بسم الله الرحمن الرحیم

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه دوره دکتری در رشته مهندسی شیمی– بیوتکنولوژی

موضوع:

تولید اتانول به وسیله بیوراکتورهای غشایی در مقیاس آزمایشگاهی

اساتید راهنما:

پرفسور قاسم نجف‌پور

دکتر علی‌اصغر قریشی

اساتید مشاور:

دکتر حبیب‌اله یونسی

پرفسور عبداللطیف احمد

نام دانشجو:

مهری اصفهانیان

شهریور ۱۳۹۱

مایلم صمیمانه‌ترین مراتب سپاسگزاریم را حضور بزرگواران

پرفسور قاسم نجف‌پور و دکتر سید علی‌اصغر قریشی، اساتید راهنما به پاس راهنمایی‌های ارزنده و کمک‌های بی‌دریغشان و فراهم آوردن امکانات لازم و صبر و حوصله‌شان

دکتر حبیب‌اله یونسی و پرفسور عبداللطیف احمد، به پاس کمک‌های فکری و مشاوره بی‌شائبه‌شان

مهندس کاظم علی‌نژاد، همسر عزیزم به پاس همکاری فوق‌العاده و همراهی صمیمانه‌اش

و

شرکت بهینه‌سازی مصرف سوخت و انرژی

و

مرکز مطالعات و همکاری‌های بین‌المللی وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

به پاس حمایت‌های مادی و معنوی‌شان

تقدیم نمایم.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس ناگفته‌های بسیار

و

همسر عزیزم

به پاس عشق بی‌پایان

و

دلبندم همتای بی‌همتایم

به پاس همراهی لحظه به لحظه‌اش

چکیده

بزودی منابع سوخت‌های فسیلی مانند نفت، زغال‌سنگ و گاز طبیعی پایان می‌پذیرد و بشر برای تأمین منابع انرژی خود، باتوجه به بحران انرژی در دنیا، نیازمند رو آوردن به منابع جدید دیگر به‌خصوص منابع تجدیدپذیر می‌باشد. از طرف دیگر، با توجه به آلودگی‌های زیست‌محیطی دراثر مصرف سوخت‌های فسیلی و همچنین گرم شدن زمین در اثر گازهای گلخانه‌ای، تولید بیواتانول از منابع زیستی به‌عنوان سوخت مناسب جایگزین بنزین و یا مکمل آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

فرآیندهای سنتی تخمیر اتانول معایب زیادی را به دنبال دارد مانند: نیاز به فرآیندهای پایین دستی به منظور تخلیص و یا تغلیظ اتانول تولیدشده، هزینه بالای تجهیزات و کارگران، عدم امکان استفاده مجدد از میکروارگانیسم‌ها و مهمترین آن‌ها بهره‌دهی پایین اتانول به دلیل ممانعت بیولوژیکی منبع قندی (سوبسترا) و تجمع اتانول در محیط کشت داخل بیوراکتور که خود باعث ممانعت در رشد میکروارگانیسم‌ها و تولید محصول بیشتر می‌شود. بنابراین بهبود بهره‌دهی، نیازمند حذف همزمان محصول (اتانول) از محیط داخل بیوراکتور همزمان با تشکیل آن است.

تکنولوژی غشایی یکی از کاراترین و اقتصادی‌ترین فرآیندها در تولید بیواتانول می‌باشد. تلفیق جداسازی غشایی با یک فرآیند بیولوژیکی در یک واحد منفرد، یکی از جالب‌ترین آرایش‌ها برای واکنش‌هایی است که در آن زدودن پیوسته محصول بیولوژیکی به محض تشکیل آن، برای دستیابی به بهره‌دهی بالا نیاز است. این طراحی باعث کاهش ممانعت بیولوژیکی سوبسترا و محصول، افزایش رشد و غلظت سلولی، افزایش بهره‌دهی محصول (اتانول)، حذف فرآیند پایین‌دستی، سادگی عملکرد سیستم و درنهایت اقتصادی‌تر شدن فرآیند می‌گردد.

در این تحقیق به بررسی تولید بیواتانول با استفاده از بیوراکتور غشایی پرداخته شد. بدین منظور، ابتدا بهترین شرایط تولید اتانول با استفاده از منبع کربنی گلوکز تعیین گردید. درادامه طراحی و ساخت یک بیوراکتور غشایی و یک واحد تراوش تبخیری با استفاده از غشای ترکیبی *PDMS* انجام شد. سپس به بررسی تولید بیواتانول به‌صورت ناپیوسته و پیوسته در بیوراکتور غشایی پرداخته و نتایج عملکرد آن با بیوراکتور سنتی تحت شرایط عملیاتی یکسان مقایسه گردید. نتایج نشان داد که در فرآیند ناپیوسته، بهره‌دهی اتانول تولیدی در بیوراکتور غشایی ۲۶/۸۳٪ و در فرآیند پیوسته ۲۲٪-۷٪ نسبت به بیوراکتور سنتی افزایش یافت. همچنین، غلظت اتانول در سمت تراوشی ۶ تا ۷ برابر غلظت آن در داخل بیوراکتور بوده است. در ادامه با تعیین معادلات سینتیک رشد در هر دو سیستم، حداکثر رشد ویژه سلولی در بیوراکتور غشایی بیشتر از بیوراکتور سنتی حاصل شد. به‌علاوه، نتایج نشان داد که بیوراکتور غشایی قادر به تولید بیواتانول حتی در غلظت‌های بالای منبع قندی، افزایش غلظت سلولی، رفع ممانعت بیولوژیکی سوبسترا و محصول و افزایش بهره‌دهی تولید اتانول می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بیواتانول، بیوراکتور غشایی، تراوش تبخیری، ممانعت بیولوژیکی، *PDMS*

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

مقدمه..... ۱

فصل اول- مروری بر مطالعات پیشین

۱-۱- مقدمه..... ۵

۱-۲- تاریخچه تولید اتانول..... ۶

۱-۳- میکروارگانیسم‌های تولیدکننده اتانول..... ۷

۱-۴- ویژگی‌های شیمیایی و روش‌های تولید اتانول..... ۹

۱-۴-۱- روش سنتزی برای تولید اتانول..... ۹

۱-۴-۲- روش تخمیری برای تولید اتانول..... ۱۰

۱-۵- مسیر انجام واکنش تبدیل بیولوژیکی گلوکز به اتانول..... ۱۱

۱-۶- اتانول جایگزین سوخت‌های فسیلی..... ۱۳

۱-۶-۱- مزایای استفاده از اتانول به عنوان مکمل بنزین در مقایسه با *MTBE*..... ۱۵

۱-۷- تولید بیواتانول با استفاده از سیستم‌های تخمیر سنتی..... ۱۸

۱-۸- بیوراکتورهای غشایی..... ۱۹

۱-۸-۱- تولید اتانول به‌وسیله بیوراکتورهای غشایی..... ۲۰

۱-۹- فرآیند تراوش تبخیری..... ۲۳

۱-۱۰- بررسی انواع غشاءها..... ۲۵

۱-۱۰-۱- غشاءهای زئولیتی..... ۲۹

۱-۱۰-۲- غشاءهای پلیمری..... ۳۲

۱-۱۰-۳- مقایسه بین غشاءهای زئولیتی و غشاءهای پلیمری..... ۳۵

۱-۱۱- سابقه علمی موضوع..... ۳۵

۱-۱۱-۱- مروری بر کاربرد برخی از انواع بیوراکتورها در تولید اتانول..... ۳۶

۱-۱۱-۲- مروری بر جداسازی اتانول محلول در آب با استفاده از غشاء در فرآیند تراوش تبخیری..... ۳۸

۱-۱۱-۳- مروری بر استفاده از بیوراکتورهای غشایی در تولید اتانول..... ۳۹
۱-۱۲- شکل‌های استفاده از غشاء در بیوراکتور..... ۴۲
۱-۱۳- هدف تحقیق..... ۴۵

فصل دوم- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- مقدمه..... ۴۷
۲-۲- مواد مصرفی برای آماده‌سازی محیط کشت..... ۵۰
۲-۳- تهیه و کشت میکروارگانیسم..... ۵۱
۲-۳-۱- محیط کشت مایع..... ۵۱
۲-۳-۲- محیط کشت جامد..... ۵۲
۲-۴- بهینه‌کردن شرایط رشد میکروارگانیسم توسط روش *RSM*..... ۵۲
۲-۴-۱ تحلیل داده‌های آزمایشگاهی با استفاده از نرم افزار *Design expert*..... ۵۴
۲-۴-۲- پاسخ‌ها و آنالیز پاسخ‌ها..... ۵۵
۲-۵- روش‌های اندازه‌گیری..... ۵۶
۲-۵-۱- اندازه‌گیری غلظت گلوکز..... ۵۶
۲-۵-۱-۱- طرز تهیه معرف دی نیترو سالیسیلیک اسید..... ۵۷
۲-۵-۲- منحنی کالیبراسیون وزن خشک سلولی..... ۵۸
۲-۵-۳-کروماتوگرافی گازی..... ۵۹
۲-۵-۳-۱- تعیین غلظت اتانول..... ۶۱
۲-۶- طراحی و ساخت بیوراکتور سنتی..... ۶۳
۲-۶-۱- بیوراکتور سنتی ناپیوسته..... ۶۳
۲-۶-۲- بیوراکتور سنتی پیوسته..... ۶۳
۲-۷- طراحی و ساخت واحد بیوراکتور غشایی..... ۶۶
۲-۷-۱- طراحی و ساخت محفظه بیوراکتور غشایی..... ۶۶
۲-۷-۲- سیستم تراوش تبخیری..... ۶۸
۲-۷-۳- بیوراکتور غشایی ناپیوسته..... ۶۸

۲-۷-۴- بیوراکتور غشایی پیوسته..... ۶۹
۲-۷-۵- تجهیزات لازم برای ساخت واحد بیوراکتور غشایی و واحد تراوش تبخیری..... ۷۰
۲-۷-۵-۱- غشاء..... ۷۰
۲-۷-۵-۲- مخزن نگهداری نیتروژن مایع..... ۷۱
۲-۷-۵-۳- تله سرد..... ۷۳
۲-۷-۵-۴- سنسور فشار و کنترل‌کننده فشار..... ۷۳
۲-۷-۵-۵- پمپ خلاء و کنترل‌کننده دما..... ۷۵
۲-۷-۵-۶- ساخت واحد بیوراکتور غشایی با تجهیزات جانبی..... ۷۶
۲-۸- روش انجام آزمایش..... ۷۷
۲-۸-۱- سیستم ناپیوسته..... ۷۷
۲-۸-۲- سیستم پیوسته..... ۷۹
۲-۹- مدل‌های ریاضی و معادلات..... ۸۱
۲-۹-۱- مدل‌های سینتیک رشد سلولی..... ۸۱
۲-۹-۱-۱- سینتیک رشد سلول در سیستم ناپیوسته..... ۸۱
۲-۹-۱-۱-۱- مدل سینتیکی مونود..... ۸۲
۲-۹-۱-۱-۲- مدل سینتیکی موسر..... ۸۲
۲-۹-۱-۱-۳- مدل سینتیکی لجستیک..... ۸۳
۲-۹-۱-۱-۴- مدل ریاضی روسو و ویجتز ۸۳
۲-۹-۱-۲- سینتیک رشد سلول در سیستم پیوسته سنتی..... ۸۴
۲-۹-۱-۲-۱- بررسی سینیتیک رشد در سیستم پیوسته..... ۸۵
۲-۹-۱-۳- انواع بازده..... ۸۸
۲-۹-۱-۴- بهره‌دهی..... ۸۹
۲-۹-۱-۵- تبدیل قند..... ۹۰
۲-۱۰- تکرار پذیری آزمایش‌ها..... ۹۰

فصل سوم- بررسی ونتایج

۳-۱- مقدمه..... ۹۲
۳-۲- تعیین شرایط بهینه با استفاده از تحلیل آماری *RSM* ۹۳
۳-۲-۱- تعیین مدل ریاضی جهت محاسبه حداکثر وزن خشک سلولی و غلظت اتانول تولیدی..... ۹۴
۳-۲-۲- تعیین شرایط بهینه..... ۹۷
۳-۲-۳- مقایسه مقادیر تجربی و مدل سهموی..... ۹۹
۳-۳- بررسی مدل ریاضی روسو و ویتجز..... ۱۰۰
۳-۴- بررسی عملکرد غشای *PDMS* در جداسازی مخلوط اتانول/آب با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری..... ۱۰۳
۳-۵- تولید اتانول در فرآیند ناپیوسته..... ۱۰۵
۳-۵-۱- تخمیر اتانول در بیوراکتور سنتی ناپیوسته..... ۱۰۵
۳-۵-۲- تخمیر اتانول در بیوراکتور غشایی ناپیوسته..... ۱۰۶
۳-۵-۳- مقایسه عملکرد بیوراکتورهای سنتی و غشایی ناپیوسته ۱۱۰
۳-۵-۴- تعیین سینتیک رشد سلولی..... ۱۱۱
۳-۶- تولید اتانول در فرآیند پیوسته..... ۱۱۴
۳-۶-۱- تخمیر اتانول در بیوراکتور سنتی پیوسته..... ۱۱۴
۳-۶-۲- تخمیر اتانول در بیوراکتور غشایی پیوسته..... ۱۱۵
۳-۶-۳- مقایسه عملکرد بیوراکتورهای سنتی و غشایی پیوسته ۱۱۶
۳-۷- تخمیر پیوسته اتانول در بیوراکتور غشایی در غلظت‌های بالای سوبسترا..... ۱۲۴
۳-۸- مقایسه نتایج تحقیق حاضر با تحقیقات گذشته..... ۱۲۷
۳-۸-۱- سیستم ناپیوسته..... ۱۲۷
۳-۸-۲- سیستم پیوسته..... ۱۲۷

فصل چهارم- نتیجه‌گیری و پیشنهادها..... ۱۲۹
پیوست (۱)- منابع..... ۱۳۵
پیوست(۲)- برخی نتایج کروماتوگرافی..... ۱۴۵
پیوست (۳)- تصاویر مختلف از بیوراکتور غشایی و پایلوت ساخته شده ۱۷۳
پیوست (۴)- نتایج *RSM* حاصل از نرم‌افزار *Design expert* ۱۸۵

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل (۱-۱): مسیر متابولیکی تبدیل گلوکز به اتانول..... ۱۳

شکل (۱-۲): (*a*): طرح تصویری نفوذ مولکولی از ورای غشاء طی فرآیند تراوش تبخیری (*b*): فرآیند غشایی تراوش تبخیری..... ۲۵

شکل (۱-۳): محدوده‌های کاربردی میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس..... ۲۶

شکل (۱-۴) : نمایشی از ساختار (*a*) سیلیکالیت-۱ (*b*) زئولیت *A*..... ۳۰

شکل (۱-۵): تولید اتانول با استفاده از غشای توخالی لوله‌ای..... ۴۴

شکل (۱-۶): فرآیند تراوش تبخیری در بیوراکتور غشایی تولید اتانول..... ۴۴

شکل (۲-۱): خلاصه‌ای از مراحل انجام پروژه تولید اتانول با استفاده از بیوراکتور غشایی در مقیاس آزمایشگاهی ۴۹

شکل (۲-۲): منحنی استاندارد گلوکز در طول موج ۵۴۰ نانومتر..... ۵۷

شکل (۲-۳): منحنی استاندارد وزن خشک سلولی در طول موج ۶۲۰ نانومتر..... ۵۹

شکل (۲-۴): منحنی استاندارد تعیین غلظت اتانول برحسب استاندارد داخلی ۲- پروپانول با غلظت ۳٪ حجمی..... ۶۲

شکل (۲-۵): منحنی استاندارد تعیین غلظت اتانول برحسب استاندارد داخلی ۲- پروپانول با غلظت ۱۰٪ حجمی..... ۶۲

شکل (۲-۶): نمایی از (*a*) همزن (*b*) بیوراکتور سنتی ساخته شده..... ۶۴

شکل (۲-۷): بیوراکتور سنتی پیوسته (*a*): طرح تصویری (*b*): نمای واقعی..... ۶۵

شکل (۲-۸): دو نمای مختلف از محفظه بیوراکتور غشایی طراحی و ساخته شده..... ۶۷

شکل (۲-۹): طرح کلی سیستم تخمیر اتانول در بیوراکتور غشایی ناپیوسته..... ۶۹

شکل (۲-۱۰): طرح کلی سیستم تخمیر اتانول در بیوراکتور غشایی پیوسته..... ۶۹

شکل (۲-۱۱): نمایش تصویر *SEM* از سطح غشای *PDMS*..... ۷۰

شکل (۲-۱۲): تانک نیتروژن مایع به همراه سر و لوله خرطومی..... ۷۲

شکل (۲-۱۳): نمایی از شکل ظاهری و ساختار تله سرد نیتروژن مایع..... ۷۴

شکل (۲-۱۴): *a*) سنسور فشار *b*) کنترل‌کننده فشار..... ۷۴

شکل(۲-۱۵): نمایی از پمپ خلاء مدل *E2M2* ۷۵

شکل (۲-۱۶): واحد بیوراکتور غشایی آزمایشگاهی با استفاده از سیستم تراوش تبخیری.. ..... ۷۶

شکل (۲-۱۷): محیط کشت در بیوراکتور غشایی ناپیوسته برای تولید اتانول (a): قبل از شروع آزمایش (b): بعد از اتمام آزمایش ۷۸
شکل (۳-۱): نمودار سه‌بعدی حداکثر وزن خشک سلولی حاصل از تابع درجه دوم RSM ۹۷
شکل (۳-۲): نمودار سه‌بعدی غلظت اتانول تولیدی حاصل از تابع درجه دوم RSM ۹۸
شکل (۳-۳): مقادیر پیش‌بینی شده X_{max} توسط RSM برحسب مقادیر تجربی..... ۹۹
شکل (۳-۴): مقادیر پیش‌بینی شده غلظت اتانول تولیدی توسط RSM برحسب مقادیر تجربی ۱۰۰
شکل (۳-۵): نمودار $\mu_{\max}$ محاسبه‌شده با استفاده از مدل ریاضی $Rosso$ در pH ها و دماهای مختلف..... ۱۰۲
شکل (۳-۶): نمودار $\mu_{\max}$ محاسبه‌شده با استفاده از مدل ریاضی $Rosso$ درمقایسه با مقادیر آماری و تجربی در pH ها و دماهای مختلف..... ۱۰۲
شکل (۳-۷): عملکرد فرآیند تراوش تبخیری با استفاده از غشای $PDMS$ در بررسی (a): گزینش‌پذیری غشاء (b): غلظت اتانول در فاز تراوشی برحسب غلظت آن در خوراک..... ۱۰۴
شکل (۳-۸): تغییرات غلظت سلولی، غلظت اتانول تولید شده و غلظت گلوکز نسیت به زمان در سیستم سنتی ناپیوسته..... ۱۰۶
شکل (۳-۹): تغییرات غلظت سلولی، غلظت اتانول تولید شده و غلظت گلوکز نسیت به زمان در بیوراکتور غشایی ناپیوسته..... ۱۰۷
شکل (۳-۱۰): نتایج عملکرد بیوراکتور غشایی ناپیوسته در فرآیند تراوش تبخیری..... ۱۰۹
شکل (۳-۱۱): بررسی مدل‌های سینتیکی در بیوراکتورهای سنتی و غشایی ناپیوسته در مقایسه با مقادیر تجربی..... ۱۱۳
شکل (۳-۱۲): تغییرات (a): غلظت سلولی، غلظت گلوکز و نرخ تولید سلولی (b): غلظت اتانول تولیدشده در شدت‌رقیق‌سازی مختلف در بیوراکتورهای غشایی و سنتی پیوسته با غلظت گلوکز g/l ۱۰۰..... ۱۱۸
شکل (۳-۱۳): تغییرات راندمان در شدت رقیق‌سازی مختلف در بیوراکتورهای غشایی و سنتی پیوسته با غلظت گلوکز g/l ۱۰۰..... ۱۲۱
شکل (۳-۱۴): تغییرات بهره‌دهی اتانول تولیدی در شدت رقیق‌سازی مختلف در بیوراکتورهای غشایی و سنتی پیوسته با غلظت گلوکز g/l ۱۰۰..... ۱۲۲
شکل (۳-۱۵): عملکرد تراوش تبخیری از طریق غشاء $PDMS$..... ۱۲۴
شکل (۳-۱۶): نمایش تغییرات (a): غلظت سلولی، غلظت گلوکز و بهره‌دهی (b): غلظت اتانول تولیدشده در بیوراکتور غشایی در غلظت‌های مختلف سوبسترا..... ۱۲۶

شکل (پ-۲-۱): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند ناپیوسته در بیوراکتور سنتی با غلظت گلوکز ۵۰ *g/l*.....۱۴۶
شکل (پ-۲-۲): آنالیز اتانول نمونه‌ای دیگر از فرآیند ناپیوسته در بیوراکتور سنتی با غلظت گلوکز ۵۰ *g/l* ۱۴۷
شکل (پ-۲-۳): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند ناپیوسته در محیط کشت داخل بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۵۰ *g/l*.....۱۴۸
شکل (پ-۲-۴): آنالیز اتانول نمونه شکل (پ-۲-۳) از فرآیند ناپیوسته در سمت تراوشی بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۵۰ *g/l*.....۱۴۹
شکل (پ-۲-۵): آنالیز اتانول نمونه‌ای دیگر از فرآیند ناپیوسته در داخل بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۵۰ *g/l*.....۱۵۰
شکل (پ-۲-۶): آنالیز اتانول نمونه شکل (پ-۲-۵) از فرآیند ناپیوسته در سمت تراوشی بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۵۰ *g/l* ۱۵۱
شکل (پ-۲-۷): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند پیوسته در بیوراکتور سنتی با غلظت گلوکز ۵۰ *g/l*.....۱۵۲
شکل (پ-۲-۸): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند پیوسته در بیوراکتور سنتی با غلظت گلوکز ۷۵ *g/l*.....۱۵۳
شکل (پ-۲-۹): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند پیوسته در بیوراکتور سنتی با غلظت گلوکز ۱۰۰ *g/l*.....۱۵۴
شکل (پ-۲-۱۰): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند پیوسته در بیوراکتور سنتی با غلظت گلوکز ۱۲۵ *g/l*.....۱۵۵
شکل (پ-۲-۱۱): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند پیوسته در بیوراکتور سنتی با غلظت گلوکز ۱۵۰ *g/l*.....۱۵۶
شکل (پ-۲-۱۲): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند پیوسته در داخل بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۱۰۰ *g/l*.....۱۵۷
شکل (پ-۲-۱۳): آنالیز اتانول نمونه شکل (پ-۲-۱۲) از فرآیند پیوسته در سمت تراوشی بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۱۰۰ *g/l*.....۱۵۸
شکل (پ-۲-۱۴): آنالیز اتانول نمونه‌ای دیگر از فرآیند پیوسته در داخل بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۱۰۰ *g/l*.....۱۵۹
شکل (پ-۲-۱۵): آنالیز اتانول نمونه شکل (پ-۲-۱۴) از فرآیند پیوسته در سمت تراوشی بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۱۰۰ *g/l*.....۱۶۰
شکل (پ-۲-۱۶): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند پیوسته در داخل بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۱۳۵ *g/l*.....۱۶۱
شکل (پ-۲-۱۷): آنالیز اتانول نمونه شکل (پ-۲-۱۶) از فرآیند پیوسته در سمت تراوشی بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۱۳۵ *g/l*.....۱۶۲
شکل (پ-۲-۱۸): آنالیز اتانول نمونه‌ای دیگر از فرآیند پیوسته در داخل بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۱۳۵ *g/l*.....۱۶۳
شکل (پ-۲-۱۹): آنالیز اتانول نمونه شکل (پ-۲-۱۸) از فرآیند پیوسته در سمت تراوشی بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز ۱۳۵ *g/l*.....۱۶۴

شکل (پ-۲-۲۰): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند پیوسته در داخل بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز g/l ۱۷۰.....۱۶۵
شکل (پ-۲-۲۱): آنالیز اتانول نمونه شکل (پ-۲-۲۰) از فرآیند پیوسته در سمت تراوشی بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز g/l ۱۷۰.....۱۶۶
شکل (پ-۲-۲۲): آنالیز اتانول نمونه‌ای دیگر از فرآیند پیوسته در داخل بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز g/l ۱۷۰.....۱۶۷
شکل (پ-۲-۲۳): آنالیز اتانول نمونه شکل (پ-۲-۲۲) از فرآیند پیوسته در سمت تراوشی بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز g/l ۱۷۰.....۱۶۸
شکل (پ-۲-۲۴): آنالیز اتانول نمونه‌ای از فرآیند پیوسته در داخل بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز g/l ۲۰۰.....۱۶۹
شکل (پ-۲-۲۵): آنالیز اتانول نمونه شکل (پ-۲-۲۴) از فرآیند پیوسته در سمت تراوشی بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز g/l ۲۰۰.....۱۷۰
شکل (پ-۲-۲۶): آنالیز اتانول نمونه‌ای دیگر از فرآیند پیوسته در داخل بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز g/l ۲۰۰.....۱۷۱
شکل (پ-۲-۲۷): آنالیز اتانول نمونه شکل (پ-۲-۲۶) از فرآیند پیوسته در سمت تراوشی بیوراکتور غشایی با غلظت گلوکز g/l ۲۰۰.....۱۷۲
شکل (پ-۳-۱): طرح تصویری و نمای واقعی از پایه نگهدارنده پایینی بیوراکتور غشایی.....۱۷۴
شکل (پ-۳-۲): تصاویر مربوط به نگهدارنده استیل ساخته شده و نگهدارنده شیشه‌ای غشاء.....۱۷۵
شکل (پ-۳-۳): طرح تصویری و نمای واقعی از پایه نگهدارنده میانی بیوراکتور غشایی به همراه واشر سیلیکونی.....۱۷۶
شکل (پ-۳-۴): مراحل سوارکردن گام به گام قطعات بیوراکتور غشایی طراحی شده.....۱۷۸
شکل (پ-۳-۵): طرح تصویری و نمای واقعی از بیوراکتور غشایی ساخته شده.....۱۷۹
شکل (پ-۳-۶): دو طرح تصویری از نمای درونی و نمای بیرونی تله سرد.....۱۸۰
شکل (پ-۳-۷): نماهای مختلف از تانک نیتروژن (قبل، در حین و بعد از آزمایش).....۱۸۱
شکل (پ-۳-۸): طرح تصویری و نمای واقعی از پایلوت بیوراکتور غشایی ۱۸۲
شکل (پ-۳-۹): انجام آزمایش تولید اتانول در بیوراکتور غشایی ناپیوسته.....۱۸۳
شکل (پ-۳-۱۰): انجام آزمایش تولید اتانول در بیوراکتور غشایی پیوسته.....۱۸۴

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول (۱-۱): فرآیندهای جداسازی غشایی..... ۲۷

جدول(۱-۲): برخی خصوصیات زئولیتها..... ۲۹

جدول (۱-۳): انواع غشاءهای زئولیتی جهت حذف اتانول از آب..... ۳۱

جدول (۱-۴): انواع غشاءهای پلیمری جهت حذف اتانول از آب ۳۴

جدول (۲-۱): مواد مصرفی برای آماده‌سازی انواع محیط کشت..... ۵۰

جدول (۲-۲): محدوده تغییرات فاکتورهای مختلف و متغیرهای مستقل محیط کشت..... ۵۳

جدول (۲-۳): مشخصات غشای $PDMS$ ۷۱

جدول (۲-۴): مشخصات مخزن نیتروژن..... ۷۲

جدول (۳-۱): مقادیر واقعی و محاسبه شده از RSM برای حداکثر وزن خشک سلولی..... ۹۵

جدول (۳-۲): مقادیر واقعی و محاسبه شده از RSM برای غلظت اتانول تولیدی..... ۹۶

جدول (۳-۳): نتایج آزمایش‌های تخمیر اتانول در بیوراکتورهای سنتی و غشایی ناپیوسته..... ۱۱۱

جدول (۳-۴): پارامترهای سینتیکی برای تولید اتانول در بیوراکتورهای سنتی و غشایی ناپیوسته..... ۱۱۲

جدول (۳-۵): نتایج تخمیر اتانول در بیوراکتور سنتی پیوسته..... ۱۱۵

جد.ول (۳-۶): نتایج تخمیر اتانول در بیوراکتور غشایی پیوسته ۱۱۶

جدول (پ-۴-۱): نتایج آنالیز واریانس برای حداکثر وزن خشک سلولی با استفاده از مدل سهموی..... ۱۸۶

جدول (پ-۴-۲): نتایج آنالیز واریانس برای غلظت اتانول تولیدی با استفاده از مدل سهموی..... ۱۸۷

جدول (پ-۴-۳): نتایج آماری مدل سهموی با استفاده از RSM..... ۱۸۷

لیست علائم و اختصارات

میلی‌متر	mm
سانتیمتر	cm
متر	m
میلی‌لیتر	ml
میلی بار	$mbar$
میلی‌متر جیوه	$mmHg$
کیلوپاسکال	Kpa
میکرومتر	μm
نانومتر	nm
میکرولیتر	μl
گرم	g
کیلوگرم	kg
لیتر	l
مول	mol
درجه سانتیگراد	^oC
درجه کلوین	K
ساعت	h
بار	bar
اتمسفر	atm
آنگستروم	^oA
درصد وزنی	$wt\%$
دور در دقیقه	rpm

مقدمه

وابستگی کشورهای پیشرفته به نفت و وقوع بحران‌های نفتی در دهه ۱۹۷۰ به دلیل فزونی مصرف بر تولید و نیز افزایش فوق‌العاده قیمت نفت، کشورهای صنعتی را بر آن داشت تا با مساله انرژی برخوردی متفاوت کنند. امروزه بیش از ۹۰٪ انرژی مصرفی دنیا از سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود که بخش عمده‌ای از آن در وسایط نقلیه استفاده می‌گردند و مصرف آن‌ها به شدت باعث پدیده گلخانه‌ای و آلودگی محیط زیست می‌شود. درواقع، سوخت‌های فسیلی منابع انرژی رو به زوالی هستند که جامعه رو به توسعه انسانی را در آینده‌ای نه چندان دور دچار کمبود سوخت خواهد ساخت. با رشد سریع جمعیت و رسیدن آن به مرز ۱۰ میلیارد نفر تا ۵۰ سال آینده، نیاز به دیگر منابع پایان‌ناپذیر سوخت افزایش خواهد یافت [۱].

شروع نگرانی‌های زیست‌محیطی و کاهش منابع فسیلی، بهبود استانداردهای زیست‌محیطی زندگی در قالب کنوانسیون‌ها و پیمان‌نامه‌های متفاوت- نظیر پروتکل کیوتو- از سوی دیگر، منجر شد تا متخصصان با اعمال روش‌های گوناگون و استفاده از مواد جایگزین در بنزین و یا تهیه سوخت‌های جایگزین پاک، به اهداف خود در زمینه حفظ محیط‌زیست و توسعه پایدار، دست یابند.

با توجه به محدودیت منابع انرژی و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از این آلاینده‌ها، لزوم استفاده از روش‌های تبدیل انرژی با راندمان بالاتر و همچنین استفاده از سوخت‌هایی که آلوده‌کننده نبوده و امکان تولید آن از منابع انرژی تجدیدپذیر و تجدیدناپذیر ممکن باشد، اهمیت پیدا خواهد کرد. در این راستا، اتانول به عنوان منبعی قابل اعتماد، می‌تواند جایگزین سوخت‌های رایج باشد. در این راستا، اتانول یک مکمل مناسب بنزین و یا در سطح پیشرفته‌تر، به عنوان جایگزین کامل بنزین به عنوان سوخت سبز یا سوخت پاک می‌باشد که می‌توان آن را از منابع انرژی تجدیدپذیر و تجدیدناپذیر تهیه کرد و اینگونه می‌توان به یک راه حل قابل اطمینان برای رفع مشکل انرژی و مشکلات زیست محیطی دست یافت [۲].

در حال حاضر، بیواتانول یکی از بهترین کاندیداها جهت استفاده در موتور خودروها به عنوان مکمل سوخت می‌باشد، خصوصاً این‌که قابل تولید از منابع مختلف توده زیستی و بدون آلودگی می‌باشد. علاوه بر آن، قابل تولید از بسیاری منابع دورریز، مانند انواع تفاله‌های قندی و نشاسته‌ای از قبیل، تفاله چغندر قند، نیشکر و

کاه و انواع زباله‌های شهری و غیره می‌باشد. یعنی علاوه بر بازیافت زباله‌ها و پاکیزگی محیط زیست، محصول ارزشمندی نیز تولید می‌گردد. اساساً اتانول با توجه به منابع هر کشوری قابل تولید است. در ایران از ملاس، در آمریکا از ذرت، در اروپا از سیب‌زمینی و... اتانول به دست می‌آورند.

در حال حاضر افزون بر ۹۸ درصد از اتانول تولیدی در جهان با استفاده از روش تخمیر قندها حاصل می‌شود. تولید بیواتانول با استفاده از سیستم تخمیر سنتی در بسیاری از نقاط جهان انجام می‌گردد که متأسفانه فرآیندهای تخمیر سنتی تولید بیواتانول با استفاده از روش‌های بیولوژیکی، بسیار پرهزینه بوده و مقرون به صرفه نمی‌باشند. به‌علاوه، هزینه تولید اتانول نسبت به قیمت مواد اولیه، قیمت تحویل آن به بخش فرآیند و همچنین ترکیب مواد اولیه، حساسیت بالایی دارد. بنابراین موفقیت در تولید اتانول و رقابت آن با بنزین می‌تواند به موقعیت جغرافیایی منطقه، نوع آب و هوا، روش تولید، خواص محصولات کشاورزی و نوع ضایعات آن‌ها بستگی داشته باشد بنابراین بهبود تکنولوژی تولید بیواتانول از منابع زیستی، می‌تواند کمک شایانی به بهبود اقتصادی و راندمان بیشتر این فرآیند داشته باشد [۳].

یکی از اقتصادی‌ترین و کارامدترین تکنولوژی‌ها جهت تولید و بازیافت بیواتانول، استفاده از تکنولوژی غشایی می‌باشد. درواقع تلفیق فرآیندهای تخمیر سنتی تولید اتانول با جداسازی غشایی، مزیت‌های زیادی را برای تولید بیشتر و بهتر این محصول باارزش به ارمغان می‌آورد.

هدف از انجام این تحقیق، طراحی، ساخت و بهینه‌سازی عملکرد یک بیوراکتور غشایی به همراه فرآیند تراوش تبخیری برای تولید بیواتانول به عنوان منبع انرژی پاک، به‌صورت پیوسته و ناپیوسته، در مقیاس آزمایشگاهی می‌باشد. در این تحقیق، بهبود عملکرد بیوراکتور غشایی طراحی و ساخته شده در مقایسه با بیوراکتور سنتی برای تولید اتانول با استفاده از منبع قندی گلوکز و میکروارگانیسم *ساکرومایسیس سرویسیا* نشان داده خواهد شد.

در این پایان‌نامه، با توجه به موارد اشاره شده بالا، موارد زیر مورد بررسی قرار داده خواهد شد:

- فصل اول: مطالعه کاربردهای اتانول، بیوراکتورهای غشایی، تاریخچه تولید اتانول و بررسی روش تحقیق تولید بیولوژیکی اتانول با استفاده از بیوراکتورهای غشایی

- فصل دوم: مواد، تجهیزات، روش‌های آزمایشگاهی و اندازه‌گیری، طراحی و ساخت بیوراکتور سنتی و غشایی به همراه واحد تراوش تبخیری جهت انجام واکنش بیولوژیکی تولید اتانول به‌صورت ناپیوسته و پیوسته، پارامترهای بهینه‌سازی برای محیط کشت و مدل‌ها و معادلات مورد استفاده برای تعیین شرایط بهینه جهت تولید بیشتر اتانول، مقایسه مدل آماری و مدل ریاضی با مقادیر تجربی، بررسی مدل‌های سینتیک رشد مختلف، روش کار و شرح آزمایش‌ها

- فصل سوم: بررسی و نتایج حاصل شده در رابطه با موارد زیر بیان شده است:

۱- بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی برای محیط کشت با استفاده از روش آماری *RSM* برای رشد بیشینه میکروارگانیسم *ساکرومایسس سرویسیا* و حداکثر غلظت اتانول تولیدی

۲- بررسی مدل ریاضی روسو جهت تعیین حداکثر رشد سلولی

۳- بررسی عملکرد غشای *PDMS* در جداسازی مخلوط اتانول/آب با استفاده از فرآیند تراوش تبخیری

۴- تخمیر اتانول در بیوراکتور سنتی ناپیوسته

۵- تخمیر اتانول در بیوراکتور غشایی ناپیوسته

۶- مقایسه عملکرد بیوراکتور سنتی ناپیوسته و بیوراکتور غشایی ناپیوسته

۷- تعیین سینتیک رشد سلولی

۸- تخمیر اتانول در بیوراکتور سنتی پیوسته در شدت رقیق‌سازی‌های مختلف

۹- تخمیر اتانول در بیوراکتور غشایی پیوسته در شدت رقیق‌سازی‌های مختلف

۱۰- مقایسه عملکرد بیوراکتور سنتی پیوسته و بیوراکتور غشایی پیوسته

۱۱- تعیین شدت رقیق‌سازی بهینه و پارامترهای سینتیکی

۱۲- تخمیر اتانول در بیوراکتور غشایی پیوسته در غلظت‌های بالای سوبسترا در شدت رقیق‌سازی بهینه

- فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

فصل اول

مروری بر مطالعات پیشین

فصل اول

مروری بر مطالعات پیشین

۱-۱- مقدمه

بحث یافتن جایگزینی سوخت با استفاده از منابع طبیعی به‌عنوان سوخت اتومبیل‌ها یا همان بنزین، در دنیا چند سالی است که آغاز و به طور جدی در حال پیگیری است. ناگفته پیداست که این مقوله در وهله نخست از نظر صرفه‌جویی در مصرف سوخت‌های فسیلی و پس از آن در کاهش تبعات زیست محیطی ناشی از مصرف این سوخت‌ها نقش اساسی دارد. از آنجایی‌که بزودی منابع انرژی فسیلی مانند نفت، زغال سنگ و گاز طبیعی پایان خواهد یافت، لذا دیگر منابع تجدیدپذیر انرژی مورد توجه قرار خواهند گرفت. در این راستا، با توجه به اتمام منابع سوختهای فسیلی و گرم‌شدن تدریجی زمین در اثر مصرف سوختهای فسیلی و آلودگی محیطی، بیواتانول حاصل از توده زیستی مانند سلولز و گلوکز به عنوان منبع انرژی یا سوخت جایگزین مورد توجه قرار گرفته است [۴, ۵]، به‌طوری‌که استفاده از اتانول به عنوان سوخت در جهان از اوایل سال ۱۹۰۰ مطرح شد و موسسه هوای پاک آمریکا[1] استفاده از درصد مشخصی از اتانول را به عنوان سوخت

[1]- *U.S. Clean Air Act*