



دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی

موضوع:

تولید اتانول از ساقه سورگوم جارویی به روش تخمیر قند حاصل از
هیدرولیز اسیدی

استاد راهنما:

پروفسور قاسم نجف پور

استاد مشاور:

دکتر مصطفی رحیم نژاد

اساتید داور:

دکتر محسن جهانشاهی

دکتر مرتضی حسینی

نام دانشجو:

سعیده سادات ریاضی

شهریور ماه ۱۳۹۲

سپاسگزاری

به مصداق «من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق» بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر قاسم نجف پور که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های کار ساز و سازنده بارور ساختند، تقدیر و تشکر نمایم.

و نیز از جناب آقای دکتر مصطفی رحیم نژاد به دلیل یاری ها و راهنمایی های بی چشمداشت ایشان که بسیاری از سختی ها را برایم آسانتر نمودند.

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم :

خدای را بسی شاکرم که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نصبیم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی ام بوده اند دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند.

سپاس بی دریغ خدمت دوست گرانمایه ام **آقای حامد عنایتی** که مرا صمیمانه و مشفقانه یاری داده اند.

چکیده:

در پی افزایش جهانی بهای فراورده های نفتی و فزونی مشکلات و مسائل زیست محیطی ناشی از مصرف گسترده سوخت های فسیلی و مکمل های زیان بار در مصرف اینگونه سوخت ها، امروزه بهره جستن از سوخت های تجدید پذیر و سالم همچون بیواتانول که از منابع زیستی و در اغلب موارد ضایعات و دور ریزها تولید می شود، مورد توجه کارشناسان قرار گرفته است. یکی از این منابع زیستی ساقه سورگوم جارویی است. ساقه سورگوم، منبعی تجدید پذیر، ارزان و به بطور گسترده در منطقه شمال در دسترس است که معمولاً درو ریخته و سوزانده می شود. هیدرولیز ساقه سورگوم با از بین بردن ضایعات باعث تولید محصولات با ارزشی می شود که راندمان اقتصادی فرایند را افزایش می دهد. در این پروژه از ساقه دور ریز سورگوم جارویی برای تولید بیواتانول و روش هیدرولیز اسید رقیق برای کاهش هزینه های تولید، استفاده شد. در این پروژه، ابتدا با انجام پیش تیمار قلیایی و انجام هیدرولیز اسیدی، شرایط بهینه هیدرولیز بدست آمد که عبارت است از: غلظت 50 g/L ساقه سورگوم جارویی که در دمای 75°C و تحت اسید هیدروکلریک 7% هیدرولیز شد. بیشترین میزان قند استحصال شده تحت شرایط بهینه مقدار $19/47\text{ g/L}$ بود. پس از پایان مراحل هیدرولیز، با افزودن مخمر ساکارومایسیس سروسیه فرایند تخمیر برای تولید بیواتانول آغاز گردید که با احتساب 95% بازده تئوریک، میزان اتانول تولید شده در این پژوهش $9/45\text{ g/L}$ بدست آمد.

واژه های کلیدی:

ساقه سورگوم، پیش تیمار، هیدرولیز اسیدی، تخمیر، بیواتانول

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	
مقدمه	۲
فصل دوم: کلیات	
۱-۲- تاریخچه اتانول	۶
۲-۲- اتانول به عنوان سوخت	۸
۳-۲- اتانول به عنوان سوخت	۹
۱-۳-۲- مقایسه اتانول سوختی و ETBE	۱۰
۲-۳-۲- مزایای زیست محیطی استفاده از اتانول	۱۱
۳-۳-۲- مصارف دیگر اتانول	۱۲
۴-۲- اتانول	۱۳
۵-۲- تولید اتانول	۱۴
۶-۲- مواد اولیه تولید اتانول	۱۵

۱۵	۱-۶-۲
۱۵	۲-۶-۲
۱۵	۱-۲-۶-۲
۱۶	۲-۲-۶-۲- همی سلولز
۱۷	۳-۲-۶-۲
۱۸	۴-۲-۶-۲- مشتقات کشاورزی
۱۸	۵-۲-۶-۲- زباله های خانگی
۱۸	۶-۲-۶-۲- محیط های جنگلی
۱۹	۷-۲-۶-۲- ضایعات صنعتی
۱۹	۳-۶-۲- مواد اولیه نشاسته دار
۱۹	۷-۲- روش های تولید اتانول
۲۰	۱-۷-۲- تولید اتانول به روش سنتزی
۲۱	۲-۷-۲- تولید اتانول به روش تخمیر یا فرمانتاسیون
۲۲	۸-۲- ایران و تولید اتانول

۲۳	مشکلات زیست محیطی قابل حل از طریق تولید و مصرف سوخت های زیستی در ایران.....	۱-۸-۲
۲۴	۹-۲
۲۶	۱۰-۲
۲۹	۱۱-۲
۳۱	۱۲-۲
۳۲	۱-۱۲-۲
۳۳	۱۳-۲
۳۴	۱-۱۳-۲
۳۴	۱-۱-۱۳-۲
۳۵	۲-۱-۱۳-۲
۳۵	۳-۱-۱۳-۲
۳۶	۲-۱۳-۲
۳۶	۳-۱۳-۲
۳۷	۴-۱۳-۲

۳۷ ۵-۱۳-۲- انواع راکتور از نظر فازهای درگیر در واکنش

۳۸ ۱-۵-۱۳-۲- راکتورهای بسته و نیمه بسته

۳۹ ۲-۵-۱۳-۲

۴۱ ۳-۵-۱۳-۲- راکتورهای بستر ثابت و بستر سیال

فصل سوم: روش کار و مواد مورد نیاز

۴۳ ۱-۳- مواد مورد نیاز

۴۴ ۲-۳

۴۷ ۳-۳- پیش تیمار و هیدرولیز اسیدی ساقه سورگوم جارویی

۵۰ ۴-۳- محلول معرف قند (DNS)

۵۰ ۵-۳

۵۰ ۶-۳

۵۲ ۷-۳- اندازه گیری قندهای ساده استحصال شده از هیدرولیز اسیدی

۵۳ ۸-۳

۵۳ ۹-۳- تلقیح میکروارگانسیم به محلول هیدرولیز شده ساقه سورگوم جارویی

۱۰-۳- تخمیر به وسیله مخمر ساکارومایسیس سروسیه ۵۴

۱۱-۳- ۵۵

۱۲-۳- رسم منحنی کالیبراسیون اتانول در دستگاه GC ۵۶

۱۳-۳- بدست آوردن بازده تئوری تولید اتانول ۵۷

۱۴-۳- بدست آوردن منحنی رشد میکروارگانیسم ۵۸

۱۵-۳- ۵۹

فصل چهارم: بحث و نتایج

۱-۴- بحث و نتایج ۶۲

۲-۴- نمودارهای رسم شده مربوط به فرایند هیدرولیز ۶۵

۳-۴- تعیین شرایط بهینه هیدرولیز اسیدی ۷۱

۴-۴- تخمیر اتانول از ساقه سورگوم جارویی ۷۲

۵-۴- نمودار رسم شده مربوط به فرایند تولید اتانول ۷۳

۶-۴- محاسبه بازده اتانول تولید شده ۷۴

۷-۴- روش های تحلیلی ۷۵

۷۵ FTIR ۱-۷-۴ آنالیز طیف های FTIR

۷۹ SEM ۲-۷-۴ آنالیز عکس های SEM

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۸۴ ۱-۵- نتایج پروژه

۸۵ ۲-۵- پیشنهادات

۸۶ منابع و مراجع

۹۷ پیوست

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
۱-۱- روند افزایشی تولید اتانول سوختی در جهان، میلیون گالن	۳
۱-۲- مقایسه آلایندگی اتانول سوختی و ETBE	۱۰
۲-۲- مقایسه انتشار CO ₂ در چرخه عمر سوخت های زیستی با بنزین و گازوئیل	۱۱
۳-۲- ساختار دیواره سلول گیاهی	۱۶
۴-۲- چرخه گلیکولیز	۲۱
۵-۲- واکنش های تبدیل پیرووات به اتانول	۲۲
۶-۲- کارگاه تولید جارو سستی در بابل	۲۵
۷-۲- اثر پیش تیمار بر روی لیگنوسلولز	۲۷
۸-۲- راکتور CSTR (سمت راست) و راکتور PFR (سمت چپ)	۴۰
۹-۲- راکتور بستر سیال (سمت راست) و راکتور بستر ثابت (سمت چپ)	۴۱
۱-۳- نمایی از راکتور هیدرولیزی پیش از راه اندازی	۴۵
۲-۳- الف- نمای شماتیک از موقعیت پره ها و شفت	۴۶
ب- نمای شماتیک از راکتور هیدرولیزی	۴۶
۳-۳- ساقه خرد شده سورگوم جارویی	۴۸
۴-۳- سورگوم پیش تیمار شده توسط سود	۴۸
۵-۳- نمای آزمایشگاهی از راکتور هیدرولیزی	۴۹
۶-۳- منحنی استاندارد گلوکز برای سنجش میزان قند موجود در محلول	۵۲
۷-۳- فرایند تخمیر	۵۴

- ۸-۳- دستگاه GC برای اندازه گیری غلظت اتانول (چپ) و سرنگ GC برای تزریق نمونه ها به دستگاه (راست) ۵۵
- ۹-۳- منحنی کالیبراسیون اتانول برای غلظت ۱V/V٪ از ۲- پروپانول ۵۷
- ۱۰-۳- میزان رشد سلولی مخمر در محلول سورگوم جارویی در حین تخمیر ۵۹
- ۱۱-۳- میزان مصرف قندهای ساده توسط میکروارگانیزم در حین تخمیر ۶۰
- ۱-۴- نمودار نقطه ای اثر دما بر تولید قند در فرایند هیدرولیز اسیدی در غلظت های ۳٪ (الف)، ۵٪ (ب) و ۷٪ (ج) اسید هیدروکلریک برای غلظت ۳۰ g/L سورگوم جارویی ۶۶
- ۲-۴- نمودار نقطه ای اثر دما بر تولید قند در فرایند هیدرولیز اسیدی در غلظت های ۳٪ (الف)، ۵٪ (ب) و ۷٪ (ج) اسید هیدروکلریک برای غلظت ۵۰ g/L سورگوم جارویی ۶۸
- ۳-۴- نمودار نقطه ای اثر دما بر تولید قند در فرایند هیدرولیز اسیدی در غلظت های ۳٪ (الف)، ۵٪ (ب) و ۷٪ (ج) اسید هیدروکلریک برای غلظت ۷۰ g/L سورگوم جارویی ۷۰
- ۴-۴- نمونه ای از ریپورت های دستگاه GC ۷۳
- ۵-۴- نمودار نقطه ای اتانول تولید شده در شرایط بهینه هیدرولیز اسیدی ۷۴
- ۶-۴- الف- آنالیز FTIR ساقه سورگوم جارویی قبل از پیش تیمار ۷۷
- ب- آنالیز FTIR ساقه سورگوم جارویی بعد از پیش تیمار ۷۸
- ۷-۴- الف و ب- عکس های SEM ساقه سورگوم جارویی قبل از پیش تیمار ۸۰
- ۸-۴- عکس SEM ساقه سورگوم جارویی بعد از پیش تیمار ۸۱
- ۹-۴- عکس SEM ساقه سورگوم جارویی بعد از هیدرولیز اسیدی ۸۲

فهرست جداول

عنوان	صفحه
۱-۲- خواص شیمیایی اتانول	۷
۲-۲- اثربخشی استفاده از اتانول	۸
۳-۲- مقایسه خصوصیات بنزین حاوی اتانول و MTBE	۹
۴-۲- ترکیب درصد های ساقه سورگوم مورد استفاده در این پژوهش	۲۵
۵-۲- روش های پیش تیمار	۲۸
۶-۲- مقایسه هیدرولیز اسید رقیق و اسید غلیظ	۳۰
۷-۲- انواع راکتورهای شیمیایی و نمونه صنعتی آنها	۳۸
۱-۳- داده های مربوط به منحنی کالیبراسیون اتانول	۵۶
۱-۴- میزان قند استخصال شده با درصد های مختلف NaOH	۶۳
۲-۴- شرایط بهینه ی هیدرولیز اسیدی ساقه های سورگوم جارویی	۷۱

فصل اول:

مقدمه

۱- مقدمه

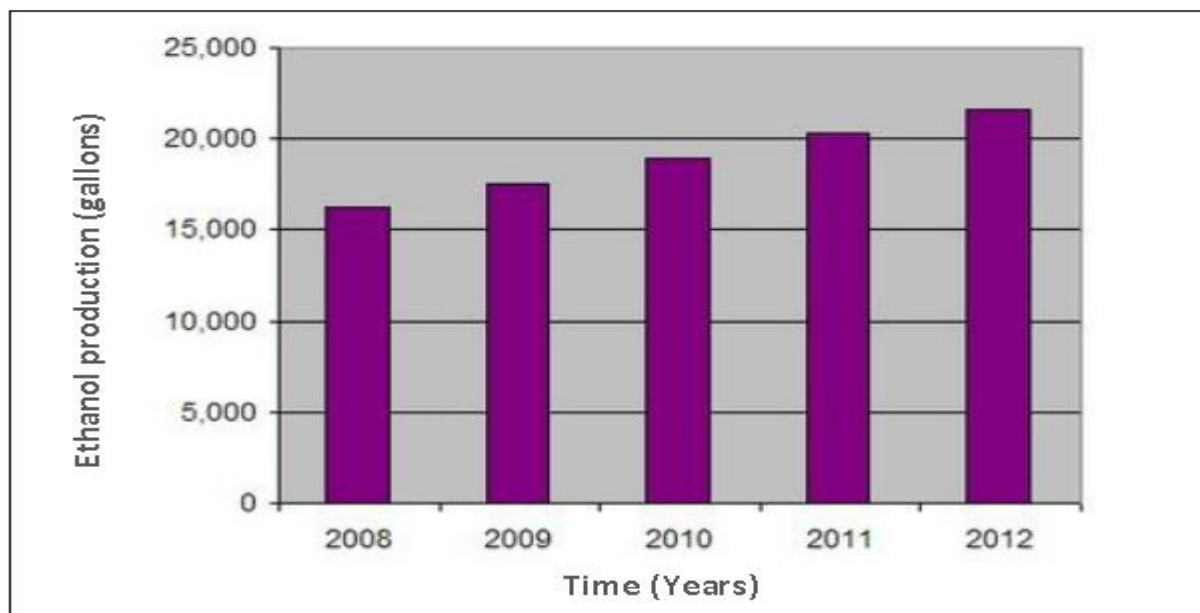
وابستگی کشورهای پیشرفته به نفت و وقوع بحران‌های نفتی در دهه ۱۹۷۰ به دلیل فزونی مصرف بر تولید و نیز افزایش فوق‌العاده قیمت نفت، کشورهای صنعتی را بر آن داشت تا با مسئله انرژی برخوردی متفاوت کنند. شروع نگرانی‌های زیست‌محیطی و کاهش منابع فسیلی، بهبود استانداردهای زیست‌محیطی زندگی در قالب کنوانسیون‌ها و پیمان‌نامه‌های متفاوت- نظیر پروتکل کیوتو- از سوی دیگر، منجر شد تا متخصصان با اعمال روش‌های گوناگون و استفاده از مواد جایگزین در بنزین و یا تهیه سوخت‌های جایگزین پاک، به اهداف خود در زمینه حفظ محیط‌زیست و توسعه پایدار، دست یابند. در حال حاضر، اتانول به عنوان منبعی قابل اعتماد، می‌تواند جایگزین سوخت‌های رایج باشد. اتانول با توجه به منابع هر کشوری قابل تولید است. در ایران از ملاس، در امریکا از ذرت، در اروپا از سیب‌زمینی و... اتانول به دست می‌آورند.

اتانول یا الکل اتیلیک با فرمول شیمیایی C_2H_5OH را می‌توان هم به روش پتروشیمیایی (هیدراسیون یا به عبارتی احیای غیرمستقیم و یا احیای مستقیم گاز اتیلن) و هم به روش بیوتکنولوژی (زیست فناوری) از مواد اولیه گوناگون با منشاء طبیعی (زیستی) تولید کرد. به اتانولی که به روش دوم (زیستی) و با بهره‌گیری از مواد اولیه با منشاء طبیعی، و نه از نفت و گاز (سوخت‌های فسیلی)، تولید شود «بیواتانول» می‌گویند.

وجه تمایز اصلی اتانول تولیدی به روش پتروشیمیایی (یا به اصطلاح، اتانول سنتتیک) با بیواتانول این است که اولی سوختی است تجدید ناپذیر با منشاء فسیلی، اما دومی سوختی است تجدید پذیر با منشاء غیر فسیلی. این دو محصول به عنوان یک سوخت از نظر خواص فیزیکی و شیمیایی و کاربردی تفاوتی با هم ندارند، اما کاربردهای دارویی، بهداشتی، آرایشی، خوراکی و صنعتیشان با هم متفاوت است.

اتانول امروزه یک محصول مهم در بازار سوخت می‌باشد. رشد بازار خود را از کمتر از یک میلیارد لیتر در سال ۱۹۷۵ به بیش از ۳۹ میلیارد لیتر در سال ۲۰۰۶ رسانده و انتظار می‌رود به ۱۰۰ میلیارد لیتر در سال ۲۰۱۵ برسد [۱]. کمتر از ۴٪ از اتانول به صورت صنعتی از نفت تولید شده است، در حالی که بقیه با تخمیر از زیست توده تولید می‌شود. اتانول در حال حاضر از دو گروه عمده از زیست توده: شکر و مواد نشاسته‌ای، تولید میشود. رقابت بین این دو مواد اولیه برای تولید سوخت اتانول وجود

دارد. در حالی که مواد قندی، ماده خام برای تولید بیش از ۶۰٪ سوخت اتانول در ابتدای سال ۲۰۰۰ بود، سهم خود را به ۴۷٪ در سال ۲۰۰۶ کاهش داده، و مصرف غلات به ۵۳٪ رسیده است [۱].



شکل ۱-۱- روند افزایشی تولید اتانول سوختی در جهان، میلیون گالن [۲]

اتانول به یک بازار بالقوه در مقایسه با بازار نفت تبدیل شده است. و می تواند جایگزین کل بازار سوخت برای بنزین باشد. علاوه بر این، پلاستیکی مانند پلی اتیلن می تواند به کمک اتانول از اتیلن تولید شود. اما بزرگترین مساله‌ای که حامیان محیط زیست برای استفاده از آن مطرح می کنند این است که تولید اتانول از مواد غذایی باعث از بین رفتن غذایی می شود که برای مصرف مردم ضروری است. در واقع اگر بخواهیم سوخت الکلی را از منابع کشاورزی به دست آوریم، باید سطح وسیعی از زمین‌های قابل کشت و حاصلخیز، همچنین زیرساخت‌های لازم برای تامین آب مورد نیاز کشاورزی را در اختیار داشته باشیم. اما اگر سوخت الکلی از مواد زائد و ضایعات بخش کشاورزی و دامپروری مانند نیشکر، کاه، چوب، ذرت و مواد دیگری که دور ریخته می شوند، تهیه شود نیاز به افزایش سطح زیرکشت محصولات کشاورزی نخواهد بود.

بنابراین تهیه مستقیم سوخت الکلی از محصولات کشاورزی نمی تواند گزینه مناسبی برای تامین سوخت مورد نیاز کشورهای مختلف و به خصوص کشورهای صنعتی مانند کشورهای اروپای غربی باشد. سهم کنونی سوخت های زیستی نسبت به

کل سوخت های فسیلی و غیر فسیلی مصرفی در جهان بطور متوسط ۱/۸٪ است. این سهم در کشورهای پیشرفته به بیش از ۳٪ می رسد و کشور برزیل با ۱۸٪ رتبه اول مصرف سوخت های زیستی مایع در جهان را به خود اختصاص داده است. پس از برزیل نیز آمریکا و اتحادیه اروپا در این زمینه پیشروترین در جهان محسوب می شوند.

فصل دوم:

کلیات

۲-۱- تاریخچه اتانول

فرایند تخمیری تولید الکل از نیشکر به صورت مستقیم از قدیمی ترین فرایندهای تخمیری است که انسان ها به طور تصادفی از آن آگاه شده و مورد استفاده قرار داد بدون آن که از سازو کار آن و حتی حضور میکرو ارگانیسم ها اطلاعی داشته باشند. اما تولید کنترل شده اتانول و سایر محصولات تخمیری از آن به اوایل قرن بیستم بر می گردد. البته تولید اتانول از منابع سلولزی باگاس قدمت بیشتری دارد، در کشورهایی نظیر کانادا و برزیل در مقیاس صنعتی تولید می شود و به عنوان سوخت استفاده می شود. تولید اتانول قدمتی به اندازه تاریخ تمدن بشر دارد.

اولین فرم تولید اتانول، همان تهیه مشروبات الکلی بوده که از ۴ تا ۶ هزار سال پیش ساخته می شده است. آثار تاریخی مربوط به ۲۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح نشان دهنده آگاهی مصریان باستان از تولید این ماده می باشد. جدا سازی الکل احتمالاً اولین بار در چین و در سال ۸۰ قبل از میلاد اتفاق افتاده که طی آن چینی ها توانستند اتانول تولید شده از تخمیر برنج را جدا سازی کنند. در سال ۵۰ بعد از میلاد با پیشرفت تکنیک های جدا سازی اتانول به وسیله تقطیر، اتانول مناسب برای ساخت مواد آرایشی و دارویی حاصل شد، تا اینکه در دهه ۱۳۰۰ ایتالیایی ها توانستند با توسعه صنعت تقطیر، اتانول با درجه خلوص بالا تولید نمایند.

تولید اتانول خالص طی قرون ۱۲ تا ۱۴ و به خاطر پیشرفت صنایع تقطیر و جدا سازی میسر گردید. در قرون وسطی اتانول خالص بیشتر در دارو سازی و رنگ سازی مصرف می شد. احتمالاً اولین مورد تولید اتانول از نشاسته، در قرن ۱۲ در ایرلند اتفاق افتاده است. با آغاز قرن ۱۸ میلادی تلاش های زیادی در جهت شناخت بیولوژی، بیوشیمی و سایر جنبه های مربوط به تخمیر و تقطیر اتانول آغاز گردید که این تلاش ها هنوز با هدف کاهش هر چه بیشتر هزینه های تولید این ماده ارزشمند ادامه دارد. اتانول برای انسان از دوران باستان شناخته شده بود زیرا این ماده جز اصلی مشروبات الکلی است.

اتانول یا الکل آب میوه، مایعی قابل اشتعال و بدون رنگ بوده، یکی از الکل های موجود در نوشیدنی های الکلی است. ویسکوزیته آن، مانند آب است و بوی تقریباً تندی دارد. در صنعت بعنوان حلال و واسطه شیمیایی برای تولید بیشتر ترکیبات آلی استفاده می شود. بخاطر تشکیل پیوند هیدروژنی با هر نسبتی توانایی حل شدن در آب را دارد [۳].

اتانول در مقایسه با ترکیبات کربن داری که جرم مولکولی یکسانی با آن دارند، نقطه جوش بالاتری دارد. برای مثال نقطه جوش پروپان که وزن مولکولی تقریباً برابری با اتانول دارد، 43°C - است، درحالی که نقطه جوش اتانول 78°C است. دلیل این تفاوت قابل توجه، وجود پیوندهای هیدروژنی است که نیروی جاذبه میان مولکول های نزدیک به هم را افزایش می دهد. اتانول خاصیت اسیدی و بازی ضعیفی را از خود نشان می دهد که خاصیت اسیدی آن، به دلیل پیوند هیدروژن با عنصر الکترون گاتیو اکسیژن بوده و خاصیت بازی آن به دلیل جفت الکترون تنهای اکسیژن است. اتانول با فلزات فعال سدیم، پتاسیم، منیزیم واکنش داده، اتوکسید ایجاد می کند [۴].

جدا سازی آن به صورت اتانول نسبتاً خالص احتمالاً اولین بار توسط جابرین حیان که صنعت تقطیر را شناخته است، انجام گردید. البته بیشتر گمان می رود که اتانول خالص توسط محمد ذکریای رازی دانشمند ایرانی تولید شده باشد. پزشک و بزرگ شیمیدان ایرانی از تقطیر شراب در عرق وانبیق، ماده ای به دست آورد که آن را الکهل نام نهاد؛ پس از مدتی، دکتر واندیک آمریکایی واژه الکهل را به الکل تبدیل کرد.

جدول ۲-۱- خواص شیمیایی اتانول

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	فرمول مولکولی
46.07 g/mol	جرم مولی
Colorless liquid	رنگ
0.789 g/cm^3 (at 20°C)	دانسیته
-114°C	نقطه ذوب
78.37°C	نقطه جوش
5.95 kPa	فشار بخار
1.361	ضریب شکست
0.0012 Pa s	ویسکوزیته
1.69 D	گشتاور دو قطبی