

## چکیده:

خرما یکی از محصولات عمده کشاورزی ایران با مقادیر بالای کربوهیدرات است. در این پژوهش از ضایعات خرما به عنوان ماده اولیه برای تولید بیواتانول استفاده گردید. برای درک و آگاهی بهتر از چگونگی پیشرفت فرآیند تخمیر خرما مقدار کاهش قند، تولید بیواتانول و دی اکسید کربن و تغییرات درجه حرارت در طی فرآیند مورد اندازه گیری قرار گرفته و سپس بوسیله روابط متداول ریاضی شبیه سازی گردید. برای انجام فرآیند تخمیر به شیره خرما با بریکس ۷۵ آب اضافه گردید تا بریکس آن به ۲۰ رسید. به شربت بدست آمده مخمر *S. Cereviea* و مواد مغذی مورد نیاز برای رشد مخمر اضافه گردید. تخمیر در دمای  $1 \pm 30^{\circ}\text{C}$  صورت پذیرفت. بررسی روند تغییرات قند، بیواتانول، دی اکسید کربن در حین فرآیند تخمیر نشان داد که میزان تغییرات آنها در ۵ روز اول با سرعت زیادی صورت گرفت و سپس بطور چشمگیری کاهش یافت و تا حدود ۱۵ روز بعد از آن فرآیند تخمیر ادامه یافت و سپس متوقف شد. در پایان فرآیند میزان قند محلول از بریکس ۲۰ به ۸/۵ کاهش یافت. در مجموع میزان تولید بیواتانول از هر کیلوگرم شربت با بریکس ۲۰ حدود ۷۲ گرم بود. مجموع میزان گاز دی اکسید کربن ۷۰ میلی لیتر بر لیتر رسید. مقایسه مدل‌های استفاده شده نشان داد که تمامی مدل‌ها به خوبی داده های آزمایشگاهی را توجیه می کنند. ولی بهترین مدل برای شبیه سازی قند مدل لگاریتمی کاهشی ( $R^2 = 0.99$ ) و برای بیواتانول و دی اکسید کربن مدل گمپرتز با  $R^2$  بزرگتر از ۰/۹۸ بود. یک مدل اجزا محدود دو بعدی برای شبیه سازی توزیع درجه حرارت در رآکتور پیشنهاد گردید. برای مدل‌سازی، همه پارامترهای مدل شامل هدایت گرمایی، چگالی، ظرفیت گرمای ویژه و نرخ گرمایی متابولیکی به وسیله معادلات ریاضی تخمین زده شد که به ترتیب  $\frac{W}{m^3 \cdot K}$  ۰/۳۸،  $\frac{Kg}{m^3}$  ۱۷ / ۹۰۰،  $\frac{J}{Kg \cdot K}$  ۲۴۷۰ / ۸ و  $\frac{J}{Sm^3}$  ۶۴ / ۴۳۰۰ بدست آمد. مدل بخوبی توزیع درجه حرارت را در رآکتور نشان داد و همچنین بخوبی داده های آزمایشگاهی را توجیه کرد. ( $R^2 = 0.94$ )

## فهرست

۲	۱-۱. مقدمه .....
۶	۱-۲. هدف .....
۸	۱-۲. پرورش و تولید خرما .....
۱۰	۲-۲. ترکیبات شیمیایی میوه خرما .....
۱۰	۲-۲-۱. آب .....
۱۱	۲-۲-۲. کربوهیدرات .....
۱۱	۲-۳. تخمیر الکلی .....
۱۵	۲-۳-۱. نوع مخمر .....
۱۶	۲-۳-۲. نوع ماده اولیه .....
۱۷	۲-۳-۳. درجه حرارت محیط تخمیر .....
۱۸	۲-۳-۴. رطوبت اولیه محیط تخمیر .....
۱۸	۲-۳-۵. pH اولیه محیط تخمیر .....
۱۹	۲-۳-۶. مواد مغذی .....
۲۰	۲-۴. کاربرد اتانول در صنعت .....
۲۱	۲-۴-۱. سوختهای بیولوژیکی .....
۲۱	۲-۴-۲. بیومس .....
۲۲	۲-۴-۳. سوختهای مایع .....
۲۴	۲-۴-۴. استفاده از سوخت اتانول در کشورهای مختلف .....
۲۶	۲-۴-۵. فواید بیواتانول .....
۲۸	۲-۵. بررسی فرآیند تولید اتانول از محصولات کشاورزی .....
۳۰	۲-۶. مدلسازی ریاضی .....

۳۷	۲-۷. روش اجزاء محدود .....
۴۴	۳-۱. مواد و روشها .....
۴۴	۳-۲. تهیه شیر خرما .....
۴۵	۳-۳. ساخت دستگاه برای انجام تخمیر .....
۴۸	۳-۴. محیط تخمیر .....
۴۹	۳-۵. اندازه گیری فاکتورهای فرآیند تخمیر .....
۴۹	۳-۵-۱. اندازه گیری بریکس .....
۵۵	۳-۵-۲. اندازه گیری الکل .....
۵۸	۳-۵-۳. اندازه گیری CO <sub>2</sub> .....
۵۹	۳-۵-۴. اندازه گیری درجه حرارت .....
۶۰	۳-۶. مدلسازی فرآیند تخمیر .....
۶۰	۳-۶-۱. مدلسازی میزان مصرف واکنش دهنده ها (قندها) .....
۶۱	۳-۶-۲. مدلسازی میزان تولید فرآورده ها (اتانول، دی اکسید کربن) .....
۶۵	۳-۶-۳. مدلسازی درجه حرارت به روش اجزاء محدود .....
۶۹	۳-۷. مقایسه مدلها و انتخاب بهترین مدل .....
۷۱	۴-۱. خصوصیات شیر خرما .....
۷۱	۴-۲. میزان مصرف قند .....
۷۳	۴-۳. میزان تولید الکل .....
۷۵	۴-۴. میزان تولید گاز دی اکسید کربن .....
۷۷	۴-۵. مدلسازی فرآیند تخمیر .....
۷۷	۴-۵-۱. مدلسازی میزان واکنش دهنده ها (قندها) .....
۸۰	۴-۵-۲. مدلسازی میزان فرآورده ها (اتانول، دی اکسید کربن) .....
۸۷	۴-۶. مدلسازی درجه حرارت به روش اجزاء محدود .....
۸۷	۴-۶-۱. اندازه گیری پارامترهای مدل فوریه .....

١٠٣ ..... ٧-٤ . جمع بندی

١٠٦ ..... ١-٥ . پیشنهادات

١٠٩ ..... ١-٦ . منابع و مأخذ

# فصل ١

## مقدمه ، هدف

## ۱ - ۱. مقدمه

هر ساله محصولات کشاورزی مختلفی در سراسر جهان برای خوراک انسان و دام و همچنین مصارف صنعتی تولید می گردند که مقداری از آنها به دلایل مختلفی از قبیل رعایت نکردن اصول صحیح کاشت، داشت، برداشت، فرآوری نامناسب و همچنین بواسطه آفات از بین رفته و یا از کیفیت آنها کاسته می شود. میزان ضایعات محصولات کشاورزی متفاوت است و در برخی موارد بسته به فساد پذیری محصول، شرایط تولید و فرآوری و همچنین عملیات حمل و نقل و نگهداری به بیش از ۵۰ درصد نیز می رسند. میزان بالای ضایعات محصولات کشاورزی مخصوصاً در کشورهای جهان سوم سبب از دست رفتن منابع با ارزش غذایی و صنعتی گردیده است. نیاز به استفاده بهینه از این ضایعات و افزایش درآمد کشاورزان، محققان را به سمت ارائه روشها و راه حل هایی جهت استفاده بهینه از منابع تجدید شنی و تلاش برای استفاده مجدد از پسماندهای آلی نموده است.

خرما یکی از محصولات کشاورزی است که با داشتن مقادیر زیاد قند، املاح معدنی و ویتامینها بعنوان ماده غذایی اصلی و ارزشمند در جهان به شمار می آید. میزان تولید این میوه با ارزش در جهان در سال ۲۰۰۷ حدود ۶ میلیون تن بوده که از این میزان حدود ۹۴۰ هزار تن در ایران تولید گردیده است. کرمان نیز به عنوان یکی از تولید کنندگان اصلی خرما در ایران حدود ۲۷۰ هزار تن از تولید سالانه خرما در ایران را در سال ۲۰۰۷ به خود اختصاص داده است. سالانه حدود ۶۰٪ خرما تولیدی در ایران به مصرف داخلی و صادرات می رسد و حدود ۴۰٪ آن به دلایل مختلف از قبیل گرما شدید هوا، گرده افشانی نامناسب، برداشت نامناسب، عدم حمل و نقل و فرآوری مناسب محصول خرما سبب کاهش کیفیت محصول خرما و در نتیجه از بین رفتن این محصول با ارزش گردیده است. که حدود ۲۱٪ از این میزان ضایعات از مرحله برداشت تا مصرف صورت می پذیرد [۶۳]. این میزان ضایعات باعث کاهش میزان عرضه به بازارهای محلی و خارجی و نیز هدر رفتن نهاده های لازم برای تولید شده و بر اقتصاد ملی ضربه وارد می کند. از اینرو جا دارد تا با ارائه روشهای جدید در صنایع تبدیلی، گامی در جهت تبدیل ضایعات آن به فرآورده های با ارزش افزوده بالاتر برداشته شود.

میوه درخت خرما دارای مقادیر بالای هیدرو کربن (۸۸ - ۴۴٪) است و از آنجا که میزان ضایعات خرما در کشور ایران و به ویژه استان کرمان به علت آب و هوای متغیر خصوصاً هوای داغ باعث می گردد که ضایعات این محصول در این استان افزایش یابد و همچنین کم آبی نیز مشکل دیگری است

که سبب کاهش کیفیت و از بین رفتن این محصول می گردد. در حال حاضر از ضایعات خرما برای تغذیه دام ، کود و همچنین تولید سرکه و شیر خرمای قند مایع به عنوان مواد غذایی برای تغذیه انسان استفاده می گردد ولی باز هم مقداری از آن قابل استفاده نیست و هدر می رود بنابراین باید به دنبال روش مناسبی جهت استفاده بهینه از این ضایعات باشیم تا هم ضایعات این محصول کاسته شود و هم زمینه جدید برای ایجاد درآمد و سودآوری برای کشاورزان فراهم شود.

یکی از راهکارها استفاده از این محصول با ارزش استفاده از آن به عنوان ماده اولیه تولید بیواتانول به منظور منبع تولید انرژی است و همچنین با تبدیل قند موجود در ضایعات خرما به اتانول می توان نیاز شدید جامعه اقتصادی امروز به تولید بیواتانول برای جایگزینی سوختهای فسیلی در موتورهای احتراق داخلی و همچنین کاربرد آن در سایر صنایع را تأمین کرد و گامی مؤثر در جهت تأمین نیازهای داخلی و نیز صادرات این فرآورده در راه تحصیل ارزش برداشته شود که نتیجه آن افزایش درآمد کشاورزان و تولید کنندگان مناطق خرماخیز و در نهایت رونق منطقه خواهد بود.

در دهه های اخیر به علت کاهش منابع انرژی و همچنین نگرانی از افزایش آلودگی محیط زیست و افزایش گازهای گلخانه ای که در اثر سوختن سوختهای فسیلی ایجاد شده اند و این آلودگیها منجر به گرم شدن کره زمین و از بین رفتن لایه اوزون گردیده اند در نتیجه محققان را به سمت تولید و استفاده از سوختهای تجدید پذیر و بیولوژیکی سوق داده است. بیواتانول یک سوخت بیولوژیکی زیست تجزیه پذیر است که در اثر تخمیر الکلی محصولات و ضایعات کشاورزی و همچنین ضایعات شهری تولید می گردد در حین فرآیند تخمیر سلولهای مخمر به عنوان یک بیوکاتالیزور عمل کرده و سبب تبدیل مولکولهای گلوکز (قند و یا هر ماده ای که قابل تبدیل شدن به گلوکز باشد) به اتانول می گردد. از این اتانول می توان به عنوان سوخت در موتورهای درون سوز بنزینی استفاده کرد.

قبل از کشف منابع نفتی و استفاده از بنزین برای سوخت موتورهای درون سوز از الکل برای تأمین انرژی موتورهای درون سوز استفاده می گردید. هم اکنون نیز کشورهایی چون آفریقای جنوبی، برزیل، هند و آمریکا به صورت مستقیم یا به صورت مخلوطی با بنزین از اتانول برای سوخت وسایل نقلیه استفاده می نمایند. در سال ۱۹۸۰ میلادی در حدود ۲۰ درصد از سوخت وسایل نقلیه در برزیل بوسیله اتانول تأمین می شد. در آمریکا نیز سالانه مقدار زیادی الکل تولید می شود که به مصرف مواد شیمیایی و بعنوان حلال بکار می رود که البته قسمت اعظم آن به روش سنتز اتیلن تهیه می گردد و با

توجه به کمبود انرژی سوختی و مسائل زیست محیطی هم اکنون توجه دانشمندان به تهیه الکل به روش تخمیر از مواد کشاورزی معطوف گشته است.

بطور کلی تمام مواد که دارای قندهای ۶ کربنی باشد و یا هر ماده‌ای که قابل تبدیل شدن به قند ۶ کربنی باشد را می‌توان بعنوان ماده اولیه در تخمیر الکلی استفاده کرد. طبق گزارشات موجود، منابع اصلی تولید اتانول شامل قند حاصل از چغندر قند، نیشکر و سورگوم ، نشاسته موجود در جو، گندم، ذرت و دیگر غلات، مواد سلولزی و همچنین کربوهیدراتهای جانبی حاصل از فرآوری مانند ضایعات میوه [۳۸ ، ۳۹] و سایر محصولات کشاورزی می باشد. در طی سالهای اخیر کارهای زیادی صورت گرفته که از جمله آنها می توان به تولید اتانول از سیب زمینی شیرین (Kar et al. 2004) [۴۷] و همچنین تولید بیواتانول از ساقه های سورگوم شیرین (Wang et al. 2009) [۸۱] نام برد. برای تولید بیواتانول کشورهای مختلف از محصولات کشاورزی متفاوتی استفاده می کنند بطوریکه در کشورهای فرانسه و بلژیک از چغندر قند، در آلمان از گندم و چغندر قند، در برزیل از چغندر قند و در آمریکا از ذرت، چغندر قند و ملاس [۱۲] برای تهیه الکل استفاده می شود.

برای تبدیل محصولات کشاورزی به اتانول فرآیندها و واکنشهای شیمیایی پیچیده ای صورت می گیرد و فاکتورهای مختلفی در آنها تأثیر دارند برای مثال درجه حرارت، رطوبت اولیه محیط تخمیر ، نوع مخمر، آگاهی از چگونگی تأثیر این فاکتورها و بررسی تأثیر آنها بر روی فرآیند تبدیل کمک زیادی به بهینه سازی دستگاهها و این فرآیند می نماید. بطور مثال افزایش درجه حرارت به بیش از ۳۵ درجه سانتی گراد سبب کاهش فعالیت بسیاری از مخمرها و در نتیجه کاهش میزان تولید محصول می گردد و همچنین برخی از مخمرها قادر به تخمیر برخی از قندها نیستند بنابراین آگاهی از تأثیر هر کدام از فاکتورها بر میزان پیشرفت فرآیند به بهبود عملکرد فرآیند تخمیر کمک می کند.

یکی از راههای بررسی فرآیندها و تأثیر فاکتورهای مختلف در آنها، مدلسازی آنها به کمک معادلات ریاضی مانند معادلات معمولی یا معادلات دیفرانسیل است. به وسیله این معادلات می توان نقش فاکتورهای مختلف را مورد بررسی قرار داد و از آنها برای پیش بینی نتایج و کنترل فرآیند استفاده نمود. مدل‌های ریاضی علاوه بر کمک و راهنمایی برای طراحی بیوراکتورها و همچنین افزایش عملکرد آنها، سبب افزایش آگاهی از چگونگی تغییر پدیده های مختلف در حین فرآیند تخمیر می گردند و در نتیجه این آگاهی از روند تغییرات، سبب کنترل بهتر فرآیند می گردد. محققان زیادی به



مدلسازی فرآیند تخمیر پرداخته اند که از آن جمله می توان به مدلسازی فرآیند تخمیر قارچ کامبوجا برای تولید چای کامبوجا ( Cvetkovic et.al ، 2008 ) [۲۰] و همچنین مدلسازی فرآیند تخمیر خمیر نان ( Romano et.al ، 2007 ) [۷۳] اشاره کرد.

برای مدلسازی لازم است که یک مدل مناسب برای توجیه یک فرآیند در نظر گرفت و سپس مجهولات مدل که پارامترهای آن هستند به طریقی مناسب و برای آن فرآیند خاص تخمین زده شوند. برای تخمین مجهولات یک مدل روشهای متفاوتی وجود دارد که از جمله آنها می توان به روشهای رگرسیون خطی و غیر خطی برای تعیین مجهولات مدلهای معمولی ریاضی اشاره کرد. برای تخمین مجهولات بعضی از معادلات دیفرانسیل نمی توان از روشهایی تحلیلی متداول استفاده نمود در این موارد معادلات دیفرانسیل را با استفاده از روش های عددی حل می نمایند. یکی از روشهای عددی که برای حل معادلات دیفرانسیل جزئی مورد استفاده قرار می گیرد روش اجزاء محدود است.

روش اجزاء محدود یک روش عددی قدرتمند و قوی برای حل معادلات دیفرانسیل جزئی است مزیت این روش نسبت به روشهای عددی دیگر آن است که این روش می تواند معادلات دیفرانسیل بسیار پیچیده و با هندسه و شرایط مرزی و اولیه پیچیده را به راحتی با کمترین خطا حل کند. برای حل معادلات دیفرانسیل به روش اجزاء محدود نرم افزارهای کامپیوتری مختلفی مانند ANSYS، NASTRAN و غیره توسعه یافته است. از زمان توسعه این روش در دنیای مهندسی تحقیقات زیادی صورت گرفته است که برای حل معادلات خود از روش اجزاء محدود استفاده می کنند و از جمله آنها می توان به مدلسازی انتقال حرارت در چوب ( Hunt ، 2006 ) [۴۳، ۴۴] و همچنین بررسی و مدلسازی تنش ایجاد شده در جداره مخمر ( Hartmann et.al ، 2006 ) [۴۰] نام برد. لازم است برای پیش بینی و بررسی فاکتورهای مؤثر در فرآیند تخمیر ضایعات خرما برای تولید بیواتانول به مدلسازی ریاضی این فرآیند پردازیم تا نقش یا تأثیر فاکتورهای مؤثر در طی فرآیند با کمک مدلسازی مورد بررسی قرار گیرد. بنابراین در این پژوهش سعی شده است که علاوه بر بررسی فرآیند تولید بیواتانول از ضایعات خرما به ارائه مدلهایی جهت بهینه سازی فرآیند تخمیر پردازیم و در ضمن برای بررسی نحوه توزیع درجه حرارت در محیط تخمیر یک معادله دیفرانسیل جزئی ارائه کردیم و آنرا به کمک روش اجزاء محدود حل کردیم.

## ۱-۲. هدف

هدف اصلی از انجام این پروژه تولید سوخت بیواتانول از ضایعات خرما است تا از آن بتوان به عنوان سوخت در موتورهای درون سوز و یا برای سایر امور صنعتی استفاده نمود. در این پایان نامه به بررسی و مدلسازی فرآیند تبدیل شربت خرما به بیواتانول و مطالعه فاکتورهای موثر در این فرآیند پرداخته ایم و اهداف این پایان نامه به شرح زیر می باشند:

۱. بررسی فرآیند تولید بیواتانول از ضایعات خرما از طریق تبدیل شربت خرما به الکل اتیلیک در شرایط آزمایشگاهی.
۲. بررسی روند تغییرات قند و اتانول و گاز دی اکسید کربن در طی فرآیند تخمیر ضایعات خرما با گذشت زمان
۳. تخمین هدایت گرمایی، ظرفیت گرمای ویژه، چگالی و میزان گرمای متابولیکی تولید شده توسط میکرواورگانیزمها در محیط تخمیر
۴. بررسی نحوه توزیع درجه حرارت در داخل رآکتور در طی فرآیند تخمیر
۵. مقایسه چند مدل های ریاضی متداول جهت توصیف میزان تولید اتانول ، گاز دی اکسید کربن و میزان مصرف قند در محیط تخمیر با گذشت زمان
۶. ارائه معادله دیفرانسیل جزئی برای توجیه و توصیف انتقال حرارت در محیط تخمیر و حل آن به روش اجزاء محدود.

# فصل ۲

# بررسی منابع

## ۲-۱. پرورش و تولید خرما

نخل خرما (*Phoenix dactylifera L.*) یکی از قدیمی ترین گیاهانی است که توسط انسان کاشته شده. خرما از حدود ۶۰۰۰ سال پیش به عنوان غذا استفاده می شده است [۵]. درخت خرما به واسطه ارزشهای غذایی و سلامتی و اقتصادی و همچنین فواید محیط زیستی و زیبایی که دارد مورد توجه زیاد انسان واقع شده است و تولید آن در سراسر دنیا مورد ارزیابی قرار گرفته است. تمامی اجزاء خرما مفید هستند همچنین خرما می تواند در زمان قحطی و یا بروز بیماری به عنوان یک منبع تغذیه کامل و مقرون به صرفه مورد استفاده قرار گیرد.

درخت خرما از گیاهان تک لپه ای، خانواده نخل ها است. این خانواده ۲۰۰ جنس و ۱۵۰۰ گونه دارد. یکی از جنس های مورد نظر (*Phoenix Coryphoideae Phoeniceae*) است. این جنس ۱۲ گونه دارد که همه بومی مناطق گرمسیر آفریقا و آسیا می باشند، که یکی از آنها نخل خرما می معمولی است. به هر حال امروزه درخت خرما به صورت یک گیاه کشت شده در نخلستانها، یا به حالت ول شده در باغهای متروک و یا گاهی در کنار آبگیرهای بیابانی به صورت نخلهای خودرو که از هسته خرماهای به جای مانده مسافران اتراق کرده در این نقاط روئیده اند، دیده می شود.

خرما درخت دو پایه دائمی است. ماده آن معمولاً از چهار تا بیست سالگی به بار می نشیند. به طور متوسط پنج سال پس از کاشت پاجوش، بار دادن آغاز می شود و تا هنگام مرگ ادامه دارد. مرگ درخت معمولاً کمی قبل از صد سالگی رخ می دهد، اما ممکن است عمر درخت به ۱۵۰ سال هم برسد. اما، به طور کلی درخت خرما قبل از صد سالگی بریده می شود، زیرا وقتی به این سن می رسد محصولش آنچنان اندک است که بالا رفتن از درخت برای گرده افشانی و یا برداشت محصول دیگر مقرون به صرفه نیست.

درخت خرما نخلی است پرسیا و بنابراین به سهولت از نخلهای بادبزی تشخیص داده می شود. اما دو نخل پرسیا دیگر با ظاهر مشابه وجود دارند که یکی درخت خرما جنگلی و دیگر نخل جزایر قناری است. نخل جنگلی معمولاً از درخت خرما عادی کوتاهتر و بدون پاجوش است میوه آن کوچک، خشک و قابل خوردن نیست.

نخل قناری بدون پاجوش و تنه اش از تنه درخت خرما می کلفت تر، تاج آن انبوهتر و برگهایش خیلی کوتاهتر است. برگهای تیز آن درست از قاعده رگبرگ اصلی منشعب می شوند در حالی که در خرما معمولی این انشعاب قدری بالاتر از قاعده مذکور صورت می گیرد. اختلاف بین برگهای تیز و برگچه ها در همه درختان خرما معمولی غیر از ارقامی معدود، مشخص است. در نخل قناری این اختلاف کمتر است. [۱]

ارتفاع درخت خرما می تواند ۲۵ - ۱۵ متر و شعاع تنه آن به ۴۰ - ۲۰ سانتی متر برسد. تنه آن از فیبرهای سلولزی قوی تشکیل شده است و از تنه آن می توان برای تولید تخته چند لا استفاده کرد. بیش از ۱۰۰ میلیون درخت خرما در دنیا وجود دارد بازده تولید آنها متفاوت است و به شرایط مختلفی بستگی دارد و تولید برخی از انواع آن هر ساله حدود ۶۰۰ - ۴۰۰ کیلوگرم میوه تازه و ۱۵۰ - ۱۰۰ کیلوگرم خرما خشک تولید می کنند و بیش از ۶۰ سال باردهی دارند [۵].

تولید خرما در کل جهان از سال ۱۹۶۱ تا ۱۹۷۰ به میزان ۱/۰۶٪ افزایش یافته است و میزان آن از ۱/۸ میلیون تن به ۱/۹ میلیون تن افزایش یافته است [۵]. در طی ده سال بعدی میزان تولید به میزان ۱/۴۲٪ افزایش یافت و به ۲/۷ میلیون تن در سال رسید. در طی دهه ۸۰ میلادی تولید به میزان ۱/۲۶٪ افزایش یافت و میزان آن به ۳/۴ میلیون تن رسید دهه ۹۰ بیشترین تولید را نسبت به بقیه دهه به میزان ۱/۵۳٪ را نشان داده است و در سال ۱۹۹۹ این میزان به ۵/۲ میلیون تن افزایش یافت. بهرحال میزان تولید خرما در سراسر جهان در طی ۴۰ سال به بیش از ۲/۹ برابر رسید درحالیکه میزان جمعیت در طی این سالها دو برابر شده است. و میزان تولید این محصول در سال ۲۰۰۷ به ۶ میلیون تن در جهان افزایش یافته است.

بیش از ۲۰۰۰ نوع واریته مختلف در دنیا وجود دارد. میوه خرما را می توان حدود ۸ ماه از سال بدون استفاده از مواد نگهدارنده تازه نگه داشت زیرا درصد بالای قند موجود در خرما به عنوان یک نگهدارنده مفید عمل می کند. میوه خرما بیشتر به صورت تازه مورد مصرف قرار می گیرد ولی با این وجود از خرما محصولات فرعی دیگری مانند شیر خرما که یک محصولی است که از تغلیظ شربت خرما حاصل می گردد و در بسیاری از مناطق به عنوان غذا و یا صبحانه مورد مصرف قرار می گیرد. ماده دیگری که از خرما به دست می آید قند مایع است. قند مایع مانند قندهای بدست آمده از چغندر

قند و نیشکر است و برای شیرینی پزی و غیره مورد استفاده قرار گیرد. یکی دیگر از موارد استفاده از میوه خرما تولید اتانول و سرکه از آن می باشد که از طریق تخمیر آن انجام می پذیرد. [۵]

## ۲-۲. ترکیبات شیمیایی میوه خرما

میوه درخت خرما شامل درصد بالای هیدرو کربن ( ۸۸ - ۴۴٪ ) ، چربی ( ۰/۵ - ۰/۲٪ )، ۱۵ نوع مختلف نمک و مواد معدنی، پروتئین ( ۵/۶ - ۲/۳٪ )، ویتامینها و درصد بالای فیبرهای خوراکی ( ۱۱/۵ - ۶/۴٪ )، خرما تازه شامل ۰/۵ - ۰/۲٪ روغن، درحالیکه هسته آن شامل ۹/۷ - ۷/۷٪ روغن است. وزن هسته خرما ۱۴/۲ - ۵/۶٪ وزن میوه خرماست. در هسته و میوه آن اسیدهای چرب اشباع و غیر اشباع وجود دارد، بطوریکه که هسته خرما شامل ۱۴ نوع اسید چرب و میوه آن فقط شامل ۸ نوع اسید چرب است که غلظت آنها خیلی کم است. محتوی اسید اولئیک در هسته خرما حدود ۵۸/۸ - ۴۱/۱٪ است بنابراین پیشنهاد می شود که از هسته خرما برای تولید این اسید چرب استفاده گردد. حدود ۱۵ نوع مواد معدنی مختلف در خرما وجود دارد. درصد مواد معدنی موجود در خرما خشک بسته به نوع ماده معدنی از ۰/۱ تا ۹۱۶ میلی گرم در ۱۰۰ گرم خرما تغییر می کند. در برخی از واریته های خرما میزان پتاسیم موجود در میوه خرما بیش از ۰/۹٪ است و در برخی از هسته های خرما بیش از ۰/۵٪ است. سایر مواد معدنی و نمکها که در خرما یافت می شوند عبارتند از بور، کلسیم، کبالت، مس، فلئور، آهن، منیزیم، منگنز، پتاسیم، فسفر، سدیم و روی. بعلاوه هسته خرما همچنین شامل آلومینیم، کلسیم، کرب، سرب و گوگرد نیز است. خرما همچنین شامل فلئوراید نیز هست که می تواند دندانها را از پوسیدگی حفظ کند همچنین سلنیم موجود در خرما نیز از سرطان جلوگیری می کند. خرما شامل ۲۳ نوع مختلف پروتئین و آمینو اسید است که برخی از آنها در بسیاری از میوه های مشهور مانند پرتقال، سیب و موز وجود ندارند. خرما شامل ویتامین C, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, A است.

## ۲-۲-۱. آب

بعد از مواد قندی، بیشترین درصد مواد تشکیل دهنده میوه خرما آب است. میزان آب میوه خرما بستگی به رقم و شرایط رشد و نمو میوه دارد. تغییرات جوی و محیطی باعث نوسانات مقدار آب موجود در بافتهای میوه می گردد؛ در حالی که، این عوامل تأثیر چندانی بر روی درصد موادی مانند مواد قندی و یا پروتئین میوه ندارد. میزان آب خرماهایی که به محل بسته بندی آورده می شوند

متفاوت است. همچنین میزان رطوبت میوه تأثیر قابل ملاحظه ای در میزان شکرک زدن در طول مدت انبارداری دارد [۵].

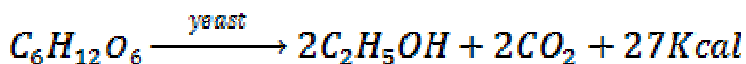
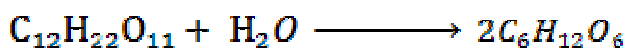
## ۲-۲-۲. کربوهیدرات

خرما شامل غلظت بالایی کربوهیدرات است و ترکیب اصلی میوه خرما را تشکیل می دهد. کربوهیدراتها بطور اساسی شامل قندهای احیا شونده مانند گلوکز، فروکتوز، مانوز و مالتوز و همچنین قند های غیر احیا شونده مانند ساکاروز است و همچنین دارای مقدار کمی مواد پلی ساکارید مانند سلولز و نشاسته است.

البته محل کاشت درخت خرما و شرایط جغرافیایی و اقلیمی بر روی درصد قند تولید شده در خرما نیز تأثیر قابل توجهی دارد. به طور مثال مقدار ساکاروز میوه درختان خرمای کاشته شده در بغداد کمتر از میوه درختان خرمایی است که در آمریکا کاشته شده اند. البته باید در نظر داشت که هرچه مقدار ساکاروز موجود در میوه خرما افزایش یابد از کیفیت و مرغوبیت آن کاسته می شود.

## ۲-۳. تخمیر الکلی

تخمیر الکلی یک فرآیند بیوشیمیایی است که به موجب آن آنزیمهای لازم برای تبدیل قندها به الکل از طریق فعالیت سلولهای مخمر تولید می شود. برای انجام این فرایند معمولاً از مخمر *Saccharomyces cerevisiae* استفاده می شود. اگرچه برای انجام این فرآیند باید یک زنجیره واکنشها انجام شود ولی در پایان فرآیند تخمیر بطور عمده دو محصول اتیل الکل (اتانول) و دی اکسید کربن تولید می شود که از فرمول زیر پیروی می کند.



بر اساس فرمول ذکر شده بازده تئوری تولید اتیل الکل  $51/1Kg$  ( $64/1$  لیتر) و تولید دی اکسید کربن  $48/9 Kg$  محاسبه شده است. بهر حال، به خاطر اینکه سلولهای مخمر برای رشد شان احتیاج به مواد اولیه دارند و همچنین در طی فرآیند یک سری مواد فرعی نیز تولید می شود بنابراین بازده عملی معمولاً از ۹۰٪ بیشتر نمی شود. برای تولید ۹۵٪ (v/v) الکل از خرما مراحل زیر انجام می شود:

■ تهیه شربت عصاره گیری شده از خرما

■ تخمیر

■ تقطیر

■ تصفیه

فرآیندهای تخمیری مختلفی برای تبدیل موادی که پایه گلوکزی دارند مانند گلوکز، فروکتوز، ساکاروز، نشاسته، سلولز و غیره به مواد اسیدی و الکلی وجود دارد که برای هر کدام از آنها نیاز به مخمر مخصوص و مناسب خود دارد و در نتیجه محصول نهایی بر اساس نوع ماده اولیه و نوع مخمر متفاوت است یکی از این تخمیرها تخمیر اتانولی یا الکلی است که اتانول محصول نهایی حاصل از تخمیر قند گلوکز بوسیله مخمرها و گونه‌های *Zymomonas* می‌باشد. بهر حال از تخمیر الکلی می‌توان برای تولید الکل برای جانشین کردن نفت مورد استفاده قرار داد. قبل از کشف منابع نفتی و استفاده از بنزین برای سوخت موتورهای درون سوز از الکل برای تامین انرژی موتورهای درون سوز استفاده می‌گردید. هم اکنون نیز کشورهایی چون آفریقای جنوبی، برزیل، هند و آمریکا به صورت مستقیم یا به صورت مخلوطی با بنزین از اتانول برای سوخت وسایل نقلیه استفاده می‌نمایند. در سال ۱۹۸۰ میلادی در حدود ۲۰ درصد از سوخت وسایل نقلیه در برزیل بوسیله اتانول تامین می‌شد. در آمریکا نیز سالانه مقدار زیادی الکل تولید می‌شود که به مصرف مواد شیمیایی و بعنوان حلال بکار می‌رود که البته قسمت اعظم آن به روش سنتز اتیلن تهیه می‌گردد و با توجه به کمبود انرژی سوختی و مسائل زیست محیطی هم اکنون توجه دانشمندان به تهیه الکل به روش تخمیر از مواد کشاورزی معطوف گشته است.

بطور کلی هر ماده خام اولیه که دارای قندهای ۶ کربنه باشد و یا هر ماده‌ای که قابل تبدیل شدن به قند ۶ کربنه باشد را می‌توان بعنوان ماده اولیه در تخمیر الکلی استفاده کرد. طبق گزارشات موجود، منابع اصلی تولید اتانول شامل قند حاصل از چغندر قند، نیشکر و سورگوم، نشاسته موجود در جو، گندم، ذرت و دیگر غلات، مواد سلولزی و همچنین کربوهیدراتهای جانبی حاصل از فرآوری مانند ضایعات میوه و غیره می‌باشند [۵۴]. در کشورهای فرانسه و بلژیک از چغندر قند، در آلمان از گندم و چغندر قند، در برزیل از چغندر قند و در آمریکا از ذرت، چغندر قند و ملاس برای تهیه الکل استفاده می‌شود. در سال ۱۹۹۴ میلادی در حدود ۱/۳ بیلیون گالن از اتانول سوختی تولید شده در ایالات متحده آمریکا از ذرت بوده که بیش از ۶۰ درصد آن از آسیاب کردن مرطوب ذرت بدست آمده است. فرآیند



آسیاب کردن مرطوب ذرت شامل خیساندن ذرت در آب، خرد کردن و جداسازی جوانه، روغن و فیبر از اندوسپرم نشاسته‌ای می‌باشد که سپس نشاسته تخمیر شده و تولید اتانول می‌کند [۸۳]. در حال حاضر نیز استفاده از فیبر ذرت در تولید الکل در دست بررسی است.

برای تولید بیشتر اتانول و در نتیجه پیشرفت بهتر فرآیند تخمیر شرایط خاصی مورد نظر است که از جمله شرایط لازم برای انجام فرآیند تخمیر و تولید الکل می‌توان به وجود مواد تخمیر کننده (آنزیم، مخمر یا باکتری)، قند قابل تخمیر و درجه حرارت اشاره کرد. اکثر مخمرها برای رشد نیاز به اکسیژن دارند. بنابراین با کنترل مقدار اکسیژن می‌توان رشد آنها را تحت تاثیر قرار داد. مخمرهای الکلی در شرایط مناسب محیط بوسیله جوانه زدن و در شرایط نامناسب از راه تولید اسپور تکثیر می‌نمایند. مخمرها تحت شرایط هوایی رشد و نمو و تولید مثل می‌کنند و در چنین محیطی الکل تولید نشده یا مقدار آن خیلی جزئی است. در شرایط غیرهوازی، رشد و تولید مثل مخمرها متوقف شده و قندهای قابل تخمیر به الکل تبدیل می‌شوند. تمایل مخمرها به اکسیژن بعلاوه وجود آنزیم اکسیداز است. در صورتیکه به مخمرها اکسیژن نرسد، مخمر خاصیت احیاء کنندگی شدیدی پیدا می‌کند و بعنوان مثال باعث تبدیل سولفات‌ها به سولفور می‌شود. به همین دلیل در بعضی موارد همراه با الکل  $H_2S$  نیز تولید می‌شود که دارای بوی نامطلوبی است. علاوه بر قند که منبع تولید اتانول می‌باشد، افزودنیهای غذایی دیگری نیز برای تداوم زندگی و رشد سلول های مخمر مورد نیاز می‌باشند. در شرایط آزمایشگاهی می‌توان از محیط حاوی گلوکز، کلرید آمونیم، سولفات منیزیم، کلرید کلسیم و عصاره مخمر برای رشد سریع سلول مخمر استفاده کرد. از محیط های مختلفی می‌توان برای رشد مخمر استفاده کرد بعنوان مثال Wong در سال ۱۹۸۳ میلادی از محیط ساختگی حاوی سولفات آمونیم، کلرید پتاسیم، تیامین، بیوتین و پانتوتنات برای رشد سریع مخمر استفاده کرد. تیامین علاوه بر اینکه میزان تولید الکل را افزایش می‌دهد در افزایش تحمل اتانول نیز نقش دارد. در مورد دانه های هیدرولیز شده غلات نیازی به افزودنیهای غذایی نیست به دلیل آنکه دانه های غلات اغلب دارای مواد غذایی می‌باشند. البته اگر آنزیم آمیلاز قارچی برای هیدرولیز نشاسته بکار رفته باشد، در مرحله بعد افزودن آنزیم پایائین و اوره یا سولفات آمونیوم قابل تجویز است. در هر دور تخمیر می‌توان مقداری از پس مانده الکل گیری شده محیط کشت را از ستون تقطیر به مایع آماده تخمیر اضافه کرد. این پس مانده حاوی مواد غذایی به صورت محلول و غلیظ شده و همچنین بقایای هیدرولیز شده مخمرهاست. چنین محلولی برای بافر کردن محیط، مناسب است و در نتیجه نیازی به افزودن مواد تنظیم کننده pH نیست. در آغاز فرآیند

تخمیر می توان محیط را به طور ناقص یا کامل هوادهی کرد تا سلولهای بیشتری از مخمر تولید شود. در این شرایط میزان مواد غذایی بیشتری باید در محیط وجود داشته باشد تا علاوه بر تخمیر، صرف رشد مخمر نیز بشود. برخی از کارخانه های مواد غذایی، کمپلکس های مختلفی نظیر لیکور کارخانه های روغن کشتی ذرت، عصاره مالت یا پیتون یا کازئین را به کشت می افزایند [۲]. مواد معدنی مخصوصاً پتاسیم حتی به میزان کم برای رشد مخمرها ضروری است. منیزیوم، گوگرد و اسیدفسفریک اهمیت فوق العاده داشته و آهن و کلسیم، محرکی برای مخمرها به شمار می آیند. املاح آلی آمونیاک دار، غذای بسیار مناسبی برای مخمرها هستند. مواد حاصل از هیدرولیز پروتئین ها نظیر اسیدهای آمینه نیز به سهولت مورد استفاده مخمرها قرار می گیرند. در مخمرها مقدار زیادی گلیکوژن، چربی، مواد ازته و غیره به صورت ذخیره موجود است که هر گاه غذای مورد نیاز به مخمر نرسد، از این ذخیره استفاده می کند. درجه حرارت، اسیدیته، غلظت مواد اولیه و رعایت بهداشت در سالن تخمیر از جمله عوامل موثر بر راندمان تولید الکل به شمار می آیند. مخمرها در یک دامنه وسیعی از درجه حرارت (۵۰-۰°C) فعال بوده ولی درجه حرارت مناسب برای رشد مخمرهای الکلی ۳۰-۲۹ درجه سانتی گراد است. به علت اینکه فرآیند تخمیر با تولید حرارت همراه است لذا حرارت اولیه را ۲۳-۲۲ درجه سانتی گراد در نظر می گیرند تا حرارت نهایی تخمیر از ۳۲ درجه سانتی گراد تجاوز نکند. در غیر این صورت نه تنها فعالیت مخمرها متوقف می شود بلکه الکل بیشتری تبخیر شده و مخمرهای لاکتیکی و بوتیریک در شرایط مساعد قرار گرفته و از راندمان الکلی می کاهند. pH و اسیدیته نیز عامل مهم و موثری در تولید الکل می باشند. کپک ها و مخمرها معمولاً نسبت به اسید مقاوم بوده بطوریکه مخمرها در دامنه pH برابر ۴/۵-۴ و کپک ها در pH بین ۸/۵-۲ قادر به رشد هستند. برای تثبیت اسیدیته از اسید سولفوریک و اسید کلریدریک استفاده می شود. این اسیدها علاوه بر ضد عفونی محیط در هیدرولیز ساکارز نیز نقش دارند. معمولاً مقدار ۰/۸-۰/۵ گرم اسید سولفوریک در یک لیتر محلول مورد استفاده قرار می گیرد. مقدار ماده اولیه در محلول نیز باید در حد مطلوب باشد. در محلولهای رقیق، مواد ثانویه زیادی تولید شده در حالیکه محلولهای غلیظ به سختی تخمیر می شوند و حتی مقداری از این مواد در آنها بدون تغییر باقی خواهد ماند. بعنوان مثال غلظت برای چغندر قند باید طوری در نظر گرفته شود که محلول حاصله پس از تخمیر دارای ۷/۵-۷ درجه الکلی باشد. برای ملاس، درجه الکلی محلول حاصله باید بین ۱۰-۱۲ باشد. معمولاً ۱۷۰ گرم گلوکز در یک لیتر

محلول، درجه الکلی ۱۰ تولید می‌کند. همانطور که در بالا اشاره گردید برای انجام فرآیند تخمیر و تولید اتانول به عوامل مختلفی بستگی دارد که برخی از مهمترین آنها عبارتند از:

## ۲-۳-۱. نوع مخمر

هرچند مخمرها مخصوصاً مخمرهای از جنس ساکارومایسس در فرآیند تخمیر اتانولی نقش بسیار مهمی دارند ولی آنها نسبت به اتانول حساس می‌باشند بطوریکه در غلظت‌های ۲-۱ درصد وزنی/حجمی رشدشان کند می‌شود و در غلظت ۱۰ درصد از رشدشان جلوگیری می‌گردد [۶۰]. بنابراین برای تولید اتانول در مقیاس صنعتی باید از گونه‌های مناسب مخمر استفاده شود. با وجود تنوع بالای مخمرها فقط تعداد نسبتاً کمی از آنها با فرآورده‌های تخمیری همراه هستند. ساکارومایسس سرویزیه (*Saccharomyces cerevisiae*) از جمله مخمرهایی است که در تولید الکل مورد استفاده قرار می‌گیرد. تمام گونه‌های این جنس قادر به تخمیر گلوکز بوده و تعدادی از آنها می‌توانند قندهای دیگر مانند ساکارز، مالتوز و رافینوز را تخمیر کنند ولی هیچ یک قادر به تخمیر قند لاکتوز نیستند [۶۰، ۱۵]. در مناطق گرمسیری از مخمر *Saccharomyces pombe* در تولید نوشیدنیهای تخمیری حاصل از ذرت و ارزن استفاده می‌شود [۱۵] در رابطه با فرآیند تخمیر الکلی، میکروارگانیزم‌های مورد استفاده در تخمیر الکلی، مواد اولیه خام برای تولید الکل و شرایط مطلوب تخمیر مطالعات گسترده‌ای صورت گرفته است. De Mancilha در سال ۱۹۸۳، ۶۴ گونه از مخمر را به منظور ارزیابی توانایی آنها در تولید اتانول از عصاره سورگوم شیرین حاوی ۱۰ درصد قند مورد ارزیابی قرار داد. بطوریکه ۲۰ گونه از این مخمرهایی که مورد استفاده قرار داده بود همگی در گروه ساکارومایسس قرار داشتند، نتایج آزمایش نشان داد عصاره سورگوم شیرین یک محصول مناسب جهت فرآیند تخمیر بوسیله مخمرهای مورد استفاده و تولید الکل است بطوریکه بازده تبدیل قند به الکل بیش از ۹۰٪ را گزارش کرد [۵۴]. رز (۱۹۷۶) گزارش کرد که می‌توان از مخمرهای *S. carlsbergensis* (Atcc 26602) و *Schizosaccharomyces Pombe sz.10* که قادر به تحمل غلظت‌های بالای قند بوده و دارای راندمان تولید الکل بالایی هستند و می‌توان از آنها بطور تجارتي در تولید الکل استفاده کرد [۷۴]. کوساریک (۱۹۸۰) اظهار داشت که مخمر *Saccharomyces diastaticus* تنها جنسی از مخمر ساکارومایسس است که قادر به تخمیر نشاسته می‌باشد. وی از این مخمر جهت ایجاد شرایط بهینه برای تولید الکل از منابع مختلف کربوهیدراتی نظیر گلوکز، دکسترین و نشاسته استفاده کرد [۴۹].

مولین و همکاران (۱۹۸۰) امکان استفاده از آب پنی در تولید الکل را مورد بررسی قرار دادند. آنها از دو گونه مخمر به نامهای *luyveromyces fragilis* CBS 397 و *Candida psuedotropicalis* IP513 استفاده کرده که غلظت مناسب قند برای ماکزیمم تولید الکل در رابطه با این دو گونه مخمر، ۲۵-۲۰ درصد بود [۵۹].

## ۲-۳-۲. نوع ماده اولیه

در سال ۱۹۸۰ میلادی، کوساریک و همکاران اظهار داشتند که هر ماده خامی که دارای قندهای هگزوز باشد و یا اینکه قابلیت تبدیل به اینگونه قندها را داشته باشد می‌تواند از آن به عنوان ماده اولیه فرآیند تخمیر مورد استفاده قرار داد [۴۹]. استفاده از ذرت بعنوان سوبسترا در تولید سوخت دارای مزایایی از جمله راندمان تولید نسبتاً بالا، محدوده جغرافیایی گسترده کشت و نسبت خروجی به ورودی انرژی بالا است. همچنین ذرت نسبتاً ارزان بوده، راحتی می‌توان آن را انبار کرد و دارای فرآورده‌های جانبی ارزشمند نظیر پروتئین و روغن می‌باشد. رامالینگام و همکاران (۱۹۷۷) با ذکر این مطلب که در طول فرآیند تخمیر الکلی با افزایش تولید الکل میزان رشد مخمر و در نتیجه فعالیت مخمر کاهش می‌یابد. و می‌توان با انجام فرآیند تخمیر تحت فشارپایین و تقطیر اتانول تشکیل شده از این عمل جلوگیری کرد [۶۹]. فاولوتورس و همکاران (۱۹۸۸) تولید اتانول از نشاسته گندم بوسیله باکتری *Zymmonas mobilis* را مورد بررسی قرار داده و گزارش نمودند که در محیط ناپیوسته می‌توان گلوکز با غلظت ۲۳۳ gr/li را به ۱۰۵ gr/li اتانول در ظرف مدت ۷۰ ساعت تخمیر کرد. در این حالت راندمان تولید اتانول ۰/۴۷ gr/gr می‌باشد که در حدود ۹۲ درصد راندمان تئوری است [۲۶].

در سال ۱۹۸۱ Hang و همکارانش از به تولید الکل از میوه سیب با استفاده از مخمر *Saccharomyces cerevisiae* پرداختند و از هر کیلوگرم میوه سیب توانستند ۴۳ گرم الکل اتیلیک با بازده تخمیر حدود ۸۹٪ بدست بیاورند. [۳۹] Nigam در سال ۲۰۰۰ از مخمر *Pichia Stipitis* که یک مخمر شناخته شده در صنعت برای تبدیل سریع Xylose به اتانول با بازده بالاست به منظور تولید اتانول از همی سلولز کاه گندم استفاده کرد. [۶۵] ابراهیمی و همکارانشان نیز در سال ۲۰۰۸ به بررسی میزان تولید اتانول از بقایای نان توسط پرداختند. آنها از مخمر *Saccharomyces cerevisiae* برای تولید الکل از ضایعات نان استفاده کردند و نتایج نشان داد که از هر کیلوگرم نان خشک حدود ۳۵۰ gr الکل تولید شد [۲۳]. در سال ۲۰۰۹ Mohanty و همکارانش به بررسی میزان تولید بیواتانول از