

تولید نفت زیستی از پیرولیز سریع بقایای ذرت و چوب اکالیپتوس در رآکتور بستر سیال

محمدعلی ابراهیمی نیک^{۱*} - آوا حیدری^۲ - حبیب‌اله یونسی^۳

تاریخ دریافت: ۹۲/۹/۱

تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۱/۵

چکیده

پیرولیز سریع یکی از فن‌آوری‌های جذاب برای تولید سوخت مایع (نفت زیستی) از زیست‌توده است که پتانسیل زیادی برای استفاده در صنعت و حمل و نقل دارد. ضایعات ذرت (چوب و کلس) و چوب اکالیپتوس به‌عنوان دو منبع لیگنوسلولزی، از فراوانی زیادی در سطح جهان برخوردار هستند. در این مطالعه پیرولیز سریع این دو ماده تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، جریان گاز حامل ۶۶۰ لیتر در ساعت، اندازه ذرات ۱-۲ میلی‌متر و نرخ تغذیه ۸۰، ۹۰ و ۱۱۰ گرم در ساعت مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها به‌صورت پیوسته در یک رآکتور بستر سیال انجام شد. میعان بخارات پیرولیزی در ۳ مرحله سرمایشی (۱۵، ۰ و ۴۰- درجه سانتی‌گراد) به اضافه مرحله جذب الکترواستاتیک صورت می‌پذیرفت. نتایج نشان داد که افزایش نرخ تغذیه در هر دو ماده خام ابتدا باعث افزایش تولید نفت زیستی و سپس کاهش آن می‌شود. بیشترین میزان نفت زیستی به‌میزان ۷۲/۴ درصد از چوب اکالیپتوس در نرخ تغذیه ۹۰ گرم در ساعت به‌دست آمد. کارایی تولید نفت زیستی از پیرولیز سریع بقایای ذرت به‌طور متوسط کمتر از چوب اکالیپتوس بود. در تمامی آزمایش‌ها، نفت به‌دست آمده از چگالنده الکترواستاتیک قهوه‌ای پررنگ با ویسکوزیته بسیار بالا بود.

واژه‌های کلیدی: انرژی‌های تجدیدپذیر، پیرولیز سریع، زیست‌توده، نرخ تغذیه

مقدمه

ترکیبات به شدت اکسیژن‌دار تشکیل شده است. ارزش حرارتی آن بین ۱۴ تا ۱۸ مگاژول بر کیلوگرم است (Heo et al., 2010). نفت زیستی به‌وسیله شکستن و تجزیه‌شدن سریع و همزمان سلولز، همی‌سلولز و لیگنین موجود در زیست‌توده با افزایش سریع دما و سپس خنک شدن سریع محصولات واسط، تشکیل می‌شود (Zhang et al., 2007).

کارایی و ترکیبات محصولات پیرولیز (نفت زیستی، گاز و زغال زیستی) به نوع ماده خام و شرایط پیرولیز بستگی دارد. زمان ماند طولانی در نرخ حرارت‌دهی آهسته (پیرولیز کند) غالباً زغال زیستی (کربن فعال) تولید می‌کند. زمان ماند کم و نرخ حرارت‌دهی سریع (پیرولیز سریع) نفت تولید می‌کند. نفت زیستی و زغال معمولاً به‌عنوان سوخت جایگزین سوخت‌های فسیلی و ماده خام برای تولید مواد شیمیایی استفاده می‌شود.

نفت زیستی را می‌توان از انواع ضایعات لیگنوسلولزی کشاورزی و جنگلی تولید نمود. در مقیاس آزمایشگاهی، صدها ماده خام، برای تولید نفت زیستی بررسی شده‌اند. بر اساس پژوهش‌های پیشین، به‌طور کلی زیست‌توده چوبی بهترین کیفیت نفت زیستی را برحسب مقدار کربن، هیدروژن و آب تولید شده دارا می‌باشد. انواع زیست‌توده، سطح بلوغ، اختلاف فصلی همه بر ترکیبات محصول و در نتیجه کیفیت فیزیکی و شیمیایی نفت زیستی تولید شده تأثیر می‌گذارند

توجه به مسائلی مانند گرمایش جهانی، انتشار دی‌اکسیدکربن، ذخیره انرژی مطمئن و مصرف کمتر سوخت فسیلی، استفاده از منابع انرژی قابل تجدید را ضروری می‌سازد (Stöcker, 2008). منابع مختلف زیست‌توده از جمله ضایعات حیوانی، پسماندهای کشاورزی و شهری را می‌توان به‌عنوان ماده خام برای تولید انرژی و مواد شیمیایی استفاده نمود. زیست‌توده را می‌توان با کمک فرآیندهای ترموشیمیایی به منابع انرژی (نفت زیستی و زغال زیستی) و مواد شیمیایی (کربن فعال، اسیدها، فنول و غیره) تبدیل نمود (Jayasinghe and Hawboldt, 2012). پیرولیز یکی از تکنیک‌های مورد توجه فرآیند ترموشیمیایی است که برای تولید نفت زیستی یا زغال از زیست‌توده استفاده می‌شود. در فرآیند پیرولیز سریع محصول در سه فاز مایع (آب+ قیر + ترکیبات آلی)، جامد (زغال) و گاز (H_2 ، CO_2 ، CO) به‌دست می‌آید. محصول مایع فرآیند پیرولیز سریع زیست‌توده، نفت زیستی^۴ نامیده می‌شود که مایعی به رنگ قهوه‌ای تیره است و از

۱- استادیار گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
* - نویسنده مسئول: (Email: ebrahimi-nik@um.ac.ir)

۲- مدرس دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه فردوسی مشهد

۳- دانشیار دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی نور، دانشگاه تربیت مدرس

(Butler et al., 2011).

چینی با زیست توده (C) وزن شد. سپس بوته چینی با زیست توده در آن در دمای ۱۰۳ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت قرار داده شد. در نهایت نمونه در دمای اتاق در دسیکاتور قرار داده شد تا سرد شود. نمونه با بوته چینی وزن شده (D) و درصد رطوبت بر اساس رابطه (۱) تعیین شد.

$$\text{درصد رطوبت} = \frac{C-D}{C-B} \times 100 \quad (1)$$

مقدار خاکستر بر اساس روش ASTM 2010b انجام شد. ابتدا بوته چینی خالی (B) وزن شد. سپس بوته چینی با زیست توده (C) وزن شد. بعد از آن در کوره در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت قرار داده شد. سپس نمونه در دمای اتاق در دسیکاتور قرار داده شد تا سرد شود. در آخر نمونه با بوته چینی وزن شده (D) و درصد خاکستر بر اساس رابطه (۲) تعیین شد.

$$\text{مقدار خاکستر} = \frac{D-B}{C-B} \times 100 \quad (2)$$

مقدار کربن ثابت^۳ به وسیله کم کردن درصد مقدار رطوبت، مقدار مواد فرار و مقدار خاکستر از ۱۰۰ محاسبه گردید. مقدار به دست آمده مقدار کربن ثابت حاضر در نمونه بر حسب درصد است. آنالیز عنصری نمونه بر اساس اصل دumas^۴ که شامل اکسیداسیون کامل و آبی یا احتراق سریع نمونه است به وسیله آنالیز کننده CHNS (Vario EL III) انجام شد. درصد اکسیژن با کم کردن جمع کربن، هیدروژن، نیتروژن و سولفور از ۱۰۰ به دست آمد.

دستگاه پیرولیز سریع بستر سیال

آزمایشات پیرولیز سریع در رآکتور بستر سیال پیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. شکل ۱ عکسی از دستگاه پیرولیز سریع را نشان می دهد. دستگاه شامل سیستم تغذیه کننده پیوسته (شکل ۱ بخش ۲)، رآکتور بستر سیال (شکل ۱ بخش ۴)، سیکلون، مخزن جمع آوری زغال (شکل ۱ بخش ۵)، سیستم جمع آوری نفت زیستی (شکل ۱ بخش های ۶ تا ۹) و سنجنده جریان گاز (در شکل دیده نمی شود) است. سیستم تغذیه کننده زیست توده شامل یک مخزن بسته، همزن، تغذیه کننده مارپیچی با قابلیت تنظیم سرعت و لوله های جریان نیتروژن است. رآکتور بستر سیال از فولاد ضد زنگ ساخته شده و متشکل از لوله استوانه ای به قطر ۴ سانتی متر و طول ۳۰ سانتی متر است که به طور غیر مستقیم به وسیله گرم کننده الکتریکی گرم می شود. شن سیلیکا^۵ با اندازه ذرات ۴۰۰-۶۳۰ میکرومتر به عنوان مواد بستر استفاده شد. نیتروژن هم به عنوان گاز سیال کننده استفاده گردید که با گرم کننده الکتریکی تا دمای مورد نظر گرم شد. سیکلون

پارامترهای زیادی از جمله اندازه ذرات زیست توده، شدت جریان نیتروژن (گاز عامل سیالیت)، نرخ تغذیه، نوع زیست توده و دما بر کارایی و ترکیب شیمیایی نفت زیستی حاصل از پیرولیز سریع زیست توده تأثیر دارد (Butler et al., 2011; Chiaramonti et al., 2007; Mohan et al., 2006; Saxena et al., 2009; Zhang et al., 2011; Zhang et al., 2007).

تأثیر دما در محدوده ۵۳۰-۴۸۰ درجه سانتی گراد بر کارایی نفت زیستی حاصل از پیرولیز ساقه پنبه در رآکتور بستر سیال توسط ژنگ و همکاران (۲۰۰۸) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایش نشان داد بالاترین کارایی نفت زیستی در ۵۱۰ درجه سانتی گراد به دست می آید. انواع مختلف زیست توده چوبی (کاج، راش و بامبو) در رآکتور بستر سیال توسط وانگ و همکاران (۲۰۰۵) پیرولیز شده اند. تأثیر دما در محدوده ۸۰۰-۲۵۰ درجه سانتی گراد بر کارایی محصولات مطالعه شد. ماکزیمم نفت زیستی ۶۵٪ در دمای بین ۴۵۰ و ۵۵۰ درجه سانتی گراد به دست آمد.

یکی از فاکتورهای مهمی که پذیرش انرژی های تجدیدپذیر را تسریع کرده و به آن مقبولیت می دهد، عدم رقابت منبع انرژی با منابع غذایی و یا به عبارت دیگر، خوردنی نبودن زیست توده مورد استفاده است (Osada et al., 2012). تا به حال در شرایط یکسان دمایی و نرخ تغذیه، کارایی تولید نفت زیستی از دو منبع فراوان لیگنوسولوزی (بقایای ذرت و چوب اکالیپتوس) بررسی نشده است. بر اساس آنچه از منابع موجود می توان دریافت، دمای معمول و مناسب پیرولیز سریع مواد لیگنوسولوزی در محدوده ۵۰۰ درجه سانتی گراد است (Yanik et al., 2007). بر این اساس، هدف از مطالعه حاضر، مقایسه کارایی تولید نفت زیستی از چوب اکالیپتوس و ذرت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و نرخ تغذیه ۸۰، ۹۰ و ۱۱۰ گرم در ساعت می باشد.

مواد و روش ها

تمامی مراحل این تحقیق در آزمایشگاه پیرولیز گروه تحقیقات کاتالیزوری (IKFT) انیستیتو فن آوری کاسروهه آلمان^۲ صورت پذیرفت. بقایای ذرت و چوب اکالیپتوس به عنوان ماده خام برای تولید نفت زیستی استفاده شد. این مواد آسیاب و به اندازه ذرات ۲-۱ میلی متر الک و سپس در دمای اتاق خشک شد.

تعیین مشخصات زیست توده

مقدار رطوبت نمونه به شیوه زیر و بر اساس روش ASTM 2010a انجام شد. ابتدا بوته چینی خالی (B) وزن شد. سپس بوته

3- Fixed carbon
4- Dumas
5- Silica sand

1- Institute für katalyseforschung und-technologie
2- Karlsruhe institute of technology

بر اساس بررسی منابع به‌عنوان دمای بهینه پیرولیز سریع بستر سیال انتخاب شد (Mullen et al., 2010; Yanik et al., 2007).

موازنه جرمی^۲ با وزن کردن همه ورودی‌ها و خروجی‌ها به درون سیستم پیرولیز انجام شد. همه اجزای سیستم آزمایش مانند رآکتور، مخزن زغال، کندانسور، تله‌های سرد و رسوب دهنده الکترواستاتیک به‌طور مجزا قیل و بعد از هر آزمایش وزن شد تا مقدار زغال و نفت زیستی تعیین شود. محصول گاز با اختلاف وزنی بین محصول زغال و مایع محاسبه گردید. کارایی گاز، مایع و زغال با نسبت بین مواد جمع‌آوری شده و زیست‌توده مصرف شده در فرآیند پیرولیز محاسبه شد. برای اطمینان از تکرارپذیری آزمایش‌ها، هر تست ۳ بار تکرار شد و میانگین آن به‌صورت جدول یا نمودار گزارش شد. انحراف معیار نتایج در تمامی موارد کمتر از ۴/۷٪ بود. برای رسم نمودارها از نرم افزار اکسل استفاده شد.

نتایج و بحث

شناسایی زیست‌توده

خصوصیات زیست‌توده‌های مورد استفاده (آنالیز نهایی، آنالیز تقریبی و ترکیبات آن) در جدول ۱ آورده شده است. رطوبت هر دو ماده کمتر از ۱۰ درصد است که بدون نیاز به خشک‌کردن بیشتر برای پیرولیز بستر سیال مناسب است (Asadullah et al., 2008). میزان خاکستر که نشان دهنده مقدار مواد معدنی موجود در زیست‌توده است در بقایای ذرت بیشتر از چوب اکالیپتوس تشخیص داده شد.

اجزای اصلی زیست‌توده همی‌سلولز، سلولز و لیگنین است. سایر ترکیبات زیست‌توده مواد استخراجی (مثل واکس‌ها و رزین‌ها) و خاکستر است. از بین ترکیبات زیست‌توده، همی‌سلولز کمترین پایداری حرارتی و لیگنین بیشترین پایداری حرارتی را دارد. لیگنین دربرگیرنده شبکه پیچیده‌ای از ترکیبات آروماتیک است. مقدار لیگنین بیشتر در زیست‌توده منجر به تولید زغال بیشتر و نفت زیستی با وزن مولکولی نسبتاً بالا می‌شود (Nowakowski et al., 2010). بخش عمده ترکیبات چوب اکالیپتوس سلولز (۵۷/۷ درصد) و همی‌سلولز (۲۷/۶ درصد) است که در فرآیند پیرولیز به مواد فرار تبدیل می‌شوند (Pattiya, 2011). در فرآیند پیرولیز زیست‌توده، مواد فرار با میعان به نفت زیستی تبدیل می‌شوند.

از جدول ۱ دیده می‌شود که مواد لیگنوسلولزی بقایای ذرت کمتر از چوب اکالیپتوس است و مجموع آن‌ها به ۱۰۰ درصد نمی‌رسد. بنابر مطالعات گذشته می‌توان گفت که ۳۳/۲ درصد باقی‌مانده، از خاکستر (۲/۱٪) و کربوهیدرات‌های غیرفیبری^۳ - شامل مواد بدون دیواره سلولی مانند نشاسته، قند و پکتین - تشکیل شده است (Mullen et

طوری طراحی شده است تا ذرات معلق زغال که در جریان گاز وجود دارند را حذف کند. جنس سیلکون از فولاد ضد زنگ بود و طول آن ۱۱ سانتی‌متر می‌باشد. مخزن زغال در پایین سیلکون قرار گرفته است که زغال در آن جمع‌آوری می‌شود.

سیستم مورد استفاده در آزمایش دارای چهار مرحله جداگانه برای بازیافت نفت زیستی دارد. در حقیقت پیرولیز سریع، بخار و ذرات معلق مختلفی ایجاد می‌کند که برای گرفتن آن‌ها استراتژی‌های مختلفی لازم است. مرحله اول کندانسور لوله‌ای از جنس فولاد ضد زنگ (شکل ۱ بخش ۶) طراحی شده است تا ترکیبات با نقطه شبنم پایین را بگیرد. دمای آب این کندانسور بر روی ۱۴ درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته می‌شود. مرحله دوم از دو تله سرمایشی شیشه‌ای (شکل ۱ بخش‌های ۷ و ۸) تشکیل شده است که طراحی شدند تا ترکیبات با نقطه شبنم بالا را به دام بیندازند. در این واحدها از یخ و آب برای خنک کردن بخارات پیرولیزی استفاده می‌شود. مرحله سوم رسوب دهنده الکترواستاتیک^۱ (شکل ۱ بخش ۹) است که از لوله‌ای از جنس فولاد ضد زنگ و لوله‌های شیشه‌ای تشکیل شده است. اکثر بخارات غیرقابل میعان همراه با ذرات معلق و ذرات کوچک زغال با نیروی الکترواستاتیک گرفته می‌شوند. مرحله چهارم برای حذف بخارات پیرولیز که شامل آب و ترکیبات فرار سبک مانند فرمالدئید و برخی کتون‌ها با نقطه جوش پایین است به‌کار برده شد. این قسمت توسط مخلوطی از اتانول و نیتروژن مایع در دمای ۴۰- درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته می‌شود. بعد از این چهار مرحله، ستون فشرده از پشم شیشه قرار گرفته است تا ذرات معلق را از جریان گاز پیرولیز جدا کند. آخرین بخش از سیستم پیرولیز گازسنج قرار گرفته است که حجم گاز خروجی را ثبت می‌کند. در واقع گاز حامل نیتروژن همراه با گاز پیرولیز غیر قابل میعان از گازسنج عبور می‌کند.

روش انجام آزمایش‌ها

پیرولیز سریع در رآکتور بستر سیال تحت دمای رآکتور ۵۰۰°C، شدت جریان گاز حامل ۶۶۰ لیتر در ساعت، اندازه ذرات ۲-۱ میلی‌متر و دو نرخ تغذیه ۸۰، ۹۰ و ۱۱۰ گرم در ساعت انجام شد. در هر آزمایش ۹۰ گرم شن سیلیکا درون رآکتور قرار داده شد. گاز نیتروژن به‌عنوان گاز حامل برای ایجاد اتمسفر خنثی در طی آزمایش به سیستم تزریق می‌شد. قبل از شروع آزمایش، رآکتور و نیتروژن به مدت حدود ۱/۵ ساعت حرارت داده شدند. زمانی که رآکتور و نیتروژن به دمای مورد نظر رسیدند، تغذیه کننده ماریپیچی روشن می‌شود تا زیست‌توده را درون رآکتور بریزد. آزمایش به مدت یک ساعت ادامه پیدا می‌کرد. دمای سیستم در آزمایش با کنترل کننده دما بر روی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم و با ترموکوپل نظارت شد. این دما

2- Mass balance

3- Non-fiber carbohydrates (NFC)

1- Electrical percipater

(al., 2010).

پیرولیز سریع چوب اکالیپتوس

تأثیر نرخ تغذیه بر توزیع ترکیبات تولیدی حاصل از پیرولیز سریع چوب اکالیپتوس در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۲ نشان داده شده است. کارایی نفت زیستی به‌طور متوسط ۶۵ درصد بود که در مقایسه با آنچه که در منابع آمده است در حد قابل قبولی می‌باشد.

بر اساس گزارش محققین ترکیبات نفت زیستی عمدتاً شامل ۵ گروه هستند: (۱) هیدروکسی آلدهیدها، (۲) هیدروکسی کتون‌ها، (۳) قندها و قندهای دهیتراته، (۴) اسیدهای کربوکسیلیک، (۵) ترکیبات فنولی (Abnisa et al., 2011; Bertero et al., 2012; Cao et al., 2011; Ertaş and Hakkı Alma, 2010; Goyal et al., 2008).



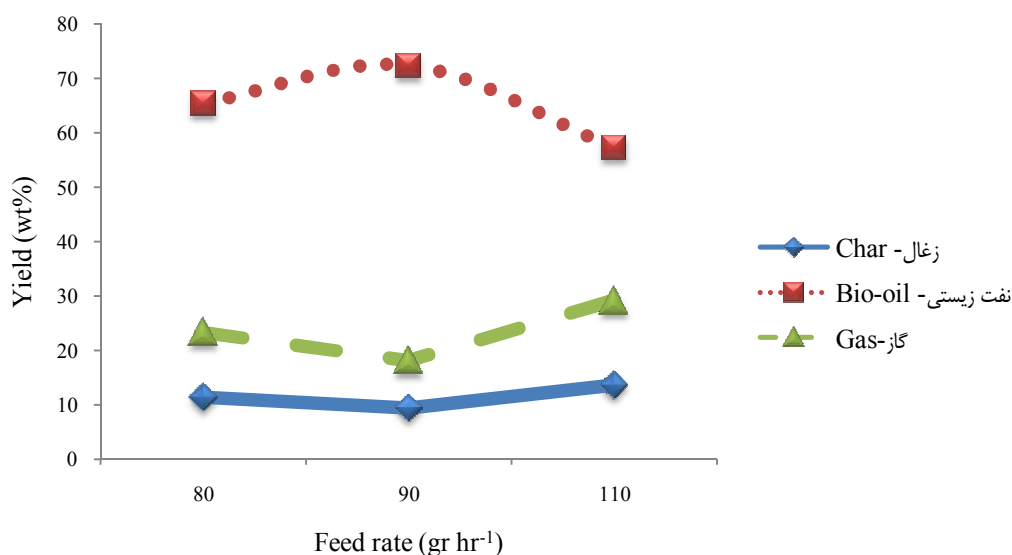
شکل ۱- تصویر سیستم پیرولیز بستر سیال؛ (۱) منبع تغذیه، (۲) موتور تغذیه، (۳) مخزن، (۴) رآکتور، (۵) مخزن زغال، (۶) چگالنده، (۷) تله سرمایشی، (۸) تله سرمایشی نهایی، (۹) تله الکترواستاتیک

Fig.1. A photograph from fluidized bed fast pyrolysis system; (1) Power source, (2) Feeder, (3) Hopper, (4) Reactor, (5) Char container, (6) Condenser, (7) Cooling trap, (8) Final cooling trap, (9) Electrostatic trap

جدول ۱- ویژگی‌های چوب زیست‌توده مورد استفاده بر اساس وزن خشک

Table 1- Characteristics of feedstock on dry basis

چوب اکالیپتوس		بقایای ذرت
Eucalyptus wood		Corn waste
آنالیز تقریبی (درصد وزنی) Proximate analysis (wt%)		
6.30	7.90	رطوبت Moisture
2.10	0.55	خاکستر Ash
آنالیز نهایی (درصد وزنی) Ultimate analysis (wt%)		
42.90	48.20	کربن Carbon
6.40	6.20	هیدروژن Hydrogen
0.60	<0.50	نیتروژن Nitrogen
0.29	<0.10	گوگرد Sulfur
49.80	44.10	اکسیژن Oxygen
آنالیز ترکیبات (درصد وزنی) Compositional analysis (wt%)		
31.7	57.7	سلولز Cellulose
31.7	15.2	لیگنین Lignin
3.4	27.6	همی سلولز Hemicelluloses
18.05	19.42	ارزش حرارتی (HHV Mj kg ⁻¹)



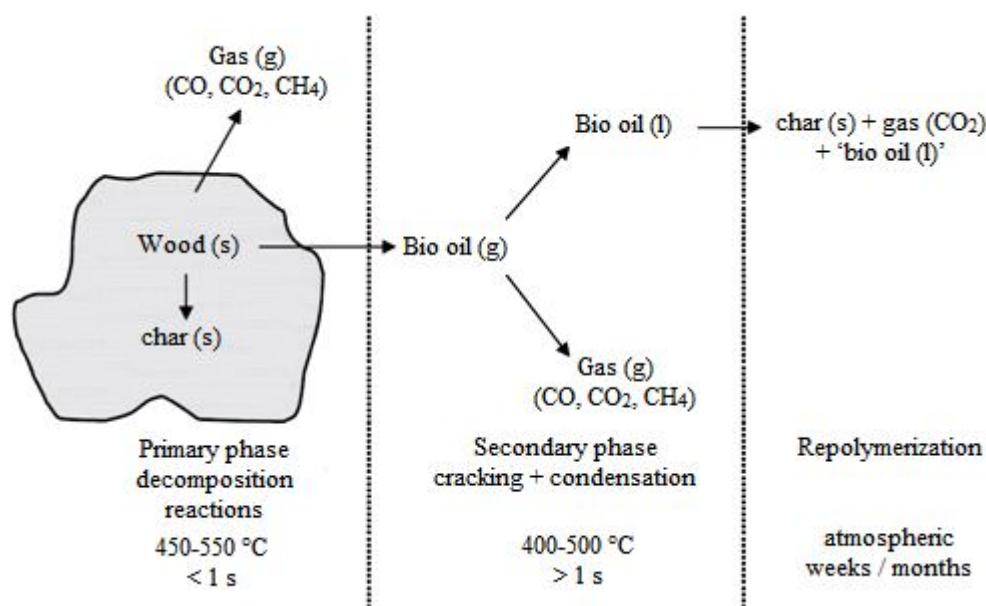
شکل ۲- تأثیر نرخ تغذیه بر ترکیبات تولیدی از چوب اکالیپتوس (دما ۵۰۰ °C)
Fig.2. Effect of feeding rate on product distribution from Eucalyptus wood (500 °C)

زمان طولانی، تحت واکنش‌های بسپارش^۱ قرار می‌گیرند که همراه با ته‌نشست، تولید آب و دی‌اکسید کربن می‌نماید. زمانی که درجه حرارت زیاد باشد یا زمان فاز ثانویه (قسمت میانی در شکل ۳) طولانی‌تر شود، پیشرفت واکنش‌های شکست ثانوی^۲ بیشتر می‌شود و گاز بیشتری تولید می‌شود (C. Brown, 2011). اصولاً یک بستر سیال، به دو بخش چگال و معلق جدا می‌شود. از آنجایی که درجه حرارت بخش چگال بیشتر است، نرخ تغذیه بیشتر، جریان گاز تولیدی را افزایش می‌دهد. افزایش جریان گاز تولیدی به معنی کاهش زمان ماند بخارات در رآکتور (کاهش زمان فاز میانی) است. این امر به‌طور مؤثری از شکست ثانوی بخارات پیرولیزی در بستر چگال جلوگیری می‌کند و بدین ترتیب باعث افزایش درصد نفت زیستی می‌شود (افزایش کارایی تولید با افزایش نرخ تغذیه از ۸۰ به ۹۰ گرم در ساعت) (Park et al., 2009). اما زمانی که نرخ تغذیه باز هم بیشتر می‌شود، با توجه به ثابت بودن درجه حرارت، دیگر رآکتور قادر به تجزیه کامل زیست‌توده نیست. به‌عبارت دیگر، میزان تغذیه زیست‌توده، از ظرفیت رآکتور بیشتر می‌شود. بنابراین، مقدار زیادی از زیست‌توده تجزیه نمی‌شود و درصد زغال افزایش می‌یابد. چنین روندی توسط چوی و همکاران (۲۰۱۲) نیز گزارش شد. ایشان با بررسی تأثیر نرخ تغذیه بر ترکیبات تولیدی حاصل از پیرولیز سریع چوب سرو در دمای ۴۸۰ درجه سانتی‌گراد، نتیجه گرفتند که با افزایش نرخ تغذیه از ۴۸۰ به ۸۴۰ گرم در ساعت، درصد نفت زیستی، ابتدا از ۵۴/۶ به ۵۷/۸ افزایش و سپس به ۵۷/۳ کاهش می‌یابد.

نتایج مطالعات حیدری و همکاران (۲۰۱۳) که در شرایط تقریباً مشابه و در همین آزمایشگاه صورت گرفت نشان می‌دهد که فنول‌ها عمده‌ترین ترکیب موجود در نفت زیستی به‌دست آمده از پیرولیز چوب اکالیپتوس است. فنول‌ها یکی از پرکاربردترین مواد شیمیایی مورد استفاده در صنایعی همچون، رنگ‌سازی، رزین‌سازی و داروسازی هستند (Amutio et al., 2012; Park et al., 2009). همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود با افزایش نرخ تغذیه کارایی نفت زیستی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد به‌طوری‌که بیشترین درصد نفت زیستی در نرخ تغذیه میانی و به‌میزان ۷۲/۴ است. کارایی زغال و گاز روند کاملاً معکوسی را طی می‌کنند که این امر نخست با در نظر داشتن موازنه جرم توجیه می‌شود. از طرف دیگر، نرخ تغذیه بر الگوی سیال شدن، شدت جریان گاز پیرولیزی، اختلاط جامد، ویژگی‌های انتقال حرارتی، زمان ماند بخار و شکستن ثانویه گاز تأثیر می‌گذارد (Liu et al., 2009). در فرآیند پیرولیز سریع (شکل ۳) در طی حرارت دادن سریع، ذرات زیست‌توده ابتدا در کمتر از یک ثانیه به زغال (۱۵-۱۰ درصد وزنی) و بخارات پیرولیز که حاوی گازهای پایدار (دی‌اکسید کربن، متان، مونواکسید کربن) و مایعات قابل میعان می‌باشند تجزیه می‌شوند. بخش قابل میعان بخارات پیرولیز شامل بخش آلی (نفت زیستی)، رطوبت و آب تولید شده در طی تجزیه است. در حقیقت بخارات پیرولیزی خود حاصل تجزیه حرارتی اجزای زیست‌توده می‌باشند. تجزیه دوباره این بخارات به عناصر با جرم مولکولی کوچک‌تر (گاز) را شکست ثانوی می‌گویند. در فاز سوم در فرآیند پیرولیز سریع نفت زیستی میعان شده در طی ذخیره در مدت

1- Polymerization

2- Secondary cracking



شکل ۳- شماتیک مسیر واکنش در پیرولیز سریع زیست‌توده لیگنوسلولزی (C. Brown, 2011)

Fig.3. Representation of the reaction paths for lignocellulosic biomass pyrolysis (C. Brown, 2011)

پیرولیز سریع بقایای ذرت

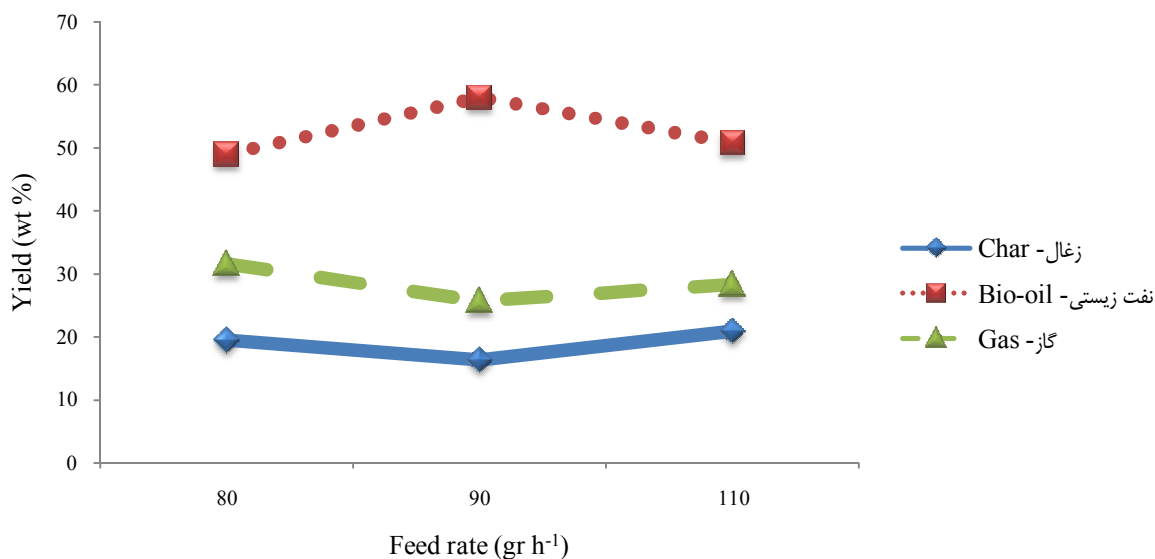
نتایج حاصل از پیرولیز سریع بقایای ذرت (چوب و کلش) در شکل ۴ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، روند تقریباً با آنچه در مورد چوب اکالیپتوس دیده شد یکسان است. با افزایش نرخ تغذیه بقایای ذرت، کارایی نفت زیستی از ۴۹ تا ۵۸ درصد وزنی افزایش می‌یابد و سپس تا ۵۱ درصد وزنی کاهش می‌یابد. کارایی زغال و گاز ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. بنابر توضیحاتی که در بالا آمد، افزایش نرخ تغذیه تا حدی باعث افزایش کارایی تولید نفت زیستی می‌شود و پس از رسیدن به حد ظرفیت رآکتور، باعث کاهش تولید می‌گردد. از آنجایی که نرخ تغذیه بر مبنای جرم ماده خام بوده است، حصول روندی مشابه با پیرولیز چوب اکالیپتوس دور از انتظار نیست.

همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، بیشترین کارایی تولید نفت زیستی از بقایای ذرت ۵۸٪ است در حالی که اسدالله و همکاران (۲۰۰۸) گزارش کردند که با پیرولیز سریع چوب جوت^۱ در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب ۲۲/۶۶، ۶۶/۷۳ و ۱۰/۴۸ درصد زغال، نفت زیستی و گاز تولید کردند. میزان کمتر نفت زیستی و زغال بیشتر را می‌توان به دلیل وجود مقدار بیشتر خاکستر در بقایای ذرت (۲/۱٪) نسبت به جوت (۰/۶۲٪) و همچنین مقدار کمتر کربن (۴۲/۹٪) در برابر (۴۷/۷۹٪) دانست. در پژوهشی دیگر، مولن و همکاران (۲۰۱۰) پیرولیز سریع چوب ذرت و کلش آن را به‌طور جداگانه در دمای ۵۰۰

درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار دادند. ایشان میزان نفت زیستی را ۶۱٪ و زغال به‌دست آمده را ۱۸/۹٪ گزارش کردند. با توجه به اینکه نوع ماده خام، دمای واکنش و اندازه ذرات در آزمایش ایشان با مطالعه حاضر یکسان است، دلیل این اختلاف می‌تواند تفاوت در طراحی رآکتور باشد. رآکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر دارای قطر ۴ و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر است و همان‌طور که در شکل ۲ و شکل ۴ دیده می‌شود، ظرفیت آن نمی‌تواند بیش از ۹۰ تا ۱۱۰ گرم در ساعت باشد. در حالی که رآکتور مورد استفاده در مطالعه مولن و همکاران (۲۰۱۰) قطری برابر ۷/۶ سانتی‌متر دارد که تا حد ۱۶۰۰ گرم در ساعت نیز ظرفیت دارد. علاوه بر این، دبی گاز حامل (معمولاً نیتروژن) و نوع تله‌های طراحی شده جهت میعان بخارات پیرولیزی نیز بر کارایی تولید نفت زیستی تأثیر فراوانی دارد (Ellens and C. Brown, 2012)، که البته به جزئیات آن در گزارش ایشان اشاره نشده است.

جدول ۲ میزان نفت زیستی جمع‌آوری شده در ۴ تله نفت را آورده است. همان‌طور که از جدول ۲ دیده می‌شود، بیشترین درصد نفت زیستی از تله سرمایشی صفر درجه به‌دست آمد. لازم به توضیح است که در تمامی آزمایش‌ها، نفت به‌دست آمده از چگالنده الکترواستاتیک قهوه‌ای پررنگ با ویسکوزیته و چسبندگی بالا بود به‌طوری‌که جمع‌آوری آن از ظرف مشکل بود. بالعکس، نفت به‌دست آمده در تله سرمایشی نهایی مایعی روان و زردرنگ مایل به قهوه‌ای بود. مایع جمع‌آوری شده از دو تله سرمایشی اول و دوم به رنگ قهوه‌ای با ویسکوزیته‌ای مابین دو مورد قبل بود.

1- Jute stick



شکل ۴- تاثیر نرخ تغذیه بر ترکیبات تولیدی از بقایای ذرت (دما ۵۰۰ °C)
 Fig.4. Effect of feeding rate on product distribution from corn wastes (500 °C)

(Saxena *et al.*, 2009).

مقایسه کارایی تولید نفت زیستی از بقایای ذرت و اکالیپتوس

نتایج آزمایش‌ها نشان داد که اگرچه روند تولید در هر دو ماده یکسان است اما کارایی تولید نفت زیستی از چوب اکالیپتوس به‌طور میانگین ۱۲/۴۳٪ بیشتر از بقایای ذرت است.

ویسکوزیته بالای جذب کننده الکترواستاتیک می‌تواند به خاطر نقطه جوش بالای مایع جمع‌آوری شده باشد. ویسکوزیته نفت زیستی شدیداً تحت تأثیر دما، ماده خام، میزان آب، ترکیبات سبک آن و زمان گذشته شده از تولید آن می‌باشد (Asadullah *et al.*, 2008). ویسکوزیته بالای نفت زیستی مانع تزریق مناسب آن در انژکتورهای موتورهای معمول خواهد شد. از طرف دیگر آب موجود در آن (ناشی از رطوبت ماده خام و واکنش‌های پیرولیز) استفاده از آن را در موتورهای درون‌سوز با چالش روبه‌رو می‌کند (Goyal *et al.*, 2008;).

جدول ۲- میزان نفت زیستی جمع‌آوری شده از تله‌های چهارگانه برحسب درصد از کل تولید

Table 2- Captured bio-oil from 4 separate traps (%)

نوع تله نفت زیستی					میزان تولید (gr hr ⁻¹)	ماده
Bio-oil trap type						
تله سرمایشی نهایی Final cooling trap (liquid N ₂ at -40 °C)	تله الکترواستاتیک Electrostatic trap	تله سرمایشی ۱ Cooling trap I (Water+ice)	چگالنده Condenser (Water at 14 °C)			
3.87	22.46	23.17	7.85	110 gr hr ⁻¹	اکالیپتوس	
7.02	14.12	19.44	19.56	90 gr hr ⁻¹	Eucalyptus	
6.53	12.72	17.79	12.45	80 gr hr ⁻¹	wood	
6.31	13.71	19.74	9.56	110 gr hr ⁻¹	بقایای ذرت	
5.81	14.33	22.51	15.37	90 gr hr ⁻¹	Corn waste	
4.23	9.71	15.74	6.04	80 gr hr ⁻¹		

مشابه، چوب اکالیپتوس پتانسیل بیشتری برای تولید نفت زیستی دارد. دلیل این تفاوت را می‌توان به خاطر ساختار و ترکیبات متفاوت این دو ماده خام دانست. همان‌طور که در جدول ۱ آمده است، ترکیبات

بالعکس میزان تولید گاز از بقایای ذرت بیشتر از چوب اکالیپتوس بوده است. زغال حاصل از پیرولیز بقایای ذرت ۷/۴۵٪ بیشتر از چوب اکالیپتوس به‌دست آمد. می‌توان این نتیجه را گرفت که در شرایط

نتیجه گیری

پیرولیز سریع بقایای ذرت و چوب اکالیپتوس این دو ماده تحت دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد، جریان گاز حامل ۶۶۰ لیتر در ساعت، اندازه ذرات ۱-۲ میلی متر و نرخ تغذیه ۸۰، ۹۰ و ۱۱۰ گرم در ساعت در یک رآکتور بستر سیال به صورت پیوسته با موفقیت انجام شد. مشخص شد که چوب اکالیپتوس نسبت به بقایای ذرت از پتانسیل بیشتری برای تبدیل شدن به نفت زیستی در فرآیند پیرولیز سریع برخوردار است. با این حال افزایش نرخ تغذیه در هر دو ماده خام ابتدا باعث افزایش تولید نفت زیستی و سپس کاهش شد. بیشترین میزان نفت زیستی به میزان ۷۲/۴ درصد از چوب اکالیپتوس در نرخ تغذیه ۹۰ گرم در ساعت به دست آمد. نفت به دست آمده از چکاننده الکترواستاتیک قهوه‌ای پررنگ با ویسکوزیته و چسبندگی بالا بود. بیشترین درصد نفت زیستی از تله سرمایشی صفر درجه به دست آمد. پیرولیز سریع ضایعات لیگنوسلولزی کشاورزی، علاوه بر امکان تولید انرژی از منابع تجدیدپذیر، قابلیت تولید مواد خام شیمیایی مورد استفاده در صنایع که غالباً از منابع نفت فسیلی تهیه می‌شوند را دارد.

سپاسگزاری

نویسندگان از مدیریت و کارمندان بخش تحقیقات کاتالیزوری انیستیتو فن آوری کاسروهه آلمان تشکر می‌کنند. همچنین نویسندگان تأسف خود را بابت درگذشت دکتر رافائل اشتال که کمک فراوانی در انجام طرح‌ها داشتند ابراز می‌دارند.

عنصری و ساختاری این دو ماده تفاوت‌های عمده‌ای با هم دارند. در ادامه تأثیر تفاوت در ترکیبات بر کارایی تولید شرح داده شده است. کربنی که به زغال تبدیل می‌شود را کربن ثابت می‌نامند که به ترتیب متأثر از میزان لیگنین، همی سلولز و سلولز است (Mohan et al., 2007; Zhang et al., 2006). به عبارت دیگر، در فرآیند پیرولیز، ساختار مستحکم‌تر لیگنین، از تجزیه آن به بخارات آلی قابل میعان می‌کاهد و بنابراین، میعان کمتری حاصل می‌شود و عقیده کلی بر این است که هرچه میزان لیگنین بیشتر باشد، زغال بیشتری تولید خواهد شد (Yanik et al., 2007). از آنجایی که میزان لیگنین بقایای ذرت بسیار بیشتر از چوب اکالیپتوس است (۳۱/۷٪ در برابر ۱۵/۲٪) چنین نتیجه‌ای دور از انتظار نیست.

از طرف دیگر، ثابت شده است که فلزات قلیایی و قلیایی خاکی موجود در زیست توده در فرآیند پیرولیز به عنوان کاتالیزور عمل کرده، مواد لیگنوسلولزی را به زغال و گاز تجزیه می‌کنند (C. Brown, 2011). میزان این فلزات به طور قابل ملاحظه‌ای در چوب اکالیپتوس بیشتر از بقایای ذرت است که این امر می‌تواند دلیل دیگری برای پایین بودن کارایی تولید نفت از بقایای ذرت باشد.

در مجموع باید این نکته را یادآور شد که اگرچه کارایی تولید نفت زیستی از چوب اکالیپتوس بیشتر از بقایای ذرت است اما، بقایای ذرت این مزیت را دارد که جزء ضایعات کشاورزی بوده و در واقع یک محصول جانبی است که ورودی هزینه و انرژی ندارد. بالعکس اکالیپتوس جزء محصولات انرژی^۱ است که خود باید کشت و پرورش یابد که علاوه بر صرف انرژی و هزینه، در تصرف زمین برای کشت با محصولات خوراکی رقابت دارد.

منابع

1. Abnisa, F., W. M. A. Wan Daud, and J. N. Sahu. 2011. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. *Biomass and Bioenergy* 35: 3604-3616.
2. Amutio, M., G. Lopez, M. Artetxe, G. Elordi, M. Olazar, and J. Bilbao. 2012. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Resources, Conservation and Recycling* 59: 23-31.
3. Asadullah, M., M. Anisur Rahman, M. Mohsin Ali, M. Abdul Motin, M. Borhanus Sultan, M. Robiul Alam, and M. Sahedur Rahman. 2008. Jute stick pyrolysis for bio-oil production in fluidized bed reactor. *Bioresource Technology* 99: 44-50.
4. Bertero, M., G. de la Puente, and U. Sedran. 2012. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel* 95: 263-271.
5. Butler, E., G. Devlin, D. Meier, and K. McDonnell. 2011. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 4171-4186.
6. Cao, J. P., X. B. Xiao, S. Y. Zhang, X. Y. Zhao, K. Sato, Y. Ogawa, X. Y. Wei, and T. Takarada. 2011.

- Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste. *Bioresource Technology* 102: 2009-2015.
7. C. Brown, R. 2011. Thermochemical processing of biomass: Conversion into fuels, chemicals and power. Wiley Publication.
 8. Chiamonti, D., A. Oasmaa, and Y. Solantausta. 2007. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11: 1056-1086.
 9. Choi, H. S., Y. S. Choi, and H. C. Park. 2012. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. *Renewable Energy* 42: 131-135.
 10. Ellens, C. J., and R. C. Brown. 2012. Optimization of a free-fall reactor for the production of fast pyrolysis bio-oil. *Bioresource Technology* 103: 374-380.
 11. Ertaş, M., and M. Hakkı Alma. 2010. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88: 22-29.
 12. Goyal, H. B., D. Seal, and R. C. Saxena. 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12: 504-517.
 13. Heidari, A., R. Stahi, H. Younesi, A. Rashidi, N. Troeger, and A. A. Ghoreyshi. 2013. Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of *Eucalyptus grandis* in fluidized bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20: 2594-2602.
 14. Heo, H. S., H. J. Park, Y. K. Park, C. Ryu, D. J. Suh, Y. W. Suh, J. H. Yim, and S. S. Kim. 2010. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresource Technology* 101: S91-S96.
 15. Jayasinghe, P., and K. Hawboldt. 2012. A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16: 798-821.
 16. Liu, R., C. Deng, and J. Wang. 2009. Fast pyrolysis of corn straw for bio-oil production in a bench-scale fluidized bed reactor. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 32: 10-19.
 17. Mohan, D., C. U. Pittman, and P. H. Steele. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels* 20: 848-889.
 18. Mullen, C. A., A. A. Boateng, N. M. Goldberg, I. M. Lima, D. A. Laird, and K. B. Hicks. 2010. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Journal of Biomass and Bioenergy* 34: 67-74.
 19. Nowakowski, D. J., A. V. Bridgwater, D. C. Elliott, D. Meier, and P. de Wild. 2010. Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration. *Analytical and Applied Pyrolysis* 88: 53-72.
 20. Osada, M., A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato, and M. Shirai. 2012. Gasification of sugarcane bagasse over supported ruthenium catalysts in supercritical water. *Energy and Fuels* 26: 3179-3186.
 21. Park, H. J., Y. K. Park, J. I. Dong, J. S. Kim, J. K. Jeon, S. S. Kim, J. Kim, B. Song, J. Park, and K. J. Lee. 2009. Pyrolysis characteristics of Oriental white oak: Kinetic study and fast pyrolysis in a fluidized bed with an improved reaction system. *Fuel Processing Technology* 90: 186-195.
 22. Park H. J., Y. K. Park, J. I. Dong, J. S. Kim, J. K. Jeon, S. S. Kim, J. Kim, B. Song, J. Park, and K. J. Lee. 2009. Pyrolysis characteristics of oriental white oak: Kinetic study and fast pyrolysis in a fluidized bed with an improved reaction system. *Fuel Processing Technology* 90: 186-195.
 23. Pattiya, A. 2011. Bio-oil production via fast pyrolysis of biomass residues from cassava plants in a fluidised-bed reactor. *Bioresource Technology* 102: 1959-1967.
 24. Saxena, R. C., D. K. Adhikari, and H. B. Goyal. 2009. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13: 167-178.
 25. Stöcker, M. 2008. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials. *Angewandte Chemie International Edition* 47: 9200-9211.
 26. Wang, X., S. R. A. Kersten, W. Prins, and W. P. M. Van Swaaij. 2005. Biomass pyrolysis in a fluidized bed reactor. Part 2: Experimental validation of model results. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44: 8786-8795.
 27. Yanik, J., C. Kornmayer, M. Saglam, and M. Yüksel. 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology* 88: 942-947.
 28. Zhang, H., R. Xiao, D. Wang, G. He, S. Shao, J. Zhang, and Z. Zhong. 2011. Biomass fast pyrolysis in a

- fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres. *Bioresource Technology* 102: 4258-4264.
29. Zhang, Q., J. Chang, T. Wang, and Y. Xu. 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management* 48: 87-92.
 30. Zheng, J. L., W. M. Yi, and N. N. Wang. 2008. Bio-oil production from cotton stalk. *Energy Conversion and Management* 49: 1724-1730.