



دانشگاه تبریز
دانشکده کشاورزی
گروه مهندسی ماشین‌های کشاورزی

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مکانیزاسیون کشاورزی

عنوان

مقایسه سه روش پیش‌فرآوری (بخاردهی، ازن‌دهی و پرتودهی میکروویو) باگاس
نیشکر به منظور تولید اتانول

استادان راهنما
دکتر یحیی عجب‌شیرچی
دکتر محمد سرشار

استاد مشاور
دکتر مصطفی ولی زاده

پژوهشگر
نازنین اقرء

بهمن 1390

نام خانوادگی دانشجو: اقرء	نام : نازنین
عنوان پایان نامه: مقایسه سه روش پیش‌فرآوری (بخاردهی، ازن‌دهی و پرتودهی میکروویو) باگاس نیشکر به منظور تولید بیواتانول.	
استادان راهنما: دکتر یحیی عجب شیرچی و دکتر محمد سرشار	
استاد مشاور: دکتر مصطفی ولی زاده	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: مهندسی ماشین‌های کشاورزی گرایش: مکانیزاسیون	
دانشکده: کشاورزی	تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن 1390
کلید واژه‌ها: بیواتانول، باگاس نیشکر، پیش‌فرآوری، هیدرولیز آنزیمی، ازن‌دهی، بخاردهی، پرتودهی میکروویو.	
<p>چکیده:</p> <p>تولید بیواتانول از بقایای کشاورزی، به سبب فراوانی و ارزانی مواد اولیه، یکی از نویدبخش‌ترین روش‌های تولید بیواتانول است. در مراحل تولید این نوع بیواتانول پرچالش‌ترین مرحله، پیش‌فرآوری است. در این مطالعه سه روش پیش‌فرآوری (ازن‌دهی، بخاردهی و پرتودهی میکروویو) به طور جداگانه بر روی باگاس نیشکر اعمال شد، بعد از هیدرولیز، توانایی استحصال قند این سه روش با هم مقایسه شد. به طوری که تبدیل باگاس به قند از 20/85% (بدون پیش‌فرآوری) به 49% بعد از بخاردهی، 57% بعد از پرتودهی میکروویو و 67% بعد از ازن‌دهی رسید. بنابراین ازن‌دهی به عنوان مؤثرترین روش اعلام شد، با ترکیب دو روش پرتودهی میکروویو و ازن‌دهی میزان تبدیل به 75/2% رسید.</p>	

فهرست مطالب

عنوان	شماره صفحه
مقدمه.....	1
فصل اول: بررسی منابع	
1-1 اتانول	3
2-1 کاربردهای اتانول.....	3
3-1 ضرورت استفاده از اتانول به عنوان سوخت.....	4
4-1 تولید اتانول	4
1-4-1 تولید اتانول به روش سنتز	4
2-4-1 تولید اتانول به روش تخمیر یا فرمانتاسیون	5
5-1 ترکیبات لیگنوسلولزی	6
1-5-1 سلولز	7
2-5-1 همی سلولز	7
3-5-1 لیگنین	7
6-1 مراحل تولید بیواتانول	8
1-6-1 پیش تیمار.....	9
1-1-6-1 اهداف پیش تیمار	9
2-1-6-1 انواع روش های پیش تیمار	10
1-2-1-6-1 روش فیزیکی	11
1-1-2-1-6-1 روش مکانیکی	11
2-1-2-1-6-1 روش پیرولیز	11
2-2-1-6-1 روش فیزیکی شیمیایی	11
1-2-2-1-6-1 روش انفجاری با بخار	11
2-2-2-1-6-1 روش انفجاری آمونیاک	13
3-2-2-1-6-1 روش انفجاری دی اکسید کربن	14

15 روش آب داغ مایع 4-2-2-1-6-1
15 روش پرتودهی میکروویو 5-2-2-1-6-1
16 روش اولتراسوند 6-2-2-1-6-1
16 روش شیمیایی 3-2-1-6-1
16 روش تیمار اسیدی 1-3-2-1-6-1
17 روش تیمار قلیایی 2-3-2-1-6-1
18 روش ازن دهی 3-3-2-1-6-1
19 روش اکسیداسیون جهت حذف لیگنین 4-3-2-1-6-1
19 روش حلال‌های آلی 5-3-2-1-6-1
20 روش بیولوژیکی 4-2-1-6-1
20 هیدرولیز سلولز 2-6-1
21 هیدرولیز اسیدی سلولز 1-2-6-1
21 هیدرولیز توسط فرآیند ترموشیمیایی 2-2-6-1
22 هیدرولیز آنزیمی سلولز 3-2-6-1
24 آنزیم 1-3-2-6-1
24 سینتیک آنزیم 1-1-3-2-6-1
25 غلظت آنزیم 2-1-3-2-6-1
25 شرایط محیطی 3-1-3-2-6-1
26 شرایط واکنش 4-1-3-2-6-1
26 جمع بندی 7-1

فصل دوم: مواد و روش‌ها

28 مواد 1-2
28 باگاس نیشکر 1-1-2
28 آنزیم 2-1-2
28 روش‌ها 2-2
28 آماده‌سازی باگاس نیشکر 1-2-2
29 پیش تیمار باگاس نیشکر 2-2-2
29 ازن دهی 1-2-2-2
31 بخاردهی 2-2-2-2

32 3-2-2-2 پرتودهی میکروویو
32 3-2-2 تلفیق دو روش پیش تیمار
33 3-2 شستشوی باگاس بعد از پیش تیمار
33 4-2 هیدرولیز
34 5-2 فیلتراسیون
34 1-5-2 استفاده از کیف بوختر جهت فیلتراسیون اولیه
35 2-5-2 استفاده از فیلتر سرنگی جهت فیلتراسیون ثانویه
35 6-2 سنجش میزان قند محلول با استفاده از HPLC
37 7-2 طرح آزمایشی

فصل سوم: بحث و نتایج

39 1-3 تحلیل اثر ازن دهی به عنوان پیش تیمار
39 1-1-3 تحلیل اثر فاکتور زمان ماند ازن بر درصد تبدیل باگاس به قند
41 2-1-3 تحلیل اثر فاکتور درصد رطوبت باگاس در حین ازن دهی بر درصد تبدیل باگاس به قند
42 2-3 تحلیل اثر پرتودهی میکروویو به عنوان پیش تیمار
42 1-2-3 تحلیل اثر فاکتور زمان ماند پرتودهی بر درصد تبدیل باگاس به قند
44 2-2-3 تحلیل اثر فاکتور توان پرتودهی بر درصد تبدیل باگاس به قند
46 3-3 تحلیل اثر بخاردهی به عنوان پیش تیمار
46 1-3-3 تحلیل اثر فاکتور غلظت اسیدسولفوریک بر درصد تبدیل باگاس به قند در پیش تیمار بخاردهی
48 2-3-3 تحلیل اثر فاکتور زمان ماند بخار بر درصد تبدیل باگاس به قند
48 4-3 جمع بندی از سه روش پیش تیمار (بخاردهی، ازن دهی و پرتودهی میکروویو)
50 1-4-3 نتایج حاصل از تلفیق دو پیش تیمار
50 5-3 نتیجه گیری
51 6-3 پیشنهادها
52 منابع
60 پیوست

فهرست جدول‌ها

عنوان	شماره صفحه
1-3 جدول تجزیه واریانس اثر فاکتورهای مورد مطالعه روی درصد قند حاصل از هیدرولیز باگاس بعد از از ندهی	39
2-3 نتایج آزمون HSD برای اثر چهار سطح زمان ماند انتخاب شده در پیش تیمار از ندهی	41
3-3 جدول تجزیه واریانس اثرات فاکتورهای مورد مطالعه روی درصد قند حاصل از هیدرولیز باگاس بعد از اشعه دهی میکروویو	43
4-3 نتایج آزمون HSD برای اثر سه سطح زمان ماند انتخاب شده در پیش تیمار پرتودهی	43
5-3 نتایج آزمون HSD برای اثر سه سطح توان انتخاب شده در پیش تیمار اشعه دهی	45
6-3 جدول تجزیه واریانس اثرات فاکتورهای مورد مطالعه روی درصد قند حاصل از هیدرولیز باگاس بعد از بخاردهی	46
7-3 نتایج آزمون HSD برای اثر سه سطح توان انتخاب شده در پیش تیمار اشعه دهی	47
8-3 جدول تجزیه واریانس سه پیش تیمار روی درصد قند حاصل از هیدرولیز باگاس	49
9-3 نتایج آزمون HSD برای اثر سه پیش تیمار انتخاب شده در درصد تبدیل به قند	49

فهرست شکل‌ها

شماره صفحه	عنوان
3	1-1 ساختار مولکولی اتانول
6	2-1 ساختار مولکولی سلولز
10	3-1 تأثیر عملکرد پیش‌تیمار بر مواد لیگنوسلولزی
24	4-1 نمودار شماتیک فرآیند هیدرولیز آنزیمی سلولز و تبدیل به اتانول
28	1-2 باگاس نیشکر بعد از شستشو
30	2-2 رطوبت سنج RADWAG
31	3-2 دستگاه تولید ازن و محفظه ازن‌دهی
32	4-2 راکتور بخاردهی
32	5-2 دستگاه میکروویو ال‌جی
33	6-2 شستشوی باگاس بعد از اعمال پیش‌تیمار
34	7-2 اینکوباتور شیکردار
35	8-2 کیف و ارلن بوخنر
35	9-2 فیلتر سرنگی 0/22 میکرومتر
36	10-2 دستگاه HPLC در حال پردازش اطلاعات

فهرست نمودارها

عنوان	شماره صفحه
1-2 نمودار خروجی از دستگاه HPLC	36
1-3 اثر چها زمان ماند ازن بر درصد تبدیل باگاس به قند	40
2-3 اثر سه درصد رطوبت باگاس در طی ازن دهی بر درصد تبدیل باگاس به قند	42
3-3 اثر سه زمان ماند اشعه دهی بر درصد تبدیل باگاس به قند	44
4-3 اثر سه توان اشعه دهی بر درصد تبدیل باگاس به قند	45
5-3 اثر چهار درصد اسیدسولفوریک بر درصد تبدیل باگاس به قند در بخاردهی	47
6-3 اثر دو زمان ماند بر درصد تبدیل باگاس به قند در بخاردهی	48
7-3 مقایسه میانگین درصد تبدیل به قند سه پیش تیمار	50

ذخایر انرژی فسیلی جهان، با این روند فزاینده مصرف کنونی، به زودی به اتمام خواهد رسید و هر کشوری که به فکر تأمین منابع انرژی خود نباشد با مشکلات فراوانی روبه‌رو خواهد شد. بنابراین باید قبل از رویارویی با این مشکل اساسی به فکر جایگزین مناسبی برای انرژی‌های فسیلی و غیرقابل تجدید بود. از جمله انرژی‌های نو و تجدیدپذیر می‌توان به انرژی خورشیدی، زیست توده، زمین‌گرمایی، باد و آب اشاره کرد.

از طرف دیگر فرآیند تولید محصولات کشاورزی، فرآیندی زمان‌بر بوده که عموماً مستلزم صرف هزینه و انرژی قابل توجهی می‌باشد. بدیهی است که زمان، انرژی و هزینه صرف شده در تولید محصول نهایی، در عین حال صرف تولید بقایای گیاهی و پسماندهای فرآوری نیز می‌شود. این ضایعات عمدتاً باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی شده و از بین بردن آن‌ها نیز مستلزم صرف هزینه‌های گزاف می‌باشد. این درحالی است که ضایعات کشاورزی سرشار از انواع مواد مغذی و ترکیبات شیمیایی بوده که با به کارگیری تکنولوژی‌های مناسب، می‌توان از آن‌ها در تولید انواع مواد غذایی، صنعتی و شیمیایی و همچنین تولید انرژی بهره برد.

از بین محصولات کشاورزی نیشکر از جمله محصولاتی است که دارای مقادیر بسیار زیادی بقایای گیاهی و پسماندهای فرآوری می‌باشد. از آنجا که این محصول بیشتر به مصارف صنعتی می‌رسد، لذا ضایعات آن در مقایسه با سایر محصولات بیشتر در دسترس بوده و تحقیق در این زمینه از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. آنچه پس از استخراج قند در دستگاه‌های پرس از نیشکر باقی می‌ماند تفاله نیشکر یا باگاس نامیده می‌شود. این ماده ارزشمند موارد مصرف فراوانی دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به استفاده در صنایع کاغذسازی، تولید اتانول، تولید نئوپان، تخته، فورفورال و ... اشاره کرد.

با توجه به رقابت مواد قندی و نشاسته‌ای با غذای انسان و پیشرفت تکنولوژی یک پتانسیل جهانی جهت استفاده از مواد لیگنوسلولزی به عنوان زیست‌توده و تبدیل آن به الکل از طریق تخمیر به وجود آمده است. مواد لیگنوسلولزی از ترکیبات سلولزی و همی سلولزی که به صورت زنجیره‌های بسیار بلند کربوهیدراتی هستند، تشکیل شده‌اند. همچنین این ترکیبات به وسیله یک ماده چسبنده به نام لیگنین در کنار همدیگر نگهداری و محافظت می‌شوند و از آنجا که این ترکیب ساختار مقاومت زیادی در مقابل هیدرولیز نشان می‌دهد، اعمال پیش‌تیمار ضروری است. هیدرولیز یک فرآیند تجزیه‌ی شیمیایی است که در آن از آب برای گسستن پیوندهای شیمیایی یک ماده استفاده می‌شود یا به گونه‌ای دیگر می‌توان گفت یک واکنش شیمیایی است که پلی‌ساکاریدهای پیچیده در مواد اولیه ورودی خام را به قندهای ساده (گلوکز و فرکتوز) تبدیل می‌کند.

تولید مواد سلولزی در کل جهان، بسیار بیشتر از سایر کربوهیدرات‌ها است و بسیاری از تحقیقات برای فراوری مواد لیگنوسلولزی و تبدیل آن‌ها به اتانول صورت می‌گیرد. اگرچه مشکلات تکنیکی و اقتصادی موجود در هیدرولیز زیست توده و تبدیل به منوساکاریدهای تشکیل‌دهنده آن، تأثیر زیادی روی امکان‌سنجی تولید اتانول دارد، برای اقتصادی بودن و استفاده مؤثر در مقیاس صنعتی باید

ملاحظات خاصی از قبیل توسعه همه جانبه فرآیند، جداسازی محصولات و بازیابی، بازده تولید اتانول و استفاده از محصولات جانبی را مدنظر قرار داد. طبیعت کریستالی و چسبنده سلولز و مقاومت آن در برابر انواع روش‌های هیدرولیز و تولید قندهای قابل تخمیر، موضوع تحقیق و توسعه برای تولید اتانول به صورت اقتصادی از مواد سلولزی شده است.

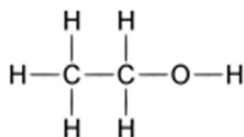
در این تحقیق به طور ویژه‌ای به بررسی سه روش پیش‌تیمار باگاس نیشکر به منظور استحصال گلوکز(قند ساده آماده تخمیر) جهت تولید بیواتانول پرداخته شده است. امید است این مجموعه روزه‌ای برای رسیدن کشورمان به توسعه پایدار و استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر در مقیاس صنعتی باشد.

فصل اول

برہ و ہدینامع

1-1 اتانول

اتانول یا الکل اتیلیک یا اتیل الکل با فرمول ترکیب شیمیایی C_2H_5OH (شکل 1-1) و وزن مولکولی 46/069 گرم بر مول، مایعی زلال و بی‌رنگ با بوی خاص بوده، به آسانی می‌سوزد و از احتراق آن، آب و گاز کربنیک حاصل می‌شود. گرانیروی آن، مانند آب است و در صنعت به‌عنوان حلال و ماده واسطه شیمیایی برای تولید بیشتر ترکیبات آلی استفاده می‌شود. به‌دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با هر نسبتی در آب حل می‌شود. اتانول در مقایسه با ترکیبات آلی که وزن مولکولی یکسانی دارند، نقطه جوش بالاتری دارد (آلویرا و همکاران، 2009).



شکل 1-1 ساختار مولکولی اتانول

2-1 کاربردهای اتانول

اتانول را می‌توان در پیل‌های سوختی مستقیم برای تولید برق همراه با محصولات جانبی آب و دی-اکسیدکربن به‌کار برد. همچنین از آن در سوخت موشک برای افزایش نیروی پیشرانه استفاده می‌شود. اتانول برای از بین بردن اثر مسمومیت بعضی از مواد مانند متانول و اتیلن گلیکول بکار می‌رود. از آن گذشته اتانول حلال بسیار خوبی است و در صنعت عطرسازی، رنگ‌سازی و تولید وانیل و ... استفاده می‌شود. محلول 70 الی 85 % آن به‌عنوان محلول ضدعفونی‌کننده کاربرد دارد. اتانول با تغییر دادن پروتئین و حل کردن چربی، میکرو ارگانیسم‌های آن‌ها را از بین می‌برد. البته این عمل فقط در برابر باکتری‌ها، ویروس‌ها و قارچ‌ها، مؤثر است، ولی در مقابل هاگ باکتری‌ها تأثیری ندارد. همچنین در صنایع مشروبات الکلی مورد استفاده قرار می‌گیرد و به‌دلیل نقطه ذوب پائین در صنعت ضدیخ‌سازی استفاده می‌شود (آلویرا و همکاران، 2009).

از مهم‌ترین کاربردهای اتانول می‌توان به استفاده از آن به‌عنوان سوخت اشاره کرد. هم‌اکنون از مخلوط 75 الی 95 % بنزین و 5 الی 25 % درصد اتانول (E_5 الی E_{25}) به‌عنوان سوخت در خودروها استفاده می‌شود. خودروهای جدید امکان انتخاب را برای کاربر فراهم می‌کند، به‌گونه‌ای که کاربر می‌تواند با توجه به قیمت بنزین انتخاب کند که الکل و بنزین را با چه درصد و تناسبی استفاده کند. همچنین از اتانول به‌عنوان جایگزین مناسبی برای ماده $MTBE^1$ نیز نام برده می‌شود.

¹ (Methyl Tertiary Butyl Ether) برای افزایش عدد اکتان بنزین مورد استفاده قرار می‌گیرد و می‌توان از آن به‌عنوان مهم‌ترین افزودنی بنزین بدون سرب نام برد.

3-1- ضرورت استفاده از اتانول به عنوان سوخت

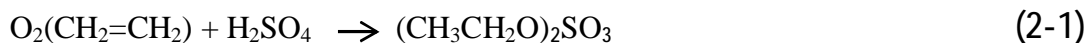
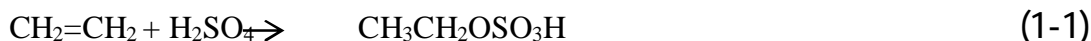
توسعه تولید و مصرف سوخت‌های زیستی مایع به عنوان مکمل و یا جایگزین بخشی از سوخت‌های فسیلی مورد مصرف در بخش حمل و نقل کشورها، ضرورتی اجتناب ناپذیر است که پایه در مصالح استراتژیک ملی کشورها از قبیل: تأمین امنیت انرژی، توسعه پایدار، حفظ و ارتقای محیط زیست (بی نام، 2007) و سلامت مردم دارد و لذا به عنوان یک ضرورت، باید بهترین راه حل برای اجرای آن یافته شود.

4-1- تولید اتانول

اتانول به دو طریق مصنوعی (سنتزی) و تخمیری تولید می‌شود. در روش تولید سنتزی این ماده از مواد نفتی استحصال می‌گردد و در روش تخمیر از مواد غذایی و گیاهان حاوی قند استفاده می‌شود. وجه تمایز اصلی اتانول سنتزی با اتانول تخمیری در این است که، اولی سوختی است تجدید ناپذیر با منشاء فسیلی، اما دومی سوختی است تجدیدپذیر با منشاء غیر فسیلی. این مواد اولیه در روش تخمیری، در سه گروه قند، نشاسته و مواد سلولزی دسته‌بندی می‌شوند و تفاوت آن‌ها در این است که قندها به طور مستقیم و توسط میکروارگانیسم‌ها به اتانول تبدیل می‌شود ولی مواد نشاسته‌ای و سلولزی باید ابتدا هیدرولیز شده و به قند تبدیل شوند و نهایتاً پس از تخمیر به اتانول تبدیل شوند، که در ادامه به طور تفصیلی آورده شده است. بیشترین اتانول تولیدی در جهان (حدود 93%) از روش تخمیر و فقط حدود 7% از روش مصنوعی تولید می‌گردد. در ذیل فرآیندهای تولید اتانول بررسی شده است.

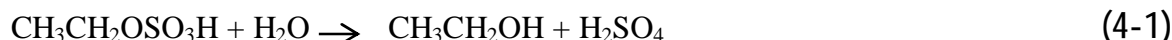
1-4-1- تولید اتانول به روش سنتز

اتانول سنتزی از دو روش هیدراسیون مستقیم و غیر مستقیم اتیلن تولید می‌گردد. فرآیند هیدراسیون غیرمستقیم قدیمی‌تر از هیدراسیون مستقیم است و بیش از یکصد سال عمر دارد. در این روش ابتدا خوراک هیدروکربنی شامل 35 تا 95% اتیلن در معرض اسید سولفوریک 95 تا 98% قرار گرفته و منو و دی اتیلن سولفات تولید می‌کند.



این مخلوط سپس به کمک آب هیدرولیز شده و محلول 50 تا 60 درجه اسید سولفوریک به دست می‌دهد:





سپس اتانول از اسید سولفوریک رقیق در یک برج جداسازی جدا شده و اسید پس از غلیظ سازی به فرآیند باز می‌گردد. فرآیند هیدراسیون مستقیم در سال 1947 به طور صنعتی مورد بهره‌برداری قرار گرفت. در این فرآیند، گاز غنی از اتیلن با آب مخلوط شده و پس از عبور از کاتالیست به اتانول تبدیل می‌شود.



1-4-2 تولید اتانول به روش تخمیر یا فرمانتاسیون¹

در روش تخمیری چون اتانول از تخمیر مواد طبیعی مانند گیاهان قندی، نشاسته‌ای و سلولزی حاصل می‌شود، اصطلاحاً به آن بیواتانول² گفته می‌شود. براین اساس بیواتانول الکلی است که از تخمیر یا تقطیر مواد اولیه متعددی به دست می‌آید. مواد اولیه قنددار معمولاً به طور مستقیم توسط میکروارگانیسم‌ها به اتانول تبدیل می‌شوند، در حالی که نشاسته و سلولز ابتدا باید هیدرولیز³ شده و به قند تبدیل گردند و سپس در فرآیند تخمیر تبدیل به اتانول شوند.

تولید الکل از ترکیبات قنددار

هم اکنون این گروه مهم‌ترین ماده اولیه تولید الکل در ایران است. از بین این گروه ملاس (چغندر قند و نیشکر) مهم‌ترین منبع هیدروکربنی ارزان قیمت است. ملاس در کارخانجات تولید قند و شکر از چغندر قند و نیشکر به وجود می‌آید که حاوی حدود 36% قند قابل تبدیل به الکل است. (در مورد ملاس چغندر میزان قند 51 درصد است) در این فرآیند، ابتدا ملاس با آب رقیق شده و سپس به وسیله مخمر تخمیر و تبدیل به الکل می‌گردد. فرآیند تخمیر و تولید الکل از شکر طبق واکنش (1-6) صورت می‌گیرد.



تولید الکل از ترکیبات نشاسته‌دار

تولید الکل از ترکیبات نشاسته‌دار نظیر ذرت، سیب‌زمینی و گندم معمولاً در دو مرحله (همزمان و یا

¹ Fermentation

² Bioethanol

³ Hydrolysis

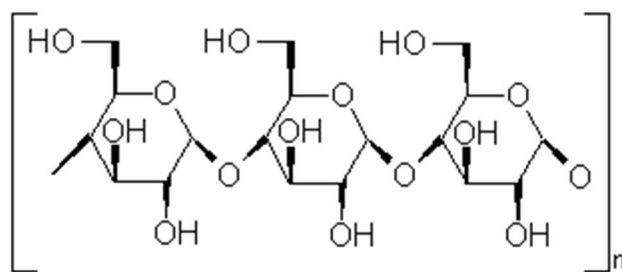
متوالی) صورت می‌گیرد. نشاسته یک پلیمر از منومرهای گلوکز است. واکنش مرحله اول که شکستن این پلیمر به منومرهای اولیه آن است، به دو روش اسیدی و آنزیمی انجام‌پذیر است. در روش اول عموماً اسید سولفوریک و روش دوم آنزیم آلفا آمیلاژ برای هیدرولیز نشاسته بکار می‌رود. با توجه به قیمت مناسب آلفا آمیلاژ و راندمان بالای روش آنزیمی، روش اسیدی تقریباً در دنیا منسوخ شده است. در مرحله دوم که شباهت بسیاری به فرآیند تولید الکل از ترکیبات قندی دارد، گلوکز حاصله در مرحله اول توسط مخمرها به الکل تبدیل می‌شود.

تولید الکل از ترکیبات سلولزی

ترکیبات سلولزی نظیر چوب، ضایعات جنگلی، ضایعات کشاورزی و کاغذ بازیافتی، حاوی لیگنوسلولز¹ است. تولید الکل از ترکیبات لیگنوسلولزی در سه مرحله کلی صورت می‌گیرد. مرحله اول پیش‌فرآوری² ماده لیگنوسلولز سی، مرحله دوم هیدرولیز، که زنجیره پلیمرهای سلولز و همی سلولز به منومرهای آن‌ها شکسته شده و محلول قند حاصله در مرحله سوم تخمیر می‌گردد.

5-1 ترکیبات لیگنوسلولزی

مواد سلولزی بیشترین ماده آلی دور ریخته شده بر روی سطح کره زمین می‌باشد، که می‌تواند منبع بسیار خوبی برای تولید انرژی زیستی باشد (کلرک، 1997). می‌توان سلولز را در منابعی مانند مواد چوبی، کاغذ، سوخت، منسوجات و مواد پلاستیکی یافت. سلولز پلیمری است (لیند و همکاران، 1999) که از واحدهای مونومری انیدرو گلوکز³ تشکیل شده است (ایمای و ایکاری، 2004) شکل مولکولی سلولز در شکل 2-1 ترسیم شده است.



شکل 2-1. ساختار مولکولی سلولز

¹ Lignocellulose

² Pretreatment

³ Anhydroglucose

از جمله‌ی خصوصیات مواد سلولزی این است که نامحلول هستند، دارای ساختار شکلی می‌باشند و نیز دارای ترکیباتی هستند که در برابر هیدرولیز مقاومت می‌کنند. به طور کلی در بین خصوصیات فیزیکی موجود در مورد مواد سلولزی، سطح در معرض واکنش و درجه‌ی کریستالی بودن به‌عنوان مهم‌ترین عوامل در تبدیل سلولز به گلوکز مطرح می‌باشد (گان و همکاران 2003). سلولز در طبیعت بیشتر به صورت ترکیبات لیگنوسلولزی وجود دارد که شامل سه جزء سلولز، همی سلولز¹ و لیگنین² می‌باشد (هاملینک و همکاران، 2005).

1-5-1 سلولز

سلولز که حدوداً بین 40 تا 60 % وزن خشک زیست توده را شامل می‌شود (هاملینک و همکاران، 2005)، از جمله پلیمرهای خطی پلی ساخارید³ می‌باشد که ساختار سخت و کریستالی دارد، ساختار سلولز به گونه‌ای است که تنها از زنجیره‌های قند شش کربنی⁴ تشکیل شده است (امای و همکاران، 2004 و گان و همکاران، 2003).

1-5-2 همی سلولز

همی سلولز که حدوداً بین 20 تا 40 % وزن خشک زیست توده را شامل می‌شود (هاملینک و همکاران، 2005)، هم مانند سلولز از جمله پلیمرهای پلی ساخارید می‌باشد که البته از زنجیره‌های کوتاه‌تر پلی ساخارید تشکیل شده و پیوندی میان سلولز و لیگنین است (امای و همکاران، 2004 و گان و همکاران، 2003). برخلاف سلولز که تنها از زنجیره‌های قند شش کربنی تشکیل شده است، همی سلولز علاوه بر قند شش کربنی دارای زنجیره ی قند پنج کربنی⁵ نیز می‌باشد. از دیگر تفاوت‌های اساسی سلولزها و همی سلولزها در این است که برخلاف سلولز که دارای ساختار کریستالی می‌باشد، همی سلولزها بدون شکل⁶ هستند (گان و همکاران، 2003)، بنابراین به دلیل این شکل ساختاری غیربلوری نسبتاً هیدرولیز راحت‌تری دارند (هاملینک و همکاران، 2005).

1-5-3 لیگنین

لیگنین حدوداً بین 10 تا 25 % وزن خشک زیست توده را شامل می‌شود. لیگنین تحت هیچ شرایطی تبدیل به اتانول نمی‌شود، زیرا یک ترکیب غیر کربوهیدراتی است (هاملینک و همکاران، 2005) و اساساً یک

¹ Hemicellose

² Lignin

³ Polysaccharide

⁴ Hexose

⁵ Pentose

⁶ Amorphous

پلیمر سه بعدی فنیل پروپان¹ می‌باشد (گان و همکاران، 2003). از بین مواد تشکیل دهنده لیگنوسلولزی، لیگنین‌ها به عنوان یک عامل فیزیکی مقاوم در برابر تبدیل گلوکز به سلولز عمل می‌کنند، به گونه‌ای که دیواره‌های سلولی را در بر گرفته و مانند سیمان سلول‌ها را به هم می‌چسباند (هاملینک و همکاران، 2005). ترکیب همی سلولز و لیگنین یک غلاف محافظ را به دور سلولز ایجاد می‌کند که برای هیدرولیز مؤثر و کارآمد سلولز، باید این دو جزء تغییر یابند یا از بین روند. در این صورت ساختار کریستالی و سخت سلولز در دسترس قرار می‌گیرد.

به دلیل تفاوت در طول زنجیره‌ی سلولزی، نیروی واکنش بین زنجیره‌ها، تعداد زنجیره‌ها و نیز درجه‌ی پلیمریزاسیون ترکیبات مختلف سلولزی که از منابع مختلف تهیه می‌شود، پتانسیل تبدیل سلولز به گلوکز از یک منبع سلولزی به منبع دیگر می‌تواند کاملاً متفاوت باشد.

مواد اولیه قابل استفاده در فرآیند تبدیل گلوکز به سلولز در سه دسته کلی زیر عنوان می‌شود. محصولات جنگلی: این محصولات می‌تواند شامل شاخه، ریشه، ساقه و برگ درختان (مانند برگ درخت نخل) و یا میوه‌ی درختانی نظیر کاج باشد.

محصولات کشاورزی: این دسته شامل مواردی نظیر ساقه‌ی نیشکر، بازمانده‌ی غلات (نظیر کاه و ساقه‌ی برنج، ذرت، گندم و جو)، ساقه‌ی گیاهان، علوفه و ریشه‌ی گیاهان می‌باشد.

بازیافت محصولات صنعتی: در این دسته می‌توان به مواردی نظیر دور ریز کارخانجات کاغذ سازی (پساب و نیز کاغذهای دور ریخته شده)، نساجی (پساب و الیاف کتانی) و صنایع چوب (خرده چوب و براده‌ی چوب) اشاره کرد. مواد قابل استفاده در فرآیند سلولز به گلوکز و نیز درصد سلولز، همی سلولز و لیگنین برای هر دسته از مواد متفاوت است.

6-1 مراحل تولید بیواتانول

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، فرآیند کلی تبدیل سلولز به اتانول مشتمل بر چهار مرحله اصلی زیر می‌باشد (موسیر و همکاران، 2005).

1. آماده‌سازی یا پیش تیمار
2. هیدرولیز
3. تخمیر
4. جداسازی و خالص‌سازی

از آن‌جایی که هدف مطالعه بررسی فرآیند تبدیل سلولز به گلوکز می‌باشد، تنها به ذکر دو مورد اول اکتفا خواهد شد. زیرا هدف این دو مرحله تبدیل مواد اولیه سلولزی به گلوکز به عنوان یک ماده‌ی میانی فرآیند می‌باشد که پس از عمل تخمیر، به اتانول تبدیل خواهد شد (ادن و همکاران، 2002 و وولی و

¹ Phenyl-propane

همکاران، 1999) و در مرحله جداسازی و خالص سازی، الکل با درجه خلوص دلخواه و مورد نظر به دست می‌آید. شایان ذکر است که آماده‌سازی و هیدرولیز از مهم‌ترین بخش‌های فرآیند تبدیل سلولز به اتانول می‌باشد که بخش عمده‌ای از هزینه‌ی فرآیند را به خود اختصاص می‌دهد.

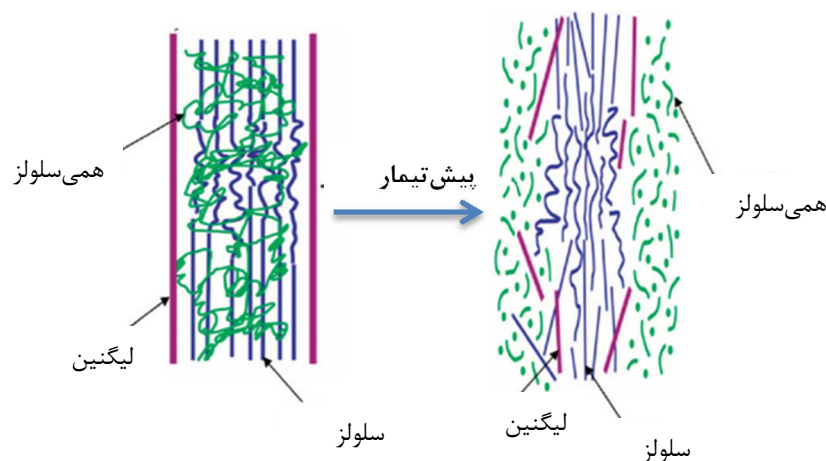
1-6-1 پیش تیمار

مواد لینگوسلولزی به دلیل ساختار فیزیکی لیگنین و نیز ساختار کریستالی سلولز در مقابل عمل هیدرولیز از خود مقاومت نشان می‌دهند که این مانعی در برابر فرآیند کلی تبدیل سلولز به اتانول (مک میلان، 1994 و هولت زاپل، 1993) و پایین آوردن بهره‌وری فرآیند می‌شود (کاردونا و سنچس، 2007). بنابراین قبل از اینکه مواد اولیه سلولزی وارد فرآیند هیدرولیز شود می‌بایستی برای هضم این فرآیند آماده شود. بدین منظور روش‌های مختلفی جهت آماده‌سازی به کار برده می‌شود که در ادامه به آن‌ها اشاره خواهد شد.

1-1-6-1 اهداف پیش تیمار

اهداف کلی عملیات پیش تیمار عبارتند از:

- حذف لیگنین که باعث ایجاد مشکل در عدم دستیابی به سلولز در فرآیند هیدرولیز می‌شود.
 - کاهش درجه‌ی کریستالی ساختار سلولز .
 - افزایش تخلخل و یا به عبارتی افزایش سطح در دسترس برای فرآیند هیدرولیز (مک میلان، 2004 و برودر، 1991).
 - در انتخاب روش مورد نظر برای آماده‌سازی بایستی موارد زیر در نظر گرفته شود (سان و چنگ، 2002 و بدگر، 2002).
 - روش انتخابی باید باعث افزایش تشکیل قند در فرآیند هیدرولیز شود.
 - از هدر رفتن و از بین رفتن هیدرات‌های کربن جلوگیری کند.
 - از تشکیل محصولات جانبی و یا موادی که برای فرآیند هیدرولیز ممانعت ایجاد می‌کند، جلوگیری نماید.
 - مقرون به صرفه باشد (لیند و همکاران، 1999).
- در شکل (1-3) تأثیر عمل آماده‌سازی بر مواد لینگوسلولزی و در حقیقت اهدافی که از این کار دنبال می‌شود آورده شده است (موسیر و همکاران 2005).



شکل 1-3. تأثیر عملکرد پیش تیمار بر مواد لیگنوسلولزی

بایستی در نظر داشت که فرآیند آماده‌سازی یکی از بخش‌های پرهزینه‌ی فرآیند کلی تبدیل سلولز به اتانول است، با این وجود یکی از بخش‌هایی است که پتانسیل زیادی را برای کاهش هزینه‌ی نهایی اتانول تولید شده (در اثر افزایش راندمان فرآیند) دارد و تحقیقات در این زمینه بسیار مورد توجه قرار گرفته و ارزش اقتصادی فراوانی دارد (سان و چنگ، 2002 و بدگر، 2002).

روش‌های بسیار متنوعی برای انجام عملیات آماده‌سازی موجود می‌باشد. هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارد که به دسته بندی و شرح هر قسمت در زیر اشاره خواهد شد (سان و چنگ، 2002 و بدگر، 2002).

1-6-1-2 انواع روش‌های پیش تیمار

انواع روش‌های پیش تیمار بر روی مواد سلولزی عبارتند از (مک میلان، 1994 و هسو، 1996):

1. فیزیکی: مکانیکی (استفاده از آسیاب، غلطک چرخشی، خرد کردن و کوبیدن)، بخاردهی، خمیری شدن، انجماد و ذوب شدن.
2. فیزیکی شیمیایی: استفاده از بخاردهی با اسید (روسگارد و همکاران، 2007)، آسیاب با حرارت بالا، آب داغ مایع، آسیاب با مواد قلیایی، خمیر بیوشیمیایی، اشعه میکروویو و اولتراسونیک.
3. شیمیایی: استفاده از اسیدسولفوریک، اسیدفسفریک، اسیدهیدروکلریک، اسیداستیک، آمونیاک (سندیچ و همکاران، 2008)، هیدروکسیدسدیم، دی‌اکسیدسولفور و ازن‌دهی (سیلوراستین و همکاران، 2007 و ژوا و همکاران، 2008).
4. بیولوژیکی: استفاده از قارچ‌ها.

هر یک از روش‌های عنوان شده در ادامه به تفصیل مورد بررسی قرار می‌گیرند.

1-2-1-6-1 روش فیزیکی

1-1-2-1-6-1 روش مکانیکی

در این روش برای کاهش درجه کریستالی ساختار سلولز و کاهش اندازه‌ی مواد سلولزی از روش‌هایی نظیر رنده کردن، خرد کردن و آسیاب کردن استفاده می‌شود. گفته می‌شود که معمولاً پس از رنده کردن اندازه ذرات به 10-30 میلی‌متر کاهش خواهد یافت و پس از آسیاب کردن و خرد کردن اندازه ذرات به 2-0/2 میلی‌متر کاهش می‌یابد. یکی از روش‌های بسیار مفید در این مورد استفاده از آسیاب لرزشی است که از گلوله‌های فلزی جهت نرم کردن و آسیاب کردن مواد استفاده می‌کند. شایان ذکر است که میزان توان مصرفی ماشین مکانیکی جهت کاهش اندازه‌ی ذرات به سختی خوراک و اندازه‌ی نهایی مورد نظر بستگی دارد (سان و چنگ، 2002 و بدگر، 2002). البته عملکرد این روش نسبت به هزینه بالای آن، کم است (ریورز و امرت، 1987 و خان و همکاران، 1987).

2-1-2-1-6-1 روش پیرولیز

در این روش مواد سلولزی را در معرض شرایط دمایی بالاتر از 300°C سلسیوس قرار داده و بدین وسیله سلولز به ذغال چوب و محصولات گازی شکل تجزیه می‌شود (شفی‌زاده و برادبری، 1979 و کیلنر و برویدو، 1965). در دماهای پایین‌تر، این فرآیند آهسته‌تر انجام خواهد شد و مواد فرار کمتری در فاز گازی تشکیل خواهد شد. گفته می‌شود که حضور اکسیژن می‌تواند به بهبود فرآیند پیرولیز کمک نماید (شفی‌زاده و بردبری، 1979) و همچنین حضور کلریدروی و یا کربنات سدیم می‌تواند به عنوان کاتالیست باعث امکان‌پذیری عمل پیرولیز در دماهای پایین‌تر شود (شفی‌زاده و لیا، 1975).

2-2-1-6-1 روش فیزیکی شیمیایی

1-2-2-1-6-1 روش انفجاری با بخار¹

این روش، یکی از روش‌های بسیار متداول برای انجام فرآیند آماده سازی مواد سلولزی می‌باشد (هسو، 1996) که در بسیاری از فرآیندهای تبدیل سلولز به اتانول از آن استفاده می‌شود (مک میلان، 1994). در این روش مواد اولیه‌ی خرد شده تحت شرایط بخار اشباع با فشار بالا قرار می‌گیرد و پس از سپری شدن مدت زمان ماند مورد نظر، فشار به یکباره به فشار اتمسفر رسانده می‌شود (آلویرا و همکاران، 2009) و

¹ Steam explosion