





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

بهبود تولید اتانول و بیوگاز از چوب درخت کاج با استفاده از

پیش‌فرآوری قلیایی و اسیدی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

علی صفری

اساتید راهنما

دکتر کیخسرو کریمی

دکتر اکرم زمانی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی آقای علی صفری

تحت عنوان

بهبود تولید اتانول و بیوگاز از چوب درخت کاج با استفاده از

پیش فرآوری قلیایی و اسیدی

در تاریخ ۱۳۹۳/۱۰/۲۴ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

- |                      |                             |
|----------------------|-----------------------------|
| دکتر کیخسرو کریمی    | ۱- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر اکرم زمانی      | ۲- استاد راهنمای پایان نامه |
| دکتر مرضیه شفیعی     | ۳- استاد مشاور پایان نامه   |
| دکتر محمدهادی جزینی  | ۴- استاد داور               |
| دکتر پوران دخت گلکار | ۵- استاد داور               |
| دکتر مرتضی صادقی     | سرپرست تحصیلات تکمیلی       |

بر خود لازم می‌دانم مراتب احترام و قدردانی خود را از جناب آقای دکتر کیخسرو  
کریمی، سرکار خانم دکتر اکرم زمانی و سرکار خانم دکتر مرضیه شفیعی که  
صبورانه، راهنما و مشاور این جانب در طول انجام پروژه بودند، ابراز دارم و از ایشان  
تشکر نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و  
نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه  
(رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

کوچه هایمان را به نشان کردیم که هرگاه آدرس منزلمان را می‌دهیم بدانیم

گذرگاه خون کدام شهید است که با آرایش به خانه می‌رسیم...

تقدیم به همه‌ی شهدا...

تقدیم به پدر و مادر عزیزتر از جانم

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
فهرست شکل ها	یازده
فهرست جدول ها	چهارده
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	
۱-۱ اهمیت پروژه	۲
۲-۱ هدف	۳
۳-۱ مروری بر فعالیت های انجام شده قبلی	۳
۴-۱ محتوای فصل های مختلف این پایان نامه	۴
فصل دوم: مطالعات کتابخانه ای	
۱-۲ اهمیت تولید اتانول و بیوگاز	۵
۲-۲ اتانول	۶
۳-۲ بیوگاز	۶
۴-۲ مواد لیگنوسلولزی	۷
۵-۲ تعریف چوب	۸
۱-۵-۲ تقسیم بندی چوب ها	۸
۲-۵-۲ چوب های نرم	۹
۳-۵-۲ چوب های سخت	۹
۶-۲ ساختار مواد لیگنوسلولزی	۹
۷-۲ کربوهیدرات ها	۹
۱-۷-۲ سلولز	۱۰
۲-۷-۲ همی سلولز	۱۲
۳-۷-۲ لیگنین	۱۳
۴-۷-۲ سایر مواد	۱۵
۸-۲ مراحل تولید اتانول و بیوگاز	۱۵
۹-۲ پیش فرآوری	۱۶
۱۰-۲ پارامترهای مؤثر در پیش فرآوری مواد لیگنوسلولزی	۱۶
۱-۱۰-۲ درجه بلورینگی سلولز	۱۷
۲-۱۰-۲ سطح در دسترس	۱۷
۳-۱۰-۲ اثر لیگنین	۱۸
۴-۱۰-۲ اثر همی سلولز	۱۹
۱۱-۲ روش های پیش فرآوری مواد لیگنوسلولزی	۱۹

۱۹	۱۲-۲ پیش‌فرآوری فیزیکی
۲۱	۱۳-۲ پیش‌فرآوری شیمیایی
۲۱	۱-۱۳-۲ پیش‌فرآوری قلیایی
۲۴	۲-۱۳-۲ پیش‌فرآوری اسیدی
۲۵	۱۴-۲ هیدرولیز
۲۵	۱-۱۴-۲ هیدرولیز شیمیایی
۲۶	۲-۱۴-۲ هیدرولیز آنزیمی
۲۷	۳-۱۴-۲ تشکیل بازدارنده‌ها در هیدرولیز ترکیبات لیگنوسولونزی
۲۹	۴-۱۴-۲ روش‌های غلبه بر تشکیل بازدارنده‌ها
۲۹	۱۵-۲ تخمیر
۳۰	۱-۱۵-۲۲ ریزسازواره ی تولیدکننده اتانول
۳۱	۲-۱۵-۲ هیدرولیز آنزیمی و تخمیر جداگانه (SHF)
۳۱	۳-۱۵-۲ هیدرولیز آنزیمی و تخمیر همزمان (SSF)
۳۲	۴-۱۵-۲ هیدرولیز آنزیمی و تخمیر همزمان غیر هم‌دما (NSSF)
۳۲	۵-۱۵-۲ هیدرولیز آنزیمی و تخمیر همزمان دو نوع قند (SSCF)
۳۳	۱۶-۲ فرآیند هضم بی‌هوازی و تولید متان
۳۴	۱-۱۶-۲ پارامترهای مؤثر بر فرآیند هضم بی‌هوازی
۳۵	۲-۱۶-۲ محاسبه‌ی بازده تئوری تولید متان
	<b>فصل سوم: مواد و روش انجام آزمایش‌ها</b>
۳۶	۱-۳ مواد
۳۶	۱-۱-۳ چوب درخت کاج
۳۷	۲-۱-۳ آنزیم‌های مورد استفاده در هیدرولیز آنزیمی
۳۷	۳-۱-۳ مخمر استفاده‌شده در مرحله‌ی تخمیر
۳۷	۴-۱-۳ کیت گلوکز
۳۷	۵-۱-۳ سایر مواد
۳۷	۲-۳ مخلوط میکروبی
۳۸	۳-۳ تجهیزات
۳۹	۱-۳-۳ دستگاه کروماتوگرافی گاز
۴۰	۲-۳-۳ دستگاه کروماتوگرافی مایع با بازدهی بالا
۴۰	۴-۳ روش انجام آزمایش‌ها بر روی سوبسترا
۴۰	۱-۴-۳ تعیین مقدار جامدات کل و جامدات فرار نمونه‌ها
۴۱	۲-۴-۳ عملیات پیش‌فرآوری
۴۴	۳-۴-۳ آنالیز تعیین ترکیب درصد مواد موجود در نمونه‌ها بر اساس روش NREL
۴۵	۵-۳ روش انجام آزمایش‌های بیوگاز



۴۵	۳-۵-۱ اندازه‌گیری میزان جامدات کل و جامدات فرار مخلوط میکروبی
۴۶	۳-۵-۲ آزمایش‌های تولید بیوگاز در راکتور ناپیوسته
۴۸	۳-۶-۱ روش انجام آزمایش‌های اتانول
۴۸	۳-۶-۱ هیدرولیز آنزیمی
۴۹	۳-۶-۲ تعیین میزان قند آزاد شده از هیدرولیز آنزیمی
۴۹	۳-۶-۳ تخمیر
۵۰	۳-۷ آزمایش‌های تکمیلی
	<b>فصل چهارم: نتایج و بحث پیرامون آن‌ها</b>
۵۱	۴-۱ مقدار جامدات کل و جامدات فرار مخلوط میکروبی
۵۲	۴-۲ پیش‌فرآوری
۵۲	۴-۲-۱ مقدار جامدات کل و جامدات فرار سوبسترا و میزان بازیابی پیش‌فرآوری
۵۵	۴-۲-۲ نتایج حاصل از سم‌زدایی مایع پیش‌فرآوری اسیدی
۵۶	۴-۲-۳ نتایج حاصل از آنالیز کربوهیدرات‌ها و لیگنین بر اساس روش NREL
۵۷	۴-۲-۴ بررسی تغییرات سطح چوب در اثر پیش‌فرآوری با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی
۶۲	۴-۲-۵ نتایج حاصل از آنالیز FTIR و بررسی ساختار سلولز
۶۶	۴-۳ نتایج تولید بیوگاز
۶۶	۴-۳-۱ مقادیر متان حاصل از هضم بی‌هوازی مایع پیش‌فرآوری قلیایی
۷۱	۴-۳-۲ مقادیر متان حاصل از هضم بی‌هوازی مایع پیش‌فرآوری اسیدی
۷۳	۴-۳-۳ کیفیت بیوگاز تولیدشده
۷۴	۴-۴ نتایج تولید اتانول
۷۴	۴-۴-۱ نتایج حاصل از هیدرولیز آنزیمی
۷۹	۴-۴-۲ نتایج حاصل از هیدرولیز و تخمیر جداگانه
۸۲	۴-۵ میزان بنزین معادل بیوگاز و اتانول تولیدی
	<b>فصل پنجم: نتیجه‌گیری و ارائه پیشنهادها جهت ادامه کار</b>
۸۴	۵-۱ نتایج کلی حاصل از این تحقیق
۸۵	۵-۲ پیشنهادها
۸۶	منابع
۹۱	پیوست

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱ مراحل انجام پروژه .....
۹	شکل ۱-۲ ترکیب درصد مواد لیگنوسلولزی.....
۱۰	شکل ۲-۲ واحد سازنده سلولز.....
۱۱	شکل ۳-۲ ساختار سلولز.....
۱۲	شکل ۴-۲ قسمت‌های مختلف کریستالی میکروفیبرهای سلولز.....
۱۲	شکل ۵-۲ یک واحد سلویوز (دو واحد گلوکز).....
۱۳	شکل ۶-۲ ساختار همی سلولز.....
۱۴	شکل ۷-۲ ساختار لیگنین چوب‌های نرم .....
۱۵	شکل ۸-۲ مراحل لازم برای تولید اتانول و بیوگاز از مواد لیگنوسلولزی .....
۱۶	شکل ۹-۲ پیش‌فرآوری مواد لیگنوسلولزی و تجزیه ساختار آن‌ها .....
۲۲	شکل ۱۰-۲ جذب آب و تورم سلولز.....
۲۳	شکل ۱۱-۲ تبدیل سلولز در پیش‌فرآوری توسط سود.....
۲۶	شکل ۱۲-۲ هیدرولیز سلولز به گلوکز به وسیله آنزیم‌های سلولزی .....
۲۷	شکل ۱۳-۲ مکانیزم هیدرولیز آنزیمی توسط آنزیم سلولاز .....
۲۸	شکل ۱۴-۲ محصولات حاصل از هیدرولیز و تولید بازدارنده‌ها.....
۲۸	شکل ۱۵-۲ تبدیل زایلوز به فورفورال.....
۲۹	شکل ۱۶-۲ تبدیل گلوکز به HMF.....
۳۰	شکل ۱۷-۲ مسیر متابولیکی تولید اتانول توسط مخمر، تحت شرایط بی‌هوازی.....
۳۴	شکل ۱۸-۲ مسیر طی شده در فرآیند هضم بی‌هوازی و محصولات تولیدشده از هر مرحله.....
۳۶	شکل ۱-۳ خرد کردن و آماده‌سازی چوب درخت کاج به وسیله رنده نجاری.....
۳۸	شکل ۲-۳ ظرف نگهداری مخلوط میکروبی متصل به کیسه گاز .....
۳۹	شکل ۳-۳ دستگاه کروماتوگرافی گاز.....
۴۰	شکل ۴-۳ دستگاه کروماتوگرافی مایع با بازدهی بالا.....
۴۱	شکل ۵-۳ بوته‌های چینی حاوی نمونه.....

- شکل ۳-۶ طراحی آزمایش‌ها به صورت فاکتوریل کامل برای پیش‌فرآوری قلیایی..... ۴۲
- شکل ۳-۷ رآکتور انجام پیش‌فرآوری..... ۴۲
- شکل ۳-۸ حمام روغن و رآکتور انجام پیش‌فرآوری..... ۴۳
- شکل ۳-۹ طراحی آزمایش‌ها به صورت فاکتوریل کامل برای پیش‌فرآوری اسیدی..... ۴۴
- شکل ۳-۱۰ فرآیند آهک زنی و تنظیم pH..... ۴۴
- شکل ۳-۱۱ مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها برای تولید بیوگاز در سیستم ناپیوسته..... ۴۶
- شکل ۳-۱۲ نمونه‌ای از خط کالیبراسیون: سطح زیر منحنی برحسب حجم تزریق مربوط به (الف) گاز متان (ب) گاز دی‌اکسید کربن..... ۴۷
- شکل ۳-۱۳ انجام آزمایش هیدرولیز آنزیمی..... ۴۸
- شکل ۳-۱۴ انجام آزمایش تخمیر..... ۵۰
- شکل ۳-۱۵ دستگاه تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۵۰
- شکل ۳-۱۶ دستگاه‌های آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز..... ۵۰
- شکل ۴-۱ تصاویر SEM از نمونه چوب کاج پیش‌فرآوری نشده..... ۵۸
- شکل ۴-۲ تصاویر SEM از نمونه چوب کاج پیش‌فرآوری شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۱ درصد و مدت ۱ ساعت..... ۵۹
- شکل ۴-۳ تصاویر SEM از نمونه چوب کاج پیش‌فرآوری شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۲ درصد و مدت ۵ ساعت..... ۶۰
- شکل ۴-۴ تصاویر SEM از نمونه چوب کاج پیش‌فرآوری اسیدی شده در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۰/۰۵ درصد و مدت ۵ دقیقه..... ۶۱
- شکل ۴-۵ تصاویر SEM از نمونه چوب کاج پیش‌فرآوری اسیدی شده در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد، غلظت ۰/۰۵ درصد و مدت ۳۰ دقیقه..... ۶۲
- شکل ۴-۶ نمودار جذب برحسب عدد طول‌موج حاصل از آنالیز FTIR پیش‌فرآوری قلیایی..... ۶۳
- شکل ۴-۷ نمودار جذب برحسب عدد طول‌موج حاصل از آنالیز FTIR پیش‌فرآوری اسیدی..... ۶۳
- شکل ۴-۸ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از مایع پیش‌فرآوری قلیایی در زمان ۱ ساعت (غلیظ شده)..... ۶۷
- شکل ۴-۹ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از مایع پیش‌فرآوری قلیایی در زمان ۲ ساعت (غلیظ شده)..... ۶۷
- شکل ۴-۱۰ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از مایع پیش‌فرآوری قلیایی در زمان ۵ ساعت (غلیظ شده)..... ۶۸
- شکل ۴-۱۱ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از مایع پیش‌فرآوری قلیایی در زمان ۱ ساعت (غلیظ نشده)..... ۶۸

- شکل ۴-۱۲ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از مایع پیش‌فرآوری قلیایی در زمان ۲ ساعت (غلیظ نشده)..... ۶۹
- شکل ۴-۱۳ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از مایع پیش‌فرآوری قلیایی در زمان ۵ ساعت (غلیظ نشده)..... ۶۹
- شکل ۴-۱۴ نمودار میزان تجمعی متان تولیدی از مایع پیش‌فرآوری قلیایی (غلیظ شده) به ازای هر گرم جامد فرار..... ۷۰
- شکل ۴-۱۵ نمودار میزان تجمعی متان تولیدی از مایع پیش‌فرآوری قلیایی (غلیظ نشده) به ازای هر گرم جامد فرار..... ۷۰
- شکل ۴-۱۶ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از مایع پیش‌فرآوری اسیدی در زمان ۵ دقیقه..... ۷۱
- شکل ۴-۱۷ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از مایع پیش‌فرآوری اسیدی در زمان ۱۰ دقیقه..... ۷۲
- شکل ۴-۱۸ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از مایع پیش‌فرآوری اسیدی در زمان ۳۰ دقیقه..... ۷۲
- شکل ۴-۱۹ نمودار میزان تجمعی متان تولیدی از مایع پیش‌فرآوری اسیدی به ازای هر گرم جامد فرار..... ۷۳
- شکل ۴-۲۰ غلظت گلوکز حاصل از هیدرولیز آنزیمی برای پیش‌فرآوری قلیایی در زمان ۱ ساعت..... ۷۶
- شکل ۴-۲۱ غلظت گلوکز حاصل از هیدرولیز آنزیمی برای پیش‌فرآوری قلیایی در زمان ۲ ساعت..... ۷۶
- شکل ۴-۲۲ غلظت گلوکز حاصل از هیدرولیز آنزیمی برای پیش‌فرآوری قلیایی در زمان ۵ ساعت..... ۷۷
- شکل ۴-۲۳ غلظت گلوکز حاصل از هیدرولیز آنزیمی برای پیش‌فرآوری اسیدی در زمان ۵ دقیقه..... ۷۷
- شکل ۴-۲۴ غلظت گلوکز حاصل از هیدرولیز آنزیمی برای پیش‌فرآوری اسیدی در زمان ۱۰ دقیقه..... ۷۸
- شکل ۴-۲۵ غلظت گلوکز حاصل از هیدرولیز آنزیمی برای پیش‌فرآوری اسیدی در زمان ۳۰ دقیقه..... ۷۸
- شکل ۴-۲۶ بازده هیدرولیز نمونه پیش‌فرآوری نشده و بهینه‌های پیش‌فرآوری قلیایی ..... ۷۹
- شکل ۴-۲۷ بازده هیدرولیز نمونه پیش‌فرآوری نشده و بهینه‌های پیش‌فرآوری اسیدی ..... ۸۱
- شکل ۴-۲۸ بازده تخمیر نمونه پیش‌فرآوری نشده و بهینه‌های پیش‌فرآوری قلیایی ..... ۸۱
- شکل ۴-۲۹ بازده تخمیر نمونه پیش‌فرآوری نشده و بهینه‌های پیش‌فرآوری اسیدی ..... ۸۲

## فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۷	جدول ۱-۲ خواص بیوگاز در مقایسه با سایر گازها.....
۷	جدول ۲-۲ ترکیب درصد اجزای مختلف بیوگاز.....
۸	جدول ۳-۲ انواع مواد لیگنوسلولزی و موارد استفاده‌ی رایج از آن‌ها.....
۱۰	جدول ۴-۲ میزان سلولز، همی سلولز و لیگنین در برخی از مواد لیگنوسلولزی.....
۱۳	جدول ۵-۲ درصد وزنی قندهای موجود در چوب‌های نرم و سخت.....
۲۰	جدول ۶-۲ روش‌های پیش‌فرآوری مواد لیگنوسلولزی.....
۲۵	جدول ۷-۲ مقایسه‌ای بین هیدرولیز به‌وسیله‌ی اسید رقیق و غلیظ.....
۳۸	جدول ۱-۳ تجهیزات به‌کاررفته در آزمایش‌های واقع در آزمایشگاه بیوتکنولوژی دانشکده مهندسی شیمی.....
۵۲	جدول ۱-۴ غلظت و درصد جامدات کل و جامدات فرار مخلوط میکروبی.....
۵۳	جدول ۲-۴ میزان بازیابی پیش‌فرآوری و درصد جامدات کل و فرار جامد و مایع حاصل از پیش‌فرآوری قلیایی چوب کاج.....
۵۴	جدول ۳-۴ میزان بازیابی پیش‌فرآوری و درصد جامدات کل و فرار جامد و مایع حاصل از پیش‌فرآوری اسیدی چوب کاج.....
۵۵	جدول ۴-۴ غلظت کل قندها و بازدارنده‌های مایع بعد از پیش‌فرآوری اسیدی، بعد از سم‌زدایی و بعد از تغلیظ.....
۵۶	جدول ۵-۴ میزان ترکیبات موجود در ساختار نمونه‌های پیش‌فرآوری نشده و پیش‌فرآوری قلیایی شده حاصل از آزمایش NREL.....
۵۷	جدول ۶-۴ میزان ترکیبات موجود در ساختار نمونه‌های پیش‌فرآوری نشده و پیش‌فرآوری اسیدی شده حاصل از آزمایش NREL.....
۶۴	جدول ۷-۴ میزان جذب به‌دست‌آمده از نمودار FTIR مربوط به گروه‌های عاملی مختلف مربوط به پیش‌فرآوری قلیایی
۶۵	جدول ۸-۴ میزان جذب به‌دست‌آمده از نمودار FTIR مربوط به گروه‌های عاملی مختلف مربوط به پیش‌فرآوری اسیدی
۶۶	جدول ۹-۴ شاخص بلورینگی نمونه‌های پیش‌فرآوری شده و پیش‌فرآوری نشده.....
۷۴	جدول ۱۰-۴ کیفیت بیوگاز تولیدی در سه مرحله از مایع پیش‌فرآوری‌های قلیایی و اسیدی پس از ۵۰ روز.....
۷۹	جدول ۱۱-۴ میزان غلظت اتانول تولیدی حاصل از تخمیر برای بهینه‌ی پیش‌فرآوری‌های قلیایی و اسیدی.....
۸۳	جدول ۱۲-۴ حجم اتانول و بیوگاز تولیدی و میزان بنزین معادل برای بهینه‌ی پیش‌فرآوری‌های قلیایی و اسیدی.....

## چکیده

امروزه با افزایش مصرف سوخت و با توجه به محدود بودن سوخت‌های فسیلی و تجدید ناپذیر و ایجاد مشکلات زیست‌محیطی ناشی از آن‌ها، تقاضا برای سوخت‌های تجدید پذیر و پاک مانند بیوگاز و اتانول افزایش یافته است. با توجه به در دسترس بودن و فراوانی مواد خام لیگنوسلولزی و قیمت پایین آن‌ها، استفاده از این مواد می‌تواند مشکلات تولید بیوگاز و اتانول را تا حدودی برطرف و آن را اقتصادی کند و همچنین به کاهش آلودگی‌های محیط‌زیست کمک نماید. در این پژوهش از چوب درخت کاج به‌عنوان یک ماده لیگنوسلولزی برای تولید اتانول و بیوگاز استفاده شد. برای بهبود راندمان، پیش‌فرآوری قلیایی و اسیدی توسط هیدروکسید سدیم و اسیدسولفوریک به کار گرفته شد. بعد از پیش‌فرآوری، قسمت جامد آن برای تولید اتانول، تحت هیدرولیز آنزیمی و تخمیر جداگانه قرار گرفت. همچنین محلول قندی به‌دست‌آمده از پیش‌فرآوری‌ها برای تولید بیوگاز استفاده شد. پیش‌فرآوری‌ها در دماهای ۱۴۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و با غلظت‌های صفر، ۱ و ۲ درصد وزنی-حجمی هیدروکسید سدیم و همچنین صفر، ۰/۲۵، ۰/۵ درصد وزنی-وزنی اسید سولفوریک انجام شد. زمان پیش‌فرآوری قلیایی ۱، ۲ و ۵ ساعت و مدت‌زمان پیش‌فرآوری اسیدی ۵، ۱۰ و ۳۰ دقیقه بود. پیش‌فرآوری‌ها در رآکتور تحت فشار انجام گرفت. محلول قندی حاصل از پیش‌فرآوری بعد از سم‌زدایی و خنثی‌سازی برای تجزیه بی‌هوازی و تولید بیوگاز مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های پیش‌فرآوری شده و نشده جامد به‌منظور تعیین میزان گلوکز تولیدی به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد توسط آنزیم‌های سلولاز و بتا گلوکسیداز هیدرولیز شدند. بهترین نمونه‌ها از نظر میزان تولید قند و تولید بیوگاز در آزمایش‌های جداگانه‌ای مورد هیدرولیز آنزیمی و تخمیر جداگانه توسط مخمر ساکارومایسیس سروسیسه در دمای ۳۲ درجه سانتی‌گراد به‌منظور تولید اتانول قرار گرفتند. بهترین نمونه در تولید قند نمونه‌ی پیش‌فرآوری شده توسط هیدروکسید سدیم با غلظت ۲ درصد در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بود. بیشترین میزان بازده هیدرولیز آنزیمی برای این حالت ۷۸ درصد به دست آمد، درحالی‌که برای چوب پیش‌فرآوری نشده این مقدار برابر با ۷/۹ درصد بود. بهترین نتایج حاصل از تخمیر مربوط به همین پیش‌فرآوری بود که تولید اتانول حدود ۱۷ گرم در لیتر و بازده آن ۸۶/۵ درصد به دست آمد. بیشترین میزان بیوگاز تولیدی ۲۷۵ میلی‌لیتر به ازای هر گرم جامد فرار مربوط به پیش‌فرآوری شده توسط اسیدسولفوریک با غلظت ۰/۵ درصد در دمای ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت‌زمان ۵ دقیقه بود. با انجام آنالیز کربوهیدرات‌ها و لیگنین به روش NREL و تعیین اجزای تشکیل‌دهنده مواد لیگنوسلولزی، مشخص شد که در هردوی پیش‌فرآوری‌ها، حذف ۱۰۰ درصدی همی سلولز به وقوع پیوسته، درحالی‌که لیگنین قابل توجهی از نمونه‌ها جدا نشده است.

## واژگان کلیدی

بیوگاز، اتانول، چوب کاج، پیش‌فرآوری قلیایی، پیش‌فرآوری اسیدی

## فصل اول: مقدمه

### ۱-۱ اهمیت پروژه

در طول سال‌های اخیر افزایش فعالیت‌های انسانی و استفاده از سوخت‌های فسیلی باعث تغییر در آب‌وهوای کره زمین شده است. استفاده بی‌رویه از سوخت‌های فسیلی به‌عنوان یک منبع تجدید ناپذیر، علاوه بر کاهش ذخایر آن منجر به آلودگی هوا و افزایش گازهای گلخانه‌ای<sup>۱</sup> شده است. در این میان انرژی‌های تجدید پذیر جایگزینی مناسب هستند که می‌توانند مشکلات ناشی از سوخت‌های فسیلی را کاهش دهند [۱].

امروزه بیوگاز و بیواتانول از مهم‌ترین سوخت‌های تجدید پذیر محسوب می‌شوند که از مواد حاوی قند مانند نیشکر و مواد حاوی نشاسته مانند گندم و ذرت تولید می‌شوند. با توجه به محدود بودن منابع قندی و رقابت آن به‌عنوان خوراک برای تولید اتانول و تأمین غذای انسان باعث افزایش قیمت این منابع شده است. علاوه بر این، نگرانی در مورد تخریب جنگل‌ها برای ایجاد زمین‌های کشاورزی برای تولید اتانول (مانند زمین کشاورزی نیشکر) نیز افزایش یافته است [۲ و ۳].

تحقیقات فراوان در سال‌های گذشته روی مواد لیگنوسلولزی<sup>۲</sup> نشان داده است که می‌توان از این مواد به‌عنوان بهترین مواد خام تجدید پذیر در تولید اتانول و بیوگاز استفاده نمود [۲]. ضایعات بخش‌های مختلف همچون صنعت، کشاورزی و بخش شهری که تجمع آن‌ها باعث بروز مشکلات فراوان برای محیط‌زیست و سلامت می‌شوند، می‌توانند به‌عنوان منابع لیگنوسلولزی مورد استفاده قرار گیرند. گسترده‌گی و در دسترس بودن مواد لیگنوسلولزی و پایین بودن قیمت آن‌ها باعث توجه بیش‌ازپیش به این مواد برای تولید اتانول و بیوگاز شده است [۴ و ۵].

---

<sup>۱</sup> Green House Gas (GHG)

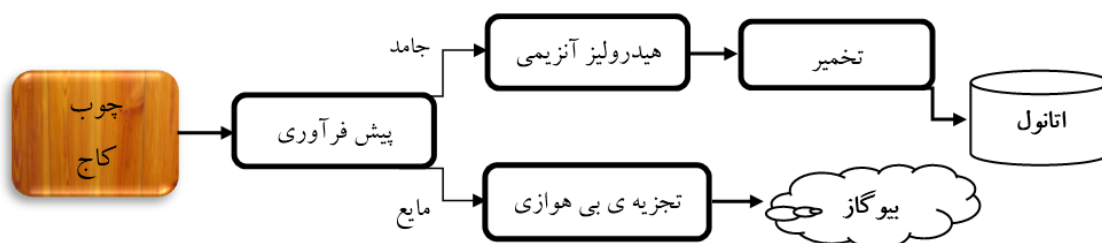
<sup>۲</sup> Lignocellulose

علاوه بر قندها، نشاسته و پروتئین‌ها که به راحتی توسط ریزسازواره‌ها تجزیه می‌شوند، ترکیبات لیگنوسلولزی شامل درصد زیادی از پسماندهای جامد شهری<sup>۱</sup>، باقیمانده محصولات کشاورزی، کودهای حیوانی و ضایعات جنگلی می‌شوند. مواد لیگنوسلولزی می‌توانند پس از هیدرولیز و تخمیر به اتانول و یا پس از تجزیه بی‌هوازی به بیوگاز تبدیل شوند، اما به علت مقاومت این مواد در برابر هیدرولیز آنزیمی، تجزیه بیولوژیکی این مواد توسط آنزیم سخت بوده و به یک مرحله‌ی پیش‌فرآوری نیاز است. پیش‌فرآوری امکان دسترسی آنزیم‌ها به مواد لیگنوسلولزی را افزایش داده و باعث افزایش بازده تولید اتانول و بیوگاز می‌شود [۶۵].

### ۲-۱ هدف

در این پروژه از چوب درخت کاج<sup>۲</sup> به عنوان چوب نرم برای تولید بیوگاز و اتانول استفاده شده است. اساساً بعد از پیش‌فرآوری، محلول مایع حاوی همی سلولز و قسمت جامد شامل سلولز و لیگنین خواهد بود. سلولز پیش‌فرآوری شده بعد از هیدرولیز آنزیمی و تخمیر به اتانول تبدیل می‌شود. همی سلولز باقی‌مانده شامل قندهای پنج کربنه است که مخمر قادر به مصرف آن نبوده و بدون استفاده رها می‌شود. نوآوری انجام شده در این تحقیق، استفاده‌ی از این قندهای باقی‌مانده و تولید بیوگاز از آن‌ها است.

هدف از انجام این پروژه، انجام پیش‌فرآوری‌های قلیایی و اسیدی چوب درخت کاج توسط هیدروکسید سدیم و اسیدسولفوریک، بهبود تولید اتانول به وسیله‌ی هیدرولیز آنزیمی قسمت جامد چوب فرآوری شده، تولید بیوگاز از قسمت مایع پیش‌فرآوری و بررسی پارامترهای مؤثر بر آن است. شکل ۱-۱ مراحل انجام پروژه را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱ مراحل انجام پروژه

### ۳-۱ مروری بر فعالیت‌های انجام شده قبلی

واکاربینو و همکارانش [۷] تأثیر پیش‌فرآوری توسط  $\text{SO}_2$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  و  $\text{NaOH}$  را روی تجزیه آنزیمی تفاله میوه انگور بررسی نمودند و بیشترین تأثیر را به وسیله‌ی پیش‌فرآوری توسط محلول ۱ درصد  $\text{NaOH}$  در دمای ۱۲۱ درجه‌ی سانتی‌گراد به دست آوردند.

<sup>1</sup> Municipal Solid Waste (MSW)

<sup>2</sup> Pine Wood



محسن زاده و همکارانش [۸] از پیش‌فرآوری قلیایی برای بهبود تولید اتانول و بیوگاز از چوب نرم و سخت استفاده کردند. شرایط دمایی در فاصله‌ی ۱۵- تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد و محلول سود ۷ درصد استفاده شده بود. نمونه‌های پیش‌فرآوری شده، هیدرولیز آنزیمی شدند و نتایج نشان دادند که به‌طور کلی پیش‌فرآوری قلیایی اثر قابل توجهی در کاهش میزان بلورینگی و بهبود هیدرولیز آنزیمی هر دو نوع چوب به کاررفته دارد که اثر آن بر چوب سخت بیشتر از چوب نرم است.

میر احمدی و همکارانش [۶] در مطالعه‌ای با استفاده از پیش‌فرآوری قلیایی توسط سود ۷ درصد برای دو ساعت و بازه‌ی دمایی ۱۵- الی ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به بررسی تولید اتانول و بیوگاز از چوب نرم و سخت پرداختند. نتایج این تحقیق نشان‌دهنده‌ی کاهش همی سلولز و میزان بلورینگی ترکیبات و در نتیجه افزایش بازده هیدرولیز آنزیمی در اثر پیش‌فرآوری قلیایی بود.

سیلورستین و همکارانش [۹] تأثیر پیش‌فرآوری توسط اسیدسولفوریک، هیدروکسید سدیم، هیدروژن پروکسید و ازن را برای تبدیل آنزیمی ساقه کتان مطالعه کردند. آن‌ها یافتند که پیش‌فرآوری هیدروکسید سدیم بیشترین میزان تجزیه ترکیب لیگنوسولوزی (۶۵ درصد با محلول ۲ درصد در ۹۰ دقیقه و ۱۲۱ درجه‌ی سانتی‌گراد) را داشته و راندمان هیدرولیز سلولز ۶۸/۶ درصد به دست آمده بود.

زائو و همکارانش [۱۰] در سال ۲۰۰۷ گزارش کردند که پیش‌فرآوری توسط سود می‌تواند درجه تبدیل آنزیمی بالاتری از سلولز را در مقایسه با پیش‌فرآوری توسط اسیدسولفوریک داشته باشد.

سان و چنگک [۱۱] علف برمودا و کاه گندم را برای تولید اتانول توسط هیدرولیز آنزیمی در ۱۲۱ درجه‌ی سانتی‌گراد با غلظت‌های مختلف اسیدسولفوریک (%W/W ۱/۵ و ۱/۲، ۰/۹، ۰/۶) و زمان‌های (۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) پیش‌فرآوری کردند.

ایمل و همکارانش [۱۲] اکالیپتوس را توسط محلول اسیدسولفوریک (%W/W ۰/۱۷۵ و ۰/۰۸۷) در ۲۰۰ الی ۲۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای ۵-۲ دقیقه پیش‌فرآوری کردند. بهترین شرایط برای بازیابی همی سلولز در دمای ۲۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و زمان ۲ دقیقه به دست آمد در حالی که کمترین دما یعنی ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای به دست آوردن بیشترین درصد تبدیل سلولز (۹۰ درصد) به وسیله هیدرولیز آنزیمی کافی بود.

#### ۴-۱ محتوای فصل‌های مختلف این پایان‌نامه

ابتدا در فصل دوم این پایان‌نامه مقدمه‌ای پیرامون سوخت‌های زیستی بیوگاز و اتانول، فرآیندهای تولید آن‌ها، معرفی ساختار مواد لیگنوسولوزی، روش‌های پیش‌فرآوری و عوامل تأثیرگذار بر هر یک بیان شده است. در فصل سوم، مواد مورد استفاده و روش انجام هر آزمایش در این پژوهش توضیح داده شده است. نتایج به دست آمده و بحث پیرامون آن‌ها و همچنین مقایسه‌ی این نتایج با مطالعات سایر پژوهشگران در فصل چهارم بیان شده است. در فصل پنجم جمع‌بندی نتایج و پیشنهادهایی جهت ادامه کار و ارتقای آن ذکر شده است.

## فصل دوم: مطالعات کتابخانه‌ای

### ۱-۲ اهمیت تولید اتانول و بیوگاز

مصرف انرژی به علت رشد جمعیت و گسترش کشورهای صنعتی در طول یک قرن اخیر به شدت افزایش یافته است. در این میان نفت خام مهم‌ترین منبع برای برآورده ساختن این تقاضا در جهان می‌باشد که محققان پیش‌بینی کرده‌اند تولید سالانه‌ی آن تا سال ۲۰۵۰ از ۲۵ بیلیون بشکه به ۵ بیلیون بشکه کاهش خواهد یافت [۱۳]. با ادامه روند استفاده از منابع تجدید ناپذیر انرژی و سوخت‌های فسیلی، دنیا نه تنها با مشکل کمبود آن‌ها مواجه خواهد شد بلکه آلاینده‌های گوناگونی نیز وارد محیط‌زیست شده و آن را آلوده خواهد کرد. بسیاری از آثار زیست‌محیطی مانند گرم شدن آب‌وهوای کره‌ی زمین، تشدید پدیده‌ی انتشار گازهای گلخانه‌ای، تخریب لایه ازن، بارش باران‌های اسیدی و آلودگی‌های نفتی در سطح دریاها از جمله پیامدهای مصرف نادرست این انرژی‌ها خواهد بود [۱۴].

از این رو یک نیاز و نگرانی برای یافتن منابع انرژی کارآمد برای جایگزینی با سوخت‌های فسیلی وجود دارد. اتانول و بیوگاز برخلاف سوخت‌های فسیلی جزء منابع انرژی تجدید پذیر بوده و مشکلات ناشی از آن‌ها را کاهش می‌دهند

[۱۳].

## ۲-۱ اتانول

اتانول یا اتیل الکل ( $CH_3CH_2OH$ ) ماده‌ای شفاف، فرار و اشتعال‌پذیر است و به‌عنوان حلال، ضدعفونی‌کننده، ضد یخ، سوخت و غیره استفاده می‌شود. برخلاف بنزین، اتانول به علت وجود اتم اکسیژن اضافی در ساختار خود عدد اکتان بالاتری دارد. اتانول با توجه به تجدید پذیر بودن و داشتن خواص سوختی مناسب مثل عدد اکتان و گرمای تبخیر نهان بالا جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی می‌باشد [۱۵]. همچنین اتانول می‌تواند به همراه بنزین با درصدهای متفاوت استفاده شود. این سوخت می‌تواند جایگزینی مناسب برای متیل ترشیری بوتیل اتر<sup>۱</sup> باشد که ماده‌ای سمی بوده و برای افزودن عدد اکتان استفاده می‌شود [۱۱].

تنها حدود ۴ درصد اتانول به‌صورت سنتزی و مابقی آن به‌وسیله‌ی تخمیر مواد زیستی حاصل می‌گردد [۳]. در روش سنتزی اتانول توسط هیدراسیون اتیلن به دست می‌آید [۱۶].



اتانول تخمیری می‌تواند از طریق مواد قندی (مانند نیشکر)، مواد نشاسته دار (مانند ذرت و گندم) و مواد لیگنوسلولزی (مانند ضایعات کشاورزی و جنگلی) تولید شود [۵].

## ۲-۳ بیوگاز

به مجموعه گازهای تولیدشده از تجزیه و تخمیر ضایعات حیوانی و یا انسانی و گیاهی که در نتیجه فعالیت باکتری‌های بی‌هوازی به وجود می‌آید اصطلاحاً بیوگاز گفته می‌شود. بیوگاز دارای اثرات مثبت زیست‌محیطی، اقتصادی و اجتماعی فراوانی است که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. کاهش پدیده انتشار گازهای گلخانه‌ای

۲. حفظ جنگل‌ها و مراتع با جلوگیری از توسعه محل دفن زباله

۳. از بین بردن عوامل بیماری‌زا

۴. بهبود وضعیت بهداشت

۵. تولید انرژی

۶. تولید کودهای آلی و اصلاح خاک

برخی از خواص بیوگاز به‌عنوان یک سوخت زیستی، در مقایسه با سایر گازها در جدول ۲-۱ بیان شده است.

<sup>۱</sup> Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE)

جدول ۱-۲ خواص بیوگاز در مقایسه با سایر گازها [۱۷ و ۱۴]

نوع گاز	ترکیبات		هوای مورد نیاز برای سوختن ( $m^3$ )	سرعت انتشار در هوا (cm/s)	وزن مخصوص نسبت به هوا	ارزش حرارتی (kWh/ $m^3$ )
	درصد	عناصر				
بیوگاز	۴۰ و ۶۰	CO <sub>2</sub> و CH <sub>4</sub>	۵/۷	۴۰	۰/۹۴	۵/۹۶
متان	۱۰۰	CH <sub>4</sub>	۹/۵	۴۳	۰/۵۴۴	۹/۹۴
بوتان	۱۰۰	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	۳۰/۹	۴۵	۲/۰۷۷	۳۵/۰۲
گاز طبیعی	۳۵ و ۶۵	CH <sub>4</sub> و H <sub>2</sub>	۷	۶۰	۰/۳۸۴	۷/۵۲
گاز شهری	۲۴ و ۵۰ و ۲۶	H <sub>2</sub> و CH <sub>4</sub> و N <sub>2</sub>	۳/۷	۸۲	۰/۴۱۱	۴/۰۷

بیشترین قسمت بیوگازها را معمولاً متان و کربن دی‌اکسید تشکیل می‌دهند. در جدول ۲-۲ گازهای تشکیل دهنده بیوگاز در شرایط معمول بیان شده است.

جدول ۲-۲ ترکیب درصد اجزای مختلف بیوگاز [۱۸ و ۱۴]

نام گاز	فرمول	درصد ترکیب
متان	CH <sub>4</sub>	۵۵-۶۵
دی‌اکسید کربن	CO <sub>2</sub>	۳۵-۴۵
نیتروژن	N <sub>2</sub>	۰-۳
هیدروژن	H <sub>2</sub>	۰-۱
هیدروژن سولفید	H <sub>2</sub> S	۰-۱

#### ۲-۴ مواد لیگنوسلولزی

در سال‌های اخیر با توجه به امکان به دست آوردن سوخت از بزرگ‌ترین منبع کربن روی کره‌ی زمین یعنی مواد لیگنوسلولزی، سرمایه‌گذاری‌های بزرگی در صنعت سوخت‌های زیستی در حال انجام است [۱۹]. مواد لیگنوسلولزی از منابع متفاوتی مثل باقی‌مانده‌های کشاورزی، ضایعات جنگلی و پسماندهای جامد شهری به دست می‌آیند. در جدول ۲-۳ برخی از انواع مواد لیگنوسلولزی و موارد استفاده از آن‌ها ذکر شده است [۲۰].

مواد لیگنوسلولزی به علت گستردگی و در دسترس بودن آن‌ها، قیمت پایین، سازگاری با محیط‌زیست و عدم رقابت با تولید مواد غذایی، پتانسیل بزرگی برای تولید سوخت‌های زیستی و جایگزینی با سوخت‌های فسیلی را داراست [۲۱ و ۲۴].