جامعة الموصل
كلية التربية للعلوم الصرفة

أنتاج الايثانول الحيوي من المخلفات السليلوزية وتقييم تأثيره في تحسين خصائص وقود الكازولين.

نور الهدى غانم قاسم فرج الجبوري

رسالة ماجستير

الكيمياء

بإِشراف

الأُستاذ المساعد

د. احمد غالب شيخو العزاوي

١٤٤٧هـ ٢٠٢٥ م

الخلاصة

تســـعى هذه الدراســـة إلى تحقيق إنتاج فعال للإيثانول الحيوي عالي النقاوة من مخلفات صـناعية ليكنوسـليلوزية مثل الورق والكارتون المقوى فضـلا عن مخلفات زراعية طبيعية مثل لب الذرة باعتبارها مصـدرًا غنيًا بالسـليلوز وقابلًا للتحلل الحيوي. اذ اسـتخدمت هذه المخلفات كمواد أَوليَّـة لإنتـاج الايثـانول الحيوي عن طريق عمليـات التخمير الكحولي. وذلـك في إطـار الجهود المبذولة لإيجاد حلول مستدامة لإدارة النفايات الصلبة وتحقيق أمن طاقي بديل وصديق للبيئة. تم اعتماد منهجية تتضـمن المعالجة المسـبقة للمخلفات باسـتخدام معالجة ميكانيكية متبوعة بتحلل حراري حامضـــي باســـتخدام الاحماض المخففة بتراكيز ونســـب حجمية مختلفة لإيجاد أفضـــل الظروف المثلى لتفكيك الروابط الليكنينية والهيميســـليلوزية في المواد الاولية، متبوعة بالتخمير الكحولي باسـتخدام الخميرة الجافة (Saccharomyces cerevisiae strain UCDFST:11-194)، وكل ذلك ضـــمن ظروف تشـــغيل مثلى تم تحديدها عبر التجارب العملية الحالية او السـابقة. كما تم دراسـة تأثير المعالجة الحامضـية على الليكنوسـليلوزية باسـتخدام تقنية الاشـعة السـينية واظهار تأثير الحامض على تحويل الاشـكال البلورية في الخام الى اشـكال غير بلورية كخطوة اولية لتحطيم المكونات الاساسية للمادة الخام ومن ضمنها سلاسل السليلوز وتحولها الى سـكريات بسـيطة. إذ إنَّ إنتاج الإيثانول الحيوي من المخلفات الليكنوسـليلوزية سـواء مصـنعة او طبيعية تعد من مســـارات التدوير المهمة لما له من دور في الحد من تراكم النفايات الضـــارة بالبيئة. فضـــلًا عن ذلك، إنتاج وقود حيوي ذي قيمة اقتصـــادية وصـــديق للبيئة، خاصـــة عند اسـتخدامه كمُضـاف إلى وقود الكازولين لتحسـين كفاءته وتقليل أثره البيئي. كما لوحظ ان انتاج الايثانول الحيوي من المصـادر المختلفة يتم عبر مسـار عملية التخمير ضـمن الظروف المثلى المتضـمنة درجة حرارة (32 م°)، وسـط حامضـي (pH 4–5)، فترة تخمير (3 ايام)، اذ يتكون الايثانول كناتج رئيســـي ضـــمن مزيج التخمير. وقد رافق عمليات التخمير متابعة وتقدير تركيز السكر الناتج باستخدام طريقة ال DNSA (كاشف كيميائي يستخدم لتقدير السكريات المختزلة في العينات عند تسخينه مع السكريات المختزلة يتغير لونه من الأصفر الى البرتقالي او البني)، اذ ينتج السـكر الحر خلال عملية تفكك المواد الليكنوســليلوزية الاولية عبر المعالجات الســابقة ومسـار اختزال السـكر وربط نسـبة الاختزال بعوائد الايثانول عند كل عملية تخمير. تم اسـتخدام

تقنيات التقطير المختلفة وعوامل التجفيف المتمثلة بالمناخل الجزيئية للوصـــول الى ايثانول نقي عند تركيز 98%. اذ تم التأكد من تركيب ونقاوة الايثانول المنتج عبر تقنيات مختلفة والمتضـمنة الهيــدروميتر (Hydrometer)، طيف الأشـــعــة تحــت الحمراء (FTIR), والرنين النووي المغناطيسي البروتوني والكربوني (^{1}H, ^{13}C NMR). وبالعودة الى النتائج المستحصلة, أظهرت النتائج أن مخلفات الورق تُعد مادة أولية فعّالة لإنتاج الإيثانول الحيوي، اذ تم تحقيق نسـب جيدة من التحول الحيوي للإيثانول ضمن ظروف تشغيل مثلى اذ ان نموذج 2 لمخلف الورق (المعالج مسـبقا بحامض الكبريتيك بتركيز 1.5% وبنسـبة 10:1 حامض الى الورق) اظهر اعلى نسـبة عائد نقي من الايثانول عند 32% مقارنة بباقي نماذج الورق المعالج بتراكيز اعلى عند 2% و 2.5%, اذ وجد ان بزيادة تركيز الحامض اثناء المعالجة الحامضية للورق فانه يؤثر بشكل سلبي على عوائـد الايثـانول نتيجـة تكون مواد مثبطـة للخميرة عنـد عمليـة التخمير, اذ يزداد تكون المثبطات بزيادة تركيز الحامض المســـتخدم. من جانب اخر، فقد أظهرت النتائج ان مخلفات الكارتون المعالجة حامضـياً بتركيز (1.0%) وبنسـبة (1:10) (حامض: كارتون) في عينة 5–1 قد سـجلت أَعلى نسـبة ايثانول حيوي مسـتحصـلة جراء عملية التخمير باسـتخدام خميرة بنسـبة حصيلة وصلت إلى 29.0٪ بالمقارنة مع باقي عينات الكارتون التي عولجت مع الحامض بنسب أخرى عند ظروف التخمير ذاتها. فيما يخص المخلفات الزراعيـة المتمثلـة بلـب الـذرة المعـالج حامضـــيا عند تراكيز ما بين 1–2.5% وعند نســب (1:10)، (1:15)، و (1:20)، فان نموذج 9–1 (المعالج حامضيا عند تركيز 1% ونسبة 10:1 حامض الى مادة اولية) أعطى أعلى كمية مســتحصـــلة من الإيثانول الحيوي عبر عملية التخمير بنســبة عائد ايثانول 29.3٪ مقارنة مع نماذج لب الذرة الأُخرى المعالجة حامضـياً. واعتماداً على هذه النتائج، فأن هذا المسار لا يساهم فقط في تقليل تراكم النفايات المصـــنعة او الزراعية ذات الأثر البيئي الســـلبي، بل يوفر أيضًـــا مصدرًا مستدامًا لإنتاج وقود حيوي يمكن استخدامه كمُضاف للوقود التقليدي أو وصفه كمصدر طاقة مسـتقل. في دراسـتنا، عقب إنتاج الإيثانول الحيوي من مصـادر ليكنوسـليلوزية وتنقيته، تم مزجه مع الكازولين التقليدي لتحضير مزائج وقود كحولي بنسب متفاوتة بلغت 0%، 6%، 8%, 10%، و12%. اذ أجرى تقييم ودراسة الخصـائص الفيزيائية والكيميائية لكل من الكازولين النقي والمزائج الثنائية (الكازولين الكحولي) مختبريًا باسـتخدام المواصـفات القياسـية الأمريكية للاختبار

والمواد (ASTM)، والتي شـملت قياس ضـغط ريد البخاري (RVP)، الكثافة، العدد الأوكتاني البحثي (RON)، بالإضـافة إلى محتوى الماء ومحتوى الأوكسـجين. وقد أظهرت النتائج تحسـنًا ملحوظًا في قيمة العدد الأوكتاني البحثي مع زيادة نسـبة حجم الإيثانول الحيوي في المزائج الثنائية، حيث وصـلت القيمة إلى 89 عند نسـبة خلط 12% (E12)، أي بزيادة مقدارها 6 نقاط مقارنة بالكازولين النقي، وذلك دون الحاجة إلى أي تعديل في تصـميم المحرك. تؤكد هذه النتائج الجدوى التقنية والاقتصادية لإنتاج الإيثانول الحيوي من المخلفات الليكنوسليلوزية منخفضة الكلفة باسـتخدام خمائر متوفرة وذات تكلفة محدودة، مما يوفر فرصـة حقيقية لتطبيق هذه التقنية على نطاق صـناعي واسـع كخيار فعال ومسـتدام في مجال إدارة النفايات وإنتاج وقود صـديق للبيئة وعالي الكفاءة.

أنتاج الايثانول الحيوي من المخلفات السليلوزية وتقييم تأثيره في تحسين خصائص وقود الكازولين.

المؤلف: نور الهدى غانم قاسم فرج بأشراف: أ.م. د احمد غالب شيخو الناشر: جامعة الموصل

HIGHLITS

أنتاج الايثانول الحيوي من الكتلة الحيوية (الجيل الثاني) ومزجه مع الكازولين الاعتيادي بعد أجراء عمليات التنقية الفيزيائية لتحسين العدد الاوكتاني.

KeywordS

الايثانول الحيوي

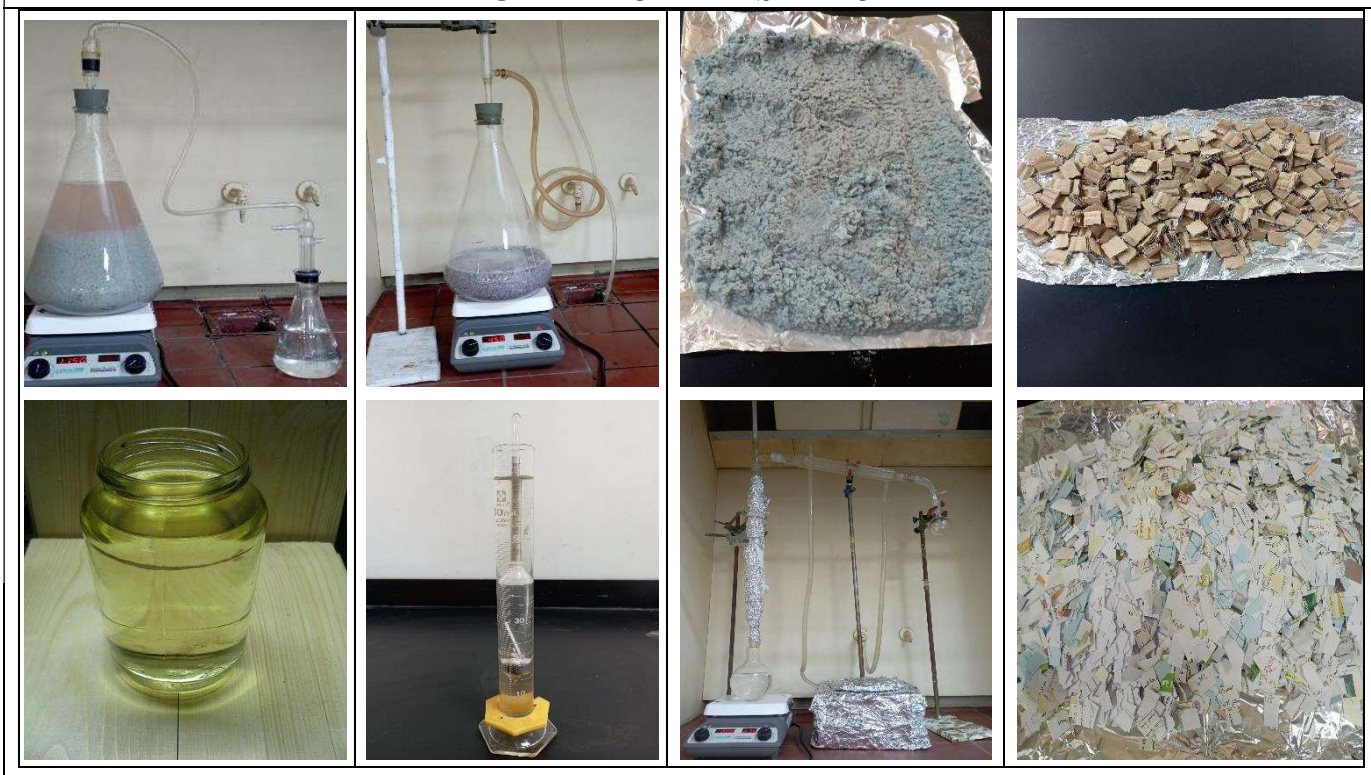
المواد الليكنوسليلوزية

التخمير

الكازولين

S. cerevisiae

GRAPHICAL ABSTRACT



تمت معالجة الكتلة الحيوية من الجيل الثاني (مخلفات الورق، الكارتون والذرة) باستخدام الحوامض لغرض الحصول على سليلوز قابل لعملية التخمير، يلي ذلك أجراء عملية التخمير على المادة السليلوزية المعالجة حامضياً في ظروف قياسية (32C°، pH 4-5، مدة 3 أيام وفي ظروف لاهوائية) لانتاج الايثانول الحيوي بتراكيز تتراوح ما بين (15-25) وقد رافق عمليات التخمير متابعة وتقدير تركيز السكر الناتج باستخدام طريقة ال DNSA (كاشف كيميائي يستخدم لتقدير السكريات المختزلة في العينات عند تسخينه مع السكريات المختزلة يتغير لونه من الأصفر الى البرتقالي او البني)، اذ ينتج السكر الحر خلال عملية تفكك المواد الليكنوسليلوزية الاولية عبر المعالجات السابقة ومسار اختزال السكر وربط نسبة الاختزال بعوائد الايثانول عند كل عملية تخمير. ثم تنقية الايثانول الناتج في محاليل التخمير باستخدام تقنيات التقطير والامتزاز للحصول على ايثانول نقي (98%). تم اجراء التشخيص المختبري والطيفي للإيثانول المنتج باستخدام الهيدروميتر، تقنيات FTIR، H^1NMR وC^{13}. مُزج الايثانول الحيوي مع الكازولين الاعتيادي بنسب مختلفة لغرض تحسين كفاءة أداء الوقود، اذ ينتج عن ذلك عدة مزائج وقودية كحولية والتي تم دراستها من خلال الطرق الامريكية القياسية لاختبار المواد ASTM (RVP, RON، الكثافة، محتوى الرطوبة ومحتوى الاوكسجين) والغرض من ذلك هو لتحديد المواصفات القياسية للكازولين التقليدي والكازولين المعالج وقد أظهرت النتائج تحسنًا ملحوظًا في قيمة العدد الأوكتاني البحثي مع زيادة نسبة حجم الإيثانول الحيوي في المزائج الثنائية، حيث وصلت القيمة إلى 89 عند نسبة خلط 12% (E12)، أي بزيادة مقدارها 6 نقاط مقارنة بالكازولين النقي، وذلك دون الحاجة إلى أي تعديل في تصميم المحرك. تؤكد هذه النتائج الجدوى التقنية والاقتصادية لإنتاج الإيثانول الحيوي من المخلفات الليكنوسليلوزية منخفضة الكلفة باستخدام خمائر متوفرة وذات تكلفة محدودة، مما يوفر فرصة حقيقية لتطبيق هذه التقنية على نطاق صناعي واسع كخيار فعال ومستدام في مجال إدارة النفايات وإنتاج وقود صديق للبيئة وعالي الكفاءة.

nooralhuda.23esp68@student.uomosul.edu.iq

https://uomosul.edu.iq/libcentral
E-Mail : central library@uomosul.edu.iq

Abstract:

This current study aims to achieve efficient production of high-purity bioethanol from lignocellulosic industrial wastes such as paper and cardboard wastes, in addition to natural agricultural wastes such as corn cobs, a rich and biodegradable source of cellulose. These wastes were employed as raw materials for bioethanol production through alcoholic fermentation processes. This is part of efforts to find sustainable solutions for solid waste management and achieve alternative and environmentally friendly energy security. A methodology was adopted that includes pre-treatment of the waste using mechanical treatment followed by acid pyrolysis using dilute acids at different concentrations and volume ratios to find the optimal conditions for decomposing the lignocellulosic and hemi cellulosic bonds in the raw materials, followed by alcoholic fermentation using dry yeast (Saccharomyces cerevisiae strain UCDFST:11-194). All of this within optimal operating conditions were identified through current or previous laboratory experiments The effect of acid pretreatment on lignocellulosic materials was also studied using XRD technique and showing the effect of acid on converting crystal forms into amorphous forms as an initial step to break the main components of the substrate, including cellulosic chains and convert them into free simple sugars. It can be noted the bioethanol production from lignocellulosic waste, whether manufactured or natural, is considered as one of a vital approach in waste recycling due to its significant role in reducing the accumulation of environmentally harmful waste. Furthermore, The production of biofuel with both economic value and environmental compatibility is particularly significant when used as an additive to gasoline, as it enhances fuel efficiency and reduces environmental impact. It is worth noting that the production of bioethanol from various feedstocks typically occurs through the fermentation pathway under optimized conditions, including a temperature of 32 °C, an acidic medium (pH 4–5), and a fermentation period of three days. Ethanol is produced as a main product within the fermentation mixture. The fermentation processes were accompanied by monitoring and estimating the sugar concentration using the DNSA method. Free sugars are released during the breakdown of the primary lignocellulosic feedstocks through pretreatment processes and the sugar reduction pathway, linking the reduction rate to ethanol yields in each fermentation process. Various distillation techniques and drying

agents such as molecular sieves 3A° were used to obtain pure ethanol at a concentration of 98%. The chemical structure and purity of the produced ethanol were confirmed using various techniques, including a hydrometer, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and proton and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H, ^{13}C NMR). Based on the results obtained, it was shown that paper waste is an effective feedstock for bioethanol production, achieving favorable bioconversion rates under optimal operating conditions. In particular, Sample 2 of paper waste (pretreated with 1.5% sulfuric acid at a ratio of 10:1 acid to paper) exhibited the highest yield of pure ethanol at 32%, compared to other paper samples treated with higher acid concentrations of 2% and 2.5%. It was found that increasing the acid concentration during the acidic pretreatment negatively affected ethanol yields due to the formation of fermentation inhibitors, which increase proportionally with acid concentration. On the other hand, the results indicated that acid-treated cardboard waste at a concentration of 1.0% and a ratio of 1:10 (acid to cardboard) in Sample 5-1 recorded the highest ethanol yield from fermentation using yeast, reaching 29.0% compared to other cardboard samples treated with different acid ratios under the same fermentation conditions. As for agricultural waste, represented by corn cob treated with acid concentrations ranging from 1% to 2.5% and at ratios of 1:10, 1:15, and 1:20 (acid to substrate), Sample 9-1 (treated with 1% acid at a 10:1 ratio) produced the highest bioethanol yield through fermentation, reaching 29.3%, relative to other acid-treated corn cob samples. In our study, following the production and purification of bioethanol from lignocellulosic sources, it was blended with conventional gasoline to prepare alcohol-gasoline fuel blends at varying volume ratios of 0%, 6%, 8%, 10%, and 12%. The physical and chemical properties of both pure gasoline and the binary ethanol-gasoline blends were evaluated in the laboratory according to the American Society for Testing and Materials (ASTM) standards. These tests included measurements of Reid Vapor Pressure (RVP), density, Research Octane Number (RON), as well as water and oxygen content. The results showed a significant improvement in the RON value with increasing bioethanol content in the blends, reaching a value of 89 at a 12% ethanol blend (E12) an increase of 6 points compared to pure gasoline—without requiring any modification to the engine design.

These findings confirm the technical and economic feasibility of producing bioethanol from low-cost lignocellulosic waste using readily available and inexpensive yeast strains. This presents a real opportunity for large-scale industrial integration of this technology as an effective and sustainable option for waste management and the production of environmentally friendly, high-efficiency fuel.

University of Mosul
College of Education
For Pure Science

Production of bioethanol from cellulosic waste and evaluation of its impact on improving the properties of gasoline fuel

Noor Alhuda Ghanem Qasim Faraj Al-Jubouri

M.Sc. Thesis
Chemistry

Supervised by

Assist. Prof.
Dr. Ahmed Ghaleb Sheekhoo Al-Azzawi

2025 A. D. **1447 A. H**