

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

٣٠٧٢٣

۱۳۷۹ / ۴ / ۲۰



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی مهندسی

مرکز اطلاعات و کتابخانه ملی ایران
توسعه مرکز

پایان نامه کارشناسی ارشد
مهندسی شیمی-بیوتکنولوژی

گوگرد زدایی زیستی بی‌هوازی ترکیب مدل دی بنزو تیوفن

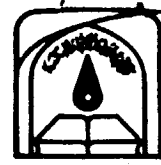
۱۷۴۵۹

نگارش:
علی بهرامی

استاد راهنما:
دکتر سید عباس شجاع‌الساداتی

زمستان ۱۳۷۸

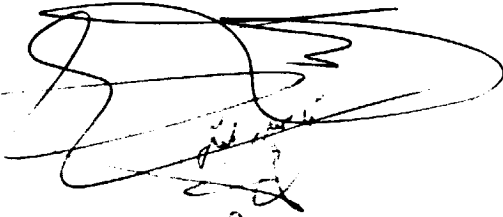

۳۰۷۵۳



دانشگاه تربیت مدرس

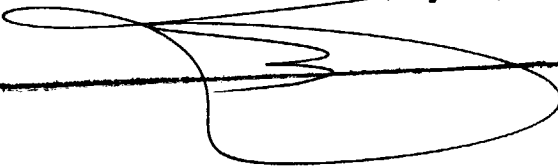
تاییدیه هیات داوران

آقای علی بهرامی پایان نامه ۹ واحدی خود را با عنوان موجدزدایی زیستی بی‌هوازی ترکیب مدل دی‌بنزوتیوفن در تاریخ ۷/۱۲/۷۸ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهائی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوی تایید و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی با گرایش بیوتکنولوژی پیشنهاد می‌کنند.

<u>امضاء</u>	<u>نام و نام خانوادگی</u>	<u>اعضای هیات داوران</u>
	آقای دکتر شجاع‌الساداتی	۱- استاد راهنما:
	آقای دکتر محب‌علی	۲- استاد مشاور:
	آقای دکتر واشقانی فراهانی	۳- استادان ممتحن:
	آقای دکتر وثوقی	
	آقای دکتر زرین‌قلم	۴- مدیر گروه:
		(یا نماینده گروه تخصصی)

این نسخه به عنوان نسخه نهائی پایان نامه / رساله مورد تأیید است.

امضای استاد راهنما:





بسمه تعالی

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت های علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته بیوتکنولوژی است که در سال ۱۳۷۸ در دانشکده بیوتکنولوژی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/ جناب آقای دکتر سجاد الساداتی، مشاوره سرکار خانم/ جناب آقای دکتر حبیب علی و مشاوره سرکار خانم/ جناب آقای دکتر — از آن دفاع شده است.»

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب علی بهرامی دانشجوی رشته بیوتکنولوژی مقطع بیوتکنولوژی رشته تربیت مدرس تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضا: ۱۳۷۸ / ۱۱ / ۳۰

تقدیم به:

مطمئن‌ترین تکیه‌گاه زندگی

پدرم

او که چون سروی استوار، سایه افکن لمظات نگرانیم بوده است.

و روشن‌ترین ستاره زندگی

مادرم

که لمظه لمظه عمرم را نور و گرمی می‌بخشد.

من لم یضطر المخلوق له یضطر الخالق

پس از حمد و سپاس خدایوند متعال، تلاش همه کسانی را که در انجام کلیه مراحل این پروژه مرایاری نمودند ارج می‌نهم و از ایشان صمیمانه تشکر و سپاسگذاری می‌کنم. بویژه لازم می‌دانم از اساتید راهنما و مشاور گرامی جناب آقای دکتر شجاع‌الساداتی و جناب آقای مهندس محبعلی به جهت راهنمایی‌های ارزشمندشان در انجام پایان‌نامه و اصلاح آن و همچنین جناب آقای مهندس راسخ که در کلیه مراحل پروژه همکاری صمیمانه دلشتند تشکر و قدردانی نمایم. از کارکنان محترم واحد میکروبیولوژی، آب و پساب پژوهشگاه صنعت نفت آقایان فریادین، کی‌تاش، فخرالدین، وافق، سهیلی، نقی‌خانی، رضایی و سایر عزیزان، همچنین سرکار خانم زند و خانم مقدسی و همچنین مسئول محترم واحد جناب آقای مهندس اسکندری به خاطر همکاری بی‌دریغشان سپاسگزارم. از دوست عزیزم آقای محمد آزاد که در کلیه مراحل تحصیل مشوق من بودند سپاسگزارم و راهنمایی‌های ایشان را ارج می‌نهم.

چکیده

← جهت گوگردزدایی زیستی ترکیبات آلی گوگردی دو روش هوازی و بی‌هوازی گزارش شده است که در هر دو روش از ترکیب مدل دی بنزوتیوفن استفاده می‌شود. انواع مختلفی از باکتریها شناسایی شده‌اند که قادر به تجزیه این ترکیب در شرایط هوازی هستند ولی در شرایط بی‌هوازی تحقیقات زیادی انجام نشده است. در شرایط بی‌هوازی تنها چند باکتری شناسایی شده که در دمای 30°C ترکیب دی‌بنزوتیوفن (DBT) را تجزیه می‌کنند. در بین باکتری‌های گرما دوست تنها یک باکتری تجزیه کننده DBT با روش بی‌هوازی گزارش شده است. در این تحقیق ابتدا به منظور بررسی امکان حذف گوگرد از ترکیب DBT، کشت مخلوطی از باکتری‌های بی‌هوازی موجود در نفت خام در دمای 65°C غنی‌سازی شد. کشت میکروبی در حضور ترکیب متیل ویولوژن و گاز هیدروژن و همچنین گاز هیدروژن به تنهایی مورد بررسی قرار گرفت و تقریباً ۹۸٪ از ترکیب DBT حذف شد. آنالیز نمونه‌ها توسط روشهای کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و اسپکتروسکوپی جرمی - کروماتوگرافی گازی انجام شد. →

کلید واژه‌ها = گوگرد زدایی زیستی، دی‌بنزوتیوفن، شرایط بی‌هوازی

فهرست عناوین

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول نظری	
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- انواع ترکیبات آلی گوگردی موجود در نفت خام	۳
۳-۱- روشهای معمول گوگردزدایی	۶
۱-۳-۱- معایب روش HDS	۶
۲-۳-۱- بررسی اقتصادی در زمینه گوگردزدایی	۶
۴-۱- سولفورزدایی زیستی	۸
۱-۴-۱- تاریخچه فرآیند BDS	۸
۲-۴-۱- انواع مکانیزم‌های گوگردزدایی به روش زیستی	۸
۵-۱- مکانیزم هوازی	۹
۱-۵-۱- باکتریایی که با مکانیزم هوازی گوگردزدایی می‌کنند	۱۲
۲-۵-۱- فرآیند گوگردزدایی دکترکیلیان	۱۳
۶-۱- باکتریهای احیاکننده سولفات (SRB)	۱۵
۱-۶-۱- مشارکت باکتریها در تداوم چرخه گوگرد	۱۶
۲-۶-۱- تقسیم‌بندی باکتریهای احیاکننده سولفات	۱۹
۳-۶-۱- مرفولوژی باکتریهای احیاکننده سولفات	۲۱
۴-۶-۱- زیستگاه‌های باکتریهای احیاکننده سولفات	۲۴
۵-۶-۱- محیط کشت باکتریهای احیاکننده سولفات	۲۴
۶-۶-۱- متابولیزم	۲۵
۷-۱- گوگردزدایی زیستی با مکانیزم بی‌هوازی	۲۸
۱-۷-۱- گوگردزدایی زیستی ترکیب دی‌بنزوتیوفن به روش بی‌هوازی	۲۹

ادامه فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲۹	۱-۱-۷-۱- میکروارگانیزم‌های تجزیه کننده DBT
۳۰	۲-۱-۷-۱- سیستم گوگردزدایی زیستی ترکیب دی بنزوتیوفن با روش بی هوازی
۳۴	۳-۱-۷-۱- نتایج حاصل از گوگردزدایی زیستی بی هوازی ترکیب DBT
فصل دوم، تجربی .	
۴۰	۱-۲- موارد مورد نیاز.
۴۱	۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده.
۴۲	۳-۲- روشها
۴۲	۱-۳-۲- نمونه برداری
۴۳	۲-۳-۲- غنی سازی نمونه‌های نفت خام.
۴۴	۱-۲-۳-۲- مرحله اول غنی سازی.
۴۵	۲-۲-۳-۲- مرحله دوم غنی سازی.
۴۶	۳-۲-۳-۲- مرحله سوم غنی سازی
۴۶	۴-۲-۳-۲- مرحله چهارم غنی سازی.
۴۶	۵-۲-۳-۲- مرحله پنجم غنی سازی.
۴۶	۶-۲-۳-۲- مرحله ششم غنی سازی
۴۸	۴-۳-۲- جداسازی و خالص سازی باکتریهای احیاکننده سولفات
۴۸	۱-۴-۳-۲- مرحله اول جداسازی و خالص سازی
۴۹	۲-۴-۳-۲- مرحله دوم جداسازی و خالص سازی
۴۹	۳-۴-۳-۲- مرحله سوم جداسازی و خالص سازی.
۵۰	۴-۴-۳-۲- مرحله چهارم، انتخاب باکتریهای مفید جهت حذف گوگرد از DBT

ادامه فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۵۳	۵-۳-۲ بررسی توانایی کشت‌های مخلوط جهت گوگردزدایی ترکیب دی‌بنزوتیوفن.....
۵۳	۱-۵-۳-۲ مرحله اول.....
۵۳	۲-۵-۳-۲ مرحله دوم.....
۵۴	۳-۵-۳-۲ مرحله سوم.....
۵۵	۶-۳-۲ آنالیز.....
۵۵	۱-۶-۳-۲ استخراج با حلال اتیل استات.....
۵۸	۲-۶-۳-۲ آنالیز با دستگاه HPLC.....
۵۹	۳-۶-۳-۲ آنالیز با دستگاه GC-MS.....
۵۹	۱-۳-۶-۳-۲ دستگاه MASS.....
۶۰	۲-۳-۶-۳-۲ دستگاه GC.....
فصل سوم نتایج و بحث	
۶۲	۱-۳-۱ مرحله غنی‌سازی.....
۶۷	۲-۳-۲ گوگردزدایی زیستی بی‌هوازی ترکیب دی‌بنزوتیوفن با کشت‌های خالص.....
۶۸	۳-۳-۳ کشت‌های مخلوط.....
۶۹	۱-۳-۳-۱ نتایج کشت‌های مخلوط در گوگردزدایی زیستی بی‌هوازی ترکیب DBT.....
۷۲	۲-۳-۳-۲ شناسایی متابولیت‌های حاصل از تجزیه DBT.....
۷۳	۱-۲-۳-۳-۱ متابولیت‌های تجزیه DBT با کشت D ₁
۷۳	۲-۲-۳-۳-۲ متابولیت‌های تجزیه DBT با کشت D ₃
۸۱	۴-۳-۴ جمع‌بندی.....
۸۲	۵-۳-۵ پیشنهادها.....
۸۳	منابع.....
۸۷	واژه‌نامه.....

فصل اول:

مقدمه و مروری بر

تحقیقات انجام شده

۱-۱ - مقدمه

انرژی از مبانی اصلی توسعه و سوخت های فسیلی^(۱) از ابزار مهم حرکت در مسیر توسعه است. توجه جهانی به مفهوم توسعه پایدار، صاحب نظران را به یافتن راه حل های مطلوب برای رفع معضلات زیست محیطی ناشی از مصرف سوخت های فسیلی ترغیب کرده است. در پی احتراق سوخت های فسیلی، گوگرد موجود در آنها به SO_2 تبدیل و ترکیب اخیر متعاقب تماس با رطوبت هوا به اسید سولفور تبدیل می شود. بدین ترتیب آب باران که معمولاً دارای pH اسیدی نزدیک به خنثی است کاملاً اسیدی (pH ۳/۵-۴) می شود. باران های اسیدی اثر به شدت مخربی بر اکوسیستم داشته و باعث حذف گونه های مهم حیوانی، گیاهی و میکروبی می شود. مشکلات ناشی از بارش باران های اسیدی باعث اعمال محدودیت های خاص بر میزان ورود SO_2 به اتمسفر شده است [۲۵].

ساده ترین راه برای محدود نمودن نشت گاز SO_2 در هوا محدود کردن میزان گوگرد موجود در سوخت ها می باشد. در بین سوخت ها عمدتاً "گازوئیل و سوخت دیزل"^(۲) مدنظر می باشد. سوخت دیزلی که مستقیماً از برج تقطیر گرفته می شود حاوی گوگرد به میزان ۵۰۰ppm تا ۵۰۰۰ppm است. البته مقدار آن به نوع نفت خام و اینکه سوخت قبل از تقطیر گوگردزدایی شده یا نه بستگی دارد. اخیراً در ایالات متحده مقرراتی وضع شده که طبق آن میزان گوگرد در سوخت های دیزلی بایستی کمتر از ۵۰۰ppm باشد، حتی کمتر از این مقدار نیز مدنظر می باشد. در جدول (۱-۱) میزان گوگرد مورد قبول موجود در سوخت ها در کشورهای مختلف ارائه شده است. با توجه به مطالب ذکر شده اهمیت حذف گوگرد از سوخت های فسیلی مشخص است [۲].

جدول (۱-۱) میزان گوگرد مورد قبول موجود در سوخت ها در کشورهای مختلف [۲].

کشور و محصول	در حال حاضر (ppm)	هدف نهایی (ppm)	سال
اتحادیه اروپایی نفت حرارتی	۳۵۰۰	۱۰۰۰	۱۹۹۹
اتحادیه اروپایی نفت بانکر	۳۳۰۰	۱۰۰۰۰	۱۹۹۹
کره جنوبی ، سوخت دیزل	۲۰۰۰	۵۰۰	۲۰۰۰
تایلند ، سوخت دیزل	۵۰۰۰	۵۰۰	۲۰۰۰
ایالات متحده آمریکا، قانون اصلاحیه هوای پاک	۴۰۰	۵۰-۱۰۰	۲۰۰۰
اتحادیه اروپایی گازوئیل	۵۰۰	۱۰۰	۲۰۰۰
اتحادیه اروپایی سوخت دیزل	۵۰۰	۳۵۰	۲۰۰۰
اتحادیه اروپایی سوخت دیزل	۳۵۰	<۱۰۰	۲۰۰۵

۱-۲- انواع ترکیبات آلی گوگردی^(۱) موجود در نفت خام [۱].

انواع نفت خام با توجه به محتوای ترکیبات گوگردی آن بسیار متفاوت می باشد. در مطالعه‌ای که اخیراً انجام گرفته مقدار کل گوگرد ۷۸ نوع نفت خام مختلف ۰/۰۳ تا ۷/۸۹ درصد وزنی گزارش شده است. گوگرد به شکل عنصری، H_2S و پیریت به صورت محلول یا معلق در نفت خام موجود است ولی بیشترین مقدار گوگرد در نفت خام مربوط به ترکیبات آلی گوگردی می شود.

جدول (۱-۲) انواع ترکیبات آلی گوگردی را که در نفت های خام شناسایی شده نشان می دهد. معمولاً مرکاپتانها^(۲) در نفت خام دارای وزن مولکولی پایین (کمتر از ۸ اتم کربن) می باشند، آنها در فرایند پالایش به آسانی حذف می شوند و در محصولات نفتی که دارای نقطه جوش بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی گراد باشند به ندرت یافت می شوند. سولفیدهای آلیفاتیک^(۳) بخش عمده موجودی گوگرد برش هایی هستند که نقطه جوش آنها بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتی گراد است. در این خصوص به

1. Sulphur - Containing Hydrocarbons
3. Aliphatic Sulphides

2. Mercaptans

عنوان مثال سوخت های دیزلی و یاروغن های حرارتی ^(۱) را می توان نام برد. سولفیدهای آروماتیک ^(۲) در برش های سنگین تر غلظت کمتری دارند. تیوفنها ^(۳) از قبیل بنزو-، دی بنزو- یا نفتوبنزوتیوفن در نفت های خامی که میزان گوگرد آنها زیاد است به وفور یافت می شوند و ترکیبات گوگردی غالب در باقی مانده های تقطیر مثل سوخت های سنگین ^(۴) و بیتومین ها ^(۵) می باشند. این دسته فراوانترین نوع ترکیبات گوگردی موجود در نفت خام می باشند. ترکیب دی بنزوتیوفن ^(۶) به عنوان ترکیب مدل در تحقیقات مربوط به گوگردزدایی مورد استفاده قرار می گیرد.

1. Heating Oils

2. Aromatic

3. Thiophenes

4. Heavy Fuel Oils

5. Bitumens

6. Dibenzothiophene