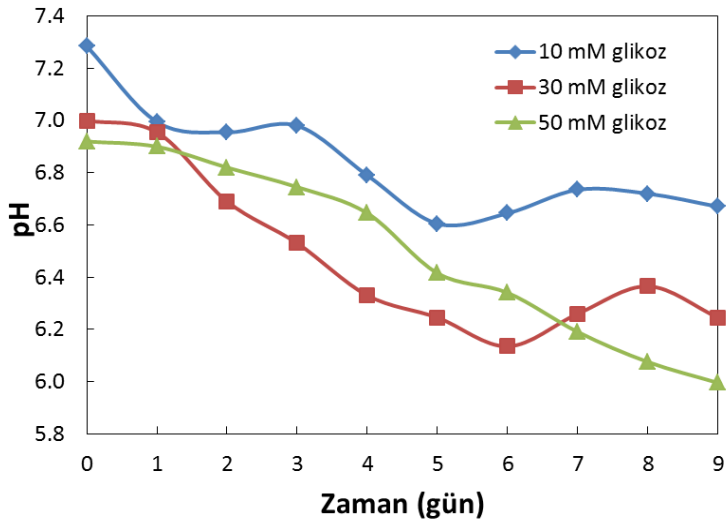
**Şekil 3.5** Farklı başlangıç derişimlerdeki glikozun tüketimi.

Şekil 3.6'daki toplam gaz üretim grafikleri de benzer bir eğilim göstermektedir: 10 ve 30 mM glikozda benzer üretim eğrileri gözlenirken, 50 mM'da üretim, tıpkı büyüme grafiğinde gözlemlendiği gibi, ancak 4. günden sonra kayda değer ölçüde gerçekleşmiştir. Tablo 3.2'den de görülebileceği gibi en yüksek hidrojen üretim hızı 10 mM glikozda gözlenmiştir.



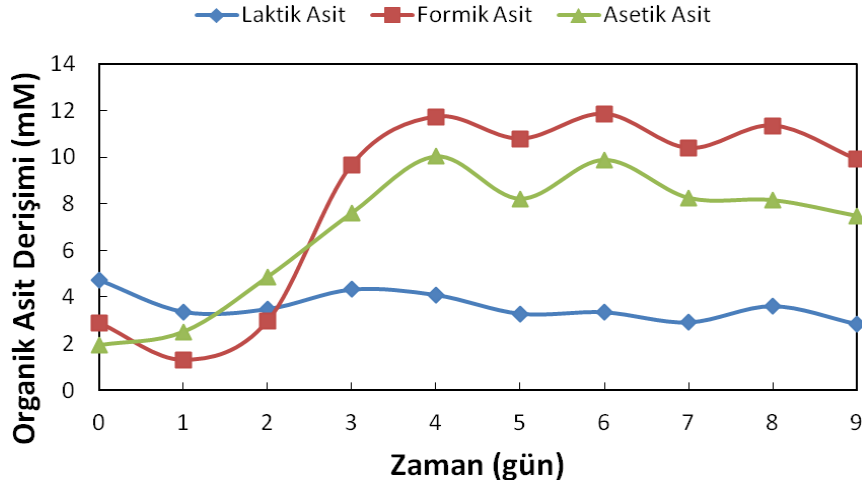
**Şekil 3.6** Farklı glikoz derişimlerinde toplam gaz üretimi. Gaz kromatografisi analizleri, üretilen gazın %73-80'inin hidrojen ve geri kalanının karbondioksit olduğunu göstermiştir.

Tüm glikoz derişimlerinde ortamın pH değeri zaman içinde düşmüştür (Şekil 3.7). Tablo 3.2'den görülebileceği gibi pH değeri, başlangıç glikoz miktarı arttıkça daha fazla düşmektedir. Sıvı ortamın HPLC analizleri, bu düşüşün ortamdaki organik asit miktarının artışıyla birebir örtüşüğünü göstermektedir. 30 mM başlangıç glikoz derişimiyle gerçekleştirilen deneme örnek olarak incelendiğinde, asetik, laktik ve en çok da formik asitin ortamda kayda değer miktarda üretildiği görülmektedir (Şekil 3.8). Başlangıçta gözükten asitlerin, dondurulmuş bakterilerin aktivasyonu esnasında üretilmiş olduğu sanılmaktadır.



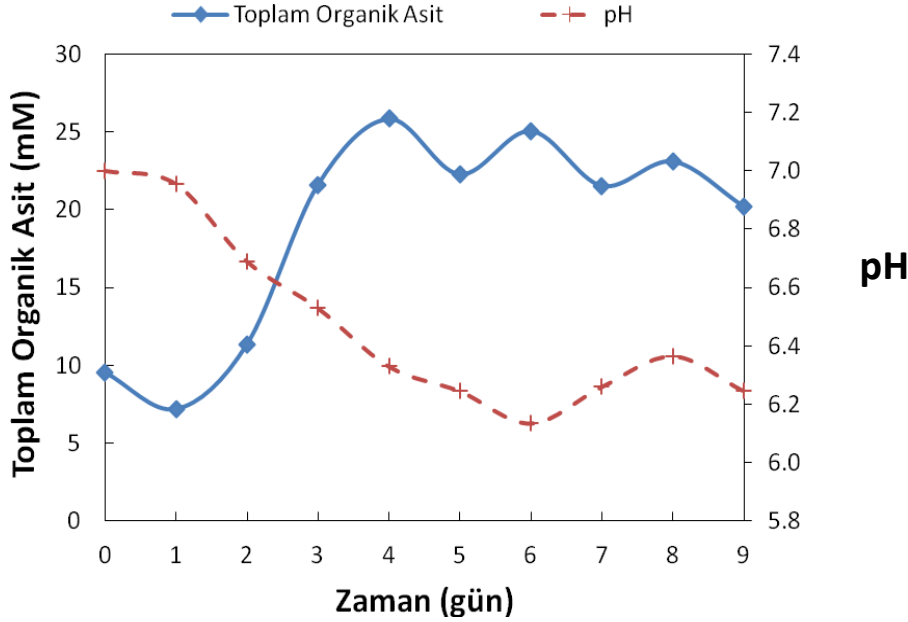
**Şekil 3.7** Farklı glikoz derişimlerinde zamana bağlı pH değeri.





Şekil 3.8 30 mM başlangıç glikoz derişiminde organik asitlerin zamana bağılı değişimi.

Zamana bağılı *toplam* asit miktarı incelendiğinde (Şekil 3.9), bu değer ile pH'ın yakın korelasyonundan, pH'taki azalmanın organik asit salgılanmasından kaynaklandığı öne sürülebilir.

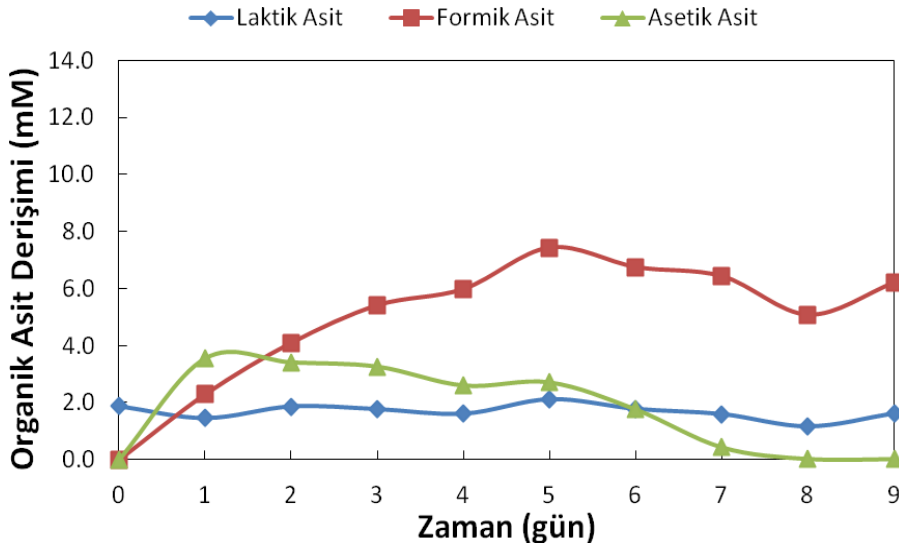


Şekil 3.9 30 mM başlangıç glikoz derişimi için toplam organik asit derişiminin zamana bağılı değişimi.

Diğer derişimlerde de benzer sonuçlar gözlenmiş, 10 mM glikoz denemesinde yaklaşık 8 mM, 50 mM glikoz denemesinde de yaklaşık 19 mM azami toplam organik asit derişimi kaydedilmiştir. Ancak 10 mM'da gözlenebilen farklı bir nokta (Şekil 3.10), bakterinin, 5.

günde glikoz tükendikten sonra (Şekil 3.5) asetik asidin istikrarlı bir şekilde azalması ve 8. günde tamamen tükenmesidir; bu da bakterinin glikozu tükettikten sonra daha önce ürettiği asetik asidi kullandığını göstermektedir. *R. capsulatus*'un de içinde bulunduğu mor-kükürtsüz bakterilerin, metabolik olarak hem asetik asit gibi organik asitleri hem de şekerleri kullanabildiği öteden beri bilinmektedir (Koku vd., 2002), şimdiki analizlerde ise bakterinin glikozu laktik aside 'tercih ettiği', fakat glikoz tükendikten sonra kayda değer bir uyum sağlama süresi gerekmeden asetik aside geçebildiği anlaşılmaktadır. Ancak bakterinin diğer asitleri, özellikle de formik asidi geri kullanmadığı için bu asitlerin sıvı ortamda biriktiği söylenebilir.

Tüm denemelerin sürekli aydınlatma altında ve ince, küçük şişelerde yapıldığı göz önünde bulundurulduğunda bulgulardan elde edilen temel bir çıkarım, asit üretiminin sadece karanlık fermentasyon tepkimeleri sonucunda değil, ışık enerjisiyle sürdürülen fotoheterotrofik glikoz metabolizmasının bir yan etkisi olarak da gerçekleştiğidir. Dolayısıyla daha uzun veya daha yoğun aydınlatmanın asit salgılanmasını engellemesi beklenmemelidir.



Şekil 3.10 10 mM başlangıç glikoz derişiminde zamana bağılı organik asit değişimi.

### 3.3.2 Bakterinin Früktoz Kullanımının İncelenmesi

Yukarıda sonuçları aktarılan glikoz denemeleri, aynı başlangıç derişimlerini amaçlayarak früktoz için de yapılmıştır. Ancak glikozdan farklı olarak gözlenen bir durum ile otoklav sterilizasyonu sonrasında sıvı ortam incelendiğinde früktoz derişimlerinin azalmasıdır. Bu değişim aşağıda Tablo 3.3'de özetlenmiştir.

**Tablo 3.3.** Otoklav öncesi ve sonrasında früktoz derişimleri

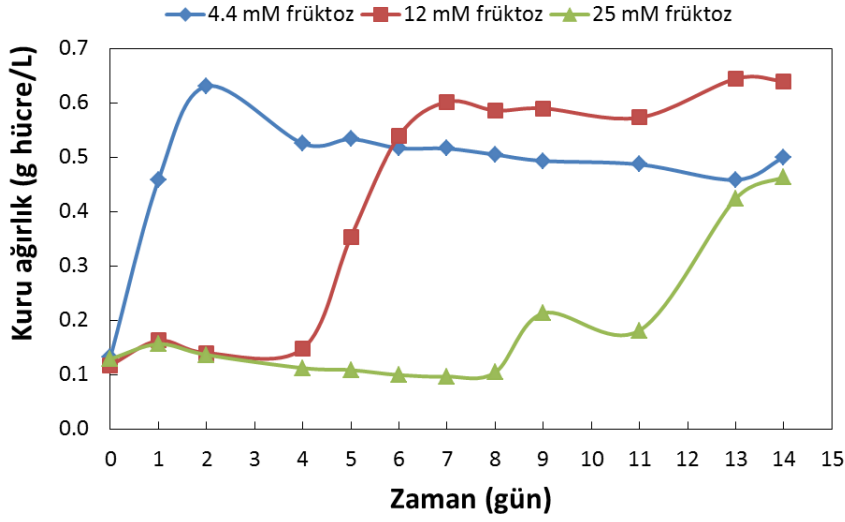
Otoklav öncesi früktoz derişimi (mM)	Otoklav sonrası früktoz derişimi (mM)
10	4.4
30	12
50	25

Sulu çözeltilerinde früktozun yüksek sıcaklıklarda (200 °C'den yüksek) parçalandığı bilinmektedir (Kabyemela vd., 1999) ancak nispeten düşük otoklav sıcaklığında da (121 °C) sıvı ortamdaki diğer bileşenlerin katalizör etkisi sonucunda benzer tepkimeler olmuş olabilir. Bu durumda başlangıç früktoz değerleri bu tabloya göre güncellenmiştir. Deney sonuçları Tablo 3.4'de özetlenmektedir.

**Tablo 3.4.** Früktoz deneylerinin özeti. Değerler, iki reaktör sonucunun aritmetik ortalaması olarak verilmiştir.

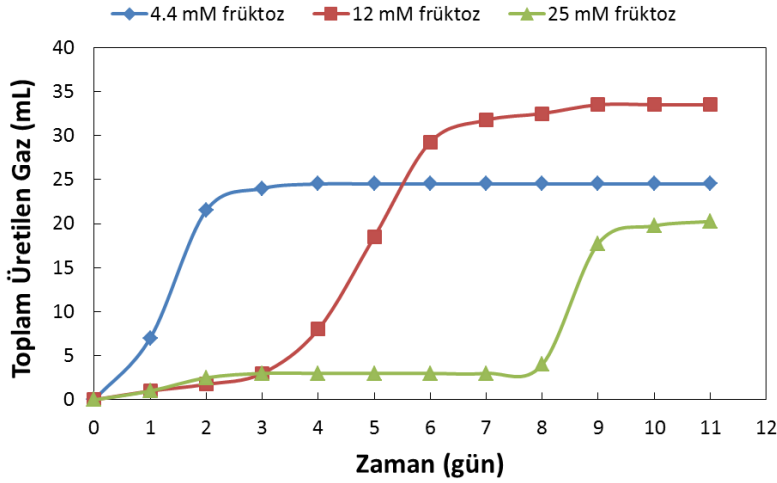
	Başlangıç früktoz derişimi		
	4.4 mM	12 mM	25 mM
Azami kuru ağırlık (g/L)	0.630	0.644	0.213
Toplam H <sub>2</sub> üretimi (mL)	20	24	15
Azami H <sub>2</sub> üretim hızı (mol/m <sup>3</sup> .sa)	0.40	0.26	0.35
En düşük pH değeri	6.80	5.94	6.57
Azami toplam asit derişimi (mmol/L)	4.22	9.15	10.7

Bu deney setindeki 12 mM ve 15 mM başlangıç derişimleri yaklaşık olarak 10 mM ve 30 mM olarak değerlendirilip Tablo 3.2'de glikoz için bulunan eşdeğerleriyle karşılaştırılabilir. Bu karşılaştırma yapıldığında bakterinin glikozlu ortama göre daha az büyüdüğü, daha az organik asit salgıladığı ve daha az hidrojen ürettiği görülmektedir. Deneylerde elde edilen bakteri büyümesi, hidrojen üretimi ve pH derişimi grafikleri Şekil 3.11-Şekil 3.15 olarak verilmiştir. Sonuçlardan, yüksek früktoz başlangıç derişimlerinde bakterinin ortama çok zor adapte olduğu görülmektedir. Özellikle 25 mM früktozda yaklaşık 8 günlük bir gecikme süresi gözlenmiştir. En düşük früktoz derişiminde (4.4 mM) ise gecikme süresi ihmal edilebilir düzeydedir.

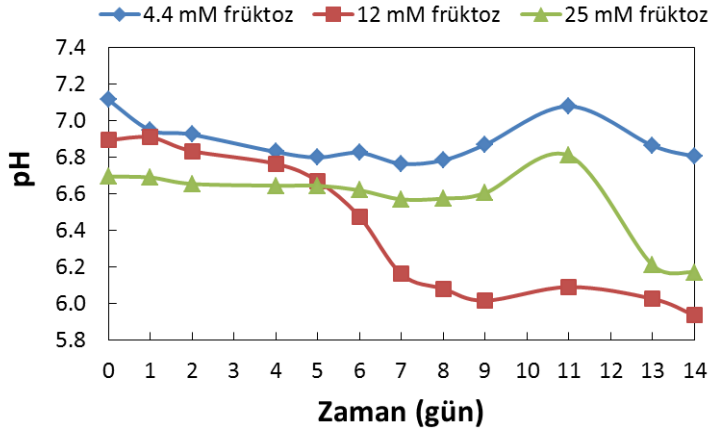


**Şekil 3.11** Farklı früktoz derişimlerinde bakteri büyüme eğrileri.

Toplam gaz ve hidrojen üretimine bakıldığında en yüksek üretim miktarı 12 mM früktozda, ancak en yüksek üretim hızı 4.4 mM früktozda gerçekleşmiştir. Gecikme süreleri göz önünde bulundurulduğunda 12 mM ve özellikle 25 mM früktozda hidrojen üretimi, adaptasyon ortamı kullanılmadan makul bir seçenek değildir.

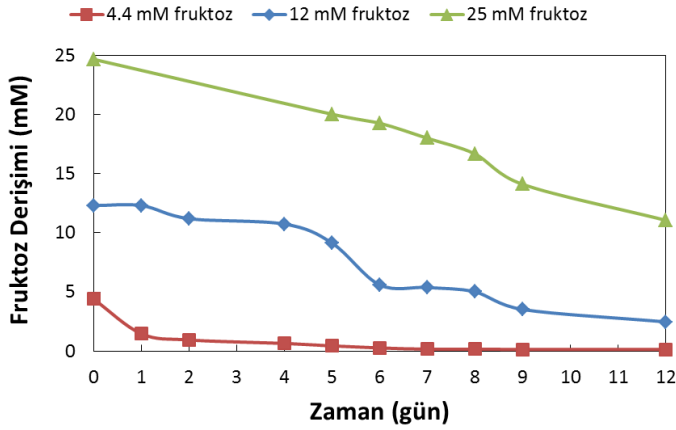


**Şekil 3.12** Farklı früktoz derişimlerinde toplam üretilen gaz hacmi. Hidrojen saflığı gaz kromatografisiyle %75-80 olarak ölçülmüştür.



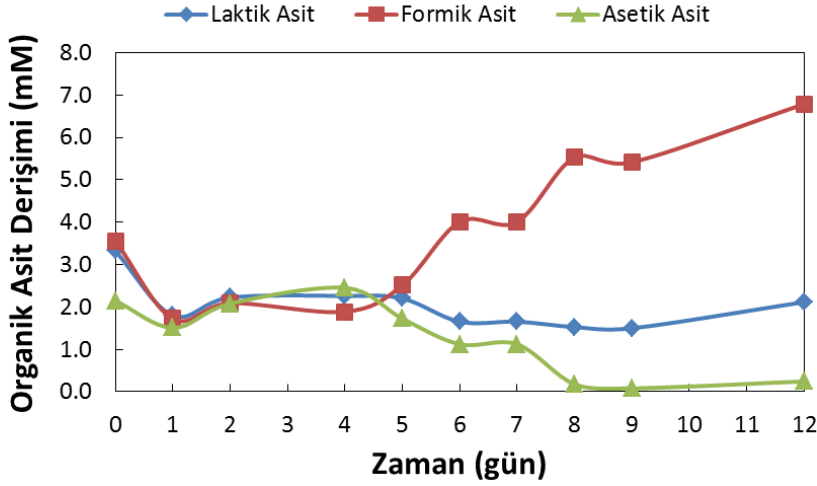
**Şekil 3.13** Farklı früktoz derişimlerinde pH değışimi.

Früktoz tüketimi incelendiğinde tüketimin, 4.4 mM başlangıç derişiminde hemen, diğer derişimlerde ise gecikme evresi sona erdikten sonra kayda değer miktarda gerçekleştiği görülmektedir.



**Şekil 3.14** Farklı früktoz derişimlerinde früktoz tüketimi.

Son olarak, 12 mM früktoz başlangıç derişimi için organik asitlerin zamana bağlı değışimi aşağıda, Şekil 3.15'de verilmiştir. Şekil 3.10'da verilen 10 mM glikoz grafiğiyle karşılaştırıldığında benzer bir organik asit profili gözlenmekte, ancak bakteri bu sefer früktozu ve asetati, Şekil 3.14'deki früktoz tüketimiyle beraber incelendiğinde görülebileceği gibi, eşzamanlı olarak kullanmaktadır.



Şekil 3.15 12 mM başlangıç früktoz derişimlerinde zamana bağı organik asit değişimi .

### 3.4 Sonuçların Özeti

Bu bölümde sonuçları aktarılan küçük ölçekli deneylerin amacı, hidrojen üretimi için en uygun melas derişiminin bulunmasının yanı sıra pH düşüşü gibi gözlenen bazı belirgin olayların araştırılmasıydı. Glikoz ve früktoz deneyleriyle ayrıca, sükrozun bileşenleri olan bu temel monosakaritlerin asimilasyonu ve hidrojen üretimi performansı incelenmiştir. Sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- En yüksek hidrojen üretimi, **5 mM sükroz** içeren melas ile gözlenmiştir. Bu sonuç doğrultusunda, tüm pilot-ölçekli deneylerde melas, bu sükroz derişimi elde edilecek şekilde seyreltilmiştir.
- Hem glikoz hem de früktozun metabolik kullanımı sonucunda organik asitler açığa çıkmakta ve pH düşmektedir. Bu şekerlerin başlangıç derişimi arttıkça hem büyüme hem de hidrojen üretimi olumsuz etkilenmektedir. Dolayısıyla yüksek şeker derişimlerinde (> 10 mM) hidrojen üretimi için bir ön-adaptasyon süreci gereklidir.
- Deneylerde kuvvetli ışık altında sürekli aydınlatma yapıldığına göre, açığa çıkan asitler muhtemelen ftoheterotrofik metabolizmanın, yani hidrojen üretiminin gerçekleştiğı temel mekanizmanın, bir yan ürünüdür. Bakteriler, glikoz/früktoz azaldığında veya tükendiğinde yan ürün olarak salgıladıkları asetatı geri kullanabilmektedirler. Özellikle formik asit, bakteri tarafından geri kullanılmadığı için ortamda birikmektedir.
- Früktoz kullanımıyla glikoz kullanımı arasında önemli farklar vardır. Früktoz bakteri tarafından daha uzun bir gecikme (adaptasyon) süresi sonrasında

kullanılabilmektedir. Toplam hidrojen üretimi ve salgılanan asit miktarı früktoz için daha düşüktür.

- Früktoz otoklavlama esnasında bozunabilmektedir. Dolayısıyla sırf früktoz kullanılan çalışmalarda früktozun otoklavlanmadan alternatif bir yöntemle sterilize edilmesi gerekmektedir (pilot-ölçekli deneylerde melas otoklavlanmamaktadır). Glikozda bu tür bir bozunma saptanamamıştır.

Bu bulgular, önceki araştırma/literatür sonuçlarıyla beraber yorumlandığında pilot-ölçekli üretim için şu çıkarım yapılabilir: bu çalışmada kullanılan *R. capsulatus* (ve muhtemelen diğer mor-kükürtsüz bakteriler) glikoz, früktoz ve sükrozdan hidrojen üretimini asit üretimi eşliğinde gerçekleştirmektedirler. Ancak biriken asitler ve azalan pH, büyüme ve hidrojen üretimini azaltmaktadır. Bu durumu düzeltmek için bir seçenek, tampon çözelti kuvvetinin artırılmasıdır. Fakat daha önceki çalışmalar (Sağır, 2012), belirli bir optimum değer (30 mM) üzerindeki tampon çözelti kuvvetinin de bakterinin hem büyüme hem de hidrojen üretimini olumsuz etkilediğini göstermiştir.

### 3.5 Yöntem

#### 3.5.1 Besiyerleri ve Hidrojen Üretim Koşulları

##### a) Aktivasyon besiyeri:

Karbon kaynağı olarak asetat ve azot kaynağı olarak glutamat içeren Biebl ve Pfennig (BP) besiyeri kullanılmıştır (Biebl ve Pfennig, 1981). pH 6.4 – 6.5 aralığına ayarlanmış ve besiyeri otoklavla sterilize edilmiştir. Besiyeri soğuduktan sonra vitamin, demir sitrat ve diğer eser miktardaki kimyasallar steril kabinde eklenmiştir. Donmuş bakteriler, önce bu besiyerinde büyütülmüştür.

b) Hidrojen üretim besiyeri: Üç ayrı bazal ortam 10, 30 ve 50mM früktoz/glikoz için hazırlanmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi eklenerek, başlangıç pH değerleri 7.5'e ayarlanmıştır. Sterilizasyon için için bazal ortamlar otoklavlanmıştır. Daha sonra 0.1mL eser elementler, 0.1 mL vitaminler ve 0.5 mL Demir II Sitrat hazırlanan birer litrelik bazal ortamlara eklenmiştir.

##### c) Hidrojen üretim koşulları:

Aktivasyon şişelerindeki bakteriler, UV spektrofotometre ile 660 nanometre dalga boyunda yapılan ölçümlerde *Rhodobacter capsulatus* YO<sub>3</sub> hup<sup>-</sup> bakterisinin optik yoğunluğu 2.0'a

ulaştığında besiyerinden alınan bakteriler 45 mL bazal ortama 5mL eklenecek şekilde fruktöz/glikoz ortamına ekilmiştir. Biyoreaktörlerden ikişer dakika argon gazı geçirilerek inert atmosfer sağlanmıştır. Biyoreaktörler, 1 litrelik tüpler saf su ile doldurulan hidrojen toplama tüplerine bağlanmıştır. Deneyle 30 °C'de gerçekleştirilmiş, tungsten lambalar ile 2000-2500 lux sürekli ışık ortamı sağlanmıştır.

### 3.5.2 Analizler ve Ölçümler

#### a) Şeker analizi:

Şeker analizleri Shimadzu 20A HPLC sistemi, Alltech IOA-1000 kolonu ve RI detektörüyle gerçekleştirilmiştir.

#### b) Organik asit analizi:

Organik asit analizi aynı HPLC sistemiyle, ancak UV detektörüyle yapılmıştır.

#### c) pH ölçümleri:

pH değerleri bir pH-metre cihazıyla (Ezdo MP-103) okunmuştur.

#### d) Bakteri derişimleri:

Bakteri derişimleri bir spektrofotometre cihazıyla (Shimadzu UV-1201) ölçülen OD660 değerlerinin, hazırlanmış bir kalibrasyon eğrisi ile kuru-kütle cinsine çevrilmiştir.

#### e) Gaz analizleri:

Çıkan gazın bileşimi gaz kromatografisiyle belirlenmiştir (Agilent Technologies 6890N). Supelco Carboxen 1010 kolonu ve termal iletkenlik detektörü kullanılmıştır. 100 µL hacimli numuneler gaz kaçırmaz bir şırıngayla (Hamilton, 22 GA) enjekte edilmiştir.



## BÖLÜM 4: İŞ PAKETİ 3 - SICAKLIK MODELİNİN ÇIKARILMASI

### 4.1 Giriş

Açık havada hidrojen üretimi için yıl içinde en uygun zaman, günlerin uzun ve havanın açık olduğu Haziran-Ağustos aylarıdır. Ancak aynı nedenlerden ötürü bu aylar, havanın en sıcak ve özellikle güneş ışınımından kaynaklanan ısınmanın en yoğun olduğu zamandır, dolayısıyla fotobiyoreaktör için bir sıcaklık modeli çıkarılması, pilot-ölçekli deneylerdeki soğutma ihtiyacını öngörmek için faydalı olacaktır. Burada temel hedef, İş Paketi 1 sonucunda ortaya konan reaktör geometrisini ve ısı özelliklerini bire bir yansıtacak karmaşık bir simülasyon gerçekleştirmek değil, fotobiyoreaktörün enerji denkleğini oluşturan temel ısı ve enerji unsurlarının merteye olarak katkısını saptayacak bir modeldir.

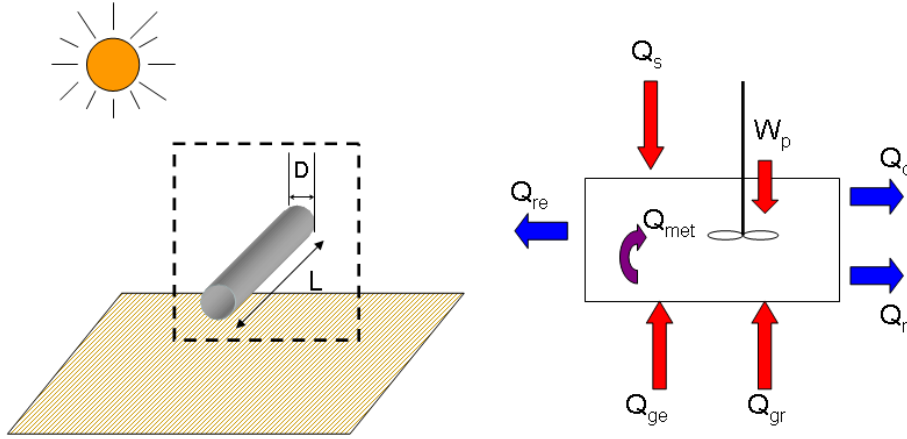
### 4.2 Modelin Temel Unsurları ve Parametreleri

Bu model için, yerden yükseltilmiş yatay bir cam borudan oluşan basitleştirilmiş bir fotobiyoreaktör geometrisi kullanılmıştır. İş Paketi 1'deki fotobiyoreaktöre benzemesi açısından borunun uzunluğu (L) 3.8 m, iç çapı ( $D_i$ ) 3 cm, et kalınlığı ise 2 mm olarak alınmıştır. Şekil 4.1, geometrinin yanı sıra bu sisteme etki ettiği varsayılan temel enerji girdi ve çıktılarını göstermektedir. Bu öğeler aynı zamanda Tablo 4.1'de tanımlanmıştır. Sistem, cam silindirin dış yüzeyini içine alacak şekilde belirlenmiştir. Modelin temel varsayımları ise şunlardır:

- 1) Sistem ve yatay zemin opak gri-cisimlerdir, yani absorblama ve yayma (emisyon) katsayıları eşittir ( $\alpha = \varepsilon$ ) ve geçirgenlikleri sıfırdır ( $\tau=0$ ).
- 2) Sistem ve zeminin yansıttığı güneş ışınımının miktar ve niteliği hemen hemen aynıdır ve böylece birbirini sıfırlayacak niteliktedir ( $Q_{rr} = -Q_{gr}$ ).
- 3) Hesaplamalar yaz ayları içindir. Bu nedenle hava tamamen açık ve bulutsuzdur ve difüz ışınım oranı ihmal edilebilecek düzeydedir.
- 4) Bağıl nem oranı %5 civarındadır. Buna bağlı olarak havanın çiğ noktası  $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.
- 5) Hava ideal gaz davranışına sahiptir.
- 6) Fotobiyoreaktörde bakteriler büyüme evresindedir.
- 7) Hava tarafındaki doğal konveksiyon sabitinden ( $h_o$ ) kaynaklanan ısı iletimi, sıvı tarafındaki konveksiyondan ve camın iletkenliğinden kaynaklanan ısı iletiminden çok daha yavaştır ve dolayısıyla  $h_o$ , toplam ısı iletim katsayısını belirlemektedir. Aynı nedenle reaktör sıvısı sıcaklığı ile yüzey sıcaklığı eşit kabul edilmiştir.
- 8) Fotobiyoreaktör sıvısının yoğunluk ve ısı iletkenlik değerleri suyunkiyle aynıdır.
- 9) Sistem kapalı olduğu, içindeki sıvı ortamın kapalı döngü dolaştığı varsayılmaktadır. Bu nedenle silindirin uzun eksenine için konuma bağlı değişiklikler ihmal edilmiştir.
- 10) Tüm sistem yatışkın durumda olacak şekilde ısıtılmakta veya soğutulmaktadır.

**Tablo 4.1** Modeldeki açık havadaki yatay silindirik fotobiyoreaktör sistemine etki eden enerji unsurları. Tüm ögeler, enerji/zaman boyutunda, Watt birimindedir.

Girdiler (+)	Çıktılar (-)
$Q_s$ : Fotobiyoreaktör üzerine gelen doğrudan ve dolaylı (difüz) güneş ışınımı	$Q_c$ : Fotobiyoreaktörden doğal konveksiyon yoluyla çevreye dağılan ısı
$Q_{ge}$ : Fotobiyoreaktöre üzerine gelen, ısınmış toprak üzerinden gelen ışınım	$Q_{re}$ : Fotobiyoreaktörden çevreye yayılan ışınım
$Q_{gr}$ : Topraktan yansıyan güneş ışınımı	$Q_{rr}$ : Fotobiyoreaktör üzerinden yansıyan güneş ışınımı
$Q_a$ : Sistem etrafındaki havadan fotobiyoreaktöre yönelen ışınım	
$Q_{met}$ : Bakteri metabolik faaliyetlerinden kaynaklanan ısı	
$W_p$ : Giriş ve çıkış basınç farkını karşılamak için gerekli pompa enerjisi	



**Şekil 4.1** Model geometrisi (solda) ve sisteme etki eden iş/ısı ögeleri (sağda).  $D = 0.03$  m ve  $L = 3.8$  m.

Tablo 4.1'de listelenen terimleri hesaplamak için kullanılan matematiksel ifadeler ise aşağıda verilmektedir.

$Q_s$  - Fotobiyoreaktöre doğrudan gelen güneş ışınımı: Varsayım 1'den ötürü difüz ışınım ihmal edilecektir. Dolayısıyla  $Q_s$ , gün içindeki ortalama ışınım olarak kabul edilmiştir. Gün içinde herhangi bir anda, silindir geometrinin en fazla yarısı ışınımına maruz kalacaktır, dolayısıyla görüş açısı 0.5 olarak kabul edilebilir. Bunlar göz önüne alındığında:

$$Q_s = \varepsilon_r \cdot 0.5 \cdot G_s \cdot A_o = \varepsilon_r \cdot 0.5 \cdot G_s \cdot \pi \cdot D \cdot L \quad (4.1)$$

Burada  $A_o$  silindir dış yüzey alanı,  $\varepsilon_r$  fotobiyoreaktörün emisyon katsayısı,  $G_s$  doğrudan gelen güneş ışınımıdır. Çağlar ve ekibi, Ankara için yaptıkları ölçümlerde ortalama ışınım değerini  $383 \text{ W/m}^2$  olarak bildirmişlerdir (Çağlar vd. 2013). Şimdiki çalışmada da bu değer yaklaşık  $400 \text{ W/m}^2$  olarak alınmıştır.

$Q_{ge}$  - Zeminin, kendi sıcaklığından ötürü yaydığı difüz ışınımıdır:

$$Q_{ge} = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_g \cdot \sigma \cdot T_g^4 \cdot A_o \quad (4.2)$$

Burada,  $\sigma$  Stefan-Boltzmann sabiti,  $T_g$  zemin sıcaklığıdır. Toprağın emisivitesi, reaktörünkü gibi 0.90 kabul edilmiştir (Bechet vd. 2012).

$Q_{gr}$  ve  $Q_{rr}$  - Güneş ışığının yansımından kaynaklanan ışınım: Varsayım 3'te belirtildiği gibi bu ikisinin birbirlerini en azından merteye olarak sınırlayacağı tahmin edilmektedir.

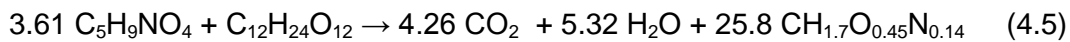
$Q_a$  - Havanın kendi sıcaklığından gelen ışınım: Bu hesap için efektif gökyüzü emisyon katsayısı ( $\varepsilon_{sky}$ ) gerekmektedir. Literatürde sıkça kullanılan bir formül aşağıda verilmiştir (Berdahl ve Fromberg, 1982):

$$\varepsilon_{sky} = 0.741 + 0.0062 \cdot T_{dp} \quad (4.3)$$

$T_{dp}$  havanın sıcaklık ve nem oranından denge hesabıyla elde edilen çığ noktası sıcaklığıdır. Emisyon katsayısı bulunduktan sonra ışınım miktarı, hava sıcaklığından ( $T_a$ ) hesaplanabilir:

$$Q_{ge} = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_{sky} \cdot \sigma \cdot T_a^4 \cdot A_o \quad (4.4)$$

$Q_{met}$  - Bakteri metabolik faaliyeti sonucu açığa çıkan ısıdır. *R. capsulatus*'un sükröz ve glutamat ile büyümesinin tepkime denklemi daha önceki çalışmalarımızda belirlenmiştir:



Bu denklemden, 1 mol sükröz tüketimi sonucu açığa çıkan tepkime ısı standart koşullarda bulunduktan sonra ( $\Delta H_o$ ) fotobiyoreaktör sıcaklığındaki ısı ( $\Delta H$ ) aşağıdaki bağıntıyla hesaplanmıştır:

$$\Delta H = \Delta H_o + \int_{T_o}^T \Delta C_p \cdot dT \quad (4.6)$$

Bu denklikte  $\Delta C_p$  tepkimenin ürün ve tepkenlerinin arasındaki özgül sıcaklık farklarından kaynaklanan, sıcaklığa bağlı değişim katsayısıdır.

$Q_c$  - Doğal (serbest) konveksiyon ile sistemden uzaklaşan ısı: Cam fotobiyoreaktörün havayla ısı alışverişinde bulunması beklenir. Yatışkın durumda beklenen ısı transferi miktarı şu iki bağıntıyla ifade edilebilir:

$$Q_a = h_o \cdot A_o \cdot (T_a - T_r) \quad (4.7)$$

Denklem 4.7'de  $h_o$ , cam dış yüzeyi ile hava arasındaki doğal konveksiyon katsayısı,  $T_r$  ise fotobiyoreaktör ortamının sıcaklığıdır.  $h_o$  için literatürde çeşitli korelasyonlar mevcuttur. Buradaki yatay silindir geometri için geçerli bir korelasyon aşağıda verilmektedir (Bergman vd. 2011):

$$Nu = \frac{h_o D}{k} = \left\{ 0.6 + \frac{0.387 Ra^{1/6}}{(1 + (0.559/Pr)^{9/16})^{8/27}} \right\}^2 \quad (4.8)$$

Bu denklemde  $Ra$  ve  $Pr$ , Rayleigh ve Prandtl sayıları,  $D$  silindirin çapı ve  $k$  havanın ısı iletkenliğidir.

$Q_{re}$  - Fotobiyoreaktörün kendi sıcaklığından ötürü yaydığı ışınım: Bu değer de toprak ışınımı gibi hesaplanabilir.

$$Q_{ge} = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_g \cdot \sigma \cdot T_r^4 \cdot A_o \quad (4.9)$$

$W_p$  - Fotobiyoreaktör giriş ve çıkış basınç farkını karşılamak için gerekli pompa gücü: Bu enerji girdisi, mekanik enerji denkliğiyle kolaylıkla hesaplanabilir:

$$W_p = (P_o - P_L) \cdot v \quad (4.10)$$

Denklemde  $P_o$  ve  $P_L$  giriş ve çıkış basınçları,  $v$  ise hacimsel akış hızıdır.

Son olarak, bu denklemlere yerleştirilen parametrelerin değerleri aşağıda, Tablo 4.2'de verilmektedir.

**Tablo 4.2** Sıcaklık modeli için kullanılan parametre değerleri.

Parametre	Tanım	Değer
$T_a$	Hava sıcaklığı	30 °C
$T_r$	Reaktör (ortalama) sıvı sıcaklığı	32 °C
$T_{dp}$	Çiğ noktası sıcaklığı	-12 °C
$T_g$	Zemin sıcaklığı	50 °C
$\varepsilon_g, \varepsilon_r$	Zemin ve reaktör emisivitesi	0.9
L	Reaktör uzunluğu	3.8 m
$D_i$	Reaktör iç çapı	0.030 m
$D_o$	Reaktör dış çapı	0.032 m
$G_s$	Güneş ışınımı	400 W/m <sup>2</sup>
$k_r$	Reaktör sıvısı ısıl iletkenliği	0.61 W/mK
$k_c$	Reaktör duvarı (cam) ısıl iletkenliği	1.1 W/mK

#### 4.3 Gerekli Soğutma Miktarının Hesaplanması

Tablo 4.2'deki parametre değerlerini 4.1-4.10 denklemlerine yerleştirdiğimizde hesaplanan değerler, Tablo 4'te özetlenmektedir.

**Tablo 4.3** Hesaplanan enerji giriş çıkışları

Girdiler	Değer (W)	Çıktılar	Değer (W)
$Q_s$	64	$Q_c$	2.23
$Q_{ge}$	179	$Q_{re}$	158
$Q_a$	103		
$Q_{met}$	< 1.0		
$W_p$	< 1.0		

Bu sonuçlardan, fotobiyoreaktör enerji denkleğini etkileyen temel unsurların ışınım terimleri olduğu açıkça görülmektedir. Doğal konveksiyon, metabolik ısı ve pompa enerjisinin etkisi çok daha düşüktür.

Fotobiyoreaktörün sabit sıcaklıkta kalması için enerji denkleğinin yatışkın durumda olması gerekir. Metabolik ısı ve pompa girdisini ihmal ettiğimizde:

$$Q_s + Q_{ge} + Q_a + Q_c + Q_{re} + Q_{soğutma} = 0$$

Bu denklemdeki son terim, enerji denkleğini yataşkın durumda tutmak için gerekli enerji girdisi/çıkıtısına eşittir. Tablo 4.3'deki değerleri yerine koyduğumuzda:

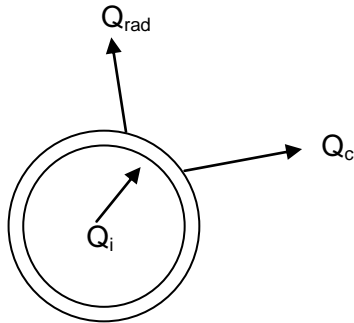
$$Q_{soğutma} = -186 \text{ W}$$

Yani, sisteme 186 W'lık bir soğutma gerekmektedir. Yukarıdaki hesaplamalardaki sıcaklıklar ve ışınım için kullanılan görüş açıları için görece en yüksek muhtemel değerleri alındığı, ve opak kabul edilen fotobiyoreaktörün ışınımı kısmen geçireceği takdir edildiğinde gerçek soğutma ihtiyacının bundan daha az olacağı söylenebilir. Özellikle fotobiyoreaktörün, gökyüzü ve zeminden gelen radyasyonun tümüne değil, ortamın topoğrafyasından kaynaklanan görüş faktörü oranında azaltılmış bir miktara maruz kalacağı göz önünde bulundurulmalıdır.

#### 4.4 Radyal Sıcaklık Dağılımı

Model denklemleri kurulurken reaktör içindeki sıvının sıcaklığıyla cam silindirin dış yüzey sıcaklığının aynı olduğu varsayılmıştı (varsayım 7). Hem bu varsayımın teyidi, hem de sıcaklık dağılımının daha iyi anlaşılması için radyal yöndeki sıcaklık dağılımının yaklaşık olarak belirlenmesine yönelik hesaplar bu kısımda özetlenecektir.

Sistem olarak, silindirik cam tüpün kendisi seçilmiştir. Kesiti alındığında sistem aşağıdaki gibidir:



**Şekil 4.2** Cam tüp kalınlığına etki eden ısı öğeleri

Camın maruz kaldığı ışınımı tam geçirdiği varsayıldığında, içerideki sıvıdan konveksiyon ile gelen ısı, camın et kalınlığından iletim (kondüksiyon) ile yüzeye aktarılmakta, yüzeyden de radyasyon ve (doğal) konveksiyon ile çevreye atılmaktadır.

İç-dış konveksiyon ve kondüksiyon dirençlerini hesaplayarak hangi direncin baskın olup olmadığını öngörmek mümkündür. Konveksiyon dirençleri (iç veya dış) aşağıdaki şekilde hesaplanabilir:

$$R_{konv} = 1/(h \cdot A) \quad (4.11)$$

Burada A alan, h konveksiyon katsayısıdır.

İç sıvıdaki konveksiyon katsayısını hesaplamak için, borunun uzunluğu ve akış hızının düşük olduğunu dikkate alarak akışın termal ve hız anlamında tam gelişmiş olduğunu varsayabiliriz. Bu durumda (Bergman v.d., 2011):

$$(h_i D_i)/k = 3.7 \quad (4.12)$$

eşitliğinden,  $h_i = 74 \text{ W/m}^2\text{K}$  olarak bulunur. Dış yüzeydeki konveksiyon katsayısı ise Denklem 4.8'den  $h_o = 3.2 \text{ W/m}^2\text{K}$  olarak hesaplanmıştı. Bu durumda, iç ve dış konveksiyon dirençleri Denklem 4.11'den sırasıyla  $R_{konv, iç} = 0.038 \text{ K/W}$  ve  $R_{konv, dış} = 0.81 \text{ K/W}$  olarak hesaplanır.

Kondüksiyon için ise ısı direnci:

$$R_{kond} = \frac{\ln(D_o/D_i)}{\pi \cdot k \cdot L} \quad (4.13)$$

eşitliği ile hesaplanmış, ve  $R_{kond} = 0.0049 \text{ K/W}$  olarak bulunmuştur. Bu değer, kondüksiyon direncinin ihmal edilebileceğini, böylece cam kalınlığı içinde sıcaklığın radyal yönde değişmiyor kabul edilebileceğini göstermektedir.

Bu basitleştirmelerin ışığında, tüpün et kalınlığı üzerinde doğrudan bir denklik kurulabilir:

$$h_i A_i (T_r - T_s) = h_o A_o (T_s - T_a) + \epsilon_r (T_s^4 - T_a^4) \quad (4.14)$$

Bu son denklemde tek bilinmeyen olan  $T_s$ , yani yüzey sıcaklığıdır. Denklem çözüldüğü zaman  $T_s = 31.6 \text{ }^\circ\text{C}$  bulunmaktadır. Bir başka deyişle, dış yüzey sıcaklığıyla reaktör sıvısı sıcaklığını aynı kabul ettiğimizde yaklaşık  $0.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik bir hata olmaktadır ki bu da kısım 4.3'teki ısı hesaplarının sonuçlarını kayda değer miktarda değiştirmemektedir.

#### 4.5 Sonuçların Özeti

Makroskopik bir model oluşturularak, fotobiyoreaktörün üzerine etki eden ısı enerjisi ve iş unsurları belirlenmiş, bu unsurlar hava sıcaklığı, zemin sıcaklığı, nem miktarı ve reaktör ebatları gibi kolay ölçülebilen parametrelerle ilişkilendirilmiş ve değerleri merteye olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.3'te özetlenen değerlerden ışınım kaynaklı öğelerin, görece en yüksek giriş ve çıkış akımlarını oluşturduğu anlaşılmıştır. Bu unsurlar yatışkın enerji denkleğine yerleştirildiğinde 186 Watt'lık bir soğutma yükü bulunmuştur. Bu değerden hareketle yapılan yaklaşık bir hesapla, tasarımı Bölüm 2'de kesinleştirilen 4-tüplü fotobiyoreaktörün 750 Watt



civarı bir soğutma yükü olacağı görülebilir. Oluşturulan modelin radyal sıcaklık hesaplarından, yüzey ve reaktör sıvısı sıcaklıklarının kayda değer ölçüde farklılık göstermediği anlaşılmıştır.



## BÖLÜM 5: İŞ PAKETİ 4 - SOĞUTMA SİSTEMİNİN KURULMASI

Bir önceki bölümde özetlenen hesaplama sonuçlarından anlaşıldığı gibi, yaz koşullarında ve açık havada fotobiyoreaktör sıcaklığının korunması için soğutma gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda, Şekil 2.4'te gösterilmiş olan soğutma spirallerine beslenen soğuk su ile reaktörün soğutulmasını ve bir sıcaklık PID kontrol sistemiyle istenen sıcaklıkta sabitlenmesini sağlayan bir soğutma sistemi kurulmuştur. Soğuk su ünitesi ve ünitenin akış hızını belirleyen sıcaklık kontrol sisteminin bir fotoğrafı aşağıda, Şekil 5.1'de verilmiştir. Reaktör sıvı sıcaklığını bir ısıcıft ile ölçen kontrol kutusu (Şekilde (2) ile gösterilmiştir), soğutma ünitesinden (1) çıkan soğuk su akış hızını bir kontrol vanasıyla (3) ayarlamaktadır.



**Şekil 5.1** Soğutma ünitesi: (1) Soğutucu pompa (2) Kontrol ve gösterge kutusu (3) Kontrol vanası.

Deneylerde ayar sıcaklığı 32 °C olarak seçilmiştir. Soğutucunun etkisi ve performansından reaktör deneylerinde ayrıca bahsedilecektir.

## BÖLÜM 6: İŞ PAKETİ 5 - PİLOT ÖLÇEKLİ REAKTÖRLERİN KURULMASI VE İŞLETİLMESİ

### 6.1 Giriş - İmalat ve Kurulum

Bu bölümde, tasarımı yapılan ve işletme parametreleri belirlenen fotobiyoreaktörlerin İş Paketi 5 kapsamında imalatı, kurulumu ve çalıştırılması anlatılmaktadır.

Fotobiyoreaktörlerin cam kısımları ve çelik askısı özel imalatla yaptırılmış, sıvı dolaşımı için peristaltik bir pompa tedarik edilmiş, sıcaklık kontrolü için bir önceki bölümde tarif edilen sistem kurulmuştur. Reaktörler, tüplerin uzun eksenini kabaca Kuzey-Güney istikametinde olacak şekilde güneşin doğuş ve batışından faydalanacak şekilde konuşlandırılmıştır. İmal edilen reaktörlerden örnek fotoğraflar aşağıda verilmiştir.

Fotobiyoreaktörlerden önce imal edilen ilk ikisi, daha önce Şekil 2.5'te de gösterildiği gibi 2 adet dağıtıcı manifold ve 4 adet 3.8 m uzunluğunda ve 3 cm çaplı U-tüplerden oluşmaktadır. Toplam hacim, tüplerin içinde soğutma boruları geçmediği zaman 9-11 litredir (gaz toplama ünitelerinde bırakılan gaz boşluğuna göre). Bu şekilde reaktörleri 18-20 litrelik tek bir reaktör sistemi olarak, ya da 9 ve 11 litrelik ve iki parametrenin aynı anda çalışıldığı iki farklı reaktör olarak işletmek mümkün olmaktadır (Şekil 6.1). Reaktörlerin sabit durması için ayrıca askılı bir destek çerçevesi imal edilmiştir. Destek çerçeveleri ve fotobiyoreaktör cam parçalarının tamamı yerli imkanlarla üretilmiştir.



**Şekil 6.1.** Kurulan 9-11 litrelik reaktörler. Solda: Boş 11 litrelik reaktör, sağda: reaktörler çalışırken.

Üçüncü fotobiyoreaktörde 4 cm iç-çaplı tüpler kullanılmıştır ve toplam hacim 20 litreye yakındır. Şekil 6.2'de içinde bakteri kültürüyle çalışır haldeki fotoğrafı verilen fotobiyoreaktör, önce imal edilen 9-11 litrelik reaktörler temel alınarak ve bu reaktörlerin çalıştırılmasından edinilen deneyimler ışığında bazı iyileştirmelerin yapılması ve ölçeğin büyütülmesiyle

kurulmuştur. Bu değişiklikler, daha önce 3 cm olan çapın 4 cm çapına çıkarılarak hacmin artırılması, cam parçaların bağlantı noktalarında oluşabilecek sızıntıların önlenmesi için flanşlı sistem kullanılması, yine sızıntı ihtimaline azaltmak için sıcaklık ölçüm portlarının azaltılması ve gaz toplama kolaylığı için reaktörün gaz toplama ünitesiyle bağlandığı ucunun taş bloklarla yukarı kaldırılmasıdır.



**Şekil 6.2** Kurulan 20 litrelik reaktör (çalışırken)

Bahsedildiği gibi, fotobiyoreaktörün sıvı ortam dolaşımı peristaltik pompayla sağlanmıştır. Santrifüj pompa tipine göre daha pahalı olmasına karşın peristaltik pompa, düşük akış hızlarını rahatlıkla ayarlayabilmesi ve sıvının pompayla doğrudan temas etmemesi gibi avantajları için tercih edilmiştir.

Fotobiyoreaktör sıcaklıklarının ölçümü için ısıçift noktaları kullanılmıştır. Isıçiftlerden okunan veriler deney süresince bilgisayara aktarılıp depolanmıştır. Hava sıcaklığı ve güneş ışması gibi değişkenlerin ölçümü için ayrıca bir meteoroloji istasyonu, veri iletim sisteminin bir parçası olarak kurulmuş ve kullanılmıştır.

## **6.2 Pilot-Ölçekli Denemelerin Tanıtımı**

İmal edilen fotobiyoreaktörler, iki yılda üç farklı açık hava denemesinde kullanılmıştır. Bu noktadan itibaren R1 ve R2 olarak kodlanacak ve 9-11 litre hacimli reaktörler, 12 Temmuz 2016 tarihinde beraber başlatılmıştır ve R1, 20 Temmuz, R2 ise 22 Temmuz tarihinde sonlandırılmıştır. İki deneme arasındaki temel parametre değişikliği, R1’de karbon kaynağı asetat olan besiyeri, R2’de ise karbon kaynağı melas olan besiyeri kullanılmış olmasıdır; amaç tanımlı ve tanımsız besiyerleri arasındaki farkı gözlemlemektir.

R3 olarak kodlanan ve 20 litre hacimli reaktör ise, 7-25 Ağustos 2016 aralığında tek başına ve melas besiyeri ile çalıştırılmıştır.

Denemelerin temel parametrelerinin özeti aşağıdaki tabloda verilmektedir.

**Tablo 6.1** Pilot-ölçekli açık hava denemelerinin tanıtımı

Reaktör	Reaktör sıvı hacmi (L)	Karbon kaynağı	Çalıştırılma tarihleri
R1	11.0	Asetat (40 mM)	12.07.2015 - 20.07.2015
R2	9.0	Seyreltik Melas (5 mM sükröz)	12.07.2015 - 22.07.2015
R3	20.0	Seyreltik Melas (5 mM sükröz)	07.08.2016 - 25.08.2016

### 6.3 Bulgular

Bahsedildiği gibi Temmuz 2015'de 2 reaktör yan yana kurulmuş ve iki farklı şekilde çalıştırılmıştır. Birinci reaktörde (R1) tanımlanmış asetat-glutamat besiyeri, ikincisinde ise (R2) 5 mM sükröz içerecek şekilde seyreltilen melas besiyeri kullanılmıştır. Her iki deneyde de reaktörler önce kesikli olarak çalıştırılmış, bakteri derişimi kararlı hale geldiğinde de sürekli besleme aşamasına geçilmiştir. Sıvı dolaşımı, tüp Reynolds sayısı ( $Re_t$ ) 200-400 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır.

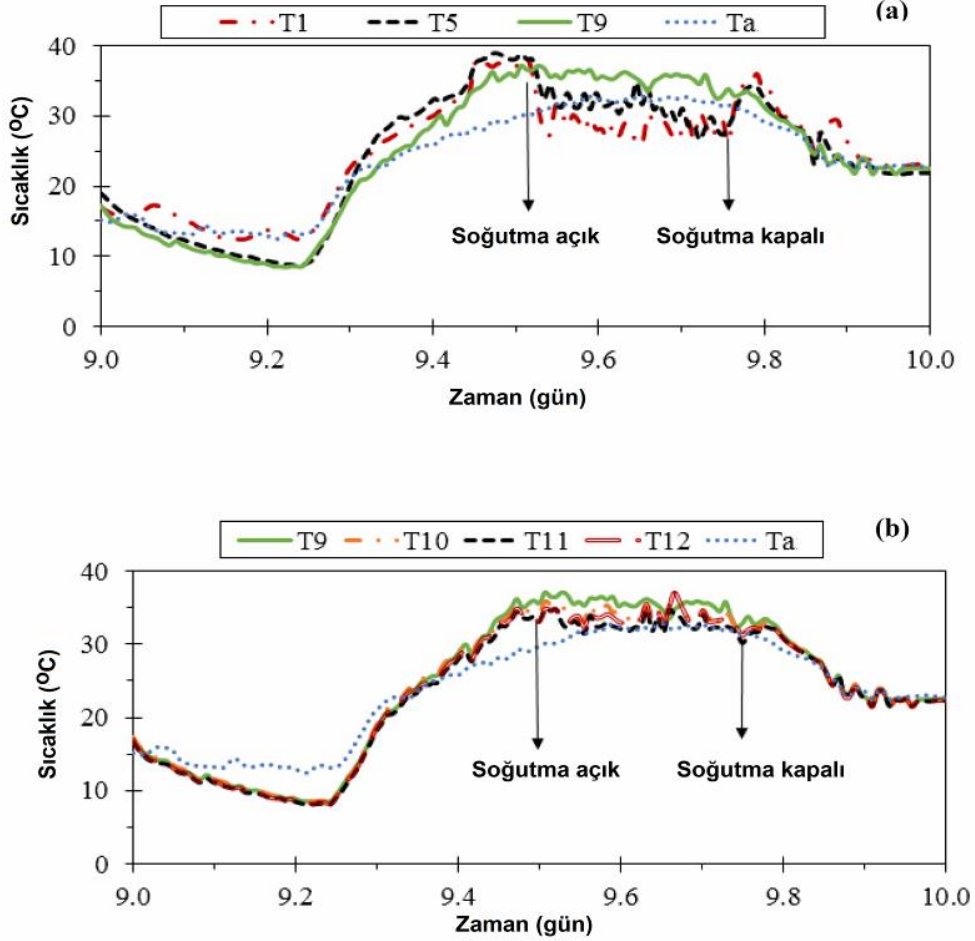
Her iki reaktörün deney sonuçları sırasıyla aşağıda özetlenecektir. Deneysel yöntemin ayrıntıları Yöntem bölümünde (6.5) verilmiştir.

#### 6.3.1 R1 Deneyinin Bulguları

R1 reaktörü, 12 Temmuzda başlatılmış ve deney 20 Temmuzda sona ermiştir. Reaktör sadece manifolddaki spirallerle soğutulmuş, opsiyonel soğutma boruları kullanılmamıştır. Toplam sıvı hacmi 11 litredir.

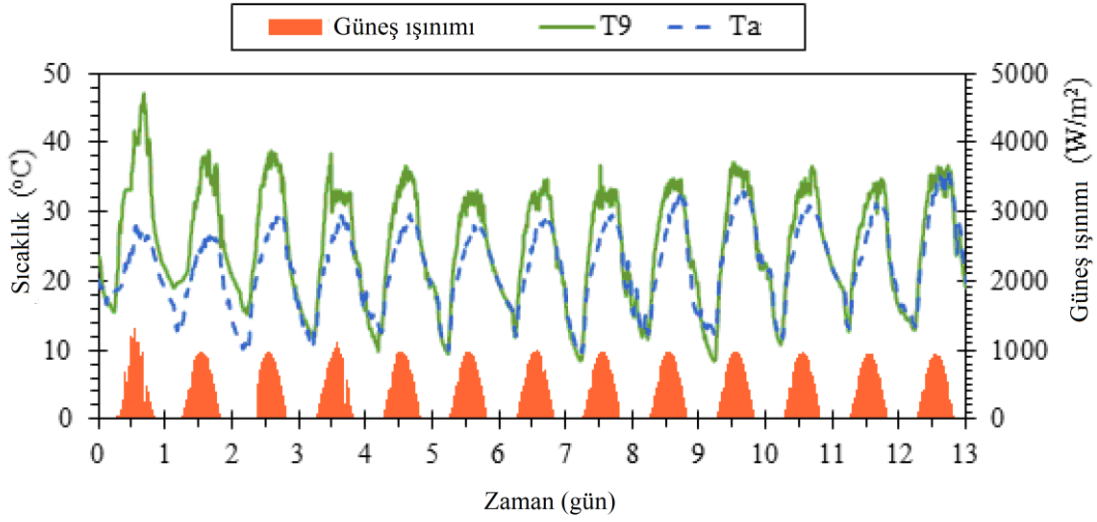
R1 için Şekil 6.3a'da, bir tam gün boyunca tek bir tüpün başlangıcı (T1) ortası (T5) ve diğer ucundaki (T9) sıcaklık ölçümleri gösterilmektedir (tüm ölçüm noktalarının reaktör üzerindeki yerleri ve kodları Yöntem bölümünde Şekil 6.15'de verilmiştir). Sıcaklık artışını karşılamak için otomatik soğutma sisteminin devreye girdiği zaman işaretlenmiştir. Görüldüğü üzere, soğutucu devreye girdiği zamanlarda giriş ve çıkış sıcaklıkları arasında 5-10 °C'ye varan

farklar oluşabilmektedir. Şekil 6.3b ise tüm tüpler için (T9-Tüp1, T10-Tüp2, T11-Tüp3, T12-Tüp4) çıkış ucundaki sıcaklıkları göstermektedir. Görüldüğü gibi tüplerin sıcaklıkları arasında ciddi bir farklılık yoktur. Şekil 6.3'de hava sıcaklığı (Ta) ayrıca gösterilmektedir; grafikten hava sıcaklığının gün içinde 15-35 °C arasında değiştiği anlaşılmaktadır.



**Şekil 6.3** R1 için: (a) Tek bir U-tüpün girişi (T1) ortası (T5) ve çıkışındaki (T12) sıcaklıkların değişimi. (b) Dört tüpün çıkış ucundaki (T9-Tüp1, T10-Tüp2, T11-Tüp3, T12-Tüp4) sıcaklıklar. Ta, hava sıcaklığı.

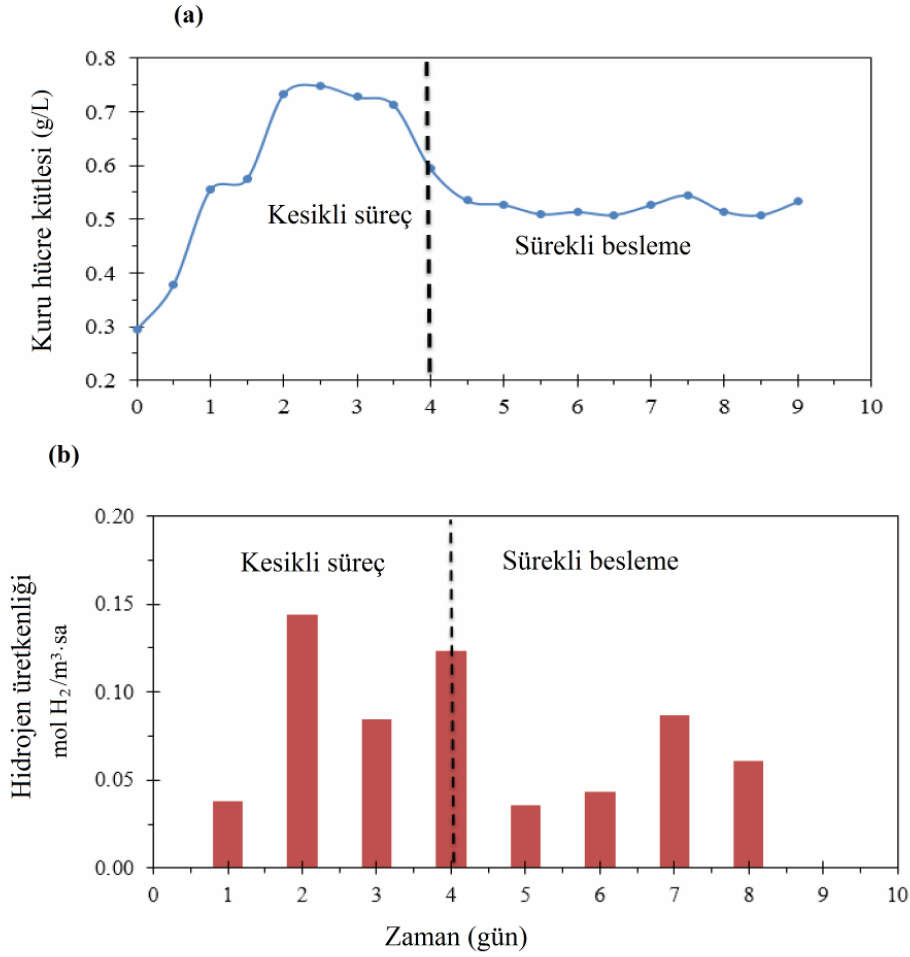
Güneş ışınımının fotobiyoreaktör sıcaklığına etkisini gözlemlemek amacıyla, meteoroloji istasyonundan alınan ışınım verileri, Tüp 1 çıkış sıcaklığı ve hava sıcaklığı tek bir grafiğe yerleştirilmiştir (Şekil 6.4). Görüldüğü üzere, reaktör sıcaklığı hemen hemen tümüyle ışınımın trendini takip etmektedir. Güneşin hem havayı hem de toprağı ısıttığı da hatırlanırsa (Bölüm 4'te özetlenen sıcaklık modeli hesapları) soğutma ünitesi çalıştırılmadığı zaman radyasyonun reaktör sıcaklığı üzerindeki en önemli (hatta kayda değer tek) mekanizma olduğu söylenebilir.



**Şekil 6.4** R1 için güneş ışınımı, hava sıcaklığı (Ta) ve fotobiyoreaktör Tüp 1 çıkış sıcaklığının (T9) zaman içinde değişimi.

Soğutucu devreye girdiği zaman sıcaklık sorunsuz bir şekilde kontrol edilebilmiştir. Ayrıca özellikle sıcak günlerde  $Re_c$ 'yi artırmanın soğutmaya önemli katkısı olduğu gözlenmiştir.

R1'de gözlenen bakteri kuru ağırlığı ve hidrojen üretkenliğinin zaman bağlı değişimi Şekil 6.5'te verilmiştir. Deneyde, 4. günden itibaren sürekli besleme yapılmıştır. Ancak özellikle sürekli besleme başladıktan sonra hem bakteri derişiminin hem de hidrojen üretkenliğinin azaldığı görülmüştür. Sebebi tam anlaşılmasa da, bu durumun, endüstriyel koşulları taklit etmek amacıyla sterilize edilmeden beslenen asetat çözeltisinin kontaminasyona neden olması sonucu meydana geldiği tahmin edilmektedir. Buna rağmen toplamda 3 litre kadar hidrojen üretilmiştir. Hidrojen üretimi tamamen durduğunda da deney sonlandırılmıştır.



Şekil 6.5 R1 için zamana karşı bakteri büyüme ve hidrojen üretkenliği grafikleri.

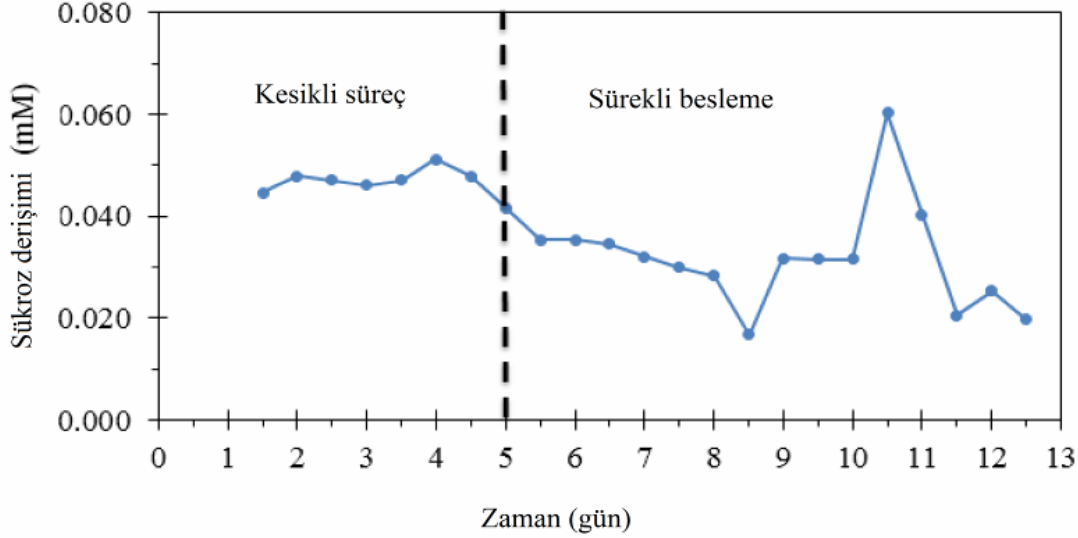
### 6.3.2 R2 Deneyinin Bulguları

Yukarıda da değinildiği gibi R2, 5 mM melas besiyeri kullanılarak çalıştırılmıştır. Bu deney, 12 Temmuzda başlamış ve 24 Temmuzda sona ermiştir. Reaktör hacmi 9 litredir.

R2'nin sıcaklık değişimlerinin, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te özetlenen R1 eğilimleriyle hemen hemen aynı olduğu gözlenmiştir. Öte yandan, 5. günden itibaren sürekli besleme yapılan bu deney R1'e göre daha uzun süre devam ettirilebilmiş, bu da daha ayrıntılı analizlere olanak tanımıştır.

Şekil 6.6, R2 deneyindeki sükröz değişimini göstermektedir. Hatırlanacağı gibi İş Paketi 2'de (Bölüm 3) belirlenen besleme stratejisi, reaktörde her gün 5 mM seviyesini sağlayacak şekilde besleme yapmaktır. Sürekli besleme başladığı günden itibaren her sabah besleme yapmadan önce ve akşam gün batımında sükröz derişimi ölçülmüştür. Şekil 6.6'da ilginç

olan, sükröz derişiminin hep çok düşük seviyelerde (0.05 mM) seyretmesidir, bu da bakterilerin verilen sükrözü çok hızlı bir şekilde tükettiğini göstermektedir.

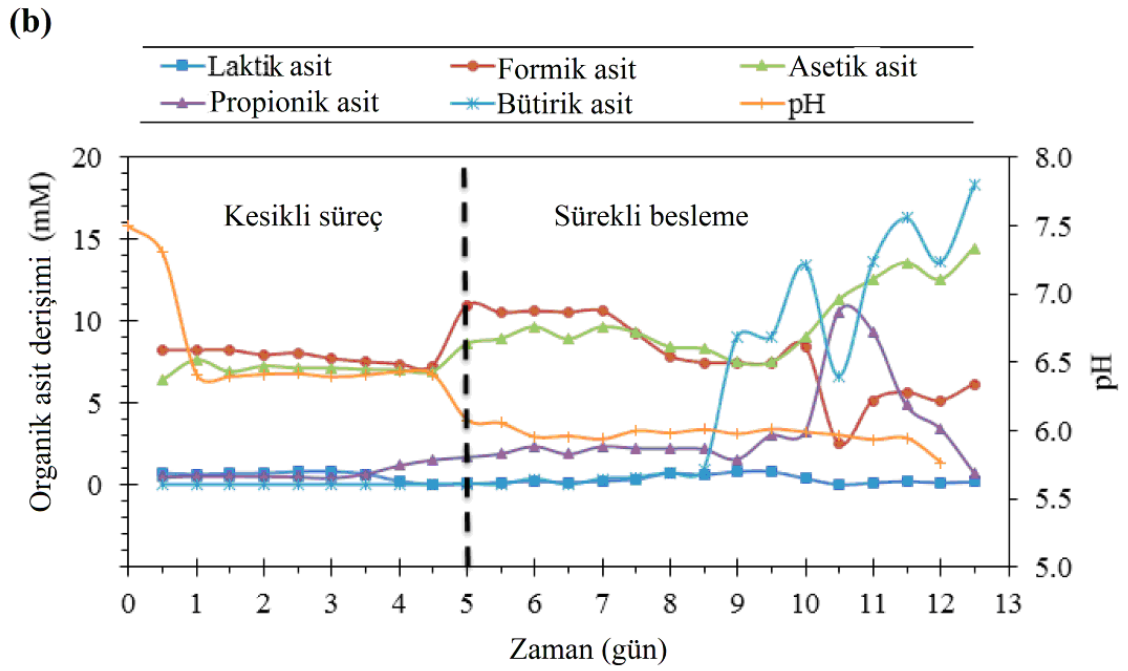
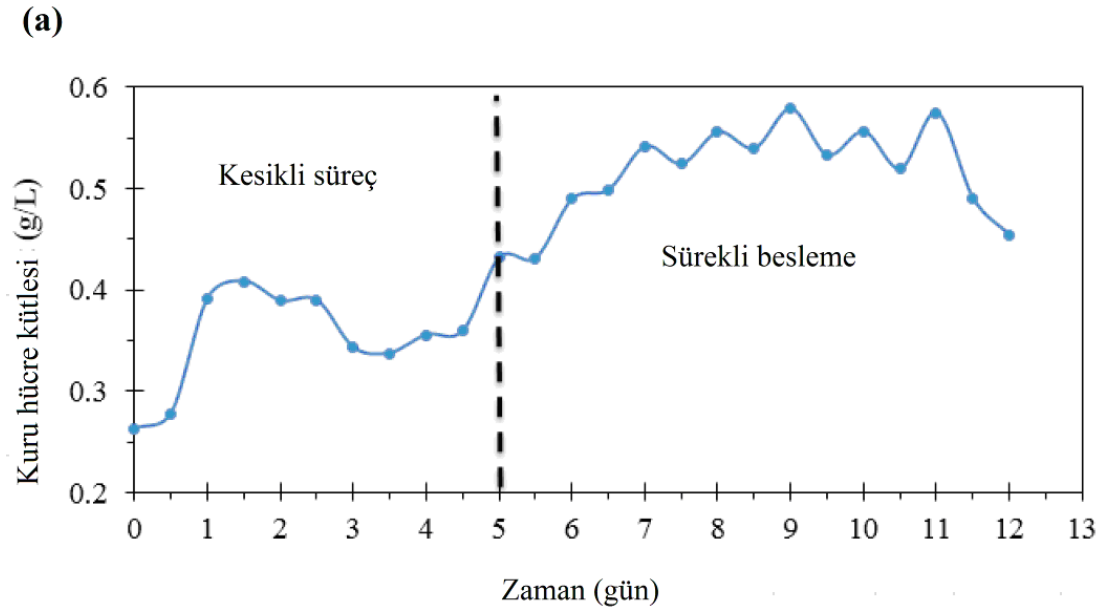


**Şekil 6.6** R2: Sükröz derişiminin zamanla değişimi.

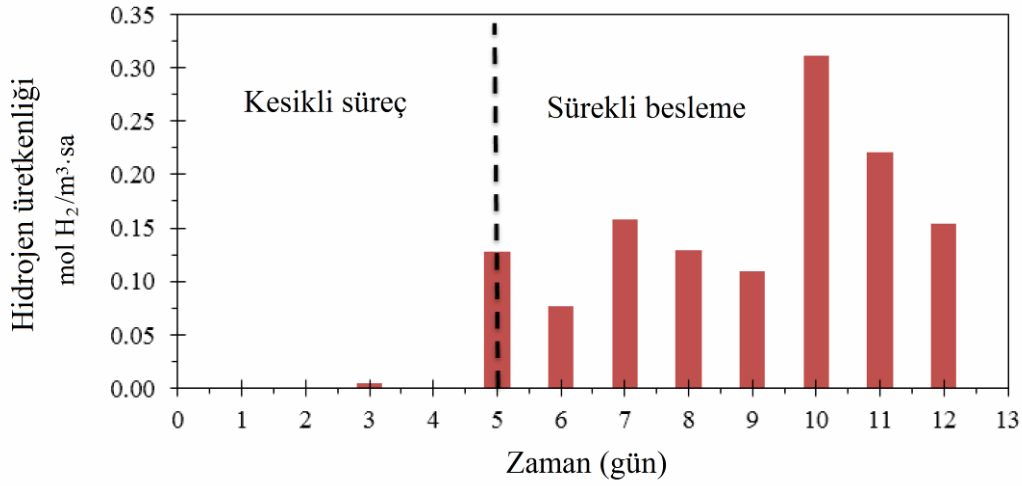
Şekil 6.7a'daki büyüme eğrisinde görülebileceği gibi bakteriler tüketilen sükrözü büyümek için kullanmaktadır. Öte yandan, başta asetik ve bütirik asit olmak üzere, ortamda önemli miktarlarda organik asit belirlemekte ve pH değeri de muhtemelen bu sebepten dolayı düşmektedir (Şekil 6.7b). Hatırlanacak olursa küçük ölçekli deneylerde de (İş Paketi 2) pH benzer şekilde düşük seviyelere ulaşmıştır.

Son olarak, R2 için deney boyunca elde edilen hidrojen üretkenlikleri Şekil 6.8'de verilmiştir. En yüksek üretkenlik, asetat kullanılan R1 deneyini aşmıştır ancak üretilen gazın hidrojenin kesri, özellikle pH düştükten sonra deney sonuna kadar azalmıştır. Üretilen gazın hidrojen içeriği ilk 3 gün içinde %80-100 arasında ölçülürken, pH'ın en düşük olduğu son günde %17 olarak saptanmıştır. Hidrojen kesrinin düşmesi, en azından kısmen karbonat-bikarbonat türlerinin düşük pH değerlerinde karbon dioksit dönüşmesiyle açıklanabilir (Koku, 2001); fazla karbon dioksit, sudaki çözünürlük sınırını aştığı için hidrojenle birlikte açığa çıkmaktadır.





Şekil 6.7 R2 için: (a) Büyüme eğrisi (b) Organik asit derişimleri ve pH

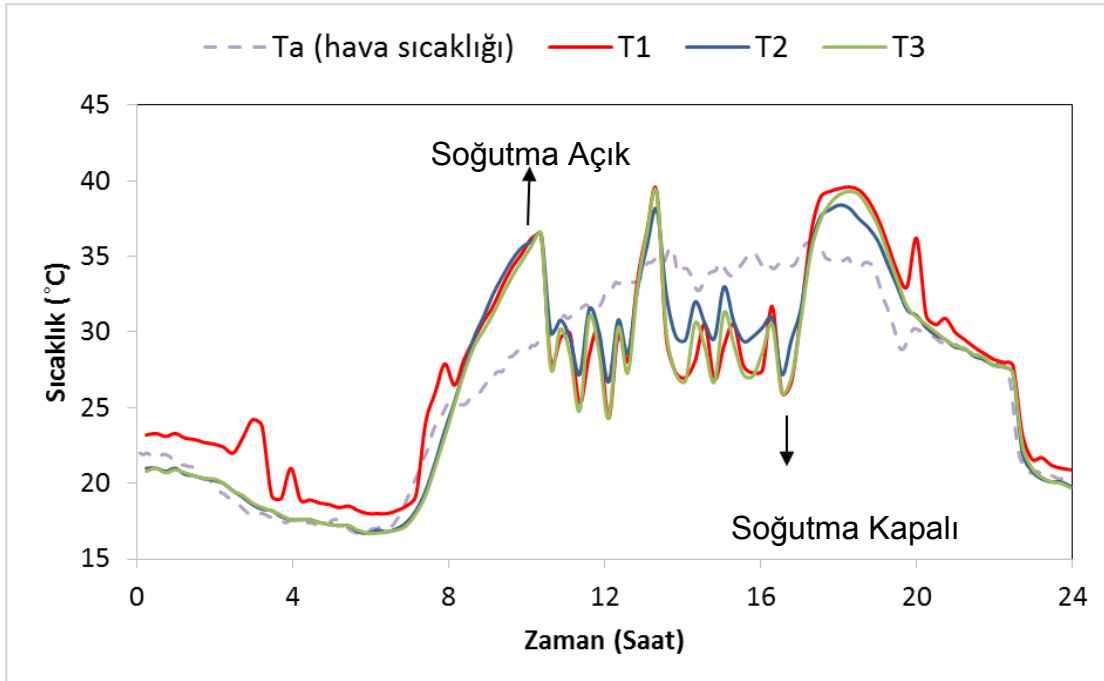


Şekil 6.8 R2 için zamana bağlı hidrojen üretkenliği.

### 6.3.3 R3 Deneyinin Bulguları

R3, 7 ve 25 Ağustos 2016 tarihleri arasında çalıştırılmıştır. Şeker pancarı melası seyreltilerek elde edilen 5mM sükröz derişimiyle yapılan deneylerin bulguları Şekil 6.9- Şekil 6.14'de özetlenmiştir.

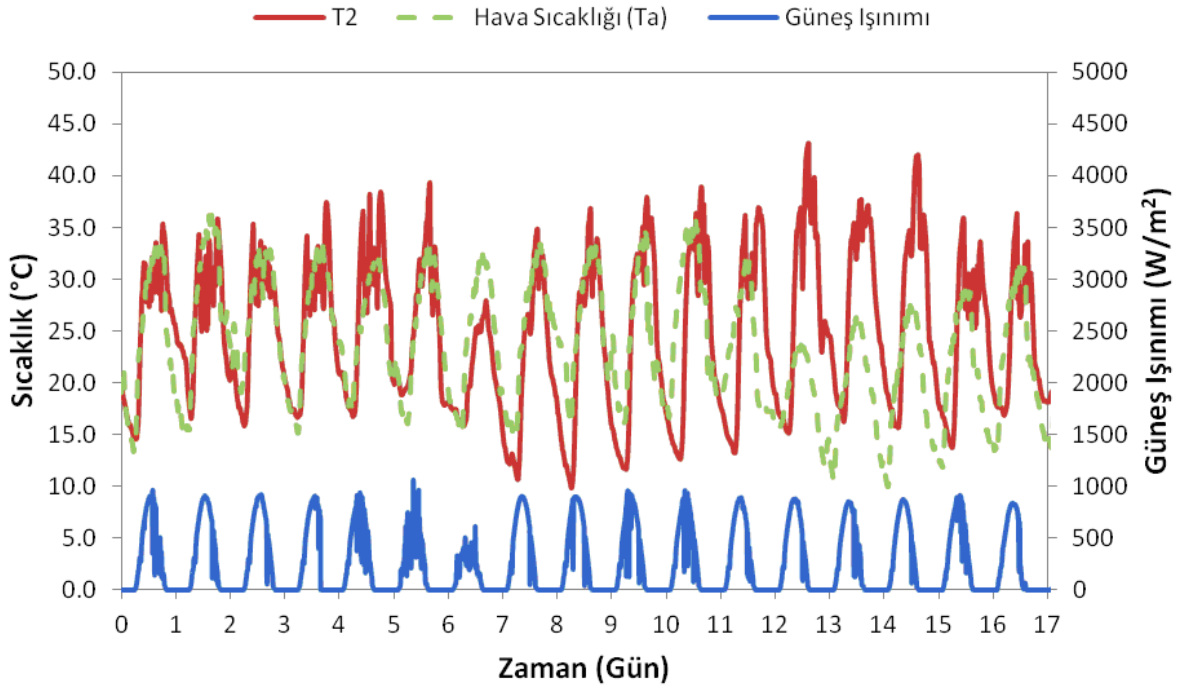
İlk olarak, Şekil 6.9'da reaktör ve hava sıcaklığının zamana bağlı değişimi tek bir gün için (12 Ağustos) verilmiştir. Bu deneyde her tüpte tek ölçüm olacak şekilde daha az ısıçift noktası kullanıldığı için T1-T3'ün konumları farklıdır.



Şekil 6.9 R3 için 12 Ağustos günündeki sıcaklık değişimi. T1, T2 ve T3 alttan sayılan tüplerin orta noktalarındaki sıcaklıklar, Ta ise hava sıcaklığıdır.

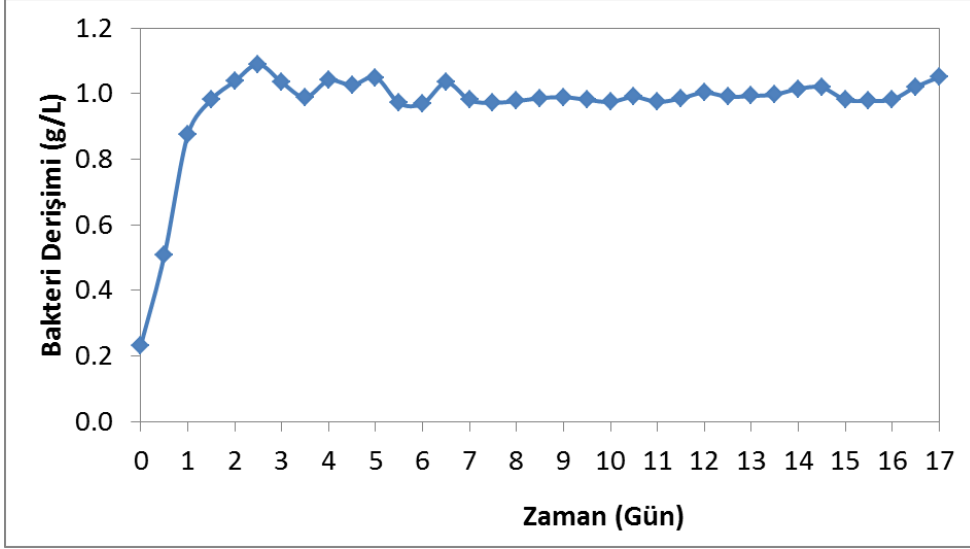
Sıcaklığın fazla yükselmesine engel olmak için soğutma sisteminin devreye girdiği zamanlar Şekil 6.9'da işaretlenmiştir. Genel olarak sıcaklık 40 °C'nin altında tutulabilmiştir. Sıcaklığın 22.08.2016 günü soğutma sisteminde oluşan bir arıza sebebiyle kısa bir süre 40 °C'nin de üzerine çıktığı görülmüş olsa da su püskürtülerek sıcaklık kontrolü sağlanabilmiştir.

Meteoroloji istasyonundan alınan güneş ışınımı verileri, Tüp 2 sıcaklığı (T2) ve hava sıcaklığı (Ta) Şekil 8'de birlikte gösterilmiştir. Grafikten hava sıcaklığının gün içinde 13-35 °C arasında değiştiği anlaşılmaktadır. Önceki R1 ve R2 (Temmuz 2015) deneylerinde olduğu gibi, reaktör sıcaklığı ışınımın trendini takip etmektedir.



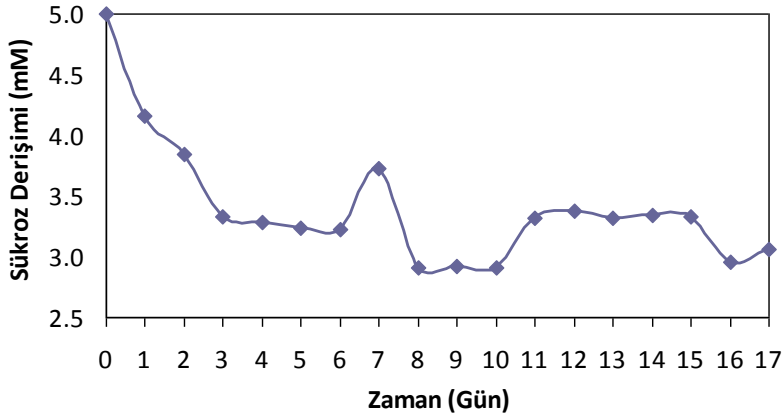
**Şekil 6.10** Tüp 2 orta noktası sıcaklığı (T2), güneş ışınımı ve hava sıcaklığı (Ta) değerlerinin zamana bağlı değişimleri

Fotofermentasyon için bakteri büyüme eğrisi Şekil 6.11'de görülmektedir. Kuru hücre kütlesi cinsinden maksimum biyokütle derişimi 1.1 g/L olarak ikinci günün yarısında elde edilmiştir. Bu değerden sonra derişim azalarak 1.0 g/L civarında seyretmiştir.



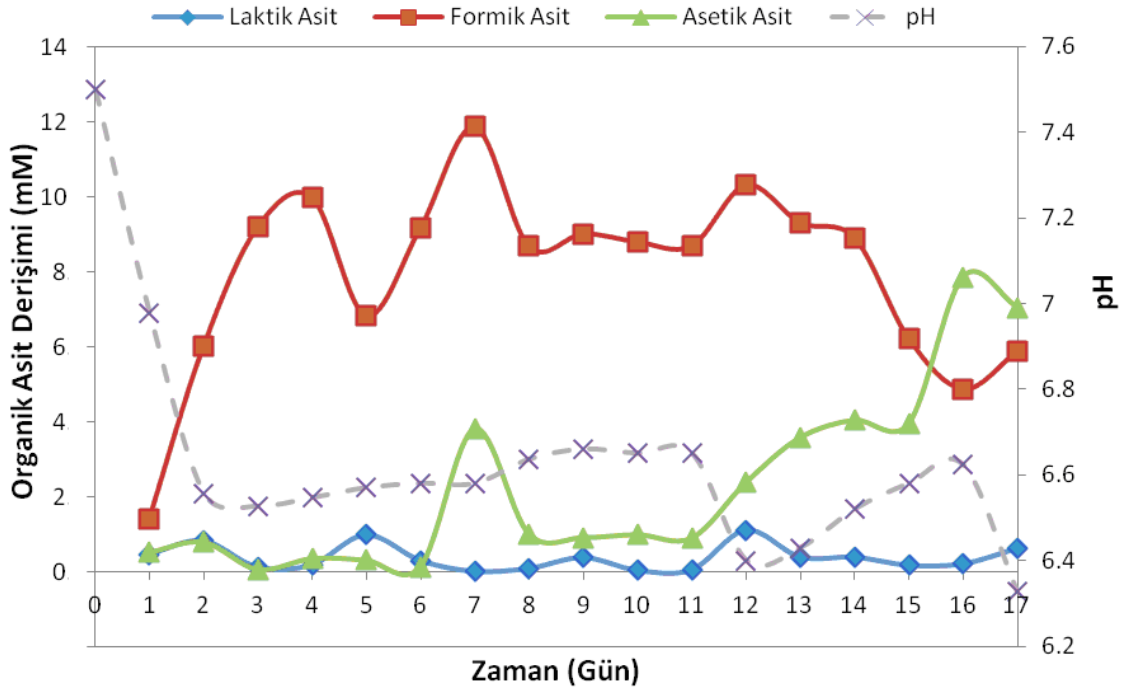
Şekil 6.11 R3 deneyinin büyüme eğrisi

Reaktöre verilen şekerin azalıp sabitlendiği görüldüğünde şeker eklemesi yapılmıştır. Şekil 6.12’te görüldüğü üzere şeker eklemeleri yedinci, on birinci ve on altıncı günlerde yapılmıştır. Şekilden, sükröz derişiminin 5.0’den 3.0 mM’a kadar hızlı düştüğü, ancak daha alt derişimlerde tüketim hızının azaldığı gözlenebilir.



Şekil 6.12 R3 deneyinde, başlangıçta 5mM sükröz içeren melaslı ortamın sükröz derişiminin zamana bağlı değişimi; 7. 11. ve 16. günlerde sükröz eklemesi yapılmıştır.

pH değerleri incelendiğinde, R1 ve R2’deki pH düşüşlerine benzer bir seyir gözlenmiştir. Başlangıç olarak 7.5 değerine ayarlanan pH değeri 17 günün sonunda 6.3 değerine düşmüştür (Şekil 6.13). Bu düşüşün sebebi yine başta formik asit olmak üzere üretilen organik asitlerdir.

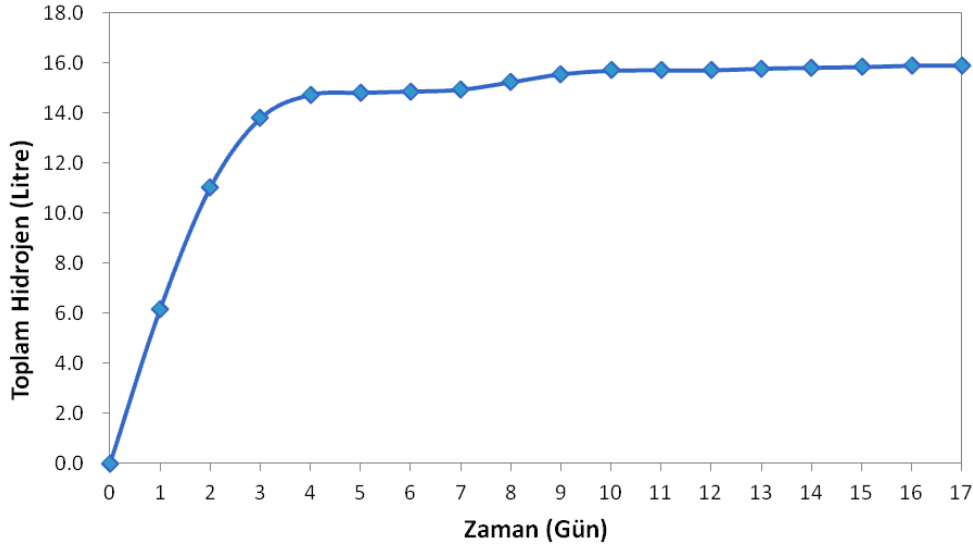


**Şekil 6.13** R3 deneyinde organik asit derişimleri (laktik asit, formik asit, asetik asit) ve pH değerlerinin zamana bağılı değişimleri.

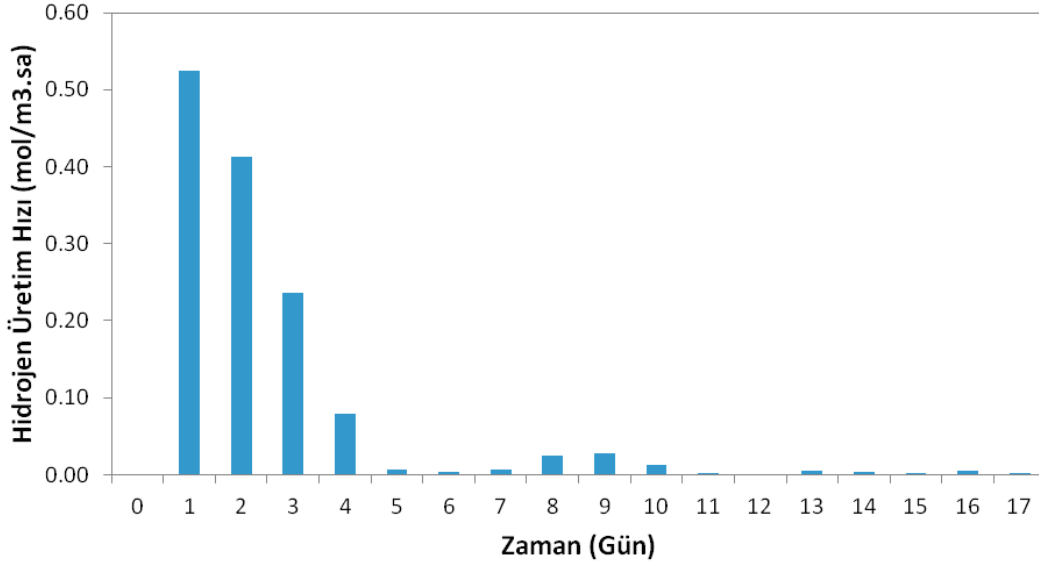
Asetik asit derişiminin özellikle deneyin ilerleyen günlerinde arttığı görülmüştür. Laktik asit miktarında fazla değişim gözlenmemiştir. 7. gündeki asetik asit ve formik asit artışları o gün yapılan şeker beslemesiyle ilişkili olduğu düşünölmektedir.

Şekil 6.14, deneyde üretilen toplam hidrojen miktarını (a) ve günlük hidrojen üretim hızlarını (b) göstermektedir. Grafiklerden, bakterinin ilk 3 gün boyunca yoğun bir şekilde hidrojen ürettiği, bu günden sonra sükröz eklendiği halde üretimin giderek azaldığı ve 9. günden itibaren hemen hemen tamamen durduğu gözlenmektedir. Üretilen hidrojen yüzdesi ilk 3 gün içinde %78-%93 aralığında değişmekte iken, deneyin son 2 gününde üretilen çok az miktarda gazın hidrojen içeriği %67 olarak saptanmıştır.

(a)



(b)



**Şekil 6.14** R3 için (a) deney boyunca elde edilen toplam hidrojen üretimi (b) günlük hidrojen üretim hızları

## 6.4 Özet ve Sonuç

İkisi Temmuz 2015, diğeri Ağustos 2016'da olmak üzere 3 adet pilot-ölçekli açık hava deneyi yapılmıştır. Deneylerin özet sonuçları karşılaştırılmalı olarak Tablo 3.1'de verilmektedir. En sağdaki sütun, aynı bakteri ve 5 mM melas ile kontrollü laboratuvar koşullarında elde edilen küçük-ölçekli deneylerin sonuçlarını (Sağır, 2012) içermektedir.

**Tablo 6.2** Pilot-ölçekli açık hava deney sonuçlarının özeti

	R1	R2	R3	Sağır, 2012
En yüksek hidrojen üretim hızı (mol/m <sup>3</sup> sa)	0.144	0.310	0.525	0.461
Ortalama hidrojen üretim hızı (mol/m <sup>3</sup> sa)	0.0686	0.108	0.0752	0.148
Üretilen gazda ortalama hidrojen yüzdesi	82.2	32.6	78.2	80.0
En düşük pH	6.5	5.8	6.3	5.9
En yüksek bakteri kuru ağırlığı (g/L)	0.748	0.580	1.09	1.26

Görüldüğü üzere, tanımlı asetat besiyeri ile elde edilen sonuçlar hariç, açık hava pilot-ölçek reaktörlerde hidrojen üretim hızı küçük ölçekli reaktörlerden elde edilenlere yakındır. Hatta 20 litrelik reaktörün maksimum hidrojen üretim hızı küçük ölçekli üretimden daha fazladır. Ortalama üretimdeki küçük ölçek lehine olan fark, R2 ve özellikle de R3'te hidrojen üretiminin ilk 3-4 günden sonra giderek azalmış ve tamamen durmuş olmasından kaynaklanmaktadır. R3'te gaz üretiminin durması, yüksek bakteri yoğunluğundan dolayı ışığın yetersiz kalmasından olabilir. Sadece üretime yönelik deneylerde, hidrojen çıkışı tamamen durduğu zaman üretimi tekrar başlatabilmek için girişimlerde bulunmak gerekir ama R3 deneyindeki görüldüğü gibi çabalar sonuçsuz kaldığında reaktörü kapatmak anlamlı olacaktır.

Tüm reaktörlerde pH önemli ölçüde düşmüştür, ancak bu düşüş R2'de daha fazladır. Daha önce bahsedildiği gibi R2'deki pH düşüşünün açığa çıkan karbon dioksit miktarını artırarak hidrojen yüzdesini azalttığı düşünülmektedir. Ancak başlangıç bakteri derişimleri aynı olduğu halde R2'deki bakteriler diğer denemelere kıyasla daha az büyümüştür. Aslında R2'nin daha dar tüplerden oluştuğu için teorik olarak daha fazla güneş aldığı düşünüldüğünde, azami hidrojen üretim hızı ve bakteri büyümesinin daha yüksek olması beklenirdi. Bir ihtimal, bakterilerin başlangıç 'kalitesinin' daha düşük olmasıdır.

Tanımlı asetat besiyeriyle yapılan deneyde ise, daha önce belirtildiği gibi kontaminasyon olmuş olabilir. Yine de yüksek saflıkta hidrojen üretiminin gerçekleştiği görülmektedir.

Bu denemelerin bulgularından çıkarılabilecek diğer temel sonuçlar şöyledir:

- Sıvı hacimleri 9, 11 ve 20 litre olan 3 pilot-ölçekli reaktör açık havada hidrojen üretim deneyleri için imal edilmiş, kurulmuş ve çalıştırılmıştır. Tüm reaktörlerde hidrojen üretimi gerçekleşmiş, sızdırmazlık ve dayanıklılık açısından kayda değer bir soruna rastlanmamıştır.
- Reaktör sıcaklıkları, maruz kalınan güneş ışınımı ile doğrudan bağlantılı bir şekilde sürekli ısınmıştır. Sıvı ortam, kurulan sıcaklık kontrol sistemiyle belirli bir sıcaklık aralığında tutulmuştur. Ancak özellikle çok sıcak ve güneş ışınımının çok yoğun olduğu günlerde kontrol sisteminin yönettiği soğutma sistemi kısmen yetersiz kalmıştır.
- Tüm deneylerde pH istikrarlı bir şekilde ve üretilen organik asit miktarıyla doğrudan bağlantılı olarak azalmıştır. Bölüm 3'de aktarılan bulgularda da gözlenen bu sonuç doğrultusunda, organik asit salgılanmasının, hidrojen üretim metabolizmasıyla doğrudan bağlantılı olduğu söylenebilir. pH değerinin düşmesi, optimum koşullarından uzaklaşma anlamına geldiği için hidrojen üretimini olumsuz etkilemektedir.
- İlk ekimden sonra gerçekleştirilen sürekli beslemelerde, hidrojen üretimi açısından reaktörler arasında farklı sonuçlar gözlenmiştir. R2'de sürekli sükroz takviyesiyle hidrojen üretimi düşük hızlarla da olsa devam ettirilirken, R3'te bakteriler ilk etapta kolaylıkla büyümüş ve hidrojen üretmiş, ancak daha sonraki aşamalarda hidrojen üretimi hızla azalmış ve durmuştur. İki ayrı tarihte çalıştırılan reaktörlerde bakterilerin maruz kaldıkları farklı açık hava koşulları veya reaktöre ekilen bakterilerin aktifleştirme sonucunda farklı etkinliklere sahip olmaları bu farkın muhtemel sebeplerindendir.

## 6.5 Yöntem

### 6.5.1 Besiyerleri

#### a) Büyüme besiyeri:

Karbon kaynağı olarak 20 mM asetat ve azot kaynağı olarak 10 mM glutamat içeren Biebl ve Pfennig (BP) besiyeri kullanılmıştır (Biebl ve Pfennig, 1981). pH 7.0 – 7.5 aralığına ayarlanmış ve besiyeri otoklavla sterilize edilmiştir. Besiyeri soğuduktan sonra vitamin, demir sitrat ve diğer eser miktardaki kimyasallar steril kabinde eklenmiştir.



b) Sükroz adaptasyon besiyeri:

Büyüme besiyerinden melas besiyerine geçerken bakterilerin önce sükroza alıştırmaları gerekmektedir. Bu amaçla bakteriler BP ortamına 20 mM asetat, 10 mM glutamat ve 5 mM sükrozun eklendiği bir ortama aktarılmıştır. Bakteriler bu ortamda OD660 1.0 – 1.5 değerine ulaşıncaya kadar bu ortamda tutulmuş, ardından 5 mM sükroz ve 10 mM glutamat içeren ikinci bir alıştırmaya besiyerine aktarılmışlardır.

c) Hidrojen üretimi için melas besiyeri:

Ankara Şeker Fabrikası'ndan satın alınan melas kullanılmıştır. Melas, içindeki sükroz miktarı 5 mM olacak şekilde seyreltilmiştir. Tampon çözelti olarak 30 mM  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  çözeltisi kullanılmıştır. Başlangıç pH değeri 7.5'e ayarlanmıştır. Ayrıca demir ve molibden, son derişimleri 0.1 mM and 0.16  $\mu\text{M}$  olacak şekilde eklenmiştir.

d) Hidrojen üretimi için tanımlı asetat besiyeri:

BP ortamı ve 40 mM asetat ve 2 mM glutamat içerecek şekilde hazırlanmıştır. pH, büyüme besiyerinde olduğu gibi 6.4-6.5 aralığına ayarlanmıştır.

Tüm besiyerleri için, bakterilerin ölçek büyütmeleri %10'luk aşılama ile gerçekleştirilmiştir. Örneğin önce 1.5 mL'de büyütülen bakteriler 15 mL'ye, daha sonra 150 mL'ye vs. aktararak istenen hacime ulaşılmıştır. Havasız ortam argon gazıyla sağlanmıştır.

## 6.5.2 Analizler ve Ölçümler

a) Şeker analizi:

Şeker analizleri Shimadzu 20A HPLC sistemi ve Alltech IOA-1000 kolonuyla, ve RI detektörüyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, doğrulama amacıyla birkaç derişim noktası için bir enzim kiti de (Megazyme) kullanılmıştır.

b) Organik asit analizi:

Organik asit analizi aynı HPLC sistemiyle, ancak UV detektörüyle yapılmıştır. Asetat, bütirat, propiyonat ve laktat analizleri gerçekleştirilmiştir.

c) pH ölçümleri:

pH değerleri bir pH-metre cihazıyla (Ezdo MP-103) okunmuştur.

d) Bakteri derişimleri:

Bakteri derişimleri bir spektrofotometre cihazıyla (Shimadzu UV-1201) ölçülen OD660 değerlerinin, hazırlanmış bir kalibrasyon eğrisi ile kuru-kütle cinsine çevrilmiştir.

e) Fotobiyoreaktör sıcaklıkları:

Sıvı ortam sıcaklıkları ısıçiftlerle (Ordel: Fe-constant J tipi) ölçülmüştür.

**f) Hava sıcaklığı ve güneş ışınımı ölçümleri:**

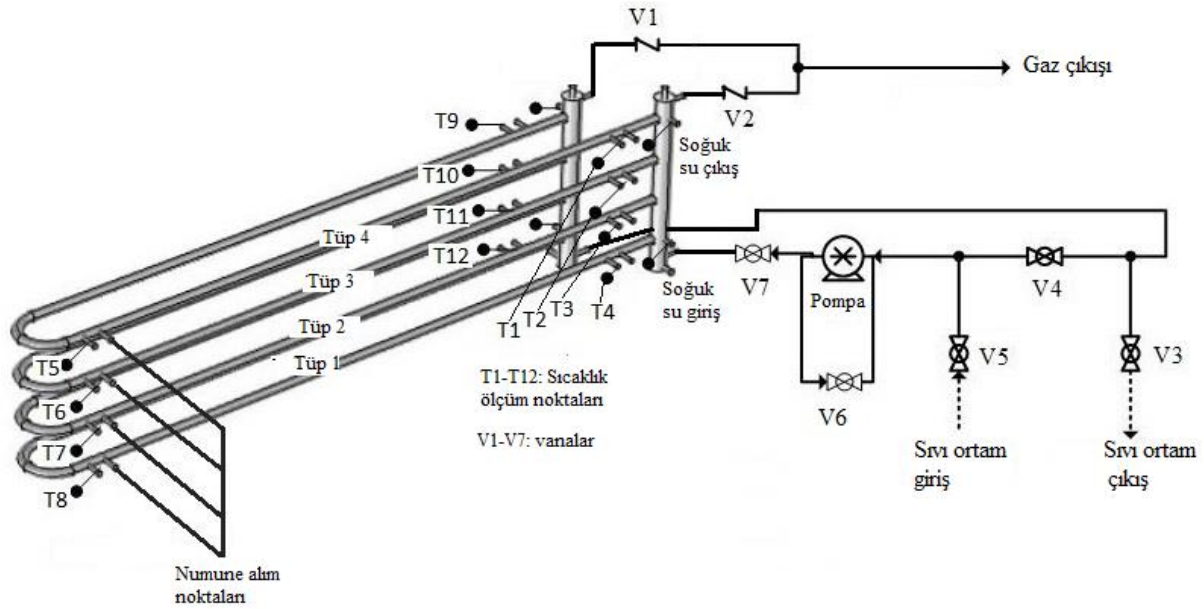
Bu değerler bir meteoroloji istasyonu ile ölçülmüştür (Davis Vantage Pro2 Weather Station).

**g) Gaz analizleri:**

Çıkan gazın bileşimi gaz kromatografisiyle belirlenmiştir (Agilent Technologies 6890N). Supelco Carboxen 1010 kolonu ve termal iletkenlik detektörü kullanılmıştır. 100 µL hacimli numuneler gaz kaçırmaz bir şırıngayla (Hamilton, 22 GA) enjekte edilmiştir.

### 6.5.3 Pilot-ölçekli fotobiyoreaktörlerin çalıştırılması

Çalıştırılan reaktörün bağlantıları ve temel bileşenleri Şekil 6.15'de verilmektedir.



**Şekil 6.15** Pilot-ölçekli reaktörlerin temel bileşenleri, akım şeması ve ölçüm noktaları.

**a) Sterilizasyon ve kaçak kontrolü:**

Reaktör %3'lük hidrojen peroksit çözeltisiyle doldurulmuş ve çözelti 24 saat süreyle reaktörde dolandırılmıştır. Bu süre içinde sıvı kaçağı olup olmadığı da kontrol edilmiştir. Daha sonra, reaktör 2 defa damıtık suyla yıkanarak temizlenmiştir.

**b) Sürekli besleme:**

Sürekli besleme aşaması, bakteri OD değerinin 1.0-1.5 arasında kararlı bir şekilde seyrettiği anlaşıldığı zaman başlamıştır. Her sabah, 1 L taze besiyeri reaktöre beslenmiş, 1 L reaktör sıvısı da dışarı alınmıştır. Besiyeri, karbon (melas veya asetat) ve az miktarda azot (glutamat) kaynağı dışında vitamin, mineral ve eser çözelti bileşenlerini de içerecek şekilde ayarlanmıştır.

## BÖLÜM 7: İŞ PAKETİ 6 - EKONOMİK ANALİZ

### 7.1 Giriş

Bölüm 7'de özetlenen deney sonuçlarından, pilot-ölçekli ve açık havada melas kullanarak hidrojen üretiminin teknik anlamda gerçekleştirilebilir olduğu ve bu deneylerdeki hidrojen üretimin performansının küçük ölçekli sonuçlara yakın olduğu görülmektedir. Fotobiyoreaktörlerin imalatı, kurulumu ve işletilmesinde de gerekli olan kaynaklar hakkında ayrıntılı bilgi edinilmiştir. Dolayısıyla, bu koşullarda hidrojen üretiminin *ekonomik* uygulanabilirliği için yaklaşık tahminlerde bulunmak mümkün olacaktır. Bu İş Paketinin temel hedefi, bu şekilde üretilecek hidrojenin maliyetini mertebe olarak hesaplamaktır.

### 7.2 Hesaplamalar

Üretilen hidrojenin kilogram başına maliyetini hesaplamak için, daha önce Urbaniec ve Grabarczyk tarafından (2014) yapılan analiz metodu izlenecektir. Bu metotta toplam maliyeti oluşturan sabit ve işletme giderleri özellikle biyolojik hidrojen üretimi için yapıldığından bu projenin yapısına da uygun olacaktır.

Maliyeti oluşturan temel giderler aşağıdaki çizelgede özetlenmiştir.

**Tablo 7.1** Hidrojen üretim maliyetini oluşturan temel giderler

Sabit giderler:

- Reaktör
  - Manifoldlar
  - Tüpler ve bağlantı elemanları
  - Destek çerçevesi
  - Pompa
  - Soğutma sistemi
- Arsa fiyatı

İşletme giderleri:

- Soğutma ve seyreltme suyu
- Melas
- Pompa ve soğutma için elektrik

Bu kalemler tek tek aşağıda hesaplanmıştır. Üretim için, 40 litrelik 2 adet olmak üzere 80 litrelik demo-ölçekli bir reaktör ikilisi öngörülmüş, malzemenin 15 senelik ömrü olacağı ve senede 183 gün (6 ay) çalışacağı varsayılmıştır. Her bir reaktörün, İş Paketi 6'da tarif edilen 20 litrelik reaktöre 4 adet daha U-tüp modülü eklenerek oluşturulduğu düşünülmüştür.

#### a) Sabit giderler

Reaktörler tarafımızdan sipariş edildiği için fiyat bilgisi mevcuttur. Buna göre reaktör bileşenleri için öngörülen fiyatlar aşağıda verilmektedir.



- Manifoldlar (4 adet):	2080 TL
- U-Tüpler ve bağlantı elemanları (hortum vs.):	3511 TL
- Destek çerçevesi (2 adet)	1000 TL
- Pompa (2 adet):	1000 TL
- Soğutma ünitesi:	4000 TL
Toplam	11591 TL

Her bir reaktör 0.22 m<sup>2</sup> alan kaplamaktadır ancak ek donanım (pompalar ve soğutma sistemi) ve reaktörlerin güneş görmesi için gereken boşluk da hesaplandığında toplam 10 m<sup>2</sup>'ye kadar alana ihtiyaç vardır. Ankara'da merkez dışı boş araziler 10-40 TL/m<sup>2</sup>'ye bulunabilmektedir. Ortalama 25 TL/m<sup>2</sup>'den iki reaktör için gerekli alanın fiyatı bu şekilde 250 TL olmaktadır.

Reaktör ve arazi maliyetleri toplandığında, toplam **sabit maliyet 11841 TL** olmaktadır.

#### **b) İşletme giderleri**

İşletme giderleri, günlük bazda hesaplanmıştır. Melas, Ankara Şeker Fabrikasından temin edilen fiyatla hesaplanmıştır. Su ve elektrik giderleri ilgili tedarik kurum ve firmalarından alınmıştır.

Melas fiyatı: Tahmini kullanım miktarı, 5 mM için 33 gram/gün olarak bulunmuştur. Bu miktar, 405 TL/ton fiyattan günlük 1.3 kuruşa malolmaktadır.

Su gideri: Melas seyreltme ve soğutma suyu için gereken miktar günde yaklaşık 1 litre olacaktır. Ankara tarifesinde (www.aski.gov.tr) su fiyatı 13.7 m<sup>3</sup>/TL olarak beyan edilmiştir. Buna göre 1 litre yaklaşık 1.4 kuruşa malolacaktır.

#### Elektrik gideri:

Elektrik birim fiyatı Ankara dağıtım şirketine (Enerjisa) göre kW-saat başına 21 kuruştur.

i) Pompa gideri: Bölüm 4'te, basınç farkını sağlayabilmek için gereken pompa enerjisinin 1 Watt'tan küçük olduğu bulunmuştu (Denklem 4.10 ve Tablo 4.3). İki pompa ve %20'lik bir verimle bile toplam tüketim 10 Watt'ın altında olacaktır. Bu da, bir gün için 0.24 kW-saattir.

ii) Soğutma gideri: Yine Bölüm 4'te (kısım 4.5) 4 tüplü bir fotobiyoreaktör için soğutma görevi 750 W olarak bulunmuştu. Buradaki 80 litrelik reaktör için öngörülen sistem için bu değer 3 kW olacaktır. İdeal bir Carnot soğutucusu düşünüldüğünde performans katsayısı, 30-45 °C sıcaklıkları arasında 20.2'dir ( $T_{soğuk}/[T_{sıcak} - T_{soğuk}]$  denklemine göre). Bu durumda gereken günlük elektrik işi, %75 verimle çalışan bir soğutucu günde 5 saat kullanıldığında (yaz aylarında, sıcaklığın en yüksek olduğu 12:00-17:00 arası), 4.90 kW-saat olarak bulunmuştur. Bu iki elektrik kaleminin toplamıyla, günlük 1.40 TL bir elektrik maliyeti hesaplanmıştır.

Dolayısıyla **işletme giderlerinin toplamı 1.43 TL/gün** olmaktadır (melas, su ve elektrik).

### c) Toplam maliyet

Toplam yıllık maliyet aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

Toplam maliyet = (sabit giderler/tesis ömrü) + (işletme giderleri \* 183 gün) = **1051 TL/yıl**

### d) Üretilen hidrojen miktar başına maliyet

Tablo 6.2'deki en yüksek hidrojen üretim hızı olan 0.53 mol/(m<sup>3</sup>·saat) alındığı zaman bir yılda üretilen hidrojen miktarının maliyeti:

(Üretilen miktar) / (Toplam senelik maliyet) = **5992 TL/kg**

bulunmaktadır.

Bu değer ekonomik uygunluğa çok uzak olduğu aşikardır. Bir sonraki kısımda maliyeti düşürmek için olası çözümler önerilecek ve kg başına maliyetin potansiyel olarak ne kadar düşebileceği tartışılacaktır.

## 7.3 Ekonomik maliyeti düşürmeye yönelik öneriler

- Birim hidrojen ağırlığı başına yüksek maliyete sebep olan temel unsur, düşük hidrojen üretkenliğidir. Bu değer en az 1 merteye artması gerekmektedir (0.5 → 5 mol/m<sup>3</sup>sa). Literatürde 6.1 mol/m<sup>3</sup>sa hidrojen üretkenliğine sahip olduğu iddia edilen en azından 1 yabancı fotosentetik bakteri suşu vardır (Yang vd., 2014). Araştırmacıların bu sonuçları tekrarlanabilir olduğu ve gen mühendisliği ile daha da iyileştirilebildiği takdirde maliyet önemli ölçüde düşecektir.
- Soğutma sistemi, kompresör bazlı sınıai tip bir soğutucu olduğu için maliyeti yüksektir. Ancak R3 deneyinde, soğutma sistemi arızalandığı zaman reaktör su püskürtülerek de kolaylıkla soğutulabilmiştir. Aslında bu tür basit ama sıcaklık kontrol sistemine bağlanabilecek bir sistem, su sarfiyatını biraz artırmasına rağmen daha düşük bir maliyetle imal edilebilecek (2000 TL civarına mal edilebileceği tahmin edilmiştir) ve aynı zamanda elektrik sarfiyatını önemli ölçüde azaltabilecektir (sıvıyı gerektiği zaman püskürtecek basit bir mekanizma yeterlidir).

Bu iki iyileştirme yapıldığı takdirde, kg başına hidrojen maliyetinin 320 TL'ye düşeceği hesaplanmaktadır. Bu değer, Urbaniec ve Grabarczyk (2014) çalışmasındaki çoğunluğu karanlık fermantasyon ile üretilen hidrojen için öngörülen 32 euro (yaklaşık 117 TL) değerine çok daha yakındır.

Sonuç olarak, bu çalışmadaki hidrojen üretim hızıyla fotofermentatif hidrojen üretimi ekonomik açıdan makul değildir ancak üretkenliğin belirtilen değerlere getirilmesiyle fotobiyolojik üretimin birim maliyetinin azaltılma potansiyeli vardır.

## BÖLÜM 8: EK ÇALIŞMALAR

### 8.1 Giriş

Bu bölümde, tamamlanan iş paketlerine ek olarak ve bu paketlerin gerçekleştirilme aşamasında karşılaşılan soru işaretleri ve daha derin araştırılması gerektiği düşünülen bulgulara yönelik çalışmalar anlatılmaktadır. Çalışmalar devam etmekte olduğu için burada mevcut durumdan kısaca bahsedilecektir.

### 8.2 pH Kontrol Sistemi Oluşturulması

İş Paketi 2 (Bölüm 3) ve İş Paketi 5 (Bölüm 6) bulgularından, bakterinin hidrojen üretimi esnasında ortamın pH değerinin istikrarlı bir şekilde düştüğünü görülmektedir. Tampon çözelti kuvvetini artırarak bu sonuç kısmen geciktirilebilse de, 30 mM üstü tampon kuvvetinin bakteri büyümesini olumsuz etkilediği görülmüştür (Sağır, 2012). Bu nedenle pH değerini sabit tutmak için otomatik pH kontrolüne yönelik bir pH kontrol cihazı tasarlanmaktadır. Üretilen ilk prototip (Şekil 8.1), bir pH sensörü ve peristaltik bir baz pompasından oluşmaktadır ve veri toplama sisteminin bir parçası olarak işlev görecektir. Oluşturulan sistemin küçük ölçekte doğrulanmasına için çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 8.1 pH kontrol sistemi. Solda, pH ölçüm cihazı, sağda, peristaltik pompa.

### 8.3 Metabolik Analiz

Bu çalışmada kullanılan bakterinin de dahil olduğu fotofermantatif bakteri türlerinde büyüme ve hidrojen üretimi için melas (sükroz) kullanımı, karbon metabolizmasının bir parçasını oluşturmaktadır. Fotofermantatif bakterilerin sükrozu kullanarak hidrojen üretmesi, karbon asimilasyonunun yanı sıra, fotosentetik ışık toplama ve hasat sistemleri, başta hidrojenaz ve

nitrojenaz olmak üzere enzim sistemleri ve elektron transfer sistemlerinin karmaşık etkileşimi sonucunda gerçekleşir (Koku vd. 2002).

Son zamanlarda bakteri metabolizmasını bir bütün olarak değerlendirip modelleyen çalışmalar sıklaşmıştır. Özellikle metabolik akı analizi adı verilen (Stephanopoulos ve Nielsen, 1998) ve esas itibarıyla bakteriyi yataşkın durumda bir mikroreaktör olarak kabul ederek sistem üzerinde kütle dengelerinin uygulanmasına dayanan yöntemler fotofermantatif bakterilere de uygulanmaya başlanmıştır (Golomysova vd. 2010; McKinlay ve Harwood, 2011).

Akı analizinin üç temel aşaması vardır:

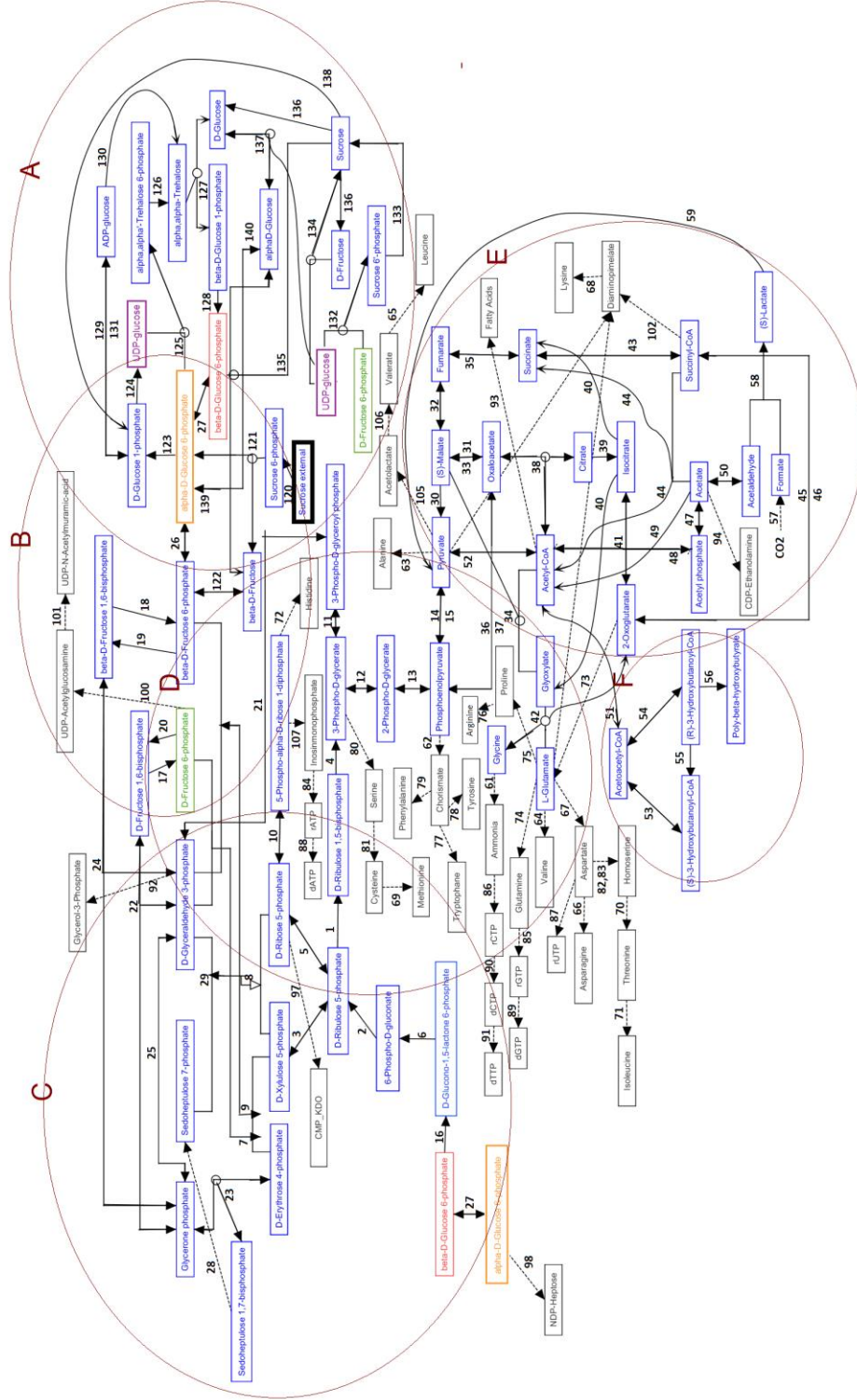
- i - Biyokimyasal tepkime şebekesinin bakterinin genom haritası doğrultusunda oluşturulması.
- ii - Tepkime şebekesinin matris formatına dönüştürülmesi.
- iii - Oluşturulan matrisin, bir *amaç fonksiyonu* için doğrusal programlama yöntemleriyle çözülmesi (optimizasyonu) ve irdelenmesi.

Şimdiki çalışmada metabolik akı analizlerinin özellikle fotofermantatif bakterilerle sükrözdan hidrojen üretimini ve üretim esnasında oluşan ürünlerin ve yan ürünlerin öngörülmesini amaçlayan akı analizlerine yönelik bir ön çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu ön çalışmada, yukarıda bahsedilen temel aşamaların ilk ikisi tamamlanmıştır, üçüncü aşama halen devam etmektedir.

Öncelikle, KEGG (Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes; Kanehisa vd., 2015), MetaCyc (Caspi vd., 2014) ve BRENDA (Braunschweig Enzyme Database; Schomburg vd., 2013) veritabanlarından mor-kükürtsüz bakterilere ait temel karbon metabolizması, ışık hasadı ve enzim tepkimeleri taranmış ve derlenmiştir. Tepkime şebekesi aşağıda, Şekil 8.2'de verilmektedir. Tepkimeler, temel metabolik faaliyetlere göre A-F olarak gruplanmıştır. Bu tepkime seti, bakterinin tüm metabolik faaliyetlerini temsil etmekten uzak olsa da, hidrojen üretimi kısıtlı azot ortamında, dolayısıyla biyosentez tepkimelerinin ağırlıkta olmadığı koşullarda gerçekleştiği hidrojen üretimini modelleyebilecek kapasitededir.

Tepkimeler derlendikten sonra lineer denklemlere çevrilmiş ve bir stokiyometrik matris haline getirilmiştir. Bu matris son haliyle 128 metabolit içeren 148 tepkimeden oluşmaktadır. Amaç fonksiyonu olarak en doğal alternatif kabul edilen bakteri büyümesi seçilmiştir.

Akı analizlerinde elde edilen ilk sonuçlar, azot sınırlı koşullarda büyüme ve hidrojen üretiminin birlikte gerçekleştiğini ve yan ürün olarak asetik, laktik ve formik asitlerin üretildiğini göstermektedir ki bu da deneysel bulgularla uyum içindedir. Karbon kaynaklarının dağılımı ve hidrojenin, yan ürünler ile rekabetine yönelik çalışmalar devam etmektedir.



**Şekil 8.2** Fotofermentatif bakteriler için karbon metabolizmasının tepkime şebekesi. A: Sükröz tepkimeleri, B: Glikoliz tepkimeleri, C: Pentoz fosfat tepkimeleri, D: Calvin döngüsü, E: TCA döngüsü, F: PHB üretim tepkimeleri.



## BÖLÜM 9: SONUÇ VE ÖNERİLER

### 9.1 Sonuçların Özeti

Bu kısımda, tamamlanan iş paketlerinin bulguları doğrultusunda elde edilen temel çıkarım ve sonuçlar özetlenmektedir.

Pilot-ölçekli, modüler bir fotobiyoreaktör, akış ve ışık dağılımı, sıvı-gaz sızdırmazlığı, kapladığı yüzey alanı ve soğutma entegrasyonu gibi çok sayıda kriter göz önünde bulunarak tasarlanmış ve yerli imkanlarla imal edilmiştir. Akış dağılımı simüle edilmiş, çap, tüp aralığı ve tüp uzunluğu gibi parametrelerin değerlerine simülasyon sonuçlarından faydalanılarak karar verilmiştir. Sonuç itibarıyla 3-4 cm iç çap, 3.8 m uzunluğunda ve 10-20 litre hacimli cam reaktörler üretilmiştir.

Fotobiyoreaktörlerin açık havada üzerine etki eden ısı unsurları modellenerek merteye olarak hesaplanmış ve buna bağlı soğutma görevi belirlenmiştir. Kurulan model ile, tüp uzunluğu, güneş ışınım akısı hava sıcaklığı ve havadaki nem oranı gibi nispeten kolay ölçülebilecek parametrelere bağlı olarak reaktör üzerindeki ısı yükü güncellenebilmektedir. Temel bulgular, radyasyon öğelerinin belirleyici unsurlar olduğunu göstermektedir. Buna göre bir sıcaklık kontrol sistemi tasarlanmış, üretilmiş ve reaktöre entegre edilmiştir.

Şeker kullanımına yönelik küçük-ölçekli deneylerde, 5 mM sükröz içerecek şekilde seyreltilen melasta en yüksek hidrojen üretimi elde edilmiş, pilot-ölçekli deneyler de buna göre tasarlanmıştır. Ayrıca sükrözü oluşturan glikoz ve früktoz monomerlerinin tek başına kullanımı incelenmiş, bakterinin glikozda daha çok büyüdüğü, daha az gecikmeyle hidrojen üretmeye başladığı ve toplamda daha çok hidrojen ürettiği görülmüştür. Her iki şekerde de pH düşmesi gözlenirken bu düşüşün glikozda çok daha belirgin olduğu gözlenmiştir.

Projenin temel amacını oluşturan pilot-ölçekli reaktörlerin çalıştırılması, 2015 ve 2016 yaz aylarında iki kez gerçekleştirilmiş, ilk denemede 9-10 litrelik iki reaktör, ikincisinde ise 20 litrelik tek bir reaktör işletilmiştir. Sıvı ortam sıcaklığı kontrol sistemiyle sabit tutulmuş, kayda değer bir sızdırmazlık sorunu görülmemiştir. Melasla çalıştırılan iki reaktörde de bakteri büyümüş, 0.52 mol/m<sup>3</sup>·saat'e varan ve küçük-ölçekli deney değerlerine yakın hızlarda hidrojen üretimi gözlenmiştir. Küçük ölçekli deneylerde gözlenen pH değerindeki düşme,

büyük ölçekte de tekrarlanabilir bir şekilde gerçekleşmekte ve optimum koşullardan uzaklaşmaya sebep olduğu için hidrojen üretimini olumsuz etkilemektedir.

Teknik olarak yapılabilen pilot-ölçekli üretimin ekonomik uygulanabilirliğine yönelik bir analiz gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizde, ekonomik uygulanabilirliğin olması için bakteri bazında üretkenliğin yükseltilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Ayrıca özellikle soğutmaya yönelik ekipman ve işletim masraflarının da (örneğin) kompresör temelli bir sistem yerine bir su püskürtme sistemiyle azaltılabileceği öngörülmüştür.

## 9.2 Öneriler

Sonuçlar ışığında, üretimin iyileştirilmesi için yapılacak öneriler iki kategoriye ayrılabilir: hidrojen üretiminin kuramsal altyapısının geliştirilmesi ve üretim sisteminin mühendislik çözümleriyle performansının artırılarak maliyetinin düşürülmesi.

Kuramsal açıdan ilk olarak, Ek Çalışmalar bölümünde aktarıldığı gibi karbon kaynaklarının bakteri tarafından nasıl metabolizmaya dahil edildiği ve ne kadarının hidrojen üretimi için kullanıldığının anlaşılmasına yönelik karbon akı analizlerine devam edilmelidir. Bu tür bir çalışma, özellikle besin olarak kullanılacak kaynakların seçimini yönlendirecektir. Ekonomik analiz sonucunda en az bir mertebe artması gerektiği bulunan hidrojen üretim hızının, kullanılan bakteri türleri için bir üst sınırı olup olmadığı cevaplanması gereken diğer bir kuramsal sorudur. Hız, bakterinin içindeki ve çevresindeki tepkime ve kütle transfer kinetiği gibi dinamik süreçlere bağlı olduğu için bu tür bir analiz yatışkın durum için yapılan metabolik akı analizine göre daha karmaşık olacaktır; ancak bu sayede, yapılacak iyileştirmelerin fotofermantatif hidrojen üretimini uygulanabilir bir noktaya getirip getiremeyeceği anlaşılabilir.

DeneySEL olarak, fotobiyoreaktörün iyileştirilmesine yönelik raporun önceki bölümlerinde de aktarılan bazı öneriler mevcuttur. Öncelikle, özellikle şeker molekülleri gibi asit üretimine yol açan kaynakların sebep olduğu pH düşüşünü bertaraf etmek için bir pH kontrol mekanizması gerekmektedir. Bu tür bir sistemin geliştirilmesine yönelik ön çalışmalar Ek Çalışmalar bölümünde özetlenmiştir. İkincisi, soğutma sisteminin maliyetinin azaltılması için su püskürtmesine dayalı bir yöntem önerilebilir. Son olarak, bakterinin birim kütle başına olmasa bile birim hacim başına verimliliğini artırmak için immobilize sistemler önerilebilir. Immobilize sistemler, artan yoğunluğun yanı sıra, toksik etkilere daha dirençli oldukları ve tekrar kullanılabilirlikleri gibi özellikleri sayesinde, askıda sistemlere göre daha yüksek performans gösterebilmektedirler. Ancak bu tür sistemlerde, karıştırma, soğutma ve akış dağılımı gibi kısıtların ayrıca dikkate alınıp belirlenmesi gerekmektedir.

## KAYNAKÇA

- Ahn, H., Lee, S., ve Shin, S. (1998). Flow Distribution in manifolds for low Reynolds number flow. *KSME International Journal*, 12(1), 87–95.
- Androga, D.D., Sevinç P., Koku, H., Yücel M., Gündüz, U. ve Eroglu I (2014). Optimization of temperature and light intensity for improved photofermentative hydrogen production using *Rhodobacter capsulatus* DSM 1710. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39(6): 2472-2480
- Argun H. ve Kargi F., Bio-Hydrogen Production by Different Operational Modes of Dark and Photofermentation: An Overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7443-59, (2011).
- Avcıoğlu, S. G. (2010). Scale up of panel photobioreactors for hydrogen production by PNS bacteria. Yüksek Lisans Tezi.
- Bechet, Q., Shilton, A., Fringer, B.O., Munoz, R. ve Guiyesse, A.B., (2010). Mechanistic Modeling of Broth Temperature in Outdoor Photobioreactors. *Environmental Science and Technology*, 44: 2197 – 2203.
- Berdahl, P. ve Fromberg, R. (1982). The Thermal Radiance of Clear Skies. *Solar Energy*, 29(4), 299-314.
- Bergman, T.L., Lavine A.S., Incropera, F.P., DeWitt, D.P. (2011) *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Wiley, 7th Ed.
- Biebl, H., ve Pfennig, N. (1981). Isolation of members of the family Chloroflexaceae. In H. G. Starr, Mortimer P.; Stolp, Heinz; Trüper, Hans G.; Balows, Albert; Schlegel (Ed.), *The Prokaryotes* (pp. 267–273). Springer-Verlag.
- Boran, E. (2011). Process development for continuous photofermentative hydrogen production. Orta Doğu Teknik Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi.
- Caspi, R., Altman, T., Billington, R., Dreher, K., Foerster, H., Fulcher, C.A. ve diğerleri (2013). The MetaCyc database of metabolic pathways and enzymes and the BioCyc collection of Pathway/Genome Databases. *Nucleic Acids Research*, 42(1), 459-471.
- Çağlar, A., Yamalı, C., Baker, D.K. ve Kaftanoğlu, B. (2013). Measurement of Solar Radiation in Ankara, Turkey. *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 33 (2), 135-142.
- Golomysova, A., Gomelsky, M. ve Ivanov, P.S. (2010). Flux balance analysis of photoheterotrophic growth of purple non-sulfur bacteria relevant to biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(23), 12751-12760.
- Kanehisa, M., Sato, Y., Kawashima, M., Furumichi, M., ve Tanabe, M. (2015). KEGG as a reference resource for gene and protein annotation. *Nucleic Acids Research*, 44, 457-462.
- Koku, H. (2001). Hydrogen metabolism and factors affecting hydrogen production in *Rhodobacter Sphaeroides*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi.
- Koku H., Eroglu I., Gündüz U., Yücel M. ve Türker L (2002). Aspects of the Metabolism of Hydrogen Production by *Rhodobacter sphaeroides*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1315-29.
- McKinlay, J.B. ve Harwood, C.S. (2011). Calvin cycle flux, pathway constraints, and substrate oxidation state together determine the H<sub>2</sub> biofuel yield in photoheterotrophic bacteria. *mBio* 2(2):e00323-10.
- Nakada, E., Asada, Y., Arai, T., & Miyake, J. (1995). Light penetration into cell suspensions of photosynthetic bacteria and relation to hydrogen production. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 80(1), 53–57.

Sağır, E. (2012). Photobiological hydrogen production from sugar beet molasses. Orta Doğu Teknik Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi.

Schomburg, I., Chang, A., Placzek, S., Söhngen, C., Rother, M., Lang, M. ve diğerleri. BRENDA in 2013: integrated reactions, kinetic data, enzyme function data, improved disease classification: new options and contents in BRENDA. *Nucleic Acids Research*, 41(Database issue), 764-772.

Stephanopoulos, G.N., Aristidou, A.A., ve Nielsen, J. (1998). *Metabolic Engineering Principles and Methodologies*. California: Academic Press.

Urbaniec, K. ve Grabarczyk, R. (2014) Hydrogen production from sugar beet molasses: a techno-economic study. *Journal of Cleaner Production*, 65: 324-329.

Yang, H., Zhang, J., Wang, X., Jiangtao, F., Yan, W. ve Liejin, G. (2014). A newly isolated *Rhodobacter sphaeroides* HY01 with high hydrogen production performance. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39: 10051-10060.

### RAPOR DÖNEMİ (Haziran 2016 - Aralık 2016) ÇIKTILARI

Sıra	Çıktı türü	Yazarlar	Başlık	Yayın yeri	Durumu*
1	Uluslararası bildiri	Emine Kayahan, İnci Eroğlu, Harun Koku	Utilization of Molasses in a Pilot Scale Photobioreactor in Outdoor Conditions	21st World Hydrogen Energy Conference, Book of Abstracts	Yayınlandı (dijital özet kitabı)
2	Uluslararası poster	Ezgi Melis Doğan, Harun Koku	Understanding Carbon Metabolism in Hydrogen Production by PNS Bacteria	21st World Hydrogen Energy Conference, Book of Abstracts	Yayınlandı (dijital özet kitabı)
3	Ulusal bildiri	Emine Kayahan, İnci Eroğlu, Harun Koku	Açık Hava Koşullarında Asetattan Fotobiyolojik Hidrojen Üretimi	Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Özet Kitabı	Yayınlandı (dijital özet kitabı)
4	Ulusal bildiri	Dilan Savaşürk, Harun Koku	Basit Şekerlerle Fotofermentatif Hidrojen Üretiminin İncelenmesi	Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Özet Kitabı	Yayınlandı (dijital özet kitabı)
5	Uluslararası makale	Emine Kayahan, İnci Eroğlu, Harun Koku	Design of an outdoor stacked-tubular reactor for hydrogen production	International Journal of Hydrogen Energy 41(2016): 19357-19366.	Yayınlandı
6	Uluslararası makale	Emine Kayahan, Harun Koku, İnci Eroğlu	A compact tubular photobioreactor for outdoor hydrogen production from molasses	International Journal of Hydrogen Energy. (dx.doi.org/10.016/j.ijhydene.2016.08.014)	Yayın aşamasında (doi numarası verildi, dijital versiyonu yayınlandı)

## EK: Pilot-Ölçekli Deney Ölçümleri (R3)

### a. pH ve OD

Tarih	Deney Saati	pH(ort.)	OD (ort.)
7.8.2016	0	7.50	0.50
8.8.2016	12	6.96	1.09
	24	6.98	1.88
9.8.2016	36	6.57	2.11
	48	6.56	2.23
10.8.2016	60	6.61	2.34
	72	6.53	2.22
11.8.2016	84	6.62	2.13
	96	6.55	2.24
12.8.2016	108	6.62	2.21
	120	6.57	2.25
13.8.2016	132	6.55	2.09
	144	6.58	2.08
14.8.2016	156	6.60	2.22
	168	6.56	2.11
15.8.2016	180	6.64	2.09
	192	6.64	2.10
16.8.2016	204	6.68	2.12
	216	6.66	2.13
17.8.2016	228	6.69	2.11
	240	6.65	2.09
18.8.2016	252	6.69	2.13
	264	6.65	2.09
19.8.2016	276	6.37	2.12
	288	6.40	2.16
20.8.2016	300	6.46	2.13
	312	6.43	2.13
21.8.2016	324	6.46	2.14
	336	6.52	2.18
22.8.2016	348	6.57	2.19
	360	6.58	2.11
23.8.2016	372	6.66	2.10
	384	6.62	2.11
24.8.2016	396	6.58	2.19
	408	6.33	2.26

Not: Bakteri kuru ağırlığı (g/L) = OD\*0.465

## b. Hidrojen üretimi

Tarih	Deney Saati	Gün	%H <sub>2</sub>	%CO <sub>2</sub>	Toplam H <sub>2</sub> üretimi (mL)
7.8.2016	0	0	0.0	0.0	0
8.8.2016	24	1	93.6	6.4	7750
9.8.2016	48	2	82.1	17.9	14550
10.8.2016	72	3	78.3	21.7	18350
11.8.2016	96	4	82.5	17.5	19700
12.8.2016	120	5	100.0	0.0	19800
13.8.2016	144	6	100.0	0.0	19950
14.8.2016	168	7	94.1	5.9	20100
15.8.2016	192	8	82.8	17.2	20600
16.8.2016	216	9	100.0	0.0	21275
17.8.2016	240	10	84.8	15.2	21575
18.8.2016	264	11	93.5	6.5	21675
19.8.2016	288	12	0.0	0.0	21700
20.8.2016	312	13	93.2	6.8	21950
21.8.2016	336	14	94.1	5.9	22075
22.8.2016	360	15	92.0	8.0	22325
23.8.2016	384	16	70.8	29.2	22425
24.8.2016	408	17	66.7	33.3	22450

## c. Organik asit üretimi ve pH

Tarih	Gün	Laktik Asit (mM)	Formik Asit (mM)	Asetik Asit (mM)	pH(ort.)
7.8.2016	0	0	0	0	7.5
8.8.2016	1	0.46	1.39	0.50	7.0
9.8.2016	2	0.81	5.99	0.77	6.6
10.8.2016	3	0.11	9.18	0.05	6.5
11.8.2016	4	0.18	9.98	0.34	6.5
12.8.2016	5	0.97	6.82	0.29	6.6
13.8.2016	6	0.29	9.16	0.12	6.6
14.8.2016	7	0.00	11.86	3.80	6.6
15.8.2016	8	0.08	8.67	0.99	6.6
16.8.2016	9	0.37	9.00	0.90	6.7
17.8.2016	10	0.03	8.79	0.97	6.7
18.8.2016	11	0.05	8.69	0.89	6.7
19.8.2016	12	1.10	10.30	2.37	6.4
20.8.2016	13	0.38	9.30	3.56	6.4
21.8.2016	14	0.38	8.90	4.03	6.5
22.8.2016	15	0.16	6.20	3.94	6.6
23.8.2016	16	0.20	4.87	7.85	6.6
24.8.2016	17	0.62	5.87	7.04	6.3

#### d. Süzkroz derişimi

Tarih	Gün	Süzkroz (mM)
7.8.2016	0	5
8.8.2016	1	4.2
9.8.2016	2	3.8
10.8.2016	3	3.3
11.8.2016	4	3.3
12.8.2016	5	3.2
13.8.2016	6	3.2
14.8.2016	7	3.7
15.8.2016	8	2.9
16.8.2016	9	2.9
17.8.2016	10	2.9
18.8.2016	11	3.3
19.8.2016	12	3.4
20.8.2016	13	3.3
21.8.2016	14	3.3
22.8.2016	15	3.3
23.8.2016	16	3.0
24.8.2016	17	3.1

#### e. Örnek sıcaklık ve radyasyon verileri

Tarih	Saat	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	Ta (°C)	Güneş Işınımı (W/m <sup>2</sup> )
12 Ağustos 2016	08:00:00	26.5	25.4	25.2	17.6	266
12 Ağustos 2016	08:15:00	28.2	27.5	27.3	17.7	284
12 Ağustos 2016	08:30:00	29.5	29.6	29.0	18.2	249
12 Ağustos 2016	08:45:00	30.7	31.0	30.1	18.3	356
12 Ağustos 2016	09:00:00	31.7	32.5	31.2	18.2	446
12 Ağustos 2016	09:15:00	33.1	33.7	32.5	18.1	497
12 Ağustos 2016	09:30:00	34.3	34.8	33.7	17.9	539
12 Ağustos 2016	09:45:00	35.2	35.6	34.7	17.8	580
12 Ağustos 2016	10:00:00	36.2	36.0	35.7	17.4	616
12 Ağustos 2016	10:15:00	36.4	36.5	36.5	17.2	654
12 Ağustos 2016	10:30:00	28.0	30.0	27.6	17.2	693
12 Ağustos 2016	10:45:00	29.6	30.8	30.2	19.2	719
12 Ağustos 2016	11:00:00	29.9	29.6	28.5	21.2	739
12 Ağustos 2016	11:15:00	25.3	27.2	24.8	21.6	779
12 Ağustos 2016	11:30:00	28.5	31.5	31.0	21.8	796
12 Ağustos 2016	11:45:00	30.0	30.0	28.7	22.0	818

Not: T1, T2, T3, reaktörün alttan itibaren sayılan tüplerinin ortalama sıcaklığıdır. Ta : Hava sıcaklığı.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Yrd. Doç. Dr. HARUN KOKU
Proje No:	114M436
Proje Başlığı:	Pilot Ölçekli Fotofermentatif Hidrojen Üretimi İçin Bir Reaktör Sisteminin Tasarımı, Kurulumu, İşletilmesi Ve Analizi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	İNCİ EROĞLU
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. KİMYA MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/11/2014 - 01/11/2016
Onaylanan Bütçe:	295636.0
Harcanan Bütçe:	236486.13
Öz:	<p>Hidrojen, sürdürülebilir yöntemlerle üretildiği takdirde tükenen fosil yakıtların yerini alabilecek potansiyele sahiptir. Fotosentetik bakteriler, ışık altında organik besiyerlerinden hidrojen üretebilmektedir. Küçük ölçeklerde (1 litre veya daha az hacimli) iyi tanımlanmış bu biyolojik üretimin, ?pilot ölçek? tabir edilen 10 litre ve üzeri sistemlerde, ucuz besiyerleriyle ve doğal güneş ışığıyla, açık ortamda gerçekleştirilebilmesi, büyük ölçeklerde üretimi değerlendirmek için önemli bir adımdır. Bu projede, bir şeker yan ürünü olan melastan tek aşamalı bir sistemle açık havada ve 9-20 litre sıvı hacimli fotobiyoreaktör sistemlerinde hidrojen üretimi planlanmış, gerçekleştirilmiş ve incelenmiştir.</p> <p>İlk aşamada, pilot-ölçekli, modüler bir fotobiyoreaktör, akış ve ışık dağılımı, sıvı-gaz sızdırmazlığı, kapladığı yüzey alanı ve soğutma entegrasyonu gibi çok sayıda kriter göz önünde bulunarak tasarlanmıştır. Tasarımın akış dağılımı simüle edilmiş, sonuçlar doğrultusunda tüplerin iç çap ve uzunluğu gibi parametreler belirlenmiş ve 9-20 litre hacimli cam fotobiyoreaktörler yerli imkanlarla imal edilmiştir.</p> <p>İkinci aşamada, fotobiyoreaktörlerin açık havada üzerine etki eden ısı unsurları modellenerek mertebe olarak hesaplanmış ve buna bağlı soğutma görevi belirlenmiştir. Temel bulgular, radyasyon ölçülerinin belirleyici unsurlar olduğunu göstermektedir. Bu bulgular ışığında bir sıcaklık kontrol sistemi tasarlanmış, üretilmiş ve fotobiyoreaktöre entegre edilmiştir.</p> <p>Şeker kullanımına yönelik küçük-ölçekli deneylerde, 5 mM sükröz içerecek şekilde seyreltilen melasta en yüksek hidrojen üretimi elde edilmiş, pilot-ölçekli deneyler de buna göre tasarlanmıştır.</p> <p>Pilot-ölçekli fotobiyoreaktörler, 2015 ve 2016 yaz aylarında iki kez çalıştırılmış, ilk denemede 9-11 litrelik iki fotobiyoreaktör, ikincisinde ise 20 litrelik tek bir fotobiyoreaktör işletilmiştir. Sıvı ortam sıcaklığı kontrol sistemiyle sabit tutulmuştur. Melasla çalıştırılan iki fotobiyoreaktörde de 0.52 mol/m<sup>3</sup>saat'e varan ve küçük-ölçekli deney değerlerine yakın hızlarda hidrojen üretimi gözlenmiştir. Deneylerde pH değeri tekrarlanabilir bir şekilde düşmekte ve optimum koşullardan uzaklaşmaya sebep olduğu için hidrojen üretimini olumsuz etkilemektedir.</p> <p>Son olarak, teknik olarak yapılabildiği gösterilen pilot-ölçekli üretimin ekonomik uygulanabilirliğine yönelik bir analiz gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizde, ekonomik uygulanabilirliğin olması için bakteri bazında üretkenliğin yükseltilmesi gerektiği anlaşılmıştır. Üretkenliği artırmaya yönelik öneriler raporda belirtilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Biyohidrojen, fotobiyoreaktör, fotofermentasyon, melas, modelleme, pilot ölçek
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır



Projeden Yapılan Yayınlar:	<ol style="list-style-type: none"><li>1- Biyolojik Hidrojen Üretimi için Borusal Fotobiyoreaktör Tasarımı ve Analizi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),</li><li>2- Design of an Outdoor Stacked-Tubular Reactor for Biological hydrogen production (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</li><li>3- Design of an outdoor stacked - tubular reactor for biological hydrogen production (Makale - İndekli Makale),</li><li>4- Açık Hava Koşullarında Asetattan Fotobiyolojik Hidrojen Üretimi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),</li><li>5- Utilization of Molasses in a Pilot Scale Photobioreactor under Outdoor Conditions (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),</li><li>6- Understanding Carbon Metabolism in Hydrogen Production by PNS Bacteria (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</li><li>7- Basit Şekerlerle Fotofermentatif Hidrojen Üretiminin İncelenmesi (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),</li></ol>
----------------------------	--

TÜBİTAK