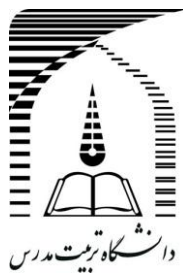


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده منابع طبیعی

پایان نامه کارشناسی ارشد محیط زیست

عنوان

تولید اتانول از آب برنج بوسیله‌ی هیدرولیز اسیدی و تخمیر جداگانه توسط مخمر

ساکاروما یسس سرویسیه

نگارنده

مسعود حاتمی منش

استاد راهنما

دکتر حبیب الله یونسی

استاد مشاور

دکتر نادر بهرامی فر



بسمه تعالی  
تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

بدین وسیله گواهی می‌شود آقای مسعود حاتمی منش در تاریخ ۹۲/۷/۲ از پایان نامه ۶ واحدی خود با عنوان: تولید اتانول از آب برنج بوسیله هیدرولیز اسیدی و تخمیر جداگانه توسط مخمر ساکرومایسس سروسیسه ، دفاع کرده است. اعضای هیأت داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا بررسی کرده و پذیرش آن را برای دریافت درجه کارشناسی ارشد تأیید می‌نمایند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
استاد راهنمای اصلی	دکتر حبیباله یونسی	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر نادر بهرامی فر	استادیار	
استاد ناظر (خارجی)	دکتر مصطفی رحیم نژاد	استادیار	
استاد ناظر (داخلی)	دکتر عباس اسماعیلی ساری	استاد	
نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر سید محمود فاسجوری	استادیار	

## 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 فعالیت‌های علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

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 نگارنده در رشته محیط زیست است که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی اساتید محترم، آقایان دکتر حبیب الله یونسی و مشاوره آقای دکتر نادر بهرامی فر، از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند 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 می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب مسعود حاتمی منش دانشجوی رشته محیط زیست مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی:

مسعود حاتمی منش

تاریخ و امضا:

## آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

**مقدمه:** با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عنوان پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

**ماده ۱-** حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می‌باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

**ماده ۲-** انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجوی مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می‌باشد.

**تبصره:** در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی به صورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

**ماده ۳-** انتشار کتاب و یا نرم‌افزار و یا آثار ویژه حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده‌ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده‌ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام شود.

**ماده ۴-** ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته‌ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

**ماده ۵-** این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

اینجانب **مسعود حاتمی منش** دانشجوی رشته مهندسی محیط زیست ورودی سال تحصیلی ۱۳۹۰ مقطع کارشناسی ارشد دانشکده منابع طبیعی متعهد می‌شوم کلیه نکات مندرج در آئین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته‌های علمی مستخرج از پایان‌نامه/ رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین‌نامه فوق‌الذکر به دانشگاه وکالت و نمایندگی می‌دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع به نام بنده و یا هرگونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هرگونه اعتراض را از خودم سلب نمودم.

تاریخ و امضا:

تقدیم

بہ پدر و مادر مہربانم

## تقدیر و تشکر

منت خدای عزوجل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت. بعد از حمد و سپاس خداوند، صمیمانه دست‌کسانی که در انجام این تحقیق یاری‌گرم بودند را می‌فشارم، به خصوص استاد گرامی جناب آقای دکتر حبیب اله یونسی که راهنمایی اصلی این پایان‌نامه را پذیرفتند و جناب آقای دکتر نادر بهرامی فر که در پربارتر شدن این پایان‌نامه زحمات زیادی را متحمل شدند.

از اساتید محترم جناب آقایان دکتر عباس اسماعیلی ساری و دکتر مصطفی رحیم نژاد که زحمت داوری و بازبینی پایان‌نامه را به عهده داشتند و هم‌چنین جناب آقای دکتر سید محمود قاسمپوری نماینده محترم تحصیلات تکمیلی، نهایت تقدیر و سپاسگزاری را دارم.

از جناب آقایان دکتر علیرضا ریاحی بختیاری و دکتر مهدی غلامعلی فرد که در طول دوران تحصیل در حضورشان تلمذ نمودم سپاس بی‌پایانی دارم.

از پدر و مادر خوبم و تمامی اعضای خانواده‌ام که در تمامی مراحل زندگی پشتیبانم بودند، سپاسگزارم. از زحمات و همکاری کارشناسان محترم آزمایشگاه آقای مهندس توکلی و سرکار خانم حق‌دوست صمیمانه سپاسگزارم.

از هم‌کلاسی‌های خوب و مهربانم آقایان میرزایی، هاشمی، توکلی و طاهری و خانم‌ها فریدونی، فرهادی، شکری، علی‌اکبری، علیدوست، کاظمی و رشیدی کمال سپاس و قدردانی را دارم.

از دوستان خوبم آقایان، مطهری، احمدی، احمدوند، میرزایی، نادری، طایبی سمیرمی، شجاعیان و یوسفی تشکر و قدردانی می‌کنم.

از مسوولین محترم رستوران دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس آقایان غفاری، یوسفی و کلاشی برای زحمات زیادی که متحمل شدند تشکر ویژه دارم.

## چکیده

اتانول رایج ترین سوخت زیستی موجود در جهان است که می تواند از مواد مختلف، از جمله مواد قندی، نشاسته‌ای، سلولزی و پساب‌های شهری و صنعتی تولید شود. پساب برنج یکی از مهم‌ترین و فراوان‌ترین پساب‌های شهری است که روزانه به میزان فراوانی تولید، و بدون هیچگونه استفاده یا تصفیه‌ای وارد سیستم فاضلاب شهری و صنعتی می‌شود. این پساب به علت بار بالای مواد آلی بویژه میزان نشاسته بالا می‌تواند به عنوان گزینه مناسب برای تولید اتانول که در واقع یک سوخت زیستی سازگار با محیط زیست است بکارگرفته شود. به همین جهت در این مطالعه به بررسی تولید اتانول از پساب برنج با استفاده فرآیند هیدرولیز اسیدی پرداخته شد. جهت بهینه سازی فرایند هیدرولیز اسیدی به منظور تولید قندهای قابل احیا از  $H_2SO_4$  با غلظت‌های ۲، ۴ و ۶٪ و در دماهای ۶۰، ۸۰ و  $100^{\circ}C$  در مدت زمان ۲۰۰ دقیقه استفاده شد. همچنین نتایج حاصل از بررسی غلظت و دماهای مختلف بر روی تولید ترکیبات جانبی و بازدارنده‌ی فورفورال و هیدروکسی متیل فورال نشان داد که با افزایش غلظت و دما میزان تولید این ترکیبات افزایش می‌یابد به طوری که بیشترین مقدار تولید این ترکیبات به ترتیب ۴/۴۸ و ۲/۷۴ در غلظت ۶ و دمای ۱۰۰ درجه در مدت زمان ۱۶۰ و ۱۸۰ دقیقه بدست آمد. نتایج حاصل از بررسی حداکثر کارایی کاتالیزوری اسید  $H_2SO_4$  جهت انتخاب شرایط بهینه هیدرولیز نشان داد، که دمای  $80^{\circ}C$  و غلظت ۴٪ در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه دارای حداکثر کارایی کاتالیزوری به میزان ۲۷/۳۶ می‌باشد به طوری که در این شرایط به ترتیب میزان تولید قندهای قابل احیاء، فورفورال و هیدروکسی متیل فورال برابر ۴۱/۵۱، ۰/۱۸ و  $0.42 g l^{-1}$  بدست آمد. جهت تولید اتانول پس از دستیابی به شرایط بهینه، در ابتدا پساب برنج تغلیظ شد و پس از تعیین میزان نشاسته آن، در دمای ۸۰ درجه بوسیله اسید سولفوریک ۴٪ در زمان ۱۰۰ دقیقه هیدرولیز شد. همچنین نتایج حاصل از بررسی تولید اتانول از پساب هیدرولیز شده در شرایط بهینه با میزان نشاسته برابر ۶۰ g/l، و میزان قندهای قابل احیا اولیه  $47.5 g/l$ ، فورفورال ۰/۶۳ و هیدروکسی‌متیل فورال  $0.27 g/l$  نشان داد، که بیشترین مقدار اتانول و بازده تولیدی آن به ترتیب به میزان  $18/6 g/l$  و  $0.41 g ethanol/g total sugar$  در مدت زمان ۱۸ الی ۲۰ ساعت پس از تلقیح مخمر بدست آمد. همچنین بیشترین میزان وزن خشک سلولی و بازده وزن خشک سلولی g  $3/38 biomass$  و  $0.15 CDW/g total sugar g$  در پساب هیدرولیز شده مشاهده شد. به طور کلی به دلیل تولید ترکیبات بازدارنده رشد میکروارگانیسم ها مانند فورفورال و هیدروکسی متیل فورال در طی روند هیدرولیز اسیدی می‌توان گفت که پایین بودن میزان اتانول و میزان بیومس سلولی تولیدی در فرآیند تخمیر ناشی از تولید چنین مواد طی فرآیند هیدرولیز باشد.

**واژگان کلیدی:** اتانول، هیدرولیز اسیدی، فورفورال، پساب برنج، هیدروکسی متیل فورال، ساکارومايسس

سرویس



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول</b>
	۱ مقدمه و کلیات
۲	۱-۱ سوختهای زیستی و انواع آن
۴	۲-۱ بیومس
۵	۳-۱ اتانول مهم ترین سوخت زیستی
۵	۴-۱ منابع تولید اتانول
۶	۵-۱ موارد کاربرد اتانول
۷	۶-۱ پساب برنج منبع برای تولید اتانول
۷	۷-۱ بیان مساله
۹	۸-۱ اهداف تحقیق
۹	۹-۱ فرضیه ها/ پیش فرض ها
	<b>فصل دوم</b>
۱۰	۲ پیشینه انجام تحقیق
۱۰	۱-۲ روشهای تولید اتانول
۱۱	۱-۱-۲ فرایند تولید اتانول به روش سنتزی
۱۲	۲-۱-۲ فرایند تولید اتانول به روش تخمیر
۱۲	۲-۲ میکروارگانیسم های تولید کننده اتانول
۱۴	۳-۲ منابع مورد استفاده برای تولید اتانول
۱۵	۴-۲ تولید اتانول از پساب
۱۶	۵-۲ استفاده از پساب برنج برای تولید اتانول
۱۷	۶-۲ روش های هیدرولیز منابع کربنی
۲۰	۷-۲ سینیتیک رشد مخمر، مصرف قند و تولید اتانول در فرایند تخمیر
۲۲	۸-۲ اثر عوامل محیطی بر فرایند تخمیر
۲۳	۹-۲ سینیتیک اثر بازدارندگی سوبسترا
۲۴	۱۰-۲ نتیجه گیری و لزوم انجام تحقیق حاضر

## فصل سوم

- ۳ مواد و روشها ۲۶
- ۳-۱ جمع‌آوری پساب برنج و تعیین شاخص‌های فیزیکی و شیمیایی آن ۲۶
- ۳-۲ - میکروارگانیزم ۲۶
- ۳-۳ محیط کشت رشد ۲۷
- ۳-۴ - محیط کشت ذخیره ۲۷
- ۳-۵ شرایط تخمیر و نمونه برداری ۲۸
- ۳-۶ تهیه منحنی کالیبراسیون وزن خشک سلولی جذب ۲۹
- ۳-۷ تعیین مقدار قندهای کاهش پذیر ۳۰
- ۳-۷-۱ طرز تهیه محلول معرف DNS ۳۰
- ۳-۷-۲ رسم منحنی کالیبراسیون قندهای قابل تبدیل ۳۱
- ۳-۸ رسم منحنی کالیبراسیون نشاسته ۳۲
- ۳-۹ اندازه‌گیری نیتروژن ۳۳
- ۳-۱۰ اندازه‌گیری فسفر ۳۴
- ۳-۱۱ اندازه‌گیری فورفورال و هیدروکسی متیل فورال ۳۵
- ۳-۱۱-۱ تهیه محلول‌های استاندارد دو ترکیب فورفورال و هیدروکسی متیل فورال ۳۵
- ۳-۱۱-۲ رسم منحنی کالیبراسیون ترکیبات فورفورال و هیدروکسی متیل فورال به صورت همزمان ۳۵
- ۳-۱۱-۳ رسم منحنی کالیبراسیون فوفورال ۳۶
- ۳-۱۱-۴ رسم منحنی کالیبراسیون هیدروکسی متیل فورال ۳۷
- ۳-۱۲ تعیین میزان اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) ۳۸
- ۳-۱۲-۱ تهیه محلول هضم (a) ۳۸
- ۳-۱۲-۲ تهیه محلول اسیدسولفوریک و سولفات نقره (b) ۳۸
- ۳-۱۲-۳ تهیه محلول استاندارد KHP ۳۹
- ۳-۱۲-۴ تهیه منحنی کالیبراسیون جهت تعیین میزان COD ۳۹
- ۳-۱۳ اندازه‌گیری اتانول نمونه‌ها توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ۴۰
- ۳-۱۲-۱ شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی ۴۰
- ۳-۱۴ محاسبات بازدهی ۴۰
- ۳-۱۴-۱ بازده بیومس ۴۰

- ۴۱ ۲-۱۴-۳ بازدهی تولید
- ۴۱ ۳-۱۴-۳ بهره دهی حجمی
- ۴۱ ۱۵-۳ فرایند هیدرولیز
- ۴۲ ۱۶-۳ طراحی آزمایش جهت بهینه سازی فرآیند هیدرولیز
- ۴۲ ۱-۱۶-۳ بررسی اثر غلظت های مختلف اسید و دماهای مختلف بر روند هیدرولیز اسیدی
- ۴۲ ۱۷-۳ تولید اتانول

### فصل چهارم

- ۴۴ ۴ بحث و نتایج
- ۴۴ ۱-۴ استفاده از آب برنج به عنوان منبع کربنی مناسب
- ۴۵ ۲-۴ اثر درصدهای مختلف غلظت اسید بر روی پساب برنج
- ۴۵ ۱-۲-۴ تاثیر غلظت اسید بر تولید قندهای قابل احیاء
- ۵۰ ۲-۲-۴ اثر غلظت اسید بر روی میزان تولید ترکیبات فورفورال و هیدروکسی متیل فورال
- ۵۴ ۳-۴ اثر دماهای مختلف بر روی هیدرولیز پساب برنج
- ۵۴ ۱-۳-۴ تاثیر دما بر میزان تولید قندهای قابل احیا
- ۵۶ ۲-۳-۴ تاثیر دما بر میزان تولید ترکیبات فورفورال و هیدروکسی متیل فورال
- ۶۱ ۴-۴ تغییرات میزان قندهای قابل احیا تولیدی با زمان
- ۶۲ ۵-۴ مدل سازی سنتیکی تولید قند های قابل احیاء طی فرآیند هیدرولیز
- ۶۳ ۶-۴ هیدرولیز و تخمیر پساب برنج
- ۶۴ ۷-۴ منحنی رشد سلولی مخمر طی فرآیند تخمیر پساب هیدرولیز شده
- ۶۶ ۸-۴ تغییرات میزان تولید اتانول با زمان های مختلف
- ۶۹ ۹-۴ چگونگی تغییرات میزان قندهای قابل احیا پساب هیدرولیز شده در طول فرآیند تخمیر
- ۷۱ ۱۰-۴ تاثیر غلظت اسید در شرایط بهینه بر روی میزان اتانول تولیدی

### فصل پنجم

- ۷۳ ۵ نتیجه گیری و پیشنهادات
- ۷۳ ۱-۵ نتیجه گیری کلی
- ۷۵ ۲-۵ آزمون فرضیات
- ۷۶ ۳-۵ پیشنهادات پژوهشی
- ۷۶ ۴-۵ پیشنهادات اجرایی

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳۰	شکل ۳-۱ منحنی کالیبراسیون وزن خشک سلولی مخمر ساکارومایسس سرویسیه
۳۱	شکل ۳-۲ منحنی کالیبراسیون قند های قابل احیاء
۳۳	شکل ۳-۳ منحنی کالیبراسیون نشاسته
۳۴	شکل ۳-۴ نمودار تیتراسیون اسید بر حسب غلظت
۳۴	شکل ۳-۵ نمودار منحنی استاندارد جذب - غلظت فسفر در ۴۵۰ نانومتر
۳۶	شکل ۳-۶ منحنی کالیبراسیون ترکیب فورفورال در طول موج ۴۱۴ نانومتر در حضور محلول ۱) میلی گرم بر لیتر) هیدروکسی متیل فورال
۳۷	شکل ۳-۷ منحنی کالیبراسیون ترکیب هیدروکسی متیل فورال در طول موج ۴۳۶ نانومتر
۳۹	شکل ۳-۸ منحنی کالیبراسیون برای تعیین میزان COD
۴۷	شکل ۴-۱ روند تولید قندهای قایل احیا در دمای ۱۰۰ درجه و غلظت‌های مختلف (۲، ۴، و ۶٪) (الف)، روند تولید قندهای قایل احیا در دمای ۸۰ درجه و غلظت‌های مختلف (۲، ۴، و ۶٪) (ب) و روند تولید قندهای قایل احیا در دمای ۶۰ درجه و غلظت‌های مختلف (۲، ۴، و ۶٪) (ج)
۵۱	شکل ۴-۲ روند تولید فورفورال (گرم بر لیتر) در دمای ۱۰۰ درجه و غلظت های مختلف (۲، ۴، ۶٪) (الف)، نمودار روند تولید فورفورال (گرم بر لیتر) در دمای ۸۰ درجه و غلظت های مختلف (۲، ۴، ۶٪) (ب) و نمودار روند تولید فورفورال (گرم بر لیتر) در دمای ۶۰ درجه و غلظت‌های مختلف (۲، ۴، ۶٪) (ج)
۵۲	شکل ۴-۳ روند تولید HMF (گرم بر لیتر) در دمای ۶۰ درجه و غلظت‌های مختلف (۲، ۴، ۶٪) (الف)، روند تولید HMF (گرم بر لیتر) در دمای ۸۰ درجه و غلظت‌های مختلف (۲، ۴، ۶٪) (ب) و روند تولید HMF (گرم بر لیتر) در دمای ۱۰۰ درجه و غلظت‌های مختلف (۲، ۴، ۶٪) (ج)
۵۷	شکل ۴-۴ روند تولید فورفورال (گرم بر لیتر) در غلظت ۲٪ و دمای (۶۰، ۸۰، ۱۰۰ درجه) (الف)، روند تولید فورفورال (گرم بر لیتر) در غلظت ۴٪ و دمای (۶۰، ۸۰، ۱۰۰ درجه) (ب) و روند تولید فورفورال (گرم بر لیتر) در غلظت ۶٪ و دمای (۶۰، ۱۰۰، ۸۰ درجه)
۵۸	شکل ۴-۵ روند تولید HMF (گرم بر لیتر) در غلظت ۴ و دمای (۶۰، ۸۰، ۱۰۰ درجه) (الف)، روند تولید HMF (گرم بر لیتر) در غلظت ۲٪ و دمای (۶۰، ۱۰۰، ۸۰ درجه) (ب) و نمودار

---

روند تولید HMF (گرم برلیتر) در غلظت ۶٪ و دمای (۶۰، ۱۰۰، ۱۸۰ درجه) (ج)

- شکل ۴-۶ نتایج حاصل از بررسی زمان هیدرولیز اسیدی بر روی میزان گلوکز تولیدی برحسب گرم برلیتر
- شکل ۴-۷ مقایسه تولید قندهای قابل احیاء در شرایط بهینه هیدرولیز با استفاده از مدل سنتیکی
- شکل ۴-۸ منحنی تغییرات رشد سلولی مخمر ساکارومایسس سرویسه در پساب هیدرولیز شده با غلظت گلوکز اولیه ۴۷/۵ گرم برلیتر
- شکل ۴-۹ روند تولید اتانول از پساب هیدرولیز شده با غلظت قند اولیه ۴۷/۵ گرم بر لیتر
- شکل ۴-۱۰ منحنی کاهش میزان گلوکز (گرم بر لیتر) محیط کشت در طول فرایند تخمیر
- شکل ۴-۱۱ نتایج حاصل از بررسی غلظت اسید بکار رفته جهت هیدرولیز پساب برنج بر روی میزان و روند تولید اتانول گرم بر لیتر

## فهرست جداول

---

صفحه	عنوان
۲۷	جدول ۱-۳ مواد شیمیایی مورد استفاده در محیط کشت رشد
۲۸	جدول ۲-۳ مواد شیمیایی مورد استفاده در محیط کشت مایع ذخیره
۴۵	جدول ۱-۴ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پساب برنج
۶۳	جدول ۲-۴ نتایج رگرسیون و پارامترهای سنتیکی تولید تولید قندهای قابل احیاء
۶۵	جدول ۳-۴ نتایج رگرسیون و پارامترهای سنتیکی رشد مخمر
۶۸	جدول ۴-۴ نتایج رگرسیون و پارامترهای سنتیکی تولید اتانول

# فصل اول

## مقدمه و کلیات

یکی از مهمترین مسایل جامعه جهانی در قرن ۲۱ تقاضای رو به رشد انرژی، و فراهم کردن مواد اولیه مناسب و ارزان قیمت جهت تولید آن برای استفاده در صنایع و بخش‌های مختلف از جمله صنعت حمل و نقل می‌باشد. در سال‌های اخیر با افزایش قیمت نفت خام این مساله مشهودتر شده است (Hahn-Hägerdal و همکاران، ۲۰۰۶). اگرچه سوخت‌های فسیلی بیش از ۸۰ درصد انرژی مصرفی جهان را به خود اختصاص داده اند (Escobar و همکاران، ۲۰۰۹)، ولی این سوختها در طی دهه‌های اخیر مشکلات فراوانی را برای جامعه بشری به همراه داشته‌اند. علاوه بر بحران‌های نفتی دهه‌های اخیر (بویژه دهه‌ی ۷۰) از مهمترین مسایل مربوط به این منابع می‌توان به توزیع غیر یکنواخت آنها در سطح جهان، محدود و پایان پذیر بودن آنها و همچنین آلودگی‌های زیست محیطی مختلف مانند انتشار گازهای  $CO_2$ ،  $SO_2$  و  $NO_x$  و گرمایش جهانی ناشی از افزایش گازهای گلخانه‌ای اشاره کرد (Amin، ۲۰۰۹). به طور کلی دلایلی همچون محدودیت سوخت‌های فسیلی، نگرانی جامعه جهانی از آینده مصرف انرژی، تغییرات اقلیمی و نگرانی‌های زیست‌محیطی و مسائل اقتصادی و اجتماعی مربوط به بخش‌های روستایی منجر به توسعه روزافزون سوخت‌های زیستی به عنوان کلید کاهش، وابستگی به سوخت‌های فسیلی و انتشار گازهای گلخانه‌ای و همچنین افزایش توسعه بخش روستایی شده است (A. H. Demirbas و همکاران، ۲۰۰۷؛ Koh و همکاران، ۲۰۰۸).

## ۱-۱ سوخت‌های زیستی و انواع آن

سوخت‌های زیستی به سوخت‌های جامد، مایع و گاز تولید شده از بیومس گفته می‌شود و عمدتاً به عنوان سوخت در وسایل نقلیه به کار گرفته می‌شوند. از جمله مهمترین مزیت سوخت‌های زیستی که باعث استفاده گسترده و روز افزون آنها در سطح جهان شده است، می‌توان به ویژگی‌های همچون وجود منابع ارزان قیمت و فراوان جهت تولید آنها، توزیع گسترده در سطح جهان، تولید آسان، آلودگی کمتر و... اشاره کرد. مهمترین تفاوت سوخت‌های زیستی در مقایسه با سوخت‌های فسیلی وجود اکسیژن در ساختار شیمیایی این نوع از سوخت‌ها است. سطح اکسیژن موجود در سوخت‌های زیستی بین ۱۰ تا ۴۵ درصد است در حالی که سوخت‌های فسیلی فاقد این ویژگی هستند (Demirbas, ۲۰۰۸). این ویژگی سوخت‌های زیستی سبب بالا رفتن عدد اکتان سوخت و در نتیجه بهبود احتراق سوخت و کاهش انتشار مونواکسید کربن، مواد آلی فرار و هیدروکربن‌های اشباع می‌گردد. اصولاً سوخت‌های زیستی به دو گروه سوخت‌های اولیه و ثانویه تقسیم بندی می‌شوند. سوخت‌های زیستی نوع اول به آن دسته از سوخت‌های گفته می‌شوند که بطور مستقیم و بدون هیچگونه پردازش یا فرآیند اولیه‌ای تولید شده، و می‌تواند مستقیماً به عنوان سوخت بکار گرفته شود. مانند سوخت تولید شده از چوب که درجه اول برای گرما، پخت و پز و یا تولید برق استفاده می‌شود. در حالی که سوخت‌های زیستی ثانویه مانند اتانول و بیودیزل سوخت‌های گفته می‌شوند که برای اینکه از بیومس تولید شوند نیاز به یکسری فرآیند و پردازش‌های دارند و می‌توانند در وسایل نقلیه و فرآیندهای صنعتی مختلف مورد استفاده قرار گیرد. اصولاً این گروه از سوخت‌ها براساس نوع بیومس به سه نسل تقسیم‌بندی می‌شوند.

سوخت‌های زیستی نسل اول به سوخت‌های تولید شده از منابع گیاهی یا محصولات جانبی صنایع تبدیلی کشاورزی حاوی، مواد قندی و نشاسته‌ای (مانند نیشکر، چغندر قند، ملاس نیشکر، غلات سیب زمینی، خرما و...) گفته می‌شود. این نسل از سوخت‌ها به دلایلی همچون نگرانی از رقابت آنها با صنعت کشاورزی برای زمین‌های زراعی جهت افزایش میزان تولید آنها، افزایش فشار بر زمین-



های کشاورزی به دلیل استفاده از کود ، شخم‌های مکرر ، استفاده از آب جهت آبیاری آنها و رقابت با صنایع غذایی بویژه در کشورهای در حال توسعه که میلیون ها نفر از گرسنگی و سوء تغذیه رنج می-برند با محدودیت های اقتصادی و زیست محیطی قابل توجهی روبه رو است(Lin و همکاران، ۲۰۰۶؛ Birur و همکاران، ۲۰۰۹) .

سوخت های زیستی نسل دوم این نسل از سوخت‌ها که در سال های خیر توجه بسیاری را در سطح جهان به خود جلب کرده اند به سوخت های تولید شده از مواد مختلف سلولزی یا لیگنوسلولزی گفته می شود. علت توجه به این نسل از سوخت ها همخوانی بیشتر آنها با توسعه پایدار در سطح جهان است. تنها مشکل کنونی برای بهره‌گیری از این منابع با توجه به اینکه تبدیل زیست توده چوبی به قند های قابل تخمیر نیاز به فن آوری و هزینه بالا مربوط به فرایند پیش تصفیه با اسید یا آنزیم های خاص برای هیدرولیز دارد چندان از لحاظ اقتصادی و تجهیزاتی مقرون به صرفه نیست، به این معنی است که سوخت های زیستی نسل دوم هنوز نمی تواند از لحاظ اقتصادی در یک مقیاس بزرگ تولید شوند(Dragone و همکاران، ۲۰۱۰).

سوخت های زیستی نسل سوم به سوخت های تولید شده از بیومس جلبک‌ها گفته می‌شوند. امروزه تحقیقات زیادی به بررسی و اهمیت استفاده از جلبک ها به عنوان ماده اولیه جهت تولید سوخت های زیستی پرداخته اند (Costa و همکاران، ۲۰۱۱؛ Gouveia و همکاران، ۲۰۰۹). از این جهت می توان به ویژگی های همچون : کشت آسان ، نمونه گیری و نگهداری ساده و آسان ، استفاده از آبهای نامناسب را برای مصارف انسانی جهت آبیاری آنها ، توانایی رشد در محیطه‌ای مختلف نام برد. از سوی دیگر یکی از مشکلات اساسی استفاده از جلبک‌ها برای تولید سوخت‌های زیستی میزان بیومس پایین آنها در محیط‌های حاوی کشت آنها به علت محدودیت نفوذ نور که به همراه کوچک بودن اندازه ی سلول‌های جلبک‌ها باعث پرهزینه بودن برداشت بیومس آنها شده است. عامل دیگری که مانع پیاده سازی یک سیستم تجاری گسترده جهت تولید سوخت‌های زیستی از جلبک‌ها می شود. نیاز به سرمایه گذاری بالا و مراقبت‌های ویژه جلبک‌ها برای رشد و تولید

بیومس درمقایسه با سیستم کشاورزی معمولی است. اما با این حال انتظار می رود که با توسعه تکنولوژی جدید بتوان براین مشکلات غلبه کرد (Li و همکاران، ۲۰۰۸).

## ۲-۱ بیومس

زیست توده یا بیومس (Biomass) یک منبع تجدید پذیر انرژی است که از مواد زیستی شامل موجودات زنده یا بقایای آنها به دست می آید. و می تواند مستقیم و یا غیرمستقیم از طریق مسیرهای ترموشیمیایی و بیولوژیکی به سوخت های زیستی: جامد، مایع و گاز مانند اتانول، متانول، بیودیزل، هیدروژن و متان تبدیل گردد (Vasudevan و همکاران، ۲۰۰۵). یکی از مزایای استفاده از زیست توده جهت تولید سوخت آن است که اغلب یک محصول، پس ماند و یا ضایعات محصولات فرآیندهای دیگر، مانند کشاورزی، دامداری و جنگلداری بدون هیچ گونه رقابتی بین صنعت تولید سوخت و سایر صنایع همچون صنعت غذا و کشاورزی می تواند به یک سوخت ارزشمند تبدیل شود. درمیان این سوخت ها اتانول به دلایلی همچون سادگی تولید و وجود منابع ارزان قیمت و مناسب جهت تولید آن بیشترین توجه را در سطح به خود جلب کرده است. این الکل به دلیل عدد اکتان بالا و وجود اکسیژن در ساختار شیمیایی خود می تواند به تنهایی به جای<sup>۱</sup> MTBE (متیل تری شیاری بوتیل اتر) در بنزین و همچنین به عنوان حامل اکسیژن در گازوئیل به کار رود و محتوی اکسیژن آن را افزایش دهد، و به سبب اکسیداسیون بهتر سوخت می تواند مقدار گازهای خروجی از اتومبیل را کاهش دهد (Cardona Alzate و همکاران، ۲۰۰۶). اتانول می تواند از مواد قندی، نشاسته ای، سلولزی و لیگنوسلولزی (پوست درختان، ضایعات کشاورزی، علف و...) و جلبک ها طی فرآیند تخمیر تولید شود. تخمیر اتانول یک فرآیند بیولوژیکی است که طی آن مواد آلی توسط میکروارگانیسم ها به ترکیبات ساده تر مانند قندها تبدیل می شوند. و سپس قندهای تولید شده طی فرآیند تخمیر بوسیله میکروارگانیسم مناسب به اتانول و CO<sub>2</sub> تبدیل می گردند.

<sup>1</sup>Ethyl tertiary Butyl Ether

## ۱-۳ اتانول مهم ترین سوخت زیستی

اتانول رایج ترین سوخت زیستی موجود در جهان است که بالای ۸۰ درصد از سوخت‌های زیستی مصرفی جهان را به خود اختصاص داده است. و می تواند جایگزین مناسبی برای سوخت‌های رایج شود. این ماده می‌تواند به تنهایی به عنوان سوخت و یا به عنوان حامل اکسیژن در سوخت بکار رود و محتوای اکسیژن آن را افزایش دهد و سبب اکسیداسیون بهتر هیدروکربن‌ها و در نتیجه کاهش میزان آلاینده‌های خروجی از اگزوز اتومبیل‌ها گردد. امروزه اتانول در کشورهای مختلف بر حسب شرایط اقلیمی، جغرافیایی و نوع بیومس در دسترس تولید می‌شود. مثلاً در برخی کشورهای گرمسیری همچون هند و برزیل از فرآیند تخمیر نیشکر به دست می‌آید. در ایالات متحده آمریکا از مواد نشاسته‌ای مانند ذرت، همچنین در کشورهای چین و هند به ترتیب از بیومس جلبک و مواد سلولزی ولیگنوسلولزی بعد از انجام فرآیند هیدرولیز بر روی آن و تولید قندهای قابل تخمیر با استفاده از فرآیند تخمیر به اتانول تبدیل می‌شود (Wheals و همکاران، ۱۹۹۹).

## ۱-۴ منابع تولید اتانول

بیش از ۹۳ درصد از اتانول تولیدی جهان، با استفاده از روش تخمیر حاصل می‌شود. اصولاً هزینه تولید اتانول، به قیمت مواد اولیه، قیمت تحویل آن به بخش فرآیند، نوع و همچنین ترکیب مواد اولیه آن بستگی دارد. بنابراین موفقیت در تولید اتانول و رقابت آن با سوخت‌های فسیلی بویژه بنزین به موقعیت جغرافیایی منطقه، شرایط آب و هوایی، نوع سوبسترا، روش تولید محصولات کشتورزی و نوع ضایعات آنها بستگی دارد. در این میان سیستمی که براساس هزینه پایین مواد اولیه، دسترسی آسان به مواد اولیه و استفاده از محصولات جانبی تاسیس شده باشد، توجیه اقتصادی خواهد داشت. یکی از مواد ارزان قیمت و مناسب برای تولید اتانول مواد نشاسته‌ای و سلولزی یا لیگنوسلولزی ضایعات کشاورزی و صنعتی هستند که با توجه به فراوانی و در دسترس بودن می‌تواند به عنوان یک ماده مناسب برای تولید اتانول بکار گرفته شوند (Demirbas، ۲۰۰۸).

## ۱-۵ موارد کاربرد اتانول

با کاهش شدید نفت و افزایش قیمت آن، آلودگی هوا و تجمع دی اکسید کربن در جو، انتظار می رود که اتانول به عنوان یک سوخت سازگار با محیط زیست نقش قابل توجهی در آینده داشته باشد. اتانول به دلایلی همچون سادگی تولید و وجود منابع ارزان قیمت برای تولید آن کاربرد های زیادی در سطح جهان داشته است. مهمترین کاربرد اتانول استفاده از آن به عنوان یک سوخت اکسیژنه است. که می تواند به طور خلاص و یا در ترکیب با بنزین بکار گرفته شود. مخلوط اتانول با بنزین چندین مزیت دارد. عدد اکتان بالای اتانول ۹۶-۱۱۳ باعث افزایش عدد اکتان مخلوط، کاهش احتیاج به مواد سمی و خطرناک افزایش دهنده اکتان بنزین مانند سرب و MTBE و فراهم کردن اکسیژن برای سوختن که این عامل باعث کاهش مونواکسید کربن و هیدروکربن ها می گردد. همچنین علاوه بر این از اتانول می توان در تولید ETBE که امروزه به عنوان یک نوع ماده ای افزودنی برای بالا بردن عدد اکتان به بنزین افزوده می شود استفاده کرد. استفاده از ETBE بجای MTBE<sup>۲</sup> در بنزین باعث انجام کامل تر فرآیند احتراق و کاهش آلودگی های محیط زیست می گردد. در حال حاضر در بعضی از کشورها استفاده از MTNE به علت خاصیت سرطانزایی و آلودگی منابع آب های سطحی و زیرزمینی به دلیل عدم تجزیه زیستی ممنوع شده است (Hertel و همکاران، ۲۰۱۰). این درست است که بیش از ۸۰ درصد بیواتانول تولیدی در جهان به مصرف سوخت ( به عنوان جایگزین بنزین و MTBE مهمترین افزودنی بنزین بدون سرب) می رسد. اما این آمار به مفهوم کم اهمیت بودن سایر مصارف بیواتانول نیست. مصارف غیر سوختی بیواتانول در جهان کاهش نیافته، بلکه با روندی معقول و سالم در حال افزایش تدریجی بوده و هست. این مصارف سوختی بیواتانول است که رشدی تصاعدی و شگفت انگیز داشته و منجر به افزایش سال به سال سهم اتانول سوختی از کل اتانول تولیدی در جهان شده است همچنین اتانول به عنوان بهترین، کاراترین و کم ضرر ترین ضد عفونی کننده است که هیچ رقیبی بین ضد عفونی کننده های رنگارنگ و متعدد شیمیایی موجود در بازار ندارد.

<sup>2</sup> MethylTertiary-Butyl Ether