

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

گرایش بیوتکنولوژی

بررسی تولید بیوتانول با استفاده از پساب سولفات لیکور

محمد رضا فتحی

استاد راهنما

دکتر سید عباس شجاع الساداتی

استاد مشاور

دکتر سید محمد موسوی

مهر ۱۳۹۱



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده مهندسی شیمی

بسمه تعالیٰ

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای محمد رضا فتحی پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان بررسی تولید بیوatanول با

استفاده از پساب سولفیت لیکور در تاریخ ۱۳۹۱/۷/۲۵ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد بیوتکنولوژی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر سید عباس شجاع السادقی	استاد	
استاد مشاور	دکتر سید محمد موسوی	استاد دیار	
استاد ناظر	دکتر محسن نصری	استاد دیار	
استاد ناظر	دکتر مهرداد آذین	دانشیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر محسن نصری	استاد دیار	

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان

دانشگاه تربیت مدرّس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس، 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 می شوند:

ماده ۱. در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ای خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «مرکز نشر آثار علمی» دانشگاه به انضمام تأییدیه استاد راهنمای اطلاع دهد.
تبصره ۱: چنانچه بیش از ۱۰ درصد محتوای پایان نامه / رساله در تأليف کتاب استفاده شود، می بایست در ابتدای کتاب درج شود که فصل یا فصول یا از صفحه تا صفحه کتاب حاضر برگرفته از پایان نامه / رساله، آقا / خانم تحت عنوان: و با راهنمایی می باشد. در غیر این صورت ارجاع به منبع در متن کتاب و درج مشخصات پایان نامه / رساله در فهرست منابع اثر کفایت می کند.

ماده ۲. در صفحه پنجم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته دانشگاه در دانشکده در سال است که در سال تربیت مدرّس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر، مشاوره، سرکار خانم / جناب آقای دکتر و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.»

ماده ۳. به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند.

دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع دفتر 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، تأديه کند.

ماده ۵. دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفاده حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقيف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶. اینجانب  دانشجوی رشتہ مقطع تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.



، ۱۱/۲۰

نام و نام خانوادگی

تاریخ و امضا

آیین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه

تریبیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست های 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، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش های علمی که تحت عنوانین پایان نامه، رساله و طرح های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان نامه / رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

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

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان نامه / رساله نیز منتشر می شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرح های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مرکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره های ملی، منطقه ای و بین المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه / رساله و تمامی طرح های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنمایی یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین نامه 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 لازم الاجرا است.

«اینجانب دانشجوی رشته دانشگاه
وروودی سال تحصیلی مقطع
محمدی متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آینین نامه حق مالکیت مادی و
معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته
های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت
تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از
طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه 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 هر گونه اعتراض را از خود
سلب نمودم»

امضا:
تاریخ: ۰۹/۱۱/۱۵

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم که زحمت‌ها و فداکاری‌های بی‌دريغشان سرلوحه زندگی من است.

قدردانی و سپاس

باسپاس از استاد راهنمای محترم جناب آقای دکتر سید عباس شجاعالساداتی که جبران تلاش‌ها و محبتهای ایشان ناممکن است. و با سپاس از استاد مشاور محترم جناب آقای دکتر سید محمد موسوی که زحمات بی‌بدیل ایشان برای دانشجویان بر کسی پوشیده نیست. با سپاس از دانشجوی دکتری محترم جناب آقای داود مظاہری تهرانی که با راهنمایی‌های خود کمک بسیاری در جهت انجام این پایان‌نامه نموده‌اند.

باسپاس از کلیه اساتید گروه و تمامی دوستانی که در انجام این پایان‌نامه مرا یاری نمودند.

چکیده

یکی از مسائل پیش روی بشر در قرن ۲۱ چگونگی حفظ «محیط زیست» است. در این رابطه استفاده از سوختهای پاک مد نظر است و در این میان بیوتانول می‌تواند به عنوان یک منبع انرژی تمیز و قابل اطمینان مطرح باشد. با توجه به فراوانی و تجزیه پذیر بودن مواد لیگنوسلولزی استفاده از آن‌ها مورد توجه است. پساب سولفات لیکور حاصل از فرآیندهای صنایع چوب و کاغذ غنی از مواد کربنی مناسبی برای تبدیل به بیوتانول است. سولفات لیکور پسماند، یک محصول زائد حاصل از تولید خمیر چوب است که از طریق لیگنین زدایی قطعات چوب بوسیله فراوری توسط بی سولفید اسید به دست می‌آید. SSL حاوی جامدات محلول مانند لیگنوسلوفونات‌ها و محصولات ناشی از آبکافت همی سلولز است که حدوداً شامل ۱/ g-۳۵ قندهای ۵۰۶ کربنی است. اجزای قندی در SSL بستگی به نوع چوب بکار رفته در خمیر سازی دارد. در این پژوهش تولید بیوتانول از پساب کارخانه کاغذ و چوب بررسی شده است. همچنین بررسی توانایی ریزسازواره‌های مورد استفاده در تبدیل پساب سولفات لیکور به بیوتانول مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش از سه ریزسازواره استفاده شده است و با تغییر عوامل مختلف از جمله pH، زمان تخمیر، میزان مایه تلقیح، دور همزن و غیره، اثر آنها در بازده تولید اتانول بررسی شده است. با استفاده از چهار عامل ذکر شده، توسط نرمافزار دیزاین اکسپرت به روش پاسخ سطح شرایط بهینه تولید بیوتانول برای ریزسازواره پیکیا/استیپیتیس به دست آمد.

کلیدواژه: بیوتانول، بقایای لیگنوسلولزی، سولفات‌لیکور، بهینه‌سازی، لیگنوسلوفونات، پیکیا/استیپیتیس، ساکارومایسیس سرویزیا، زیموموناس موبیلیس

فهرست مطالب

عنوان	شماره صفحه
فصل اول: کلیات و مروری بر پژوهش های پیش.....	۱
۱-۱ مقدمه.....	۲
۱-۲ اтанول و بیوatanول.....	۷
۱-۳ منابع تولید بیوatanول	۹
۱-۴ ملاس	۱۰
۱-۵ باگاس.....	۱۱
۱-۶ ساختار شیمیایی اتانول.....	۱۲
۱-۷ نقش ریزسازواره ها در تولید بیوatanول.....	۱۲
۱-۷-۱ مخمرها.....	۱۲
۱-۷-۲ باکتری ها.....	۱۳
۱-۷-۳ قارچ ها.....	۱۳
۱-۸ روش سنتزی تولید بیوatanول.....	۱۴
۱-۹ روش تخمیر تولید بیوatanول.....	۱۴
۱-۱۰ تولید بیوatanول از ترکیبات لیگنوسلولزی.....	۱۵
۱-۱۱ تولید بیوatanول از ترکیبات لیگنوسلولزی با استفاده از ترکیبات قندی.....	۱۷

۱۲-۱ تولید بیو اتانول از ترکیبات لیگنوسلولزی با استفاده از فناوری گازیفیکاسیون.....	۱۸
۱۳-۱ پیش فراوری مواد لیگنوسلولزی.....	۱۹
۱۴-۱ روش های پیش فراوری فیزیکی.....	۲۰
۱۴-۱-۱ روش پیش فراوری اکستروژن.....	۲۱
۱۵-۱ روش پیش فراوری شیمیایی.....	۲۱
۱۵-۱-۱ آبکافت با استفاده از سولفوریک اسید غلیظ.....	۲۱
۱۵-۱-۲ آبکافت با استفاده از سولفوریک اسید رقیق.....	۲۳
۱۵-۱-۳ پیش فراوری با استفاده از آمونیاک.....	۲۶
۱۵-۱-۴ پیش فراوری با استفاده از آهک.....	۲۷
۱۵-۱-۵ پیش فراوری با استفاده از پروکسیدهای قلیایی.....	۲۷
۱۶-۱ آبکافت زیستی با استفاده از آنزیمها (آبکافت آنزیمی).....	۲۸
۱۷-۱ تخمیر.....	۳۰
۱۸-۱ تخمیر با استفاده از ریزسازواره های میان گرمادوست.....	۳۰
۱۹-۱ تخمیر با استفاده از ریزسازواره های گرمادوست.....	۳۲
۲۰-۱ عملیات تغليط لیکور سیاه رقیق.....	۳۲
۲۱-۱ سولفیت لیکور.....	۳۷
۲۲-۱ سابقه‌ی تحقیق.....	۳۹

۴۷.....	فصل دوم: مواد و روش ها...
۴۴.....	۱-۲ ریزسازواره های مورد استفاده
۴۴.....	۲-۲ دستگاه های مورد استفاده
۴۵.....	۳-۲ مواد مورد استفاده
۴۶.....	۴-۲ ترکیب محیط کشت
۴۷.....	۵-۲ تهیه مایه تلقيقح
۴۷.....	۶-۲ شرایط کشت
۴۷.....	۷-۲ سوبسترا
۴۸.....	۸-۲ روش ها
۴۹.....	۹-۲ آزمایش سنجش قند DNS
۴۹.....	۱۰-۲ آزمایش دی کرومات پتاسیم برای سنجش مقدار اتانول تولیدی
۵۰.....	۱۱-۲ پیش آماده سازی و سم زدایی
۵۰.....	۱۲-۲ اندازه گیری بیوatanول
۵۲.....	۱۳-۲ بررسی روش های پیش تصفیه در بازده تولید بیوatanول
۵۳.....	۱۴-۲ بررسی اثر pH در تولید بیوatanول
۵۳.....	۱۵-۲ بررسی مجدد کشت های ترکیبی حاصل از سه میکروارگانیزم
۵۳.....	۱۶-۲ بررسی تاثیر زمان در بازده تولید بیوatanول
۵۳.....	۱۷-۲ تقطیر محیط کشت پس از تولید اتانول

۵۴.....	۱۸-۲ روش طراحی آزمایش RSM
فصل سوم: نتایج و بحث	
۵۷.....	
۵۸.....	۱-۳ طراحی آزمایش
۶۶.....	۲-۳ بهینه سازی
۶۷.....	۳-۳ نتایج
۷۰.....	۴-۳ منحنی استاندارد الكل
۷۰.....	۵-۳ منحنی قند
۷۱.....	۶-۳ بحث و نتیجه گیری
۷۱.....	۷-۳ پیشنهادها
۷۲.....	فهرست مراجع
۷۶.....	واژه نامه انگلیسی به فارسی
۷۹.....	واژه نامه فارسی به انگلیسی
۸۲.....	چکیده انگلیسی

فهرست جداول

عنوان	شماره صفحه
جدول ۱-۲ مواد مورد استفاده	۴۵
جدول ۲-۲ ترکیب محیط کشت	۴۶
جدول ۳-۲ ترکیب و شرایط سوبسکرای مورد استفاده در پژوهش	۴۸
جدول ۱-۳ محدوده متغیرها در طرح مرکب برای بهینه سازی عوامل	۵۸
جدول ۲-۳ تحلیل واریانس (ANOVA) برای مدل درجه دوم	۶۰
جدول ۳-۳ مقادیر چگالی نوری برای ۳ ریزسازواره مورد پژوهش	۶۷
جدول ۳-۴ مقادیر چگالی نوری برای ترکیبات مختلف ۳ ریزسازواره مورد پژوهش	۶۸

فهرست نمودارها

عنوان	شماره صفحه
نمودار ۱-۳ نمودار نرمال باقیماندها.....	۶۲.....
نمودار ۲-۳ نمودار مقایسه‌ی مقادیر واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده.....	۶۲.....
نمودار ۳-۳ نمودار Box-Cox برای تبدیل توانی.....	۶۳.....
نمودار ۳-۴ نمودار سطح پاسخ برای تولید بیوatanول: تأثیرات pH و دورهمزن.....	۶۳.....
نمودار ۳-۵ نمودار کنتور برای تولید بیوatanول: تأثیرات pH و دورهمزن.....	۶۴.....
نمودار ۳-۶ نمودار سطح پاسخ برای تولید بیوatanول: تأثیرات pH و غلظت سوبسترا.....	۶۴.....
نمودار ۳-۷ نمودار کنتور برای تولید بیوatanول: تأثیرات pH و غلظت سوبسترا.....	۶۵.....
نمودار ۳-۸ نمودار اندرکنشی مربوط به pH و دورهمزن.....	۶۶.....
نمودار ۳-۹ مقادیر چگالی نوری الكل بر حسب درصد الكل.....	۷۰.....
نمودار ۳-۱۰ مقادیر چگالی نوری قند بر حسب درصد قند.....	۷۰.....

فصل اول

کلیات و مروری بر پژوهش های پیشین

۱-۱ مقدمه

محدود بودن سوخت‌های فسیلی، گران بودن و ضررهای ناشی از استفاده از آن، باعث شده که انسان به استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر روی بیاورد. یکی از انواع انرژی‌های تجدیدپذیر سوخت زیستی است. سوخت زیستی^۱ یک سوخت گازی، مایع یا جامد است که محتوای انرژی آن از منابع زیستی به دست آمده است. مواد آلی که بدن موجودات زنده را می‌سازند، منبعی بالقوه از انرژی ذخیره شده هستند، که می‌توان از آن‌ها به عنوان سوخت زیستی استفاده کرد[۱].

در واقع سوخت زیستی نوعی از سوخت است که از منابع زیست توده^۲ به دست می‌آید. این بدان معناست که ماهیت سوخت زیستی به گیاهان بر می‌گردد. این نوع سوخت در موتورهای معمولی با درصد کم و در موتورهای تغییر یافته با درصد بالاتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. به طور کلی منابع اولیه سوخت‌های زیستی در ضایعات چوبی، تفاله‌های محصولات کشاورزی، نیشکر، غلات، روغن گیاهان و سبزیجات، پسماندهای روغن (از قبیل چربی مرغ و روغن آشپزی استفاده شده در رستوران‌ها)، روغن گیاهان تازه (از قبیل روغن دانه سویا) و محصولات غیر خوراکی (همچون روغن جلبک‌ها) اشاره کرد. سوخت‌های بدست آمده از محصولات پسمانده مثل روغن آشپزخانه و یا اتانول تولید شده از علف و تراشه‌های چوب، بیشترین سازگاری را با محیط زیست دارند. زغال سنگ جزء سوخت‌های فسیلی به حساب می‌آید و ارتباطی با سوخت زیستی ندارد. سوخت زیستی شامل بایودیزل، اتانول مایع، متانول و

1. Biofuel
2. Biomass

سوختهای دیزل گازی مانند هیدروژن و متان می‌شود. سوخت دیزلی زیستی و اتانول زیستی،

از مهم‌ترین سوختهای زیستی هستند که می‌توان از آن‌ها در صنعت حمل و نقل استفاده کرد.

بایودیزل یکی از انواع سوختهای گیاهی است. بایودیزل را می‌توان از روغن‌های گیاهی و

چربی حیوانات تولید و از آن به جای گازوئیل در موتورهای گازوییلی استفاده کرد. بایودیزل از

ترکیب شیمیایی روغن‌های گیاهی یا حیوانی با هیدروکسید سدیم و متanol (یا اتانول) حاصل

می‌شود. بسیاری از کشورها در اروپا به استفاده از بایودیزل روی آوردہ‌اند. در حقیقت از میان

دیگر انواع سوختهای زیستی، بایودیزل بیشترین استفاده را در این قاره دارد [۱].

در موتورهای دیزل تغییر شکل یافته می‌توان به جای گازوئیل از روغن دانه شلغم روغنی

استفاده کرد. شکل استرمتیل این روغن در موتورهای تغییر شکل یافته دیزل هم قابل کاربرد

است و گاهی به آن "دیزل زیستی"^۱ می‌گویند. سوخت دیزلی زیستی، جایگزین تجدیدپذیری

برای سوختهای دیزلی سنتی یا معدنی است، که معمولاً از روغن‌های گیاهی حاصل از

محصولاتی مانند کلم روغنی و سویا هم بدست می‌آید. یکی از کاربردهای دیزل زیستی که به

صورت گستردگی در دنبال آن هستند، تولید سوختی است که برای احتراق موتور مناسب باشد و لذا

کاربرد عمده‌ای در خودروها دارد. ولی در جاهای دیگر می‌توان آن را در رابطه با منابع ثابت

استفاده کرد. ولی با توجه به هزینه‌ای که در حال حاضر دارد، بیشتر در خودروها استفاده می-

.شود [۲].

1. Biodiesel

اتانول زیستی نیز نوعی سوخت جایگزین الکلی برای بنزین است که از محصولات نشاسته‌ای و قندی مانند گندم، ذرت، نیشکر و چغندر قند تولید می‌شود. بنزین- الکل^۱ که مخلوطی از بنزین و الکل است (معمولًا اتانول ۱۰ درصد یا متانول ۳ درصد) است که به عنوان سوخت جایگزین در بسیاری از خودروها و وسایل نقلیه دیگر در بسیاری از کشورها به کار می‌رود. اتانول در این سوخت زیستی از تخمیر محصولات کشاورزی یا مواد اضافی ناشی از این محصولات مثلاً پسماندهای نیشکر بدست می‌آید. بسیاری از خودروها می‌توانند مخلوطی از ۸۵ درصد اتانول و ۱۵ درصد بنزین را که به آن E85 می‌گویند، مصرف کنند. بنزین- الکل‌هایی که بر اساس اتانول هستند، عدد اکтан بالاتری دارند و کامل‌تر از بنزین معمولی می‌سوزند، بنابراین میزان گازهای آلاینده کمتری تولید می‌کند. البته این سوخت‌ها مشکلات خاص خود را هم دارند، مثلاً اتانول ممکن است به برخی از بخش‌های موتور مثل واشرهای لاستیکی آسیب بزند. ولی بنزین- الکل‌های براساس متانول سمی‌تر و خورنده‌تر هستند، و گازهای خروجی آن از جمله شامل فرمالدئید است که یک سرطان‌زای شناخته‌شده است [۱].

هر چند که برای تامین نیازهای اساسی سوخت‌های زیستی منابع متعدد گیاهی وجود دارد، اما با این وجود برای هر کشوری که زمینه و پتانسیل خاص خود را داشته باشد می‌توان به گونه‌ای این موضوع حیاتی را در نظر گرفت. مثلاً در کشوری مانند امریکا که امکان تولید ذرت در آن جا زیادتر است، تمایل به سمت تولید این محصول نتایج بسیار پر باری را به همراه خواهد داشت و عمدۀ سرمایه گذاری‌ها بر روی عملکرد این محصول متمرکز شده است. به همین

1. Gasohol