مروری بر تولید هیدروژن از گاز سنتز با واکنش زیستی جابجایی گاز- آب

مریم فهار[1]، محمد پازوکی[1*]، قاسم نجف پور[2]

۱- کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی

۲- بابل، دانشگاه فنی نوشیروانی، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: **mpazouki@merc.ac.ir**

زمان دریافت: ۱۳۸۸/۶/۲۱

زمان پذیرش: ۱۳۸۸/۷/۲۶

چکیده

استفاده از هیدروژن به عنوان سوختی پاک و تجدیدپذیر، نگرانی‌های زیست محیطی را کاهش می‌دهد و راهکاری برای حل مسائل امنیت و استقلال انرژی است و باید برای تولید آن روشهای اقتصادی توسعه یابند. در حال حاضر بیشترین هیدروژن تولید شده در صنعت جهانی بر اساس واکنش تبدیل متان با بخار و سپس واکنش کاتالیزی جابجایی گاز- آب است که به خاطر هزینه زیاد عملیات در دمای بالا و تصفیه نهایی گاز، در سالهای اخیر روشهای جایگزین از جمله تولید زیستی مورد توجه قرار گرفته اند. روشهای زیستی در کنار تولید سوخت پاک، پتانسیل کاهش پسماند را نیز به همراه دارند. در این مقاله فرایند زیستی جابجایی گاز- آب با توجه به میکروارگانیسم‌های شرکت کننده و انواع راکتور به طور کامل بررسی شده است.

کلمات کلیدی: واکنش زیستی جابجایی گاز- آب، باکتریهای فتوسنتزکننده، گاز سنتز، راکتور زیستی

۱- مقدمه

واکنش زیستی جابجایی گاز- آب، یک فناوری مؤثر اقتصادی در آماده کردن گاز سنتز برای ذخیره سازی یا مصرف مستقیم در پیلهای سوختی است. در این واکنش، مطابق معادله (۱)، CO به CO_2 اکسید می‌شود در حالی که آب به هیدروژن احیاء می‌شود:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad (۱)$$

از آنجا که این واکنش، گرمازاست، ثابت تعادل با افزایش دما، کاهش می‌یابد و تبدیل کامل CO به هیدروژن را محدود می‌کند. فرایندی که در حال حاضر در صنعت برای این واکنش پذیرفته شده است، از راکتور کاتالیزی در دمای بالا استفاده می‌کند که در آن ثابت تعادل K، تقریبا ۱۰ است. در واکنشهای زیستی که در دماهای محیطی کار می‌کنند، ثابت تعادلی تقریبا $۱۰^۴$ است. لذا با توجه به تعادل واکنش، انجام عملیات در دمای محیطی برتری قابل توجهی دارد[۱]. با توجه به امکان استفاده از کاتالیزگرهای زیستی برای انجام این واکنش، بررسی مزایا و مشکلات آنها ضروری است و در ادامه به آن اشاره خواهد شد. همچنین برای آگاهی از شرایط واکنش در حالت زیستی، میکروارگانیسمهای مربوطه و سرعت تولید هیدروژن توسط آنها و عوامل بازدارندگی هر کدام نیز بررسی خواهد شد. از طرف دیگر، انتخاب راکتور مناسبی که بتواند مشکلات مربوط به انتقال جرم گاز به فاز مایع را مرتفع نماید از اهمیت بالایی برخوردار است. در نتیجه با بررسی منابع و مقالاتی که در این زمینه در سالهای اخیر صورت گرفته است، انواع راکتورهای به کار گرفته

شده، طبقه‌بندی شده‌اند و مهمترین مسائل مربوط به هریک بیان خواهد شد.

۲- مزایا و مشکلات کاتالیزگرهای زیستی

استفاده از کاتالیزگرهای زیستی برای خالص سازی گاز سنتز، به عبارت دیگر تبدیل CO_2 به هیدروژن، مزایای خاصی نسبت به کاتالیزگرهای فلزی دارد که می‌تواند موارد زیر را شامل شود.

۱- فرایندهای زیست‌شناختی می‌توانند در دماها و فشارهای نسبتا کم کار کنند. اکثر کاتالیزگرهای زیستی نزدیک به دماهای محیطی عمل می‌کنند که باعث می‌شود هزینه‌های مربوط به دماهای بالای مورد نیاز کاتالیزگرهای فلزی کاهش یابد. در مورد واکنش جابجایی گاز- آب، از آنجایی که واکنش دمای محیطی محدودیت تعادلی ندارد، کار در دمای محیطی مفید است [۲].

۲- از آنجایی که همهٔ واکنشهای زیستی جابجایی گاز- آب در تاریکی واقع می‌شوند، واکنش میتواند در راکتورهای بسته انجام شود که باعث طراحی ساده‌تر راکتور شده و هزینه‌ها را کاهش می‌دهد.

۳- کاتالیزگرهای زیستی اغلب نسبت به آلاینده‌های گاز سنتز مقاوم‌تر از کاتالیزگرهای فلزی هستند در حالی که گروه دوم برای مسمومیت مستعدترند. برخی میکروارگانیسمها حتی قادرند خود را با آلاینده هایی نظیر قیرها وفق دهند [۳].

از طرف دیگر موانع زیر برای استفاده از کاتالیزگرهای زیستی وجود دارند که باید به آنها توجه شود.

۱- رشد سلولی در واکنش زیستی جابجایی گاز- آب اغلب کند است، در نتیجه مدت واکنش طولانی‌تر است. از آنجائی که این واکنش، بی‌هوازی است و در تاریکی پیش می‌رود، برای متابولیزم سلولی به اندازهٔ واکنشهای هوازی و فتوسنتزی انرژی فراهم نمی کند. ضمن آنکه محیط زیست راکتور باید ضدعفونی باشد.

۲- تبدیل گاز سنتز به هیدروژن، با بازدارندگی آنزیمی توسط سازنده‌های گاز سنتز نظیر مونوکسیدکربن (CO) و اکسید نیتروژن (NO) روبرو است. NO و CO در فشارهای جزئی بالا می‌توانند باعث بازدارندگی هیدروژناز[1]، آنزیمی که در واکنش جابجایی آب- گاز درگیر است، شوند [۴].

۳- در صورت استفاده از CO به عنوان سوبسترا که به صورت گاز است، واکنش با محدودیت‌های انتقال جرم روبرو است و سرعت انتقال جرم واکنشگر گازی و در نتیجه اندازهٔ راکتور توسط انتقال جرم کنترل می‌شود.

۳- روشهای زیستی تولید هیدروژن

تولید زیستی هیدروژن راهی عملی برای عرضه پایدار هیدروژن با آلایندگی کم و بازدهی بالا است، بنابراین مسیری مطلوب برای تولید هیدروژن می‌باشد [۵]. تولید زیستی هیدروژن به عنوان محصول جانبی متابولیزم میکروارگانیسم، یک حوزه جدید جالب برای توسعه فناوری است که پتانسیل تولید هیدروژن را از انواع منابع تجدیدپذیر مطرح می‌کند [۶]. همه فرایندهای زیستی تولید هیدروژن به حضور آنزیم‌های هیدروژن دهنده بستگی دارند [۷]. به طور فرضی ممکن است کیفیت یا فعالیت ذاتی این آنزیم‌ها فرایند کلی را محدود کند. مشخص شده است که همه آنزیم‌ها، گروه‌های فلزی کمپلکسی[2] را به عنوان موضع فعال[3] دارند و موضع‌های فعال واحدهای آنزیمی در فرایند پیچیده‌ای شامل آنزیم‌های کمکی و مراحل بلوغ پروتئین، سنتز می‌شوند. برای انجام این واکنش ها، سه آنزیم نیتروژناز[4]، هیدروژناز آهنی[5] و هیدروژناز نیکل آهنی[6] شناخته شده اند [۸].

روشهای زیستی تولید هیدروژن را می‌توان به گروه‌های زیست‌نورکافت (بیوفتولیز) مستقیم، زیست‌نورکافت غیر مستقیم، واکنش زیستی جابجایی گاز- آب، تخمیر نورانی و تخمیر تاریک طبقه بندی کرد که در آنها سه نوع میکروارگانیسم شامل سیانوباکتری‌ها، باکتری‌های بی‌هوازی و باکتری‌های تخمیرکننده شرکت دارند.

۳-۱ روش تخمیر

با رشد باکتریهای بی‌هوازی و برخی میکروجلبکها[7] مانند جلبک سبز[8]، روی سوبستراهای غنی از کربوهیدرات می‌توان در یک محیط تاریک با توجه به محصولات نهایی تخمیر مواد آلی که شامل

1. Hydrogenase

2. Complex Metallocluster
3. Active Site
4. Nitrogenase
5. Fe-Hydrogenase
6. NiFe Hydrogenase
7. Microalgae
8. Green Algae

هیدروژن و دی اکسیدکربن است، هیدروژن تولید کرد. کشتهای خالصی که می‌توانند از کربوهیدراتها هیدروژن تولید کنند، شامل گونه های[1] *اینتروباکتور*[2]، *باسیل*[3] و *کلاستردیوم*[4] است. سوبستراهای خالص استفاده شده، گلوکز، نشاسته و سلولز هستند. شرایط فرایند و نیز ماده تلقیح[5] اثر مهمی بر بازدهی هیدروژن دارند زیرا محصولات نهایی تخمیر را تحت تاثیر قرار می‌دهند[۸].

کربوهیدراتها، منابع برتر کربن آلی برای تولید هیدروژن هستند. هر مول گلوکز موجود در زیست توده، باتوجه به واکنشهای (۲) و (۳) درحالتی که اسید استیک محصول جانبی باشد، ۴ مول هیدروژن می‌دهد [۹و۷]:

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O_2 \rightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2 \qquad (۲)$$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2 \qquad (۳)$$

تخمیر بی‌هوازی در تاریکی توسط باکتری‌های هتروتروف[6] را می‌توان با فرایند (۴) توضیح داد [۸].

$$\text{زیست توده} + \text{کربوهیدرات} \xrightarrow{\text{تخمیر تاریک}} \text{اسیدهای آلی} \xrightarrow{\text{هیدروژناز}} H_2 + CO_2 \qquad (۴)$$

۳-۲ فرایندهای فتوسنتزی

بسیاری از ارگانیزم‌های نوردوست مانند باکتری‌های ارغوانی گوگردی[7] و غیرگوگردی، باکتری‌های سبز، سیانوباکتری‌ها و انواع جلبک‌ها می‌توانند به کمک انرژی خورشیدی، هیدروژن تولید کنند. میکروجلبک‌ها مانند جلبک سبز و سیانوباکتری‌ها، انرژی نور را جذب کرده الکترون ایجاد می‌کنند. سپس الکترونها بوسیله انرژی نور جذب شده توسط سیستم نوری، با مکانیزم‌های مختلفی که به نوع ارگانیزم بستگی دارد به فرودکسین[8] (FD) انتقال می‌یابند [۸]. فرایند کلی را می‌توان با رابطه (۵) نشان داد.

$$H_2O + CO_2 \xrightarrow[\text{نیتروژناز و هیدروژناز}]{\text{نور خورشید}} \text{کربوهیدراتها} + H_2 + CO_2 \qquad (۵)$$

برخی گونه‌ها مانند *ردوفسودوموناس کپسولات*[9]، طی پرتوافکنی و در حضور ترکیبات آلی مانند مالئات، ساکسینات و غیره هیدروژن تولید می‌کنند. سیانوباکتریها مثل جلبک آبی و سبز، پرجمعیت ترین گروه پرکاریوتهای نوردوست قادر به تولید هیدروژن هستند. بهرحال نورکافت زیستی مستقیم، نسبت به اکسیژن حساس است، بنابراین تولید پیوسته هیدروژن مشکل است. نورکافت زیستی غیرمستقیم می‌تواند مسئله را با تولید هیدروژن و اکسیژن در مراحل مختلف به منظور حل کردن موضوع حساسیت به اکسیژن، برطرف کند [۸].

۳-۳ واکنش جابجایی گاز- آب

تولید هیدروژن از واکنش زیستی جابجایی گاز- آب، مسیری جدید است. برخی باکتریهای نوردوست هتروتروف مثل *روبریویواکس ژلاتینوس*[10]، قادر به انجام واکنش جابجایی گاز- آب در دما و فشار محیطی هستند. این باکتری‌ها می‌توانند در تاریکی با استفاده از CO به عنوان تنها منبع کربنی زنده بمانند و آدنوزین تری فسفات (ATP)[11] ایجاد کنند که مطابق با واکنش (۶)، اکسید شدن CO را با کاهش H^+ به H_2 جفت می‌کند[۸].

$$\text{زیست توده} \rightarrow CO(g) + H_2O(l) \rightarrow CO_2 + H_2\,(g)$$

$$\Delta G^\circ = -۲۰/۱ \ (kJmol^{-1}) \qquad (۶)$$

باکتریهای ارغوانی غیرگوگردی، واکنش جابجایی آب- CO را در تاریکی انجام می‌دهند و کل CO را نزدیک به مقدار استوکیومتری به هیدروژن تبدیل می‌کنند. آنها همچنین قادرند در حضور سوبستراهای آلی دیگر، CO را مصرف کنند. زیست توده موجود در طبیعت به سادگی می‌تواند توسط تبدیل ترموشیمیایی به گاز- آب، یعنی CO و H_2O، تبدیل شود [۸].

سرعت سنتز هیدروژن با واکنش زیستی جابجایی گاز- آب در مقایسه با فرایند تخمیر تاریک بی‌هوازی بیشتر است. هزینه فراوری هیدروژن تولید شده از فرایند زیستی جابجایی گاز- آب در مقایسه

1. Species
2. *Enterobactor*
3. *Bacillus*
4. *Clostridium*
5. Inoculums
6. Heterotrophic
7. Purple Sulfur Bacteria
8. Ferredoxin
9. *Rhodopseudomonas capsulate*
10. *Rubrivivax gelatinosus*
11. Adenosine Triphosphate

با فرایندهای دیگر که در حدود ۱۲ تا ۲۰ دلار بر کیلوگرم است، ۳/۴ دلار بر کیلوگرم تخمین زده شده است [۸].

۴- میکروارگانیسم‌های دارنده مسیر[1] جابجایی گاز- آب

واکنش زیستی جابجایی گاز- آب تا حد زیادی به کارکرد کاتالیزگر بستگی دارد و تلاشهای زیادی برای مجزا کردن گونه‌های بهبود یافته انجام شده است. تعداد کمی از میکروارگانیسمها دربردارنده مسیر جابجایی آب- گاز برای تولید هیدروژن از اکسیداسیون CO هستند [۱۳-۱۰]. به‌وسیله تغذیه کشت میکروارگانیسم با گاز سنتز می‌توان هیدروژن اضافی به دست آورد. باکتری‌های فتوسنتزکننده‌ای مانند *رودوسفیریلیوم روبروم*[2]، *رودوفسودوموناس پالوستریس*[3]، *رودوفسودوموناس ژلاتینوسا*[4] و *روبریویواکس ژلاتینوسوس* CBS[5] قادرند CO را طی واکنش جابجایی گاز- آب، معادله (۱)، به H_2 تبدیل کنند [۱۶-۲]. این باکتریها معمولاً حاوی آنزیم‌های CODH[6] و هیدروژناز برای انجام واکنش (۱) هستند. برخی از باکتری‌هایی که قادرند واکنش جابجایی گاز- آب را انجام دهند در ادامه شرح داده شده است.

آر. روبروم یک باکتری ارغوانی سرخ غیرگوگردی است که بخاطر سرعت زیاد جذب[7] CO و بازدهی زیاد هیدروژن نزدیک به مقدار استوکیومتری، معروف است [۱۶]. این باکتری مارپیچی شکل، معمولا در لجن[8]، فاضلاب[9] و آب برکه[10] یافت می‌شود و می‌تواند از اسیدهای آلی و همچنین CO برای متابولیزم خود استفاده کند. نجف پور و همکارانش گزارش کردند که حضور اسید استیک در محیط، جذب CO را توسط این میکروارگانیسم تحت تاثیر قرار می‌دهد و محدوده بهینه غلظت اسید استیک که منجر به بازدهی زیاد H_2 می‌شود، (g/l) ۲-۱ است [۱۷]. رشد این باکتری سریع و در مقابل غلظت زیاد مونوکسیدکربن و ترکیبات گازی گوگردی مقاوم است و برای رشد به نور نیاز دارد [۱۸]، ولی واکنش شیمیایی واقعی در تاریکی انجام می‌شود در نتیجه برای رشد فقط به یک زیست راکتور کوچک نیاز دارد و در هزینه‌های سرمایه‌ای و تامین انرژی نور، صرفه جوئی می‌کند [۱۹]. لیکن این باکتری نمی تواند روی CO به خوبی رشد کند، به علاوه در فشارهای جزئی CO زیاد، بالای atm ۰/۲، تولید هیدروژن متوقف می‌شود [۲۰]. بازدهی هیدروژن به طور نمونه ۰/۸۷ تا ۰/۹۸ مول هیدروژن بر هر مول مونوکسیدکربن است [۱۷و۱۶].

رودوفسودوموناس پالوستریس، باکتری ارغوانی غیرگوگردی نوردوست است. در حضور نور و با سرعت h^{-1} ۰/۳، رشد می‌کند و با متابولیت CO در غیاب نور، با سرعت زیادی هیدروژن می‌دهد [۱۵]. تغذیه این میکروارگانیسم، متنوع است؛ همچنین می‌تواند انواع گسترده ای از ترکیبات آروماتیک را در شرایط هوازی و بی‌هوازی تجزیه کند [۲۱]. از طرف دیگر در غلظت‌های زیاد CO تا فشار تقریبا atm ۱ دچار بازدارندگی نمی شود با این حال نیاز به نور برای رشد سلولی، مانع مهمی برای دستیابی به چگالی سلولی زیاد است [۲۰].

آر. ژلاتینوسوس CBS، نیز یک باکتری ارغوانی غیرگوگردی است که شکل میله ای خمیده دارد. با فراهم شدن مسیر تولید هیدروژن در این ارگانیزم، این باکتری هم در نور و هم در تاریکی می‌تواند به طور یکسانی پیش برود. در غیاب نور، ارگانیزم می‌تواند از CO به عنوان تنها منبع کربن استفاده کند. سیستم آنزیمی هیدروژناز این باکتری بخاطر سرعت زیاد آزادسازی هیدروژن و مقاومت آن در برابر اکسیژن برخلاف هیدروژنازهای هرگونه دیگری که در مقالات علمی گزارش شده، منحصر به فرد است [۲۲]. با آن که این باکتری نوردوست است، ولی مسیر جابجایی CO در آن، در تاریکی بسیار فعال است. ضمن آنکه *CBS* حاوی سیستم اکسیدکنندگی هیدروژن است، این مسیر در تاریکی کار نمی کند به گونه ای که هیدروژن تولید شده در فاز گازی کشت باقی می‌ماند [۲۳]. ویژگی دیگر واکنش جابجایی CO در ثابت تعادل بالای آن، نزدیک به ۷۸۰۰۰ در ۳۰ °C است که این فرایند را برای تولید انبوه هیدروژن بدون نگرانی از بازدارندگی بازخورد محصول، ایده آل می‌سازد [۱].

برای تعیین بازدارندگی هیدروژن هیچ آزمایشی انجام نشده، اما مشخص شده است که این باکتری می‌تواند برای پشتیبانی از رشد سلولی، هیدروژن را جذب کند [۱۴]. در ضمن یک محصول جانبی با ارزش زیاد توسط این میکروارگانیسم در واکنش جابجایی گاز-

1. Pathway
2. *Rhodospirillum rubrum*
3. *Rhodopseudomonas palustris*
4. *Rhodopseudomonas gelatinosa*
5. *Rubrivivax gelatinosus* CBS
6. Carbon Monoxide Dehydrogenase
7. Uptake
8. Mud
9. Sewage
10. Pond Water

آب، ترموپلاستیک‌های قابل تجزیه زیستی مثل PHA[1]ها و یا پروتئین تک سلولی است [۲۳]. بازدهی هیدروژن توسط آن به طور نمونه ۱/۴-۰/۳۵ مول هیدروژن به ازای هر مول CO است [۱۴].

بر اساس مطالعات بازدارندگی کلرامفنیکول[2]، CO باعث سنتز مجدد پروتئین‌های جدید در مسیر جابه‌جائی CO می‌شود. کلرامفنیکول مانع سنتز پروتئین جدید می‌شود ولی بر فعالیت آنزیم هیدروژناز بی اثر است. بر اساس مطالعات درمان آنتی بیوتیکی مشخص شده است که CO هم برای سنتز مجدد CODH و هم هیدروژناز عمل می‌کند در نتیجه مقدار CO باید در حدی باشد که آنزیم‌های جدید به طور پیوسته بتوانند سنتز شوند. با توجه به آنکه CO به عنوان تحریک کننده واکنش جابه‌جائی CO استفاده می‌شود، بنابراین حضور ثابتش برای حفظ این واکنش در سرعتی بالاتر و نیز دوره ای طولانی‌تر ضروری است. به طور کلی مونوکسیدکربن نقشی چندگانه در سیستم اکسیداسیون میکروبی دارد. به عنوان یک سوبسترا به کارگرفته می‌شود، به علاوه یک تحریک کننده و همچنین یک بازدارنده است. برای دستیابی به فعالیت بهینه باید نحوه تنظیم مسیر کلی توسط CO مشخص شود [۲۳].

سیتروباکتر گونه Y.19[3]، عضوی از خانواده آنتروباکتریاسه[4] و یک باکتری جدید هتروتروف شیمیایی[5]، میله ای شکل کوتاه، غیر نوردوست، گرام منفی، زرد رنگ یا زرد و سبز و بی‌هوازی اختیاری است که برای رشد سلولی و نیز تولید هیدروژن به نور نیاز ندارد و در هاضم بی‌هوازی لجن فاضلاب یافت شده است. از سیترات، گلوکز، ساکاروز و لاکتوز می‌تواند به عنوان منبع کربن و انرژی استفاده کند. در شرایط هوازی، ۸۰٪ اکسیژن، سلولها با سرعت رشد ویژه $0/7\ h^{-1}$ رشد می‌کنند و چگالی نهایی سلول حدود (g/l) ۲ است اما در شرایط هوازی رشد سلولی بسیار آهسته و چگالی سلولی بسیار کم است. درهرصورت باز هم تا حدودی مصرف CO و تولید هیدروژن دیده شده است لذا بهتر است برای بالا بردن سطح تولید هیدروژن، فاز رشد سلولی از فاز تولید هیدروژن، برای مثال، بوسیله کشت دو مرحله ای شامل رشد هوازی و تولید بی‌هوازی هیدروژن، جدا شود [۳۵و۲۰]. این میکروارگانیسم از جهات بسیاری منحصر به فرد است.

1. Polyhydroxyalkanoate
2. Chloramphenicol درمان آنتی بیوتیکی
3. Citrobacter Sp. Y19
4. *Enterobacteriaceae*
5. Chemoheterotrophic

تاکنون میکروارگانیسم‌های گزارش شده که واکنش جابجایی گاز- آب را کاتالیز می‌کنند به طور عمده باکتری‌های فتوسنتزکننده یا باکتری‌های به شدت بی‌هوازی بوده‌اند [۲۴]. اما گونه Y19 به هیچکدام از آنها تعلق ندارد زیرا به روش هتروتروف شیمیایی در شرایط هوازی رشد می‌کند و با انتقال به شرایط بی‌هوازی به سادگی فعالیت کاتالیزکنندگی خود برای واکنش جابجایی گاز- آب را باز می‌یابد. بعلاوه، سرعتهای رشد و تولید هیدروژن به بزرگی ۰/۷ بر ساعت و ۳۳ میلی مول بر گرم سلول بر ساعت است. بنابراین پتانسیل زیادی برای کاربردهای صنعتی واکنش زیستی جابجایی گاز- آب دارد [۲۰].

۵- راکتورهای زیستی برای واکنش جابجایی گاز- آب

راکتورهای زیستی بزرگتر از راکتورهای کاتالیزی دما بالا هستند اما به خاطر مواد ارزان‌تر، باعث صرفه جوئی در هزینه می‌شوند. راکتورهای زیستی مختلفی برای واکنش جابجایی گاز- آب در مقالات بررسی شده است. با توجه به محدودیت انتقال جرم از فاز گاز CO و تاثیر آن بر سرعت واکنش، انتخاب نوع راکتور مناسب، اهمیت خاصی دارد.

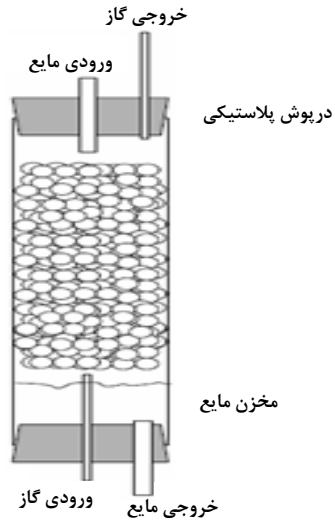
۵-۱ راکتورهای بستر چکه‌ای[6] (TBR)

از این راکتورها برای تولید هیدروژن از CO استفاده شده است [۱۴و۲]. این، یک راکتور لوله ای عمودی است که آکنده از موادی جامد برای افزایش انتقال جرم بین فازهای گاز و مایع است که سلولها می‌توانند به آنها بچسبند و اغلب سطح متخلخلی نیز برای رشد آنها فراهم می‌کند. همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، جهت حرکت سیال معمولا جریان ناهمسو است به صورتی که مایع روبه پایین چکه می‌کند و گازها روبه بالا جریان دارند. انتقال جرم گاز مایع در این راکتورهای زیستی خوب است اما کنترل و آنالیز مشکل است [۲].

برای اندازه گیری سرعت ویژه مصرف CO و آزادسازی هیدروژن توسط باکتری و بررسی اثر غلظت مونوکسیدکربن و فشار راکتور بر قابلیت تولید حجمی راکتورهای زیستی بستر چکه ای آزمایش هایی انجام شده است. ثابت سرعت ظاهری k_{app}، که معیاری برای قابلیت

6. Trickle-Bed Reactors (TBR)

تولید راکتور است، تحت تاثیر غلظت مونوکسیدکربن ورودی در محدوده ۹۹-۸٪ نمی‌باشد. با بررسی ثابت سرعت ظاهری بر حسب تابعی از فشار عملیاتی، مشخص شده است که افزایش فشار راکتور از مقدار محیطی تا تقریبا psia ۸۰، قابلیت تولید راکتور را افزایش می‌دهد. علت این امر به طور عمده بخاطر کاهش در pH محیط راکتور زیستی و اسیدی شدن بیش از حد محیط بر اثر افزایش انحلال‌پذیری CO_2 است [۲۵].



شکل ۱- طرحواره زیست راکتور بستر چکه ای با جریان متقابل [۲۵]

حاصلضرب فعالیت ویژه میکروارگانیسم در جرم میکروبی در یک زیست راکتور، حداکثر قابلیت تولید حجمی آن راکتور است. دانستن اثر فشار و غلظت مونوکسیدکربن ورودی بر قابلیت تولید راکتور اهمیت دارد زیرا به نظر می‌رسد در کاربردهای مختلف تجاری، این دو پارامتر فرایندی تغییرات گسترده ای دارند. با انجام آزمایش‌های ناپیوسته[1] می‌توان فعالیت ویژه جابه‌جایی میکروارگانیسم را اندازه گیری کرد و به وسیله آزمایش‌های جریان پیوسته اثرات غلظت CO و فشار را بررسی نمود. واکنش زیستی جابجایی CO، معادله (۱)، در محدوده بسیار گسترده ای از غلظتهای ورودی مونوکسیدکربن دوام دارد و هیچگونه مسموم شدگی میکروارگانیسم در غلظتهای زیاد CO ورودی واقع نمی شود [۲۵].

1. Batch

اندازه‌گیری سرعت ویژه جذب سوبسترا از لحاظ نظری بسیار ساده است؛ با اندازه گیری مقدار سوبسترا درکشت در طول زمان، سرعت ویژه جذب ماده غذایی عبارت از سرعت تغییر ماده غذایی تقسیم بر جرم باکتریها در کشت است. برای یک متابولیت، سرعت ویژه تولید نیز عبارت از سرعت تغییر متابولیت موجود تقسیم بر جرم باکتریهای محیط کشت است. اما هنگامی که سوبسترا یا متابولیت، گاز باشد، مشکلاتی روی می‌دهد. به عنوان مثالی خاص، محیطی بسته در یک بطری را در نظر بگیرید که به طور نسبی با کشت *روبریویواکس* ژلاتینوسوس CBS پر شده است. فضای بالای محیط حاوی غلظت خاصی از مونوکسیدکربن است که برای مصرف شدن توسط کشت باکتریها، ابتدا باید وارد فاز مایع شود. اندازه گیری سرعت جذب CO توسط کشت باکتریها از طریق اندازه گیری تغییر CO در فضای بالایی به راحتی توسط کروماتوگرافی گازی انجام می‌شود. با تقسیم سرعت کلی جذب CO بر کل جرم سلول در کشت، سرعت ویژه جذب CO به صورت زیر محاسبه می‌شود:

جرم کل سلول (گرم) / سرعت کلی جذب CO (مول بر دقیقه) = سرعت ویژه (مول بر دقیقه بر گرم)

این رابطه تنها در صورتی صادق است که هیچ محدودیت انتقال جرم وجود نداشته باشد، زیرا تنها در آن صورت، سرعت جذب CO به طور مستقیم مربوط به کل جرم سلولی است. برای مثال، اگر سرعت اندازه گیری شده به طور کامل توسط انتقال جرم کنترل شود آنگاه افزایش جرم سلولی تا ده برابر، اثری بر سرعت کلی اندازه‌گیری شده جذب CO نخواهد داشت. برای تعیین سرعت ویژه جذب، با مرتب کردن رابطه قبل به صورت زیر به وضوح مشخص می‌شود که در نبود محدودیت‌های انتقال جرم، با افزایش چگالی سلولی در کشت باکتریایی باید سرعت کلی جذب CO به صورت خطی افزایش یابد، یعنی دو برابر شدن چگالی سلولی باید سرعت کلی جذب CO را دو برابر کند.

سرعت کلی جذب CO (مول بر دقیقه) = سرعت ویژه (مول بر دقیقه بر گرم) × جرم سلولی (گرم)

در نبود محدودیت‌های انتقال جرم، شیب بهترین خط برازش کننده سرعت کلی جذب CO بر حسب جرم سلولی، سرعت ویژه را می‌دهد. در مقادیر بسیار زیاد جرم سلولی، سرعت کلی جذب CO به صورت خطی با جرم سلولی افزایش نخواهد یافت. با استفاده از این نکته می‌توان به صورت گرافیکی محدودیت انتقال جرم را تعیین

کرد. فقط داده هایی که در آنها همبستگی بین سرعت کلی جذب CO با جرم سلولی خطی است، محدودیت‌های انتقال جرم ندارند. برای برطرف کردن محدودیت‌های انتقال جرم و افزایش سرعت انتقال CO به فاز مایع می‌توان از هم زدن برای مثال با همزن دورانی[1] استفاده کرد.

در این راکتور با افزایش بیش از حد pH توانایی ارگانیزم‌ها برای اتصال به پوشش صافی بستر از بین می‌رود و فعالیت زیستی جابجایی گاز- آب از دست خواهد رفت در ضمن در pHهای پایین‌تر از محدودهٔ مناسب که باید به طور آزمایشگاهی تعیین شود، سلولها تجزیه شده و خواهند مرد[۱].

۵-۲ راکتورهای مخزنی همزدهٔ پیوسته (CSTR)[2]

این راکتورها معمولاً در تخمیر گاز سنتز استفاده می‌شوند اما در واکنش جابجایی گاز- آب نیز کاربرد دارند [۲۶]. یک CSTR، جریانی پیوسته از گاز دارد که از میان حجم ثابتی مایع می‌گذرد. مایع به طور نمونه محلول رقیقی از مواد مغذی ضروری برای رشد و ادامه حیات کاتالیزگر میکروبی است. گاز سنتز با عبور از میان یک سیستم هوادهی[3] به صورت حباب در می‌آید و برای افزایش انتقال جرم بین دو فاز نیاز به هم زدن[4] نسبتاً زیادی دارد [۲۷]. برای افزایش چگالی سلولی می‌توان سیستم‌های بازگردانی سلولی را در ترکیب با CSTR به کاربرد. در چنین سیستمی، محیط کشت مایع[5] تخمیر از میان یک فیلتر بازگردانی پمپ می‌شود و قسمت نگهداشته شده حاوی سلولها از قسمت نشت کرده[6] یا محیط عاری از سلول، جدا شده و به راکتور زیستی بازگردانده می‌شود. این فرایند مانع اتلاف توده سلولی از راکتور طی عملیات پیوسته می‌شود و نیز اجازه می‌دهد CSTR در سرعت رقت بزرگتر از بیشینه سرعت رشد کاتالیزگر میکروبی کار کند. کلاسون و همکاران با استفاده از بازگردانی سلولی در مطالعات خود، افزایش ۲ تا ۴ برابر در غلظت سلولی را مشاهده کردند [۲۸].

عامل مهم در طراحی این راکتورها و محاسبه ضریب انتقال جرم، سرعت هم زدن است که تاثیر زیادی در انتقال حبابهای CO به میکروارگانیسم و همچنین معلق نگه داشتن آنها دارد [۳۰-۲۹]. هرچه سرعت هم زدن بیشتر باشد، حبابهای گاز در اندازهٔ کوچکتری پخش شده و سطح تماس بیشتری خواهند داشت. درنتیجه غلظت CO در جریان خروجی راکتور کاهش می‌یابد یعنی میکروارگانیسم، CO بیشتری مصرف کرده است [۲۶]. در سرعت هم زدن پایین، غلظت سلولی نوسان دارد و در نهایت کاهش می‌یابد زیرا محتوای راکتور زیستی به خوبی هم‌زده نمی شود. عامل مهم دیگر شدت جریان گاز ورودی به راکتور است که با افزایش آن تولید هیدروژن زیاد می‌شود [۳۱].

شدت نور یک پارامتر فرایندی مهم محسوب می‌شود که بر رشد باکتری‌های فتوسنتز کننده مؤثر است [۱۸]. با افزایش شدت نور، وزن خشک سلولی نیز افزایش می‌یابد و می‌توان نتیجه گرفت رشد میکروارگانیسم به نور وابسته است. اگر هم زدن در سرعت مؤثر باشد، عرضه نور نیز کافی خواهد بود [۳۱].

۵-۳ راکتورهای ستون جوشان[7]

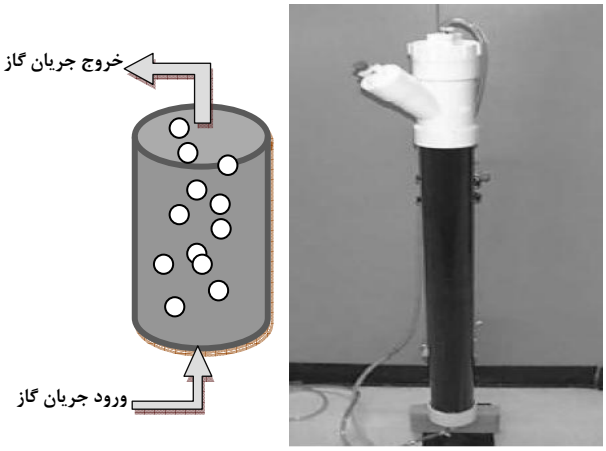
راکتورهای زیستی ستون جوشان دارای کشت باکتریایی معلق هستند که از میان آن گاز واکنش‌گر می‌گذرد و برای تولید هیدروژن و نیز اتانول از گاز سنتز قابل استفاده هستند. این راکتورها نسبت ارتفاع به قطر یا نسبت صفحه[8] بزرگی دارند که در آن می‌توان حتی بدون استفاده از هم زدن اضافی به انتقال جرم بالایی دست یافت. با استفاده از دیسکهای متخلخل لعابی[9] که برای پخش گاز سنتز استفاده می‌شود می‌توان به اندازه‌های حباب کوچکتر و پخش بهتر گاز رسید [۳۲]. در شکل (۲) تصویری از این نوع راکتورهای زیستی نشان داده شده است. به هرحال، در ستون‌های جوشان، افت فشار در ظرفیت بالا زیاد است. برای حل این مشکل راکتور جدید ستون جوشان بازگردانی (RBR)[10]، توسط گروه انرژی NREL توسعه یافته است که انتقال جرم خوبی را فراهم می‌کند و کنترل و آنالیز آن آسانتر است. استفاده از فعال‌کننده سطحی[11] با پایدار کردن ظاهری فاز جوشان و جلوگیری از به هم پیوستگی حبابها، سطح مشترک بیشتری را برای انتقال جرم در راکتور فراهم می‌کند. همچنین

1. Orbital Shaker
2. Continuous Stirred-Tank Reactors
3. Sparger
4. Agitation
5. Broth
6. Permeate
7. Bubble-Column Reactors
8. Aspect Ratio
9. Porous Fritted Discs
10. Recirculating Bubble-Column Reactor
11. Surfactant

تلقیح و برداشت کشت در راکتورهای زیستی با ستون جوشان، ساده است [۳۳].

۵-۴ راکتورهای با بستر آکنده[1] یا راکتورهای با سلول تثبیت شده[2]

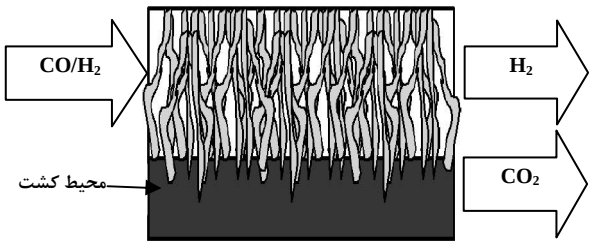
این راکتورها که نمونه ای از آن در شکل (۳) نشان داده شده است، ستونهای پرشده ای از ذرات کاتالیزگر زیستی تثبیت شده هستند [۳۴]. در یک شدت جریان مشخص معمولا افت فشار کمتری در مقایسه با راکتورهای ستون جوشان دارند در نتیجه برای دستیابی به افت فشار کم استفاده می‌شوند و معمولا همزمان کار می‌کنند [۲۷]. فایده این راکتورها چگالی سلولی زیاد کاتالیزگر میکروبی و سهولت جداسازی سلولها از محیط کشت مایع تخمیر است. اما، انتقال جرم گاز معمولا در چنین راکتورهایی پایین است. معمولا کشت باکتریایی را روی یک پایه جامد مهار می‌کنند. در یکی از روش‌های خاص تثبیت باکتری در راکتور فرشی وارونه[3] که در NREL استفاده شده است، فیبرهای نایلونی فرش همانطور که در شکل (۴) دیده می‌شود، باکتری‌های تثبیت شده را نگه می‌دارند. محصول گازی CO_2 توسط محیط مایع جذب می‌شود و هیدروژن را در فاز گاز تنها باقی می‌گذارد [۳۳].



شکل ۲- نمودار طرح کلی و تصویر زیست راکتور ستون جوشان آزمایش شده در NREL، ستون به قطر ۷/۶cm، و ارتفاع، ۹۰cm است [۳۳]

1. Packed-Bed Reactors
2. Immobilized-Cell Reactors
3. Inverted Carpet Reactor

شکل ۳- زیست راکتور با سلول تثبیت شده



شکل ۴- نمودار طرح کلی و تصویر راکتور فرشی وارونه در NREL

۶- بحث و نتیجه‌گیری

واکنش زیستی جابجایی گاز- آب، یک فناوری مؤثر اقتصادی در آماده کردن گاز سنتز برای ذخیره سازی یا مصرف مستقیم در پیلهای سوختی است. تعداد کمی از میکروبها دربردارنده مسیر جابجایی گاز- آب برای تولید هیدروژن از اکسایش CO هستند. برای مثال باکتری‌های فتوسنتزکننده ای مثل *رودوسفیریلوم روبروم* و *روبریویواکس ژلاتینوسوس* CBS و باکتری جدید هتروتروف شیمیایی به نام *سیتروباکتور* گونه Y19 قادرند CO را طی واکنش جابجایی گاز- آب، به H_2 تبدیل کنند. سرعت جذب CO و بازدهی هیدروژن توسط *آر. روبروم* زیاد است.به علاوه رشد آن سریع و در برابر غلظت زیاد CO و ترکیبات گازی گوگردی مقاوم است لذا برای کاربردهایی که گازسنتز حاوی ترکیبات گوگردی باشد مناسب‌تر است اما روی CO به خوبی رشد نمی کند و در فشار جزئی زیاد CO تولید هیدروژن متوقف می‌شود. سیستم آنزیمی *روبریویواکس*

ژلاتینوسوس CBS منحصر بفرد و در مقابل اکسیژن مقاوم و سرعت آزادسازی هیدروژن آن بالاست. اما باید بـه نقـش چندگانـه CO بـه عنوان سوبسترا، تحریک کنندهٔ مسیر جابجایی و نیز بازدارنده دقـت شود. برخلاف همه میکروارگانیسم‌های بررسی شده، بـاکتری جدیـد *سیتروباکتر* Y19، برای رشد نیازی به نور نـدارد. بعـلاوه، سـرعتهای رشد و تولید هیدروژن به حـدی اسـت کـه پتانـسیل زیـادی بـرای کاربردهای صنعتی واکنش زیستی جابجایی گاز- آب دارد.

در میـان فراینـدهای تولیـد هیـدروژن از زیـست تـوده بـه روش زیـست‌شـیمیایی، تخمیـر تاریـک تطبیـق پـذیرتر از فراینـدهای فتوسنتزی است زیرا نیاز آنزیم نیتروژناز به انرژی زیاد است، بازدهی تبدیل انرژی خورشیدی کم و برای نورزیست‌راکتورهای بـی‌هـوازی، مکان زیادی لازم است. اما سرعت تولیـد هیـدروژن توسـط واکـنش جابجایی گاز- آب زیست‌شناختی توسط راکتورهای زیستی با ستون جوشان و بستر چکه ای، بیشتر از فراینـد تخمیـر اسـت، در نتیجـه هزینه تولید هیدروژن در مقایسه با فرایندهای زیست‌شناختی دیگـر کاهش می‌یابد.

مراجع

[1] F.V. Gary, J. Huang, Sh. Smolinski, K. Kronoveter , P. Maness,"Biological hydrogen from fuel gases", Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405 National Renewable Energy Laboratory, (2002).

[2] E. J. Wolfrum, A. S. Watt, "Bioreactor design studies for a hydrogen-producing bacterium", Applied Biochemistry and Biotechnology, 98-611, (2002).

[3] A.Ahmed, B. G. Cateni, R. L. Huhnke, R. S. Lewis, "Effects of biomass-generated producer gas constituents on cell growth, product distribution and hydrogenase activity of Clostridium carboxidivorans P7T", Biomass and Bioenergy, 30 (7), 665, (2006).

[4] A. I. Krasna, "Hydrogenase: Properties and applications", Enzyme and Microbial Technology, **1** (3), 165, (1979).

[5] K.J. Wu, J.S. Chang, "Batch and continuous fermentative production of hydrogen with anaerobic sludge entrapped in a composite polymeric matrix", Process Biochem, 42, 279, (2007).

[6] D.Y. Cheong, C.L. Hansen, "Bacterial stress enrichment enhances anaerobic hydrogen production in cattle manure sludge", Appl Microbiol Biotechnol, 72, 635, (2006).

[7] P.C. Hallenbeck, J.R. Benemann, "Biological hydrogen production: fundamentals and limiting processes", Int. J. Hydrogen Energy, 27, 1185, (2002).

[8] R.C. Saxena, D.K. Adhikari, H.B. Goyal, "Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 167, (2009).

[9] D. Eliezer, N. Eliaz, O.N. Senkov, F.H. Froes, "Positive effect of hydrogen in metals", Mater Sci. Eng, A 280, 220, (2004).

[10] V. Svetlitchnyi, C. Peschel, G. Acker , O. Meyer, "Two membrane-associated NiFeS-carbon monoxide dehydrogenases from the anaerobic carbon-monoxide-utilizing eubacterium Carboxydothermus hydrogeno-formans", J. Bacteriol., 183, 5134, (2001).

[11] R. L. Uffen, "Metabolism of carbon monoxide", Enzyme Microbial Technol., **3**, 197, (1981).

[12] D. R. Martin, L. L. Lundie, R. Kellum , H. L.Drake, "Carbon monoxide-dependent evolution of hydrogen by the homoacetate-fermenting bacterium Clostridium thermoaceticum", Curr. Microbiol., **8**, 337, (1983).

[13] M. N. Davidova, N. B. Tarasova, F. K. Mukhitova, F. K. Karpilova, "Carbon monoxide in metabolism of anaerobic bacteria", Can. J. Microbiol., 40, 417, (1994).

[14] W. M. Amos, "Biological Water-Gas Shift Conversion of Carbon Monoxide to Hydrogen", (No. NREL/MP-560-35592) Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, (2004).

[15] G. Y. Jung, H. O. Jung, J. R. Kim, Y. Ahn, S. Park, "Isolation and characterization of Rhodopseudomonas palustris P4 which utilizes CO with the production of H_2", Biotechnology Letters, 21 (6), 525, (1999).

[16] K. T. Klasson, K. M. O. Lundback, E. C. Clausen , J. L. Gaddy, "Kinetics of Light Limited Growth and Biological Hydrogen-Production from Carbon Monoxide and Water by Rhodospirillum-Rubrum", Journal of Biotechnology, 29 (1-2), 177, (1993).

[17] G. Najafpour, H. Younesi, A. R. Mohamed, "Effect of organic substrate on hydrogen production from synthesis gas using Rhodospirillum rubrum, in batch culture", Biochemical Engineering Journal, 21 (2), 123, (2004).

[18] G.D. Najafpour, H. Younesi, "Bioconversion of synthesis gas to hydrogen using a lightdependent photosynthetic bacterium, Rhodospirillum rubrum", World J. Microbiol. Biotechnol., 23, 275, (2007).

[19] R. Basu, K.T.Klasson, M.Takriff, E.C. Clausen, J.L. Gaddy, "Biological conversion of synthesis gas", Topical Report: Limiting Conditions/Scale-up, (1993).

[20] G. Y. Jung, J.R. Kim, H.O. Jung, J.Y. Park, S. Park, "A new chemoheterotrophic bacterium catalyzing water-gas shift reaction", Biotechnology Letters 21, 869, (1999).

[21] C. S. Harwood, J. Gibson, "Anaerobic and aerobic metabolism of diverse aromatic compounds by the photosynthetic bacterium Rhodopseudomonas palustris", Applied and Environmental Microbiology, 54, 712, (1988).

[22] P.C.Maness, S. Smolinski, A. C. Dillon, M. J. Heben, P. F. Weaver, "Characterization of the Oxygen Tolerance of a Hydrogenase Linked to a Carbon Monoxide Oxidation Pathway in Rubrivivax gelatinosus", American Society of Microbiology, 68, 2633, (2002).

[23] P.C.Maness, P.F. Weaver, "Production of poly-3-hydroxyalkanoates from CO and H2 by a novel photosynthetic bacterium.", Appl. Biochem. Biotechnol., 45/46, 395, (1994).

[24] J.G.Ferry, "CO dehydrogenase", Annu. Rev. Microbiol., 49, 305, (1995)

[25] E. Wolfrum, A. Watt, J. Huang, "Bioreactor Development for Biological Hydrogen Production", Proceedings of the U.S. DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405, (2002)

[26] K.S.K Ismail, G. Najafpour, H. Younesi, A. Mohamedd, A. Kamaruddin, "Biological hydrogen production from CO: Bioreactor performance", Biochemical Engineering Journal, **39**, 468, (2008).

[27] K. T. Klasson, M. D. Ackerson, E. C. Clausen, J. L. Gaddy, "Bioconversion of synthesis gas into liquid or gaseous fuels", Enzyme and Microbial Technology, 14 (8), 602 ,(1992).

[28] K. T. Klasson, M. D. Ackerson, E. C. Clausen, J. L. Gaddy, "Biological Conversion of Coal and Coal-Derived Synthesis Gas", Fuel, 72 (12), 1673, (1993).

[29] D.I.C. Wang, C.L. Cooney, A.L. Demain, P. Dunnill, A.E. Humphrey, M.D. Lilly, "Fermentation and Enzyme Technology", JohnWiley, New York, (1979).

[30] A.H.Scragg, "Bioreactors in Biotechnology: A Practical Approach", Ellis Horwood, New York, (1991).

[31] H.Younesi, G.Najafpour, K.S.K. Ismail, A. Mohamed, A.Kamaruddin , "Biohydrogen production in a continuous stirred tank bioreactor from synthesis gas by anaerobic photosynthetic bacterium: Rhodopirillum rubrum", Bioresource Technology, 99, 2612, (2008).

[32] J. L.Vega, E. C.Clausen, J. L.Gaddy, "Design of bioreactors for coal synthesis gas fermentations", Resources, Conservation and Recycling, 3 (2-3), 149, (1990).

[33] J.Edward, Wolfrum, F. Paul, Weaver, "Bioreactor Development for Biological Hydrogen Production", National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401, Proceedings of the U.S DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-26938, (1999).

[34] J. E. Bailey, D. F. Ollis, "Biochemical Engineering Fundamentals", 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, (1986).

[35] R. Sakazaki, I.V.Genus, "Citrobacter Werkman and Gillen 1932, 173AL", In: Krieg NR, ed. Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Vol. 1. Baltimore: Williams & Wilkins, 458-461, (1984).