

صلاة الاضلاع



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی شیمی

تولید بیوانرژی از گیاه کرچک و منداب

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

حامد باطنی

اساتید راهنما

دکتر کیخسرو کریمی

دکتر اکرم زمانی

استاد مشاور

دکتر فاطمه بناکاشانی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی حامد باطنی

تحت عنوان

تولید بیوانرژی از گیاه کرچک و منداب

در تاریخ ۹۲/۶/۳۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر کیخسرو کریمی
دکتر اکرم زمانی
دکتر فاطمه بناکاشانی
دکتر محمدرضا احسانی
دکتر حمید زیلویی
دکتر حمید زیلویی

۱- استاد راهنمای پایان نامه

۲- استاد راهنمای پایان نامه

۳- استاد مشاور پایان نامه

۴- استاد داور

۵- استاد داور

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

بر خود لازم می‌دانم مراتب احترام و قدردانی خود را از جناب آقای دکتر کیخسرو کریمی و سرکار خانم دکتر اکرم زمانی که صبورانه، راهنمای اینجانب در طول انجام پروژه بودند، ابراز دارم و از مشاوره‌های سرکار خانم دکتر فاطمه بناکاشانی تشکر نمایم.

همچنین از دوستان گرانقدرم جناب آقای مهدی حسامی، نوید عباسیان، میلاد لقایی و خواهر عزیزم سرکار خانم مریم امیدوار بخاطر کمک‌های بی‌دریغشان در طول انجام پروژه، کمال سپاس را دارم.

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

تقدیم به دستان رنجور پدر

,

قلب مهربان مادرم

و تقدیم به تفسیر زیبای زندگی

همسر مهربانم...

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
سیزده	فهرست شکل ها
شانزده	فهرست جداول
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ اهمیت پروژه
۴	۲-۱ هدف
۵	۳-۱ مروری بر فعالیت های انجام شده
۷	۴-۱ محتوای فصل های مختلف این پایان نامه
	فصل دوم: مطالعات کتابخانه ای
۸	۱-۲ مقدمه ای بر سوخت های زیستی و اهمیت آن ها
۱۰	۲-۲ ماده اولیه ی تولید بیودیزل
۱۳	۳-۲ ماده اولیه ی تولید بیوگاز و اتانول
۱۳	۴-۲ ترکیبات لیگنوسلولزی
۱۴	۵-۲ اجزا سازنده ترکیبات لیگنوسلولزی
۱۴	۱-۵-۲ کربوهیدرات ها
۱۵	۲-۵-۲ لیگنین
۱۵	۳-۵-۲ ترکیبات فرعی
۱۶	۶-۲ پیش فرآوری مواد لیگنوسلولزی
۱۶	۷-۲ پارامترهای مهم در پیش فرآوری مواد لیگنوسلولزی
۱۶	۸-۲ روش های پیش فرآوری مواد لیگنوسلولزی
۱۶	۱-۸-۲ روش های فیزیکی
۱۷	۲-۸-۲ فرآیندهای فیزیکی-شیمیایی
۱۷	۳-۸-۲ فرآیندهای شیمیایی
۱۸	۴-۸-۲ پیش فرآوری بیولوژیکی

۱۸	۹-۲ بیودیزل
۱۸	۱-۹-۲ مقدمه‌ای بر تولید بیودیزل
۱۹	۲-۹-۲ فرآیند ترانس استریفیکاسیون
۲۲	۳-۹-۲ دیگر روش‌های تولید بیودیزل
۲۳	۴-۹-۲ مراحل مختلف فرآیند تولید بیودیزل
۲۷	۵-۹-۲ کنترل کیفیت
۲۸	۱۰-۲ بیوگاز
۲۸	۱-۱۰-۲ مقدمه‌ای بر بیوگاز
۲۹	۲-۱۰-۲ فرآیند هضم بی‌هوازی
۳۰	۳-۱۰-۲ پارامترهای مؤثر بر هضم بی‌هوازی
۳۱	۴-۱۰-۲ ترکیبات بازدارنده طی هضم بی‌هوازی ترکیبات لیگنوسلولزی
۳۲	۵-۱۰-۲ انواع راکتورهای بی‌هوازی
۳۴	۶-۱۰-۲ بهره برداری از فرآیندهای بی‌هوازی
۳۴	۱۱-۲ اتانول
۳۴	۱-۱۱-۲ مقدمه‌ای بر اتانول
۳۶	۲-۱۱-۲ هیدرولیز
۳۶	۳-۱۱-۲ تخمیر
فصل سوم: مواد و روش انجام آزمایش‌ها	
۳۸	۱-۳ مواد مورد استفاده
۳۸	۱-۱-۳ گیاه کرچک و گیاه منداب
۳۹	۲-۱-۳ آنزیم‌های مورد استفاده در هیدرولیز آنزیمی
۳۹	۳-۱-۳ مخمر استفاده شده در مرحله‌ی هیدرولیز و تخمیر همزمان
۳۹	۴-۱-۳ کیت گلوکز
۳۹	۵-۱-۳ سایر مواد استفاده شده
۳۹	۲-۳ مخلوط میکروبی
۴۱	۳-۳ تجهیزات به کار رفته
۴۱	۱-۳-۳ اتو کلاو

- ۴۱-۳-۲ حمام آب ۴۱
- ۴۱-۳-۳ حمام روغن ۴۱
- ۴۱-۳-۴ هود میکروبی ۴۱
- ۴۲-۳-۵ سانتریفوژ ۴۲
- ۴۲-۳-۶ گرمخانه همزن دار ۴۲
- ۴۲-۳-۷ دستگاه کروماتوگرافی گاز ۴۲
- ۴۳-۳-۸ دستگاه کروماتوگرافی مایع با بازدهی بالا ۴۳
- ۴۳-۳-۹ کوره ۴۳
- ۴۴-۳-۱۰ آون ۴۴
- ۴۴-۳-۱۱ پمپ خلأ ۴۴
- ۴۴-۳-۱۲ دستگاه اسپکتروفوتومتری ۴۴
- ۴۴-۳-۱۳ pH متر ۴۴
- ۴۴-۳-۱۴ خشک کن انجمادی ۴۴
- ۴۵-۳-۱۵ آسیاب کوچک ۴۵
- ۴۵-۳-۱۶ ترازو ۴۵
- ۴۵-۳-۱۷ همزن مغناطیسی ۴۵
- ۴۵-۳-۱۸ دکانتور ۴۵
- ۴-۳-۱۹ روش انجام آزمایش های بیودیزل ۴۵
- ۴-۳-۲۰ استخراج روغن کرچک و روغن منداب ۴۵
- ۴-۳-۲۱ آماده سازی روغن استحصال شده ۴۶
- ۴-۳-۲۲ روش تولید بیودیزل ۴۷
- ۴-۳-۲۳ روش های اندازه گیری برای بیودیزل ۴۸
- ۵-۳-۲۴ روش انجام آزمایش های بر روی سوبستراها ۵۱
- ۵-۳-۲۵ تعیین مقدار جامدات کل (وزن خشک) و جامدات فرار سوبستراهای پیش فرآوری شده و نشده ۵۱
- ۵-۳-۲۶ عملیات پیش فرآوری ۵۱
- ۵-۳-۲۷ آنالیز NREL برای تعیین ترکیبات موجود در سوبسترا ۵۲
- ۶-۳-۲۸ روش انجام آزمایش های بیوگاز ۵۴

- ۳-۶-۱ اندازه‌گیری میزان جامدات کل و میزان جامدات فرار مخلوط میکروبی ۵۴
- ۳-۶-۲ آزمایش‌های تولید بیوگاز در راکتور ناپیوسته ۵۴
- ۳-۷-۱ روش انجام آزمایش‌های اتانول ۵۷
- ۳-۷-۱ هیدرولیز آنزیمی ۵۷
- ۳-۷-۲ تعیین میزان قند مایع حاصل از هیدرولیز آنزیمی ۵۸
- ۳-۷-۳ تخمیر و هیدرولیز همزمان ۵۸

فصل چهارم: نتایج و بحث پیرامون آن‌ها

- ۴-۱ مقدمه ۶۰
- ۴-۲ تعیین میزان اجزای هر گیاه ۶۱
- ۴-۳ تعیین مشخصات روغن‌های استحصال شده ۶۲
- ۴-۴ تعیین مشخصات سوسترا ۶۲
- ۴-۴-۱ مقدار جامدات کل و جامدات فرار سوسترا ۶۲
- ۴-۴-۲ تعیین میزان بازیابی پیش‌فرآوری ۶۴
- ۴-۴-۳ تعیین ترکیب درصد مواد موجود در نمونه با استفاده از آزمایش NREL ۶۴
- ۴-۴-۴ تعیین میزان مواد قابل استخراج ۶۷
- ۴-۴-۵ نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ۶۸
- ۴-۴-۶ نتایج حاصل از آنالیز FTIR و بررسی ساختار بلورینه سلولز ۷۴
- ۴-۵ نتایج فرآیندهای تولید بیودیزل ۷۸
- ۴-۵-۱ نتایج حاصل از ترانس استریفیکاسیون روغن کرچک ۷۹
- ۴-۵-۲ نتایج حاصل از استریفیکاسیون روغن منداب ۸۱
- ۴-۵-۳ نتایج حاصل از ترانس استریفیکاسیون روغن منداب ۸۲
- ۴-۵-۴ تعیین مشخصات بیودیزل تولید شده در حالت بهینه ۸۵
- ۴-۶ نتایج تولید بیوگاز ۸۶
- ۴-۶-۱ مقادیر متان حاصل از هضم بی‌هوازی هریک از سوستراها ۸۶
- ۴-۶-۲ کیفیت بیوگاز تولید شده ۹۱
- ۴-۷ نتایج تولید اتانول ۹۳
- ۴-۷-۱ نتایج حاصل از هیدرولیز آنزیمی ۹۳

۴-۷-۲ نتایج حاصل از هیدرولیز و تخمیر همزمان ۹۷

۴-۸ پالایشگاه زیستی برای استفاده از دو گیاه کرچک و منداب بر اساس بهترین نتایج ۱۰۰

فصل پنجم: نتیجه گیری و ارائه پیشنهادات جهت ادامه کار

۵-۱ مقدمه ۱۰۳

۵-۲ نتایج کلی حاصل از این تحقیق ۱۰۳

۵-۳ پیشنهادات ۱۰۵

منابع ۱۰۷

پیوست ها ۱۱۴

فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۹	شکل ۱-۲ دسته بندی سوخت‌های زیستی
۱۹	شکل ۲-۲ واکنش ترانس استریفیکاسیون تری گلیسیرید
۲۴	شکل ۳-۲ شمایی از فرآیند تولید بیودیزل
۳۱	شکل ۴-۲ زنجیره‌ی تولید بیوگاز
۳۶	شکل ۵-۲ مراحل مختلف مورد نیاز در تولید اتانول از مواد لیگنوسلولزی
۴۶	شکل ۱-۳ استخراج روغن کرچک با حلال: (الف) سیستم سوکسله به کار گرفته شده، (ب) در آغاز فرآیند، (ج) پس از ۱۲ ساعت، (د) پس از ۲۴ ساعت
۴۸	شکل ۲-۳ نمایی از راکتور مورد استفاده جهت تولید بیودیزل
۵۲	شکل ۳-۳ طراحی آزمایش‌های پیش‌فرآوری سوبستراها به صورت فاکتوریل کامل
۵۲	شکل ۴-۳ پیش‌فرآوری قلیایی در دو دمای مختلف ۱۰۰ و صفر درجه سانتیگراد به ترتیب از راست به چپ
۵۵	شکل ۵-۳ مراحل آماده‌سازی راکتورهای تولید بیوگاز: (الف) ریختن سوبسترا و آب بدون یون درون بطری‌ها، (ب) افزودن مخلوط میکروبی به بطری‌ها، (ج) بستن درب بطری‌ها با استفاده از درپوش لاستیکی و کلاهک آلومینیومی، (د) بی‌هوازی کردن بطری‌ها با استفاده از تزریق گاز نیتروژن و رساندن فشار آنها به فشار محیط
۵۶	شکل ۶-۳ نمونه‌ای از خط کالیبراسیون مربوط به گاز متان (سطح زیر منحنی بر حسب حجم تزریق)
۵۶	شکل ۷-۳ نمونه‌ای از خط کالیبراسیون مربوط به گاز دی‌اکسید کربن (سطح زیر منحنی بر حسب حجم تزریق)
۶۱	شکل ۱-۴ اجزاء گیاه کرچک به ازای واحد جرم خشک گیاه
۶۲	شکل ۲-۴ اجزاء گیاه منداب به ازای واحد جرم خشک گیاه
۶۹	شکل ۳-۴ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰، از نمونه ساقه‌ی کرچک (الف) پیش‌فرآوری نشده، (ب) پیش‌فرآوری شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و مدت ۶۰ دقیقه، (ج) پیش‌فرآوری شده در دمای صفر درجه سانتیگراد و مدت ۶۰ دقیقه
۷۰	شکل ۴-۴ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰، از نمونه کنجاله کرچک (الف) پیش‌فرآوری نشده، (ب) پیش‌فرآوری شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و مدت ۶۰ دقیقه
۷۱	شکل ۵-۴ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰، از نمونه برگ کرچک (الف) پیش‌فرآوری نشده، (ب) پیش‌فرآوری شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و مدت ۶۰ دقیقه
۷۲	شکل ۶-۴ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰، از نمونه کاه و کلش منداب (الف) پیش‌فرآوری نشده، (ب) پیش‌فرآوری شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و مدت ۶۰ دقیقه، (ج) پیش‌فرآوری شده در دمای صفر درجه سانتیگراد و مدت ۶۰ دقیقه
۷۳	شکل ۷-۴ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰، از نمونه کنجاله منداب (الف) پیش‌فرآوری نشده، (ب) پیش‌فرآوری شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد و مدت ۶۰ دقیقه
۷۳	شکل ۸-۴ نمودار جذب بر حسب عدد موج حاصل از آنالیز ATR-FTIR نمونه‌های ساقه‌ی کرچک (۱) پیش -

- فرآوری نشده، (۲) پیش‌فرآوری شده در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه، (۳) پیش‌فرآوری شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه ۷۴
- شکل ۴-۹ نمودار جذب بر حسب عدد موج حاصل از آنالیز ATR-FTIR نمونه‌های کاه و کلش منداب (۱) پیش-فرآوری نشده، (۲) پیش‌فرآوری شده در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه، (۳) پیش‌فرآوری شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه ۷۵
- شکل ۴-۱۰ تأثیر دما و زمان بر بازده واکنش ترانس‌استریفیکاسیون روغن کرچک: دمای ۳۰ درجه سانتیگراد (●)، ۴۰ درجه سانتیگراد (△)، ۵۰ درجه سانتیگراد (□)، ۶۰ درجه سانتیگراد (◇) و ۷۰ درجه سانتیگراد (○) ۷۹
- شکل ۴-۱۱ تأثیر نسبت وزنی-وزنی الکل به روغن و زمان بر بازده واکنش ترانس‌استریفیکاسیون روغن کرچک: نسبت وزنی الکل به روغن ۰/۱ (●)، ۰/۲ (□)، ۰/۳ (△)، ۶۰ درجه سانتیگراد (◇) و ۷۰ درجه سانتیگراد (○) ۸۰
- شکل ۴-۱۲ روند تغییرات درصد اسیدهای چرب آزاد روغن منداب پیش‌فرآوری شده با استفاده از روش استریفیکاسیون اسیدی در دماهای ۴۰ درجه سانتیگراد (◆)، ۵۰ درجه سانتیگراد (■)، ۶۰ درجه سانتیگراد (▲)، ۷۰ درجه سانتیگراد (×) ۸۲
- شکل ۴-۱۳ تأثیر دما و زمان بر بازده واکنش ترانس‌استریفیکاسیون از روغن منداب: دمای ۳۰ درجه سانتیگراد (◆)، ۴۰ درجه سانتیگراد (■)، ۵۰ درجه سانتیگراد (▲)، ۶۰ درجه سانتیگراد (●)، ۷۰ درجه سانتیگراد (×) و ۸۰ درجه سانتیگراد (*) ۸۳
- شکل ۴-۱۴ تأثیر نسبت وزنی الکل به روغن و زمان بر بازده واکنش ترانس‌استریفیکاسیون روغن منداب: نسبت وزنی الکل به روغن ۰/۱ (◆)، ۰/۲ (■)، ۰/۳ (▲) و ۰/۴ (●) ۸۴
- شکل ۴-۱۵ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از ساقه‌ی کرچک پس از ۹ روز (خاکستری روشن)، ۳۰ روز (خاکستری تیره) و ۴۵ روز (سیاه) ۸۶
- شکل ۴-۱۶ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از کنجاله‌ی کرچک پس از ۹ روز (خاکستری روشن)، ۳۰ روز (خاکستری تیره) و ۴۵ روز (سیاه) ۸۷
- شکل ۴-۱۷ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از برگ کرچک پس از ۹ روز (خاکستری روشن)، ۳۰ روز (خاکستری تیره) و ۴۵ روز (سیاه) ۸۸
- شکل ۴-۱۸ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از کاه و کلش منداب پس از ۹ روز (خاکستری روشن)، ۳۰ روز (خاکستری تیره) و ۴۵ روز (سیاه) ۸۹
- شکل ۴-۱۹ نمودار میله‌ای تجمعی میزان تولید متان از کنجاله‌ی منداب پس از ۹ روز (خاکستری روشن)، ۳۰ روز (خاکستری تیره) و ۴۵ روز (سیاه) ۹۰
- شکل ۴-۲۰ بازده هیدرولیز نمونه‌های پیش‌فرآوری شده با سود ۸٪ در شرایط مختلف (دما و مدت زمان متفاوت) و پیش‌فرآوری نشده ساقه‌ی کرچک، پس از ۳ ساعت هیدرولیز (خاکستری روشن)، پس از ۲۴ ساعت هیدرولیز (خاکستری تیره) و پس از ۷۲ ساعت هیدرولیز (سیاه) ۹۳
- شکل ۴-۲۱ بازده هیدرولیز نمونه‌های پیش‌فرآوری شده با سود ۸٪ در شرایط مختلف (دما و مدت زمان متفاوت) و پیش‌فرآوری نشده کنجاله‌ی کرچک، پس از ۳ ساعت هیدرولیز (خاکستری روشن)، پس از ۲۴ ساعت هیدرولیز (خاکستری تیره) و پس از ۷۲ ساعت هیدرولیز (سیاه) ۹۴
- شکل ۴-۲۲ بازده هیدرولیز نمونه‌های پیش‌فرآوری شده با سود ۸٪ در شرایط مختلف (دما و مدت زمان متفاوت) و

- پیش‌فراوری نشده برگ کرچک، پس از ۳ ساعت هیدرولیز (خاکستری روشن)، پس از ۲۴ ساعت هیدرولیز
 ۹۵ (خاکستری تیره) و پس از ۷۲ ساعت هیدرولیز (سیاه)
 شکل ۴-۲۳ بازده هیدرولیز نمونه‌های پیش‌فراوری شده با سود ۸٪ در شرایط مختلف (دما و مدت زمان متفاوت) و
 پیش‌فراوری نشده کاه و کلش منداب، پس از ۳ ساعت هیدرولیز (خاکستری روشن)، پس از ۲۴ ساعت هیدرولیز
 ۹۶ (خاکستری تیره) و پس از ۷۲ ساعت هیدرولیز (سیاه)
 شکل ۴-۲۴ بازده هیدرولیز نمونه‌های پیش‌فراوری شده با سود ۸٪ در شرایط مختلف (دما و مدت زمان متفاوت) و
 پیش‌فراوری نشده کنجاله‌ی منداب، پس از ۳ ساعت هیدرولیز (خاکستری روشن)، پس از ۲۴ ساعت هیدرولیز
 ۹۷ (خاکستری تیره) و پس از ۷۲ ساعت هیدرولیز (سیاه)
 شکل ۴-۲۵ توزیع مقدار سوخت‌های زیستی حاصل از هر کیلو گرم گیاه کرچک ۱۰۱
 شکل ۴-۲۶ توزیع مقدار سوخت‌های زیستی حاصل از هر کیلو گرم گیاه منداب ۱۰۲

فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۱	جدول ۱-۲ بازده روغن سالانه به ازاء هر هکتار کشت شده (کیلوگرم بر هکتار)
۱۲	جدول ۲-۲ متداولترین اسیدهای چرب در روغن های گیاهی
۱۴	جدول ۲-۳ ترکیب درصد سلولز، همی سلولز و لیگنین در برخی از ترکیبات لیگنوسلولزی
۲۷	جدول ۲-۴ اثرات ناخالصی ها بر بیودیزل و موتورها
۲۷	جدول ۲-۵ مشخصات بیودیزل بر اساس استاندارد ASTM D6751
۲۹	جدول ۲-۶ مقایسه ارزش حرارتی سوخت های مختلف
۴۰	جدول ۳-۱ مواد مورد نیاز مخلوط میکروبی جهت رشد و تکثیر
۶۲	جدول ۴-۱ ترکیب درصد و خواص روغن دانه های کرچک و منداب مورد استفاده
۶۳	جدول ۴-۲ درصد جامدات کل و جامدات فرار ماده خشک کلیه ی سوبستراهای حاصل از گیاه کرچک و منداب
۶۴	جدول ۴-۳ درصد بازیابی حالت های مختلف پیش فرآوری
	جدول ۴-۴ نتایج حاصل از آزمایش NREL برای کربوهیدرات ها و لیگنین موجود در ساختار سوبستراهای پیش -
۶۶	فرآوری شده و نشده
۶۷	جدول ۴-۵ نتایج حاصل آزمایش استخراج در کلیه ی سوبستراهای پیش فرآوری شده و نشده
	جدول ۴-۶ نتایج حاصل از آنالیز ATR-FTIR سوبستراهای حاصل از گیاه کرچک (جذب اندازه گیری شده در عدد
۷۶	موج های مشخص)
	جدول ۴-۷ نتایج حاصل از آنالیز ATR-FTIR سوبستراهای حاصل از گیاه منداب (جذب اندازه گیری شده در عدد
۷۷	موج های مشخص)
۷۸	جدول ۴-۸ شاخص بلورینگی تعدادی از سوبستراهای حاصل از گیاه کرچک و منداب
۸۵	جدول ۴-۹ مشخصات نمونه های بیودیزل حاصل از روغن منداب و روغن کرچک تحت شرایط بهینه منحصر بفرد
۹۲	جدول ۴-۱۰ کیفیت متان تولیدی از کلیه ی سوبستراهای پیش فرآوری شده و نشده پس از ۴۵ روز
	جدول ۴-۱۱ غلظت و بازده اتانول تولیدی پس از ۷۲ ساعت هیدرولیز و تخمیر همزمان سوبستراهای حاصل از گیاه
۹۹	کرچک و منداب

چکیده

با افزایش نگرانی‌ها پیرامون کاهش مداوم ذخایر تجدیدناپذیر نفت خام، نوسانات قیمت محصولات نفتی، انتشار گازهای گلخانه‌ای و همچنین افزایش روز افزون تقاضای انرژی، استفاده از منابع دیگر انرژی مورد توجه قرار گرفته است و در این راستا استفاده از سوخت‌های زیستی اهمیت ویژه‌ای یافته است. احداث پالایشگاه زیست‌توده که منجر به تولید چندین محصول با ارزش و انرژی می‌شود، یکی از راه‌های تولید انرژی‌های تجدیدپذیر با ارزش افزوده بالا می‌باشد. در این تحقیق دو گیاه کرچک و منداب به عنوان خوراک پالایشگاه زیستی جهت تولید بیودیزل، بیوگاز و اتانول مورد استفاده قرار گرفت. روغن دانه‌های کرچک و منداب استخراج و میزان اسیدهای چرب روغن آزاد موجود در آن‌ها اندازه‌گیری و برای تولید بیودیزل به کار برده شد. با توجه به محتوای پایین اسیدهای چرب آزاد روغن کرچک، از این روغن مستقیماً جهت تولید بیودیزل به روش ترانس‌استریفیکاسیون قلیایی استفاده شد، در حالی‌که روغن منداب استحصال شده حاوی مقدار زیادی اسیدهای چرب آزاد بود که میزان آن با استفاده از یک مرحله پیش‌فرآوری به روش استریفیکاسیون اسیدی با استفاده از ۱٪ وزنی اسید سولفوریک از ۲۳/۸٪ به کمتر از ۲/۵٪ کاهش داده شد. عوامل مؤثر بر بازده فرآیند ترانس‌استریفیکاسیون هر یک از روغن‌ها جهت دستیابی به حالت بهینه در تولید بیودیزل بررسی و خواص فیزیکی نمونه‌های بیودیزل تولید شده در حالت بهینه اندازه‌گیری شد. بیشترین بازده تولید بیودیزل از روغن کرچک برابر با ۸۸/۲٪ بود که توسط واکنش در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد، نسبت وزنی الکل به روغن ۰/۴ به مدت ۹۰ دقیقه بدست آمد. بازده فرآیند تولید بیودیزل از روغن منداب پیش‌فرآوری شده در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، با استفاده از نسبت وزنی الکل به روغن ۰/۳ برای مدت زمان مشابه به بیشترین میزان خود رسید که این میزان برابر با ۹۲/۷٪ بود. از سوی دیگر، ضایعات گیاه کرچک (ساقه، برگ و کنجاله‌ها) و گیاه منداب (کاه و کلش و کنجاله‌ها) جهت تولید بیوگاز و اتانول استفاده شد. اثر پیش‌فرآوری قلیایی با سود ۸٪ (وزنی-حجمی) در دو دمای مختلف (صفر و ۱۰۰ درجه سانتیگراد) و دو مدت زمان مختلف (۳۰ و ۶۰ دقیقه) بر بازده تولید بیوگاز و اتانول، مورد ارزیابی قرار گرفت. در مورد تولید متان از ضایعات گیاه کرچک، پیش‌فرآوری در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه منجر به افزایش میزان تولید متان از ساقه کرچک شد و مقدار متان تولیدی را از ۸۰/۹ به ۱۴۵/۵ میلی‌لیتر به ازای هر گرم جامد فرار رسانید. در مقابل، پیش‌فرآوری بر میزان تولید متان از نمونه‌های کنجاله و برگ کرچک اثر منفی داشت. پیش‌فرآوری در دمای ۱۰۰ درجه به مدت ۶۰ دقیقه بهترین نتایج برای هیدرولیز آنزیمی و هیدرولیز و تخمیر همزمان کلیه اجزای زیست‌توده کرچک را در پی داشت. بیشترین بازده برای فرآیند هیدرولیز آنزیمی نمونه‌های ساقه، کنجاله و برگ کرچک به ترتیب برابر با ۸۲/۸، ۳۳/۷ و ۷۷/۶٪ بود. در مورد تولید متان از ضایعات گیاه منداب، استفاده از پیش‌فرآوری قلیایی در دمای صفر درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه نتوانست باعث بهبود میزان متان تولیدی از کاه و کلش منداب شود در حالی‌که برای کنجاله‌ی منداب، پیش‌فرآوری در دمای ۱۰۰ درجه با مدت زمان مشابه بهترین نتیجه را به دنبال داشت. بیشترین میزان تولید متان برای کاه و کلش و کنجاله منداب به ترتیب برابر با ۲۵۱/۷ و ۴۹۸/۴ میلی‌لیتر به ازای هر گرم جامدات فرار بدست آمد. استفاده از پیش‌فرآوری در دمای بالا به مدت ۶۰ دقیقه موجب دستیابی به بهترین بازده‌های فرآیند هیدرولیز آنزیمی و هیدرولیز و تخمیر همزمان نمونه‌های کاه و کلش و همچنین کنجاله منداب شد. بازده هیدرولیز نمونه‌های پیش‌فرآوری شده به ترتیب ۸۱/۷ و ۷۷/۲٪ و بازده تولید اتانول آن‌ها به ترتیب ۷۵/۵ و ۶۸/۲٪ بود.

واژگان کلیدی

پالایش زیستی، بیودیزل، متان، اتانول، گیاه کرچک، گیاه منداب.

فصل اول: مقدمه

۱-۱ اهمیت پروژه

تا به امروز، بخش عمده‌ی انرژی مورد نیاز در جهان، از طریق منابع تجدیدناپذیر مانند زغال‌سنگ، نفت خام و گاز طبیعی برآورده شده است. سوخت‌های نفتی نقش بسیار مهمی در پیشرفت و رشد صنعت، حمل و نقل، بخش کشاورزی و دیگر مایحتاج اساسی انسان داشته‌اند [۱]. با افزایش نگرانی‌ها پیرامون کاهش مداوم ذخایر تجدیدناپذیر نفت خام، نوسانات قیمت نفت و سوخت‌های وابسته بدان، انتشار گازهای گلخانه‌ای و همچنین افزایش روز افزون تقاضای انرژی در جهان، تمایل به تحقیق پیرامون منابع دیگر انرژی مورد توجه قرار گرفته است [۲] و در این بین سوخت‌های زیستی چون بیودیزل [۳] و بیوگاز [۴] و اتانول [۵] از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند.

بیودیزل عبارت است از منوالکیل‌استرهایی که از روغن‌های گیاهی، چربی‌های حیوانی و یا روغن‌های ضایعاتی آشپزی مشتق می‌شود و عملکرد و کاربردی مشابه دیزل نفتی دارد [۶, ۷]. این سوخت زیستی به روش‌های مختلفی می‌تواند تولید شود که این روش‌ها را به طور کلی می‌توان به دو دسته‌ی فرآیندهای حرارتی و شیمیایی تقسیم‌بندی نمود. از میان این روش‌ها می‌توان به چهار روش اساسی استفاده مستقیم و ترکیبی^۱، میکروامولسیون^۲، کراکینگ حرارتی^۳ و ترانس‌استریفیکاسیون^۴ اشاره نمود. در این بین، ترانس‌استریفیکاسیون متداول‌ترین و مقبول‌ترین روش به شمار می‌رود و عبارت است از واکنش شیمیایی بین تری‌گلیسیریدها و الکل در حضور کاتالیست [۷]. بیودیزل به دلیل کیفیت مناسب گاز خروجی از آگزوز (آلاینده‌گی پایین)، پایداری و زیست‌تخریب‌پذیر بودن به عنوان یک جایگزین مناسب برای

¹ Direct Use and Blending

² Micro-emulsions

³ Thermal Cracking

⁴ Transesterification

سوخت دیزل در سراسر دنیا مورد توجه قرار گرفته است [۶]. از دیگر مزایای بیودیزل نسبت به دیزل نفتی می‌توان به این مورد اشاره کرد که بیودیزل فاقد گوگرد و آروماتیک‌ها است در صورتی که دیزل نفتی محتوی بیش از ۵۰۰ ppm گوگرد و ۲۰-۴۰٪ وزنی مواد آروماتیک می‌باشد. همچنین بیودیزل دارای نقطه اشتعال بالاتری نسبت به دیزل معمولی است [۸]. وجود اکسیژن در ساختار بیودیزل موجب کاهش انتشار منواکسید کربن و بهسوزی آن نسبت به دیزل معمولی می‌گردد [۹]. همانطور که گفته شد بیودیزل یک سوخت زیست‌تخریب‌پذیر است بدین معنا که در اثر سوختن آن، مقدار خالص دی‌اکسید کربن منتشر شده در اتمسفر تغییری نمی‌کند، زیرا این دی‌اکسید کربن منتشر شده، مجدداً به وسیله گیاهان جذب و مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹، ۶].

از سوی دیگری بیوگاز عموماً به مخلوط گاز اشتعال‌پذیر متان^۱ و دی‌اکسید کربن^۲ تولید شده به وسیله تجزیه بی‌هوازی ترکیبات آلی، اطلاق می‌گردد [۱۰]. فرآیند تولید بیوگاز که هضم بی‌هوازی^۳ نیز نامیده می‌شود [۱۱]، طی چهار مرحله هیدرولیز، تولید اسید، تولید استات و تولید متان انجام می‌پذیرد [۱۲].

به طور کلی انواع مختلف زیست توده^۴ را می‌توان به عنوان سوبسترا یا خوراک تولید بیوگاز استفاده نمود مشروط بر اینکه حاوی کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، چربی‌ها، سلولز و همی سلولز به عنوان اجزای اصلی باشد [۱۳].

تولید بیوگاز از سه دیدگاه کلی انرژی، کشاورزی و محیط زیست سودمند است. در دیدگاه اول بایستی گفت بیوگاز یک سوخت تجدیدپذیر است که استفاده از آن منجر به کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی و استفاده از دی‌اکسید کربن غیر کاربردی می‌گردد. تولید این سوخت از دیدگاه کشاورزی دارای مزایایی چون تولید کود و کمپوست مفید و استفاده از میزان کمتر کودهای شیمیایی می‌باشد [۱۴].

مزایای تولید بیوگاز به لحاظ محیط زیستی عبارتند از:

- جلوگیری از افزایش گازهای گلخانه‌ای [۱۵]
- حفظ جنگل‌ها و مراتع [۱۵]
- از بین بردن عوامل بیماری‌زا [۱۵]
- پاکسازی محیط زیست و اثرات مثبت بهداشتی [۱۵]
- کاهش زباله‌ها و ضایعات به واسطه بازیابی پسماندهای آلی [۱۶]

از سوی دیگر اتانول دیگر سوخت زیستی مهم است که می‌تواند از منابع تجدیدپذیر و به روش تخمیری تولید شود [۱۷]. مواد اولیه مورد استفاده برای تولید اتانول تخمیری در سه دسته مواد قندی، مواد نشاسته‌ای و مواد لیگنوسلولزی^۵ قرار می‌گیرند [۱۸]. استفاده از ترکیبات لیگنوسلولزی جهت تولید اتانول، به دلیل وجود لیگنین^۶ و همی سلولز در ساختار

¹ CH₄

² CO₂

³ Anaerobic digestion

⁴ Biomass

⁵ Lignocellulosic materials

⁶ Lignin

سخت و محکم آن‌ها، در حالت عادی برای ریزسازواره‌های^۱ معمولی امکان‌پذیر نمی‌باشد [۱۹]. از این رو انواع مختلف روش‌های پیش‌فرآوری جهت غلبه بر این مشکل گسترش داده شده‌اند [۱۷] که در این بین، پیش‌فرآوری قلیایی یکی از روش‌های مؤثر محسوب می‌شود [۲۰]. ترکیب لیگنوسولوزی پیش‌فرآوری شده پس از طی مرحله‌ی هیدرولیز برای انجام عملیات تخمیر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۱].

گیاهان انرژی‌زا^۲ که به طور خاص به منظور تولید انرژی کشت می‌شوند از جمله منابع مهم تأمین انرژی (از طریق فراهم آوردن منبع تولید سوخت‌های زیستی) به شمار می‌روند. علاوه بر این، زیست توده ضایعاتی از محصولات گیاهی که در مراحل قبل محصولات با ارزش از آن استخراج شده، نیز می‌تواند به عنوان منبع تولید انرژی به کار بسته شوند [۲۲].

گیاهان انرژی‌زا به سه دسته‌ی گیاهان روغنی، سلولزی و گیاهان حاوی قند تقسیم‌بندی می‌شوند. این گیاهان توانایی تولید سوخت‌های زیستی بصورت مایع (مانند بیودیزل)، گاز (مثل بیوگاز) و جامد را دارند. به طور مثال روغن استخراج شده از گیاهان روغنی چون سویا، کتان و گل آفتابگردان می‌تواند به عنوان منبع تولید بیودیزل مورد استفاده قرار گیرند و بقایای این گیاهان انرژی‌زا (ساقه‌ها و برگ‌ها) می‌توانند مستقیماً سوزانده یا در تولید گاز (و یا به بیان بهتر بیوگاز) مصرف شود [۲۳].

تولید چند محصول مختلف از یک گیاه یکی از مزایای یک پالایشگاه زیستی^۳ جهت بالا بردن ارزش زیست توده استفاده شده به عنوان خوراک است. پالایشگاه زیستی به تأسیساتی اطلاق می‌شود که از تجهیزات و فرآیندهای تبدیل زیست توده جهت تولید سوخت، برق و ترکیبات شیمیایی با منشأ زیستی بهره‌برداری نماید. هدف پالایشگاه‌های زیستی مشابه با پالایشگاه‌های نفتی امروزی است که از نفت خام چندین محصول و سوخت مختلف تولید می‌نمایند.

۲-۱ هدف

در این پروژه از گیاه کرچک و منداب جهت تولید سوخت‌های زیستی مختلف شامل بیودیزل، بیوگاز و اتانول پرداخته شده است و در واقع امکان استفاده از این گیاه به عنوان ماده اولیه‌ی یک پالایشگاه زیستی و تولید چند سوخت زیستی مختلف، مد نظر قرار گرفته است. برای این منظور روغن این گیاه پس از استخراج، تحت واکنش ترانس استریفیکاسیون قرار گرفت و بیودیزل تولید شد و باقیمانده‌ی گیاه پس از پیش‌فرآوری قلیایی تحت فرآیند هضم بی-هوازی جهت تولید بیوگاز و فرآیند هیدرولیز و تخمیر همزمان به منظور تولید اتانول قرار گرفت.

هدف این پروژه استفاده از گیاه کرچک و منداب برای تولید هر سه سوخت زیستی بیودیزل، بیوگاز و اتانول می‌باشد.

¹ Microorganism
² Energy crops
³ Biorefinery

پارامترهای مقدار الکل، دما و مدت زمان انجام آزمایش برای بازدهی میزان بیودیزل و پارامترهای دما و مدت زمان پیش‌فرآوری قلیایی برای بازدهی تولید بیوگاز و اتانول مورد بررسی قرار گرفت.

اگرچه تولید بیودیزل از روغن‌های مختلف از جمله روغن کرچک و همچنین تولید بیوگاز و اتانول از ضایعات کشاورزی در تحقیقات گذشته مد نظر قرار گرفته است اما جامعیت پژوهش حاضر به معنای تولید چند سوخت زیستی از یک گیاه و بهره‌برداری از کلیه‌ی قسمت‌های گیاه، به عنوان مهم‌ترین جنبه‌ی نوآوری این پروژه مورد توجه قرار گرفته است. لازم به ذکر است از ضایعات گیاهان کرچک و منداب تاکنون جهت تولید بیوگاز و اتانول استفاده نشده است.

۳-۱ مروری بر فعالیت‌های انجام شده

طی سال‌های اخیر گیاهان و زیست توده‌های زیادی جهت تولید انرژی‌های زیست توده (سوخت‌های زیستی) مورد استفاده قرار گرفته‌اند و بررسی‌های مختلفی به منظور تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی، تولید بیوگاز و اتانول از مواد لیگنوسلولزی و افزایش بازدهی هر یک از این فرآیندها انجام شده است.

پورت و همکارانش [۲۵] از دانه‌های گل آفتابگردان برای تولید بیودیزل استفاده نمودند. آن‌ها حدود ۳۳٪ از روغن موجود در این دانه‌ها را استخراج نموده و در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد و به مدت ۱ ساعت تحت فرآیند ترانس استریفیکاسیون کاتالیستی قلیایی به وسیله‌ی سدیم متوکسید قرار دادند و بیودیزلی با ۹۶٪ متیل استر تهیه نمودند. موزر [۲۶] از روغن استحصال شده از فندق، بادام زمینی و گردو در شرایط دمایی ۶۰ درجه سانتیگراد و با نسبت روغن به متانول، ۱ به ۶ و در حضور سدیم متوکسید برای تولید بیودیزل استفاده نمودند که بازده تولید بیودیزل از این سه خوراک به ترتیب ۹۴٪، ۹۲٪ و ۹۷٪ بوده است. سائو و همکاران [۲۷] از روغن کرچک به عنوان ماده‌ی اولیه در تولید بیودیزل استفاده نمودند. آن‌ها با استفاده از ۲۰٪ وزنی متانول و ۱٪ پتاسیم هیدروکسید به بازدهی حدود ۹۸٪ رسیدند. برمان و همکاران [۲۸] روغن کرچک را با استفاده از ترانس استریفیکاسیون قلیایی در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، در نسبت مولی متانول به روغن ۶ به ۱ و در حضور ۵۰ گرم کاتالیست پتاسیم هیدروکسید به ازاء هر کیلوگرم روغن به بیودیزل تبدیل نمودند. آن‌ها برخی خواص فیزیکی بیودیزل خالص (B100) و ترکیب ۱۰٪ بیودیزل و ۹۰٪ گازوئیل (B10) مانند ویسکوزیته‌ی سینماتیک، نقطه‌ی ابری شدن و عدد ستان را تعیین و مقایسه کردند.

کورو [۲۹] گیاه جاتروفا کورکاس که محتوی مقادیر بالایی از اسیدهای چرب آزاد است (۱۸/۰۵٪ وزنی) را در یک فرآیند دو مرحله‌ی جهت تولید بیودیزل به کار برد بدین صورت که در مرحله‌ی اول، واکنش استریفیکاسیون به وسیله‌ی کاتالیست جامد $\text{SiO}_2\text{-HF}$ انجام شد و در مرحله‌ی دوم واکنش ترانس استریفیکاسیون در حضور ۱٪ سدیم هیدروکسید در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد صورت پذیرفت. وی اثر دما، میزان کاتالیست، زمان و مقدار متانول را بر میزان تبدیل اسیدهای چرب آزاد در مرحله‌ی استریفیکاسیون بررسی نمود.

تیواری و همکارانش [۳۰] نیز از همین گیاه برای پژوهش خود استفاده کردند. البته آن‌ها در کار خود مرحله‌ی پیش‌فرآوری خوراک را با استفاده از سولفوریک انجام دادند و در ادامه از سدیم هیدروکسید برای کاتالیز نمودن