

CODEN: LUTFD2/(TFRT-5344)/1-43/(1985)

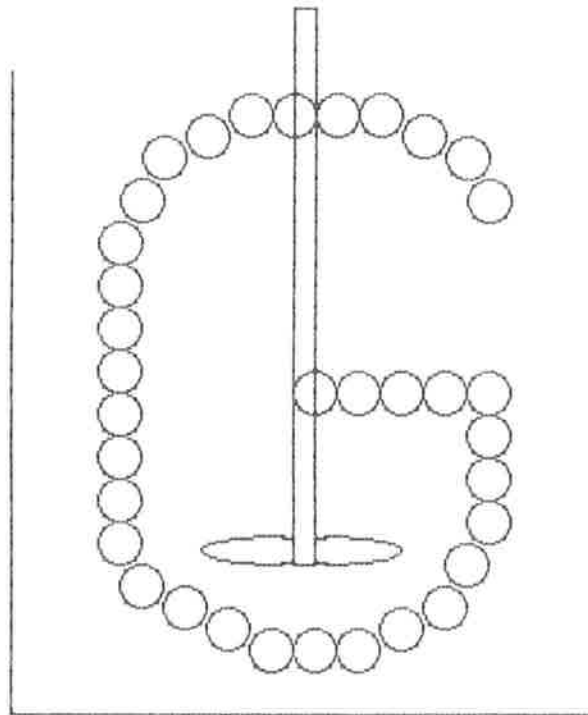
Syresättning av gluconobacter oxidans

Ulf Troedsson
Rickard Mauritzson

Institutionen för Reglerteknik
Lunds Tekniska Högskola
December 1985

Department of Automatic Control Lund Institute of Technology P.O. Box 118 S-221 00 Lund Sweden	<i>Document name</i> Master Thesis	
	<i>Date of issue</i> December 1985	
	<i>Document Number</i> CODEN: LUTFD2/(TFRT-5344)/1-43/(1985)	
<i>Author(s)</i> Ulf Troedsson Rickard Mauritzson	<i>Supervisor</i> Per Hagander	
	<i>Sponsoring organisation</i>	
<i>Title and subtitle</i> Syresättning av gluconobacter oxidans. (Oxygenation of gluconobacter oxidans).		
<i>Abstract</i> <p>The model, describing the oxygenation process using hydrogen peroxide:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Show good correspondens to the real process in short time periods (less than 30h). • Do not correspond very well in long time periods. <p>The model of the process will need a further development to work well under all conditions. Since hydrogen peroxide is toxic to microorganisms a controlled addition of hydrogen peroxide is necessary. A Flow Injection Analysis-system with amperometric detection was used to determine hydrogen peroxide in a reactor. The analytical signal was then processed in a computer PDP11/03. Programs are written in PASCAL, extended with a real time kernel. Hydrogen peroxide was added with a peristaltic pump. The concentration of hydrogen peroxide feed was 0.5M. Experiments showed that:</p> <ul style="list-style-type: none"> • The process is very stable. • The used analysis system permits a proper computer control of the oxygenation process. 		
<i>Key words</i>		
<i>Classification system and/or index terms (if any)</i>		
<i>Supplementary bibliographical information</i>		
<i>ISSN and key title</i>		<i>ISBN</i>
<i>Language</i> Swedish	<i>Number of pages</i> 43	<i>Recipient's notes</i>
<i>Security classification</i>		

SYRESÄTTNING AV GLYCONOBACTER OXIDANS



Examensarbete utfört på
Institutionen för Reglerteknik
Lunds Tekniska Högskola
av

Ulf Troedsson
Rickard Mauritzson

Handledare:
Per Hagander, Reglerteknik
Olle Holst, Teknisk Mikrobiologi

FÖRORD

Examensarbetet har utförts på Institutionen för Reglerteknik vid Lunds Tekniska Högskola i samarbete med Institutionen för Teknisk Mikrobiologi vid Lunds Universitet.

Arbetet gick ut på att finna en lämplig reglerstrategi för väteperoxidkoncentration reglering.

Det har utförts med hjälp av VAX 11/780 och PDP 11/03. Simuleringspaketet Simnon har använts.

Ett stort tack till våra handledare Per Hagander, Institutionen för Reglerteknik och Olle Holst, Institutionen för Teknisk Mikrobiologi. Tack också till personal på båda institutionerna för all hjälp.

INNEHALLSFÖRTECKNING

1.	Inledning	1
2.	Processen	2
	2.1 Väteperoxidmätning	3
	2.2 Pumpar	3
	2.3 Syreaktivitetsmätning	4
	2.4 Dator	4
	2.5 Microorganismer	4
	2.6 Immobilisering av microorganismer	5
3.	Modellbygge	6
	3.1 Kinetik	6
	3.2 Modell av processen	7
4.	Olika regulatorstrategier	14
	4.1 PID-regulator	14
	4.2 Smith-regulator	15
5.	Utökad modell av processen	18
6.	Experiment	20
7.	Referenser	22
	Appendix Program	

1. INLEDNING

När microorganismer används i tekniska processer är ofta syretillförseln en kritisk punkt. Syre kan tillföras på ett antal olika sätt. Som modelsystem användes Glyconobacter Oxydans immobiliserade i Ca-alginate. G.O. omvandlar glycerol till dihydroxyaceton under konsumtion av syre. Syretillförsel kan ske genom att låta G.O. katalysera väteperoxid till syre. Väteperoxid är emellertid toxiskt för cellerna varför en noggrann reglering av peroxidhalten är nödvändig. Genom noggrann reglering kan man optimera förhållandet: produktion av DHA - minskning i aktivitet.

För att kunna utvärdera olika regulatorstrategier formulerades en matematisk modell av processen. Experiment gjordes på den verkliga processen varvid det visade sig att aktivitetsminskningen är en icke försumbar komponent. Regulatorerna implementerades på en dator.

Mätdata från experiment insamlades och lagrades på floppy disc. Dessa mätdata analyserades sedan m h a programpaketet Idpac.

2. PROCESSEN

Försöksupställningen som användes i försöken visas i figur 2:1. Den består av en reaktor med kontinuerlig omrörning innehållande immobiliserade celler. Dessutom finns en pump för tillförsel av väteperoxid och en för provtagning.

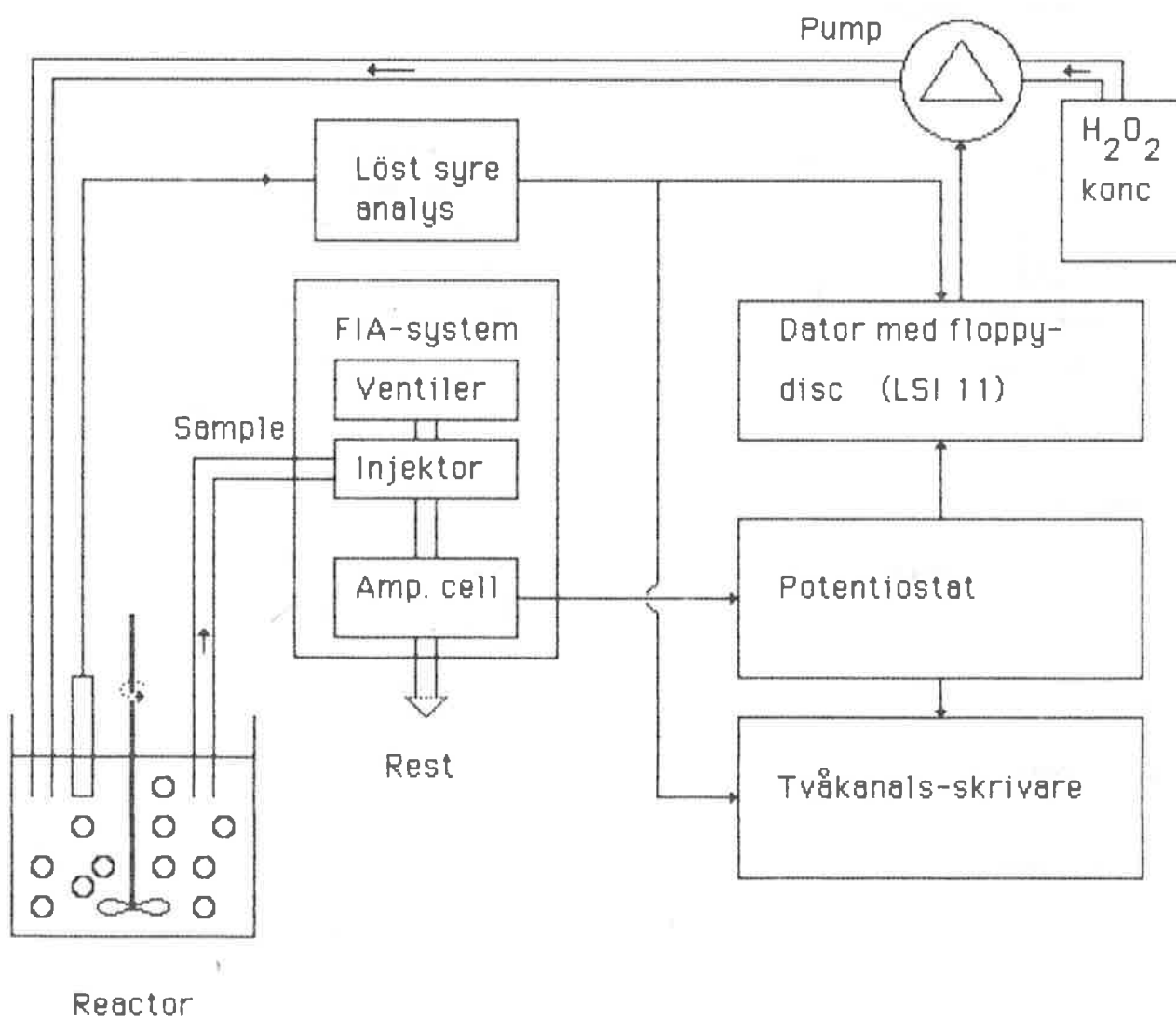


Fig 2:1 : Försöksupställning.

Med signalen från H₂O₂-givaren som insignal till datorn, styrs utsignalen till pumpen för tillförsel av väteperoxid. Dessutom finns en O₂-givare kopplad till datorn och en skrivare som registrerar utsignaler från båda givarna.

2.1 Väteperoxidmätning

För att mäta väteperoxidkoncentrationen i reaktorn används FIA - analys (fluid injektion analysis). Med en tryckluftsstyrd injektor matas från reaktorn ett mätprov, 5 µl, in i en slinga. I denna slinga pumpas kontinuerligt en bärarlösning av NaAc. Vid mätelektroden oxideras väteperoxiden i mätprovet till syre- och vätejoner. Mätelektroden ger en strömändring som är proportionell mot peroxidkoncentrationen i mätprovet. En fullständig beskrivning av systemet finns i (Lundbäck et al 1982).

Dynamiken för mätsystemet karakteriseras av tidsfördröjningar i slangar och instrument. Totala tidsfördröjningen mättes till 115 sekunder.

Väteperoxidkoncentrationen mättes en gång var 2,5 minut.

2.2 Pumpar

Två olika pumpar används. Båda är av peristaltisk typ. Till väteperoxidmätningen används en flerkanals pump. Till inpumpning av väteperoxid används en pump med ett flöde på 2-10 ml/timme. Denna pump styrs med pulsbreddsmodulering. Detta ger en linjär pumpkaraktäristika. Ingen hänsyn behöver här tagas till dynamik i pump och slang.

2.3 Syreaktivitetsmätning

Syreaktiviteten mättes med ett instrument (Beckman, 0260 syreanalysator) som gav en utsignal mellan 0-200 mV. Fördröjningar och olinjäriteter i mätsystemet var av försumbar storleksordning.

2.4 Dator

Datorn som användes till att styra processen är en PDP 11/03. Den är utrustad med förstärkare och A/D- och D/A-omvandlare.

Programutvecklingen skedde i Pascal. Tillsammans med en realtidskärna ger detta ett realtidssystem (se referens [3]).

I programmet finns möjligheter att beroende på olinjäriteter och andra behov filtrera, kalibrera och testa nivåer på insignaler och utsignaler. Det finns möjlighet att lagra data på floppy-disc. Hela tiden kan parametrar ändras med hjälp av kommandon från terminalen.

2.5 Microorganismer

De microorganismer som används i processen är Glyconobacter Oxydans (ATCC 621). De har behandlats, förvarats och odlats enligt vad som beskrivits i Holst (1982).

2.6 Immobilisering av microorganismer

Microorganismerna immobiliserades i Ca-alginate kulor med en diameter av 1-2 mm. Diffusionen genom kulorna är relativt snabb och försummas därför till en början.

3. MODELLBYGGE

3.1 Kinetik

Processen bygger på omvandling av Glycerol till DHA genom oxidation.

G.O. är välkänd för begränsad oxidation av föreningar och snabb utsöndring av industriellt viktiga oxidationsprodukter som t ex DHA. För detta krävs syre. Syret fås i denna process genom katalytisk uppdelning av väteperoxid.



Kinetiken för katalysen är

$$\frac{d\text{H}_2\text{O}_2}{dt} = -k_1 * \text{H}_2\text{O}_2$$

där k_1 är en konstant.

Kinetiken för oxidation av Glycerol till DHA uttryckt i syrekoncentrationen

$$\frac{d\text{O}_2}{dt} = -k_2 * \text{O}_2$$

där k_2 är en konstant.

3.2 Modell av processen

Förutsättningar vid modellbygge

- * Fullständig blandning i reaktorn.
- * Volymen anses vara konstant.
- * Temperaturen anses vara konstant.
- * PH värdet anses vara konstant.
- * Konstant koncentration på inpumpad H₂O₂.
- * Inget syre upptages eller avges genom ytan.
- * Glycerolkoncentrationen är så hög att oxidationen antas endast bero av syrekoncentrationen.

Detta leder till följande modell

$$\frac{dH_2O_2}{dt} = - \text{nedbryt} + q \cdot H_2O_2^{\text{in}}$$

$$\frac{dO_2}{dt} = 0.5 \cdot \text{nedbryt} - \text{upptag}$$

där: $\text{nedbryt} = k_1 \cdot H_2O_2$

$$\text{upptag} = k_2 \cdot O_2$$

k_1 är hastighetskoefficienten för nedbrytning av H_2O_2 , (/min).

k_2 är hastighetskoefficienten för oxidation av Glycerol till DHA.

q är inpumpad H_2O_2 per minut.

$H_2O_2^{\text{in}}$ är koncentrationen hos inpumpad H_2O_2 .

För att få fram värde på koefficienterna k_1 och k_2 gjorde vi följande försök.

Koefficienten k_1 : 150 μ l 11.21 M H_2O_2 sattes till 200 ml medium i vilket cellerna befann sig. Begynnelsekoncentrationen var alltså 8.40 mM.

$$\frac{dH_2O_2}{dt} = - k_1 \cdot H_2O_2 + q \cdot H_2O_2^{\text{in}} \quad \text{där } q = 0$$

$$\Rightarrow H_2O_2(t) = H_2O_2(\text{början}) \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$$

Nedbrytningskurvan plottades i lin-log varur k_1 erhöjls till 0.19 /min. Försöket upprepades 5 ggr med samma

resultat. Se fig 3.1.

Koefficienten k_2 : Syrgas löstes i 200 ml medium till begynnelsekoncentrationen 35% i ett försök och 20% i ett annat.

$$\frac{dO_2}{dt} = 0.5 \cdot k_1 \cdot H_2O_2 - k_2 \cdot O_2$$

I detta försök är $H_2O_2 = 0$ varför

$$O_2 = O_2(\text{början}) \cdot e^{-k_2 \cdot t}$$

Nedbrytningskurvan plottades och k_2 erhöles till 0.26. Samma resultat i båda försöken. Se fig 3.1.

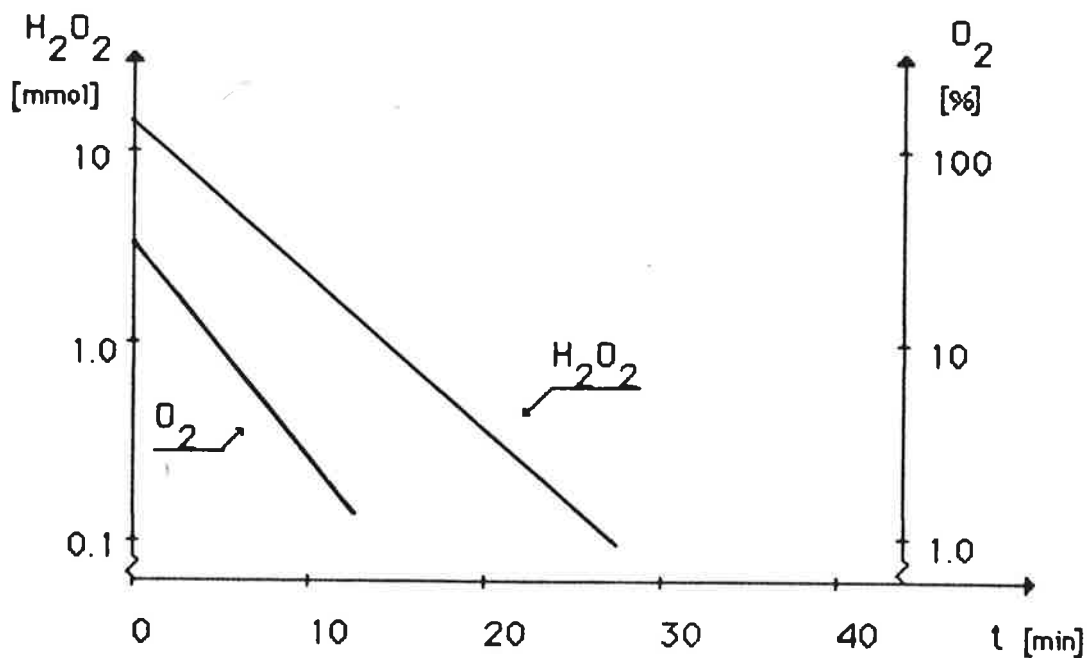


Fig 3.1 : Nedbrytningskurvor

Lösning av modellekvationerna

$$\frac{dH_{2O_2}}{dt} = -k_1 \cdot H_{2O_2} + q \cdot H_{2O_2in}$$

$$\frac{dO_2}{dt} = 0.5 \cdot k_1 \cdot H_{2O_2} - k_2 \cdot O_2$$

ger

$$H_{2O_2}(t) = \frac{q \cdot H_{2O_2in}}{V \cdot k_1} \left(1 - e^{-k_1 \cdot t} \right) + C \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Där C är begynnelsekoncentrationen och i våra fortsatta försök $C = 0$.

$$O_2(t) = \frac{0.5 \cdot q \cdot H_{2O_2in}}{V \cdot k_1} \left(1 + \frac{k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t} - k_2 \cdot e^{-k_1 \cdot t}}{(k_2 - k_1)} \right) + C \cdot e^{-k_1 \cdot t}$$

Där C är begynnelsekoncentrationen och i våra fortsatta försök $C = 0$.

Dessa ekvationer verifierades genom att pumpa in en konstant mängd H_{2O_2} per minut, se figur 3.2 och

1. mäta koncentrationen av H_{2O_2} och O_2 vid jämvikt. Enligt modellen skall

$$H_{2O_2} \rightarrow \frac{q \cdot H_{2O_2in}}{k_1 \cdot V}$$

$$O_2 \rightarrow \frac{0.5 \cdot q \cdot H_{2O_2in}}{k_2 \cdot V}$$

då $t \rightarrow \infty$

2. mäta modellens stegsvar från noll till jämvikt.

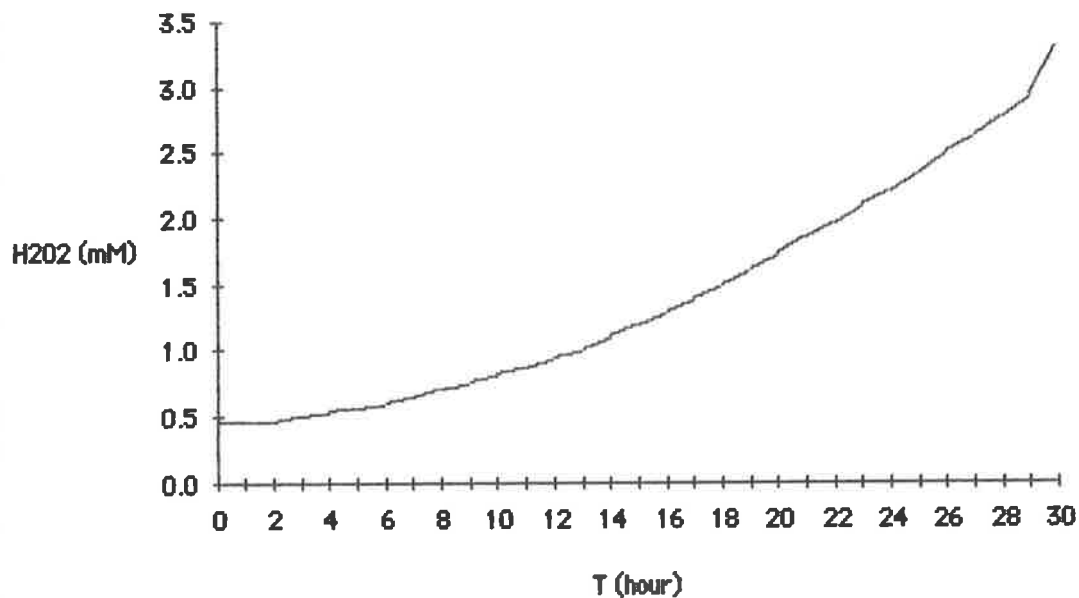


Fig 3.2 : Inpumpning av en konstant mängd H₂O₂ per minut under 30 timmar.

Det har därvidlag visat sig att modellen, vid konstant cellkondition, beskriver processen väl m a p H₂O₂, något sämre m a p O₂.

Den analoga modellen utan tidsfördröjning används vid beräkning av koefficienterna för den samplade tillståndsformen. I datorn används den diskreta modellen av processen.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dH2O2}{dt} = -k_1 * H2O2 + H2O2in * q \\ \frac{dO2}{dt} = 0.5 * k_1 * H2O2 - k_2 * O2 \end{array} \right.$$

$$\begin{bmatrix} \frac{dH2O2}{dt} \\ \frac{dO2}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -k_1 & 0 \\ 0.5 * k_1 & -k_2 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} H2O2 \\ O2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H2O2in \\ 0 \end{bmatrix} * q$$

$$Y = C * \begin{bmatrix} H2O2 \\ O2 \end{bmatrix}$$

För att förkorta uttrycken något gör vi följande omskrivning:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = A * x + B * q \\ y = C * x \end{array} \right.$$

med

$$A = \begin{bmatrix} -k_1 & 0 \\ 0.5 * k_1 & -k_2 \end{bmatrix} ; \quad B = \begin{bmatrix} H2O2in \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$C = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Nu kan den kontinuerliga tillståndsformen överföras till den samplade.

Till hjälp används ekvationerna

$$\phi = e^{A \cdot h}$$

$$\Gamma = \int_0^h e^{A \cdot t} \cdot B \, dt$$

där h är samplingstiden i minuter

$$\phi = \begin{bmatrix} e^{-k_1 \cdot h} & 0 \\ \frac{0.5 \cdot k_1 \cdot (e^{-k_2 \cdot h} - e^{-k_1 \cdot h})}{(k_1 - k_2)} & e^{-k_2 \cdot h} \end{bmatrix}$$

$$\Gamma = \begin{bmatrix} \frac{H_{2O_2in} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot h})}{k_1} \\ \frac{H_{2O_2in} \cdot 0.5 \cdot k_1}{k_2 - k_1} * \left[\frac{1 - e^{-k_1 \cdot h}}{k_1} - \frac{1 - e^{-k_2 \cdot h}}{k_2} \right] \end{bmatrix}$$

som uträknade med

$$k_1=0.19$$

$$k_2=0.26$$

$$H_2O_2|_n=0.5$$

$$h=2.5 \text{ minuter}$$

blir

$$\Phi = \begin{bmatrix} 0.622 & 0 \\ 0.136 & 0.522 \end{bmatrix} ; \quad \Gamma = \begin{bmatrix} 0.995 \\ 0.102 \end{bmatrix}$$

$$C = [\quad 1 \quad 0 \quad]$$

$$\begin{cases} \mathbf{x}(kh+h) = \Phi \mathbf{x}(kh) + \Gamma u(kh) \\ \mathbf{y}(kh) = C \mathbf{x}(kh) \end{cases}$$

4. OLIKA REGULATORSTRATEGIER

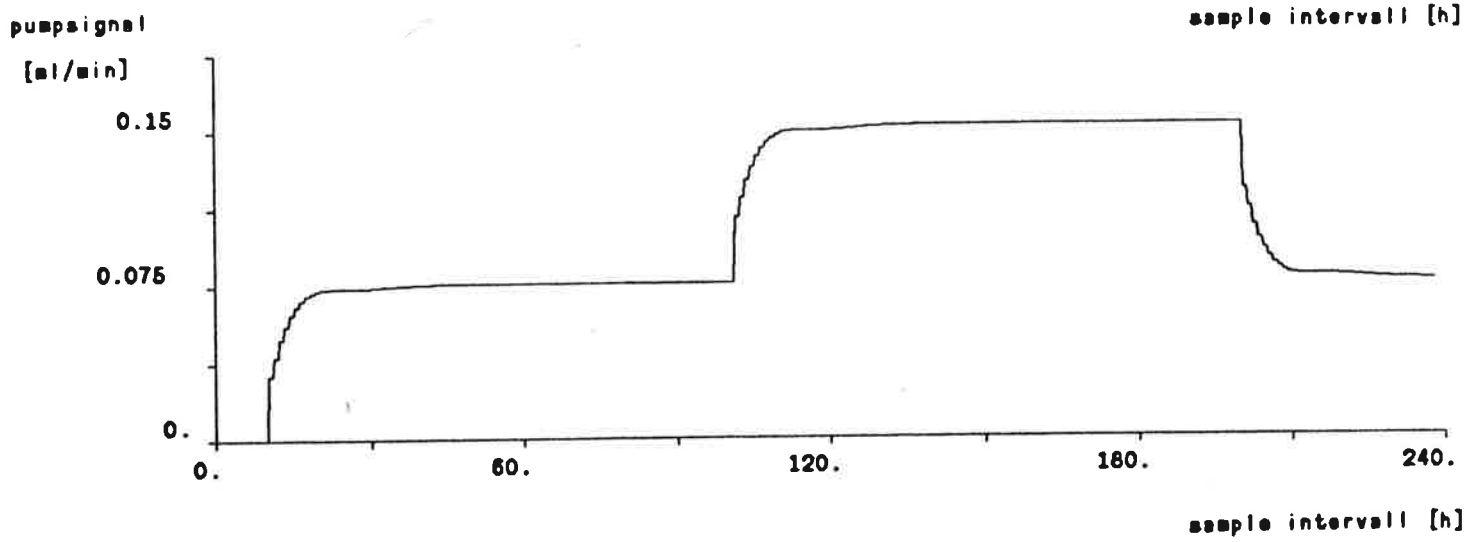
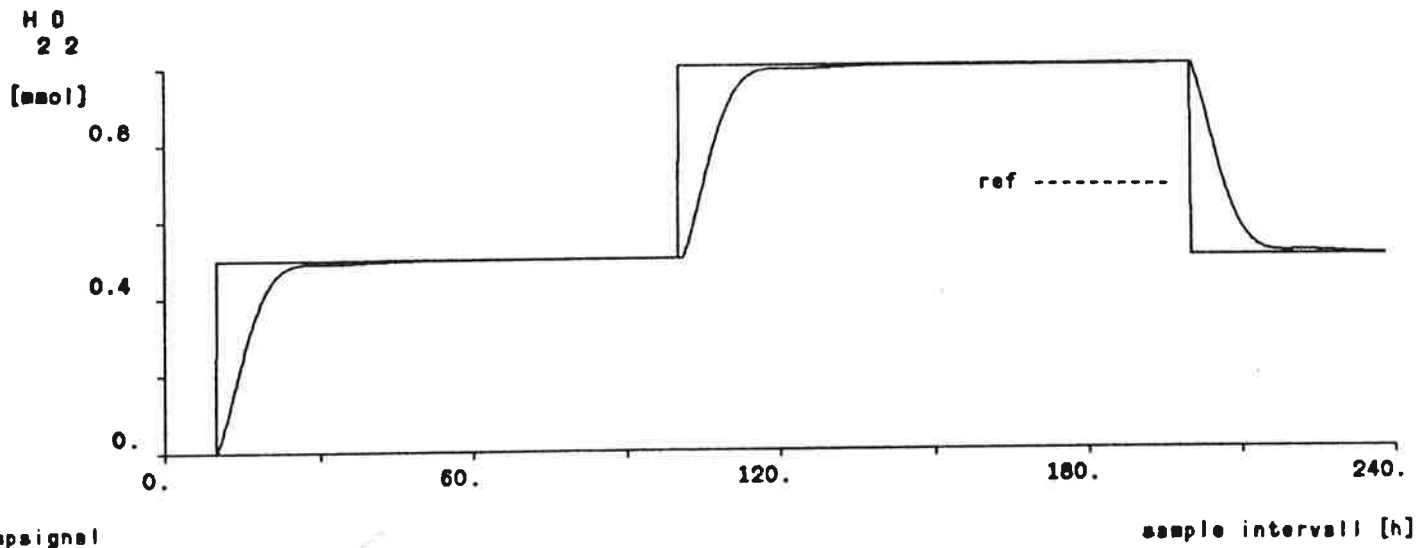
Vi har provat några olika regulatorstrategier genom simulering och några på den verkliga processen.

4.1 PID-regulatorer

PID-regulatorer är lätta att implementera på en dator. Man kan även lätt implementera kalibreringskurvor som eliminerar eventuella olinjäriteter hos givare och pumpar.

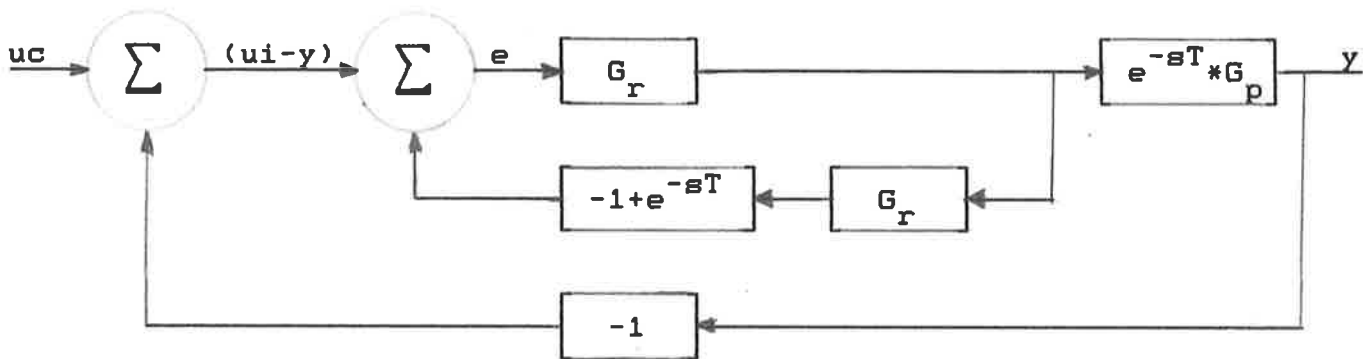
Integrator anti reset windup kan också implementeras, detta är viktigt då pumpen används över hela sitt område och integratordelen därför kan mättas. Det som begränsar användningen av PID-reglering i vårt fall är dels olinjäriteten i processen, dvs t.ex avdöendet hos cellerna, dels tidsfördröjningen hos H₂O₂-givaren. Olinjäriteten i processen medför att ett från början optimerat system efter en tids körning (5 - 20 tim beroende på väteperoxidkonc.) blir mycket känsligt. Vid våra försök har vi inte använt D-delen.

Se figur nästa sida



4.2 Smith-regulatorn

För att komma ifrån problemet med tidsfördröjning i mätsystemet, kan en smith-regulator användas. Då utgår man ifrån PI-regulatorn och processen utan tidsfördröjning (se referens [1]). Systemet blir:



där

G_r är PID-regulatorn

G_p är processmodell

Överföringsfunktionen $G(s)$ för systemet är då:

$$G(s) = \frac{G_r(s) * G_p(s)}{1 + G_r(s) * G_p(s)}$$

Om nu en tidsfördröjning på τ_d sekunder läggs till blir överföringsfunktionen:

$$G(s) = \frac{G_r(s) * G_p(s) * e^{-s\tau_d}}{1 + G_r(s) * G_p(s) * e^{-s\tau_d}}$$

Om τ_d är för stor blir systemet instabilt.

Regulatorn har bara provats genom simulering med tidsfördröjningen $\tau_d=115s$.
Regulatorn innehåller en enkel modell av processen. Modellen reduceras då till:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dH2O2}{dt} = -k_1 * H2O2 + H2O2in * q \\ y(t) = H2O2(t - \tau_d) \end{array} \right.$$

τ_d tidsfördröjningen i mätsystemet.

$$G_p(s) = \frac{H2O2in}{s+k_1} * e^{-s*\tau_d}$$

PI-regulatorn blir

$$G_r(s) = K(1+1/s * T_i) * E(s)$$

med

K : proportional konstant

Ti : integrationstid

E(s): felsignal

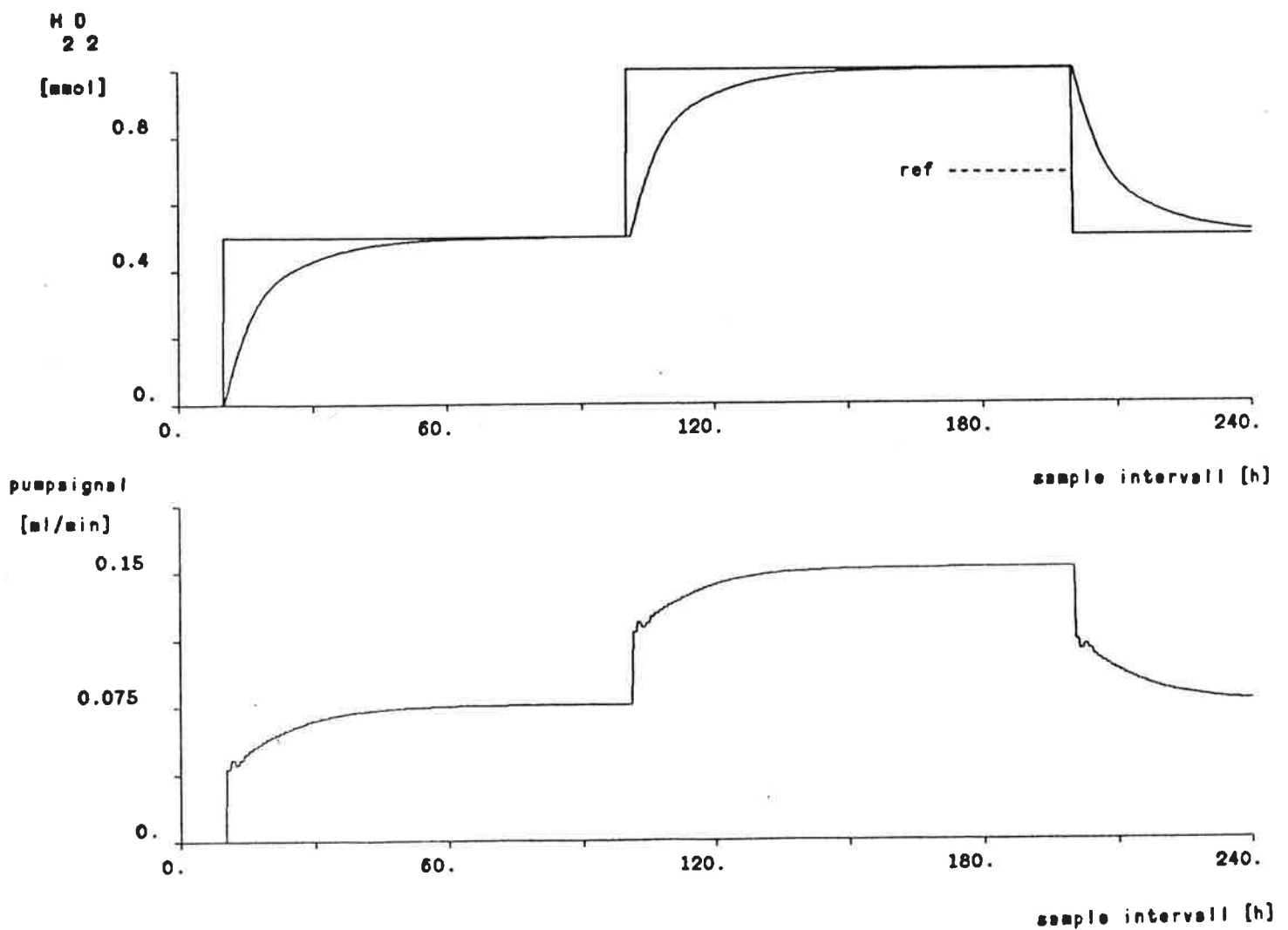
På tillståndsform blir modellen

$$x(th+h) = e^{-k_1 \cdot h} * x(th) + \frac{H2O2_{in}}{k_1} (1 - e^{-k_1(h-\tau_d)}) * u(th) +$$

$$+ \frac{H2O2_{in}}{k_1} (1 - e^{-k_1 \tau_d}) * e^{-k_1(h-\tau_d)} * u(th-h)$$

$$y(th) = x(th)$$

och PI-regulatorn är uppbyggd på konventionellt sätt.



5. UTÖKAD MODELL AV PROCESSEN

Närvaron av H₂O₂ orsakar emellertid reducerad aktivitet hos G.O. Detta är en irreversibel process, dvs G.O. dör av efterhand.

Hastigheten på denna process är till klart största delen beroende av H₂O₂-koncentrationen i reaktorn. Modellen måste därför utökas för att ta hänsyn till dessa förändringar. Med hjälp av simulering och försök på den verkliga processen har vi valt en funktion för nedbrytningshastigheten av H₂O₂. Denna stämmer mycket väl med försök upp till 30 timmar.

Följande funktion användes:

$$k_1^* = k_1 * x$$

där x beror enligt:

$$\frac{dx}{dt} = - x * H_{2O_2} * k_3 * t_f$$

där: $k_3 = 0.0432$

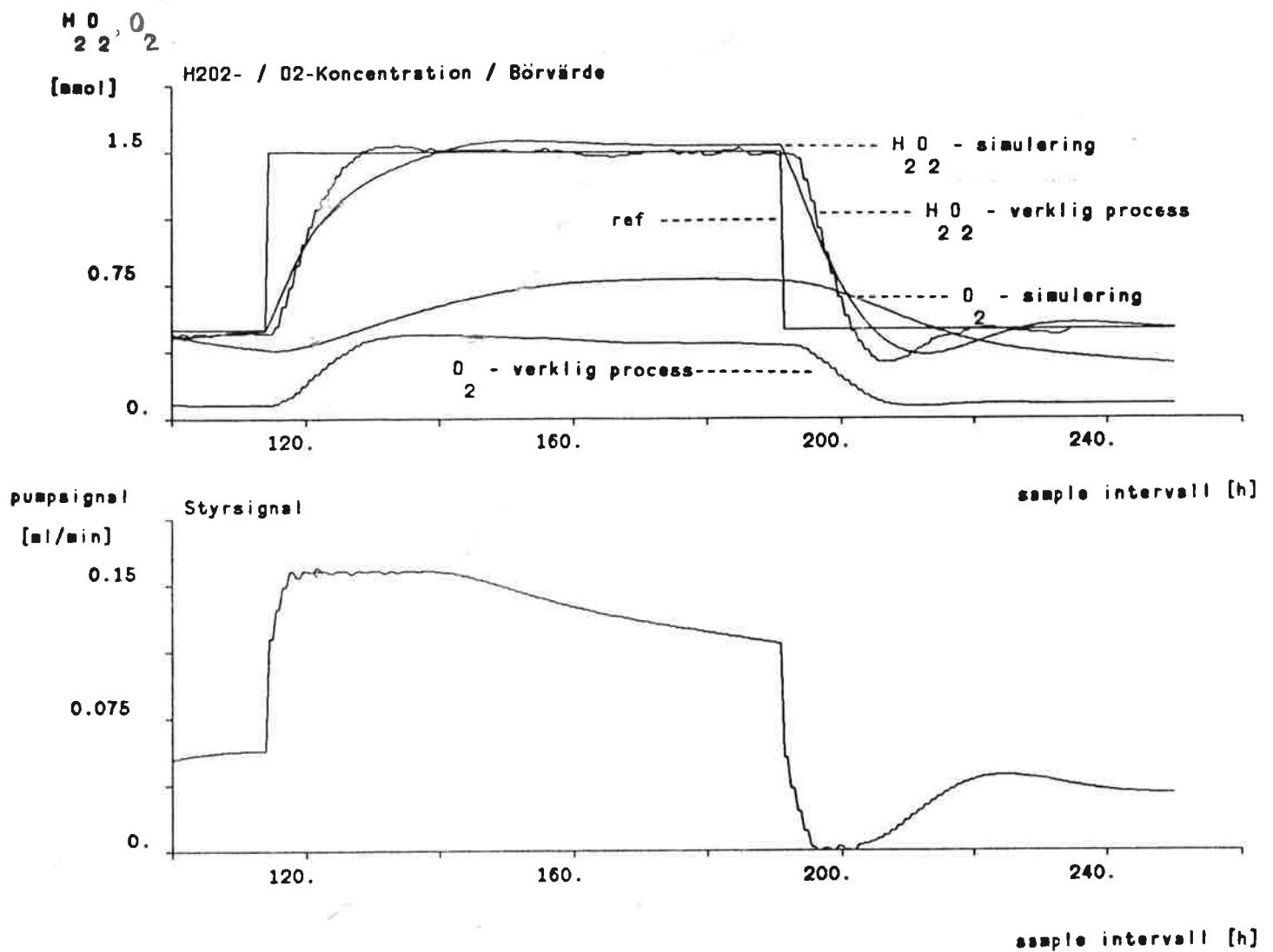
t_f är en ren tidsfunktion framtagen på empirisk väg

$$t_f = t_{f0} * e^{((1 - e^{(k_5 * t)}) * k_4)}$$

där: $k_5 = 0.0095$

$k_4 = 0.00421$

$t_{fo} = 0.2$



Bättre är att låta x endast bero av H₂O₂ koncentrationen vilket bör bli nästa steg i modellbygget.

6. EXPERIMENT

En stor del av tiden ägnades åt den experimentella biten av arbetet. Detta beroende på, dels att processen är så långsam dels på diverse problem med realtidskärna, program, pumpar, förstärkare m.m.

För att pumpa väteperoxid använde vi först en pump(LKB) driven av en stegmotor. Denna orsakade svängningar i systemet då vi styrde den med en pulsbreddsmodulerad signal. Orsaken till detta var att då den erforderliga mängden väteperoxid motvarade t.ex. 6.5 steg pendlade pulslängden mellan 6 och 7 steg i motorn.

Därefter hittade vi en pump(ALITEA) som var mer lämpad för vår process. En enkel ombyggnad av pumpen krävdes då denna ej var förberedd att styras utifrån t. ex av en dator. Ett relä fick vi montera in på lågspänningssidan i pumpen se figur 6.1.

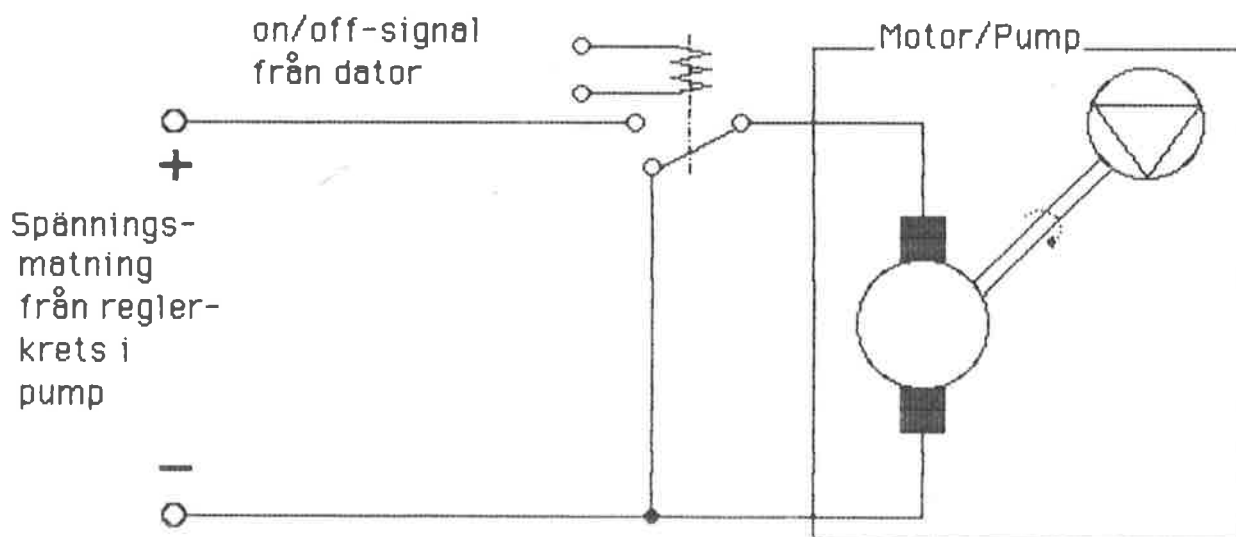


Fig 6:1 : Ombyggd pump, så styrning utifrån var möjlig.

Systemet är även mycket känsligt för föroreningar typ metaller. En ca 5 mm lång ståltråd reagerade kraftigt med väteperoxidlösningen, med ökad konsumtion som följd.

För övrigt var det uppbyggda systemet efter intrimning mycket driftsäkert. Vid körning på 50 timmar och reglering inkopplad, med konst väteperoxidkoncentration, varierade koncentrationen mindre än 0.5 procent från inställt värde.

7. REFERENSER

- [1] Aström K.J.: Reglerteori; Almqvist&Wiksell, Uppsala (1976).
- [2] Aström K.J. och Wittenmark B.: Computer Control Theory; Department of Automatic Control, Lund Institute of Technology (1982).
- [3] Aström K.J.: A Simnon Tutorial; Department of Automatic Control, Lund Institute of Technology (okt 1982).
- [4] Elmqvist H. and Mattsson S.E.: A Real-Time kernel for Pascal; Department of Automatic Control, Lund Institute of Technology (1981).
- [5] Lundbäck H.: Amperometric determination of hydrogen peroxid in pickling baths for copper and copper alloys by flow injection analysis; Analytical Chemistry, University of Lund (1983).
- [6] Holst O., Enfors S-O. and Mattiasson B.: Oxygenation of Immobilized Cells Using Hydrogen Peroxid; A Model Study of Gluconobacter oxydans Converting Glycerol to Dihydroxyacetone; University of Lund (1982). Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 14: 64-68.
- [7] Lundbäck H., Johansson G. and Holst O.: Determination of Hydrogen Peroxide for Application in Aerobic Cell Systems Oxygenated via Hydrogen Peroxide (1983). Anal. Chim. Acta.
- [8] Holst O., Lundbäck H., Hagander P. and Mattiasson B.: Oxygenation of Immobilized Cells using Hydrogen Peroxide; Controlled Addition of Hydrogen Peroxide in a Process using Peroxide as an Oxygen Source, University of Lund (1983).
- [9] Berglund R. Elektronisk apparat för polarografisk koncentrationsmätning av väteperoxid i "Flow injection analysis" system, Lund (1982).

APPENDIX

MACRO PIDREG

"macro-program for model

LET N1.DELAY=0
LET N2.DELAY=1
LET SPACE.DELAY=4000
LET N.IFILE=1
LET FNAME.IFILE=PUMP

SYST IFILE model pidfor first/DELAY encon

STORE hp[model] op[model] q[model] hr[pidfor]

"Initial values:

INIT o2[model]:0.2
INIT saktiv[model]:1
INIT aktiv[model]:1
SIMU 0 250

SPLIT 2 1

ASHOW hp op hr

ASHOW q

END

CONTINUOUS SYSTEM MODEL

"Description:

" Model of hydrogen-peroxid decompositon
" and oxygen-consumtion in immobilized (whole) cells.

INPUT q n

OUTPUT hp op nedbryt

STATE h2o2 o2

DER dh2o2 do2

TIME t1

"***** PROCESS-MODELL *****

dh2o2=-n/V + q*h2o2in - qut*h2o2

do2=0.5*n/V - upptag

"***** VATEPEROXID-NEDBRYTNING *****

nedbryt=kh1*h2o2*V

"***** SYRE-KONSUMTION *****

upptag=ks1*o2*V

V=0.2

"reaktorvolym [liter]

h2o2in=.5

"konc [mol/liter]

qut=0

" [ml/min]

hp=h2o2*hojd

op=o2

kh1=0.19

" [mol*liter/mol*min]

ks1=0.26

" [mol/mol/min]

hojd=2.5

end

DISCRETE SYSTEM PIDFOR

"Description:

" Pid regulator for experiment.

INPUT hr hp

OUTPUT q

STATE i

NEW ni

TIME t

TSAMP ts

e=hr-hp

u=k*e+i

aq=if u<qlow then qlow else if u>qhigh then u else qhigh

q=aq*maxflow

ni=if (u>qhigh) and (u>qlow) then i+(e*k*h)/Ti else i

ts=t+h

"Parameters:

k:0.4

"gain

Ti:3.5

"integration time

h:1

"sample time

qlow:0

"min value for aq

qhigh:1

"maximum value for aq

maxflow:0.158

"maximum pump flow

END

CONTINUOUS SYSTEM FIRST

"Description:
" Difusion time.

INPUT nedbryt
OUTPUT n
STATE x
DER dx

$dx=(nedbryt-x)/dti$
n=x

"Parameters:

DTI:2

END

CONNECTING SYSTEM ENCON

"Connecting system for enmodel, delay and first.
"ENMAC.

TIME T

```
td1[delay]=T-D
ui[delay]=hp[model]      "delay in instrument
hp[pidfor]=y1[delay]
nedbryt[first]=nedbryt[model]  "delay for h2o2 "nedbrytning" diffusion
n[model]=n[first]
"n[model]=nedbryt[model]
prov=c1[ifile]*10
hr[pidfor]=if (T<10) then 0 else if (T>100) and (T<200) then 1 else .5
q[model]=q[pidfor]
f1=10*mfl
```

"Parameters:

```
D:1.9          "delay time          [min]
mfl:0.158     "maxflow pump          [ml/min]
```

END

MACRO SMIMAC

"Description:

" Macro for smithpredictor

"Global variables:

LET N1.DELAY=0

LET N2.DELAY=1

LET SPACE.DELAY=4000

SYST DELAY smith model first smithcon

STORE uc[smith] hp ub[smith] op

"Initial values:

"INIT aktiv[model]:1

INIT o2[model]:0.2

"INIT saktiv[model]:0.2

SIMU 0 250

SPLIT 2 1

ASHOW uc hp op

ASHOW ub

END

DISCRETE SYSTEM SMITH

"Description:

" Smith-predictor for first order system with delay

INPUT y uc

OUTPUT uB

STATE i u1 ym ym1

NEW ni nu1 nym nym1

TIME t

TSAMP ts

am=exp(-k1*h)

bm1=(h2o2in/k1)*(1-exp(-k1*(h-tdt)))

bm2=(h2o2in/k1)*(1-exp(-k1*tdt))*(exp(-k1*(h-tdt)))

e=uc-y+ym1-ym

uA=k*(e+e*h/ti+i)

"PI-regulator

u=if uA<qlow then qlow else if uA<qhigh then uA else qhigh

uB=0.157*u

ni=i+e*h/ti

nym=am*ym+bm1*u+bm2*u1

nu1=u

nym1=ym

ts=t+h

"Parameters:

h:1.0 "Sampling period

k:0.4 "Gain

ti:3.5 "Integration time

[min]

tdt:0.75 "Delay time

[min]

h2o2in:0.5 "H2o2 concentration, buffer

[mol/liter]

k1:0.19 "decomposition aktivty for hydrogen-peroxid

[mol/min]

qlow:0 "lower limit for regulator output

qhigh:1 "upper limit fot regulator output

END

CONNECTING SYSTEM SMITHCON

"Description:

" Connecting system for smith-predictor

TIME t

td1[delay]=T-D

uref= if t<10 then 0 else if (T>100) and (T<200) then 1 else .5

uc[smith]=uref

nedbryt[first]=nedbryt[model]

n[model]=n[first]

u1[delay]=hp[model]

y[smith]=y1[delay]

q[model]=uB[smith]

"Parameters:

ucref:0.5 "[mol/liter]

D:0.75 "delay time [min]

END

CONTINUOUS SYSTEM MODEL

"Description:

" Model of hydrogen-peroxid decompositon
" and oxygen-consumtion in immobilized (whole) cells.

INPUT q n

OUTPUT hp op nedbryt

STATE h2o2 o2

DER dh2o2 do2

TIME t1

"***** PROCESS-MODELL *****

dh2o2=-n/V + q*h2o2in - qut*h2o2

do2=0.5*n/V - upptag

"***** VATEPEROXID-NEDBRYTNING *****

nedbryt=kh1*h2o2*V

"***** SYRE-KONSUMTION *****

upptag=ks1*o2*V

V:0.2 "reaktorvolym [liter]
h2o2in:.5 "konc [mol/liter]
qut:0 " [ml/min]
hp=h2o2*hojd
op=o2
kh1:0.19 " [mol*liter/mol*min]
ks1:0.26 " [mol/mol/min]
hojd:2.5
end

CONTINUOUS SYSTEM FIRST

"Description:
" Difusion time.

INPUT nedbryt
OUTPUT n
STATE x
DER dx

$dx=(nedbryt-x)/dti$
 $n=x$

"Parameters:

DTI:2

END

MACRO REG

"Description:

" Macro for pid-regulator

"Global variables:

LET N1.DELAY=0

LET N2.DELAY=1

LET SPACE.DELAY=4000

LET N.IFILE=3

LET FNAME.IFILE=REGR

SYST IFILE DELAY pidfor model regcon

STORE hp[model] c3[IFILE] op[model] prov q[pidfor] c1[IFILE]

"Initial values:

INIT a2[model]:0.2

"INIT saktiv[model]:1

"INIT aktiv[model]:1

SIMU 0 500

SPLIT 2 1

ASHOW hp op prov c3 c1

ASHOW q

END

CONTINUOUS SYSTEM MODEL

"Description:

" Model of hydrogen-peroxid decompositon
 " and oxygen-consumtion in immobilized (whole) cells.

INPUT q n

OUTPUT hp op nedbryt

STATE h2o2 o2 aktiv saktiv

DER dh2o2 do2 daktiv dsaktiv

TIME t1

"***** PROCESS-MODELL *****

dh2o2=-n/V + q*h2o2in - qut*h2o2

do2=0.5*n/V - upptag - avluft

"***** VATEPEROXID-NEDBRYTNING *****

nedbryt=kh1*h2o2*V*aktiv

daktiv=-aktiv*h2o2*kh2*tf

tf=tf0*exp((1-exp(kh3*t1))*kh4)

"***** SYRE-KONSUMTION *****

upptag=ks1*o2*V*saktiv

dsaktiv=-saktiv*o2*ks2*syre

syre=syre0*exp((1-exp(ks3*t1))*ks4)

V:0.2 "reaktorvolym [liter]
 h2o2in:.5 "konc [mol/liter]
 qut:0 " [ml/min]
 avluft:0.0 " [mol/min]
 hp=h2o2*hojd
 op=o2*konst
 konst:1.5
 kh1:0.00317 " [mol*liter/mol*min]
 kh2:0.00072
 kh3:0.000158
 kh4:.0000702
 tf0:0.2
 ks1:0.00833 " [mol/mol/min]
 ks2:0.0005
 ks3:0.00015
 ks4:0.00007
 syre0:.2
 hojd:2.5
 end

CONNECTING SYSTEM REGCON

"Description:

" Connecting system for pidfor, regr, model and delay.

TIME T

td1[delay]=T-D

hr[pidfor]=c3[ifile] "setpoint change

u1[delay]=hp[model] "delay in instrument

hp[pidfor]=y1[delay]

"nedbryt[first]=nedbryt[model]

"n[model]=n[first]

n[model]=nedbryt[model]

q[model]=q[pidfor]

prov=c2[ifile]/OX

"Parameters:

D:0.75

"delay time

OX:87

END