



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

محمدعلی ابراهیمی نیک^{۱*}، اقدس حیدری^۲، حبیب‌اله یونسی^۳

۱- استادیار گروه مهندسی ماشینهای کشاورزی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد
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

چکیده

پیرولیز سریع یک از فناوری‌های جذاب برای تولید سوخت مایع (نفت زیستی) از زیست‌توده است که پتانسیل زیادی برای استفاده در صنعت و حمل‌ونقل 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 راکتور بستر سیال انجام شد. میعان بخارات پیرولیزی در ۳ مرحله سرمایشی (۱۵، ۰ و ۴۰- درجه سانتی‌گراد) به‌اضافه 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

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 (CO , CO_2 , H_2 , CH_4) به دست می‌آید. محصول مایع فرآیند پیرولیز سریع زیست‌توده، نفت زیستی^۱ نامیده می‌شود که مابقی به رنگ قهوه‌ای تیره است و از ترکیبات به شدت اکسیژن‌دار تشکیل شده است. ارزش حرارتی آن بین ۱۴ تا ۱۸ مگاژول بر کیلوگرم است (Heo *et al.*, 2010). نفت زیستی بوسیله شکستن و تجزیه شدن سریع و همزمان سلولز، همی سلولز و لیگنین موجود در زیست‌توده با افزایش سریع دما، و سپس خنک شدن سریع محصولات واسطه، 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 بعنوان 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 تولیدشده دارا می‌باشد. انواع زیست‌توده، سطح بلوغ، اختلاف فصلی همه بر ترکیبات محصول و در نتیجه کیفیت فیزیکی و شیمیایی نفت زیستی تولیدشده تاثیر می‌گذارند (Butler *et al.*, 2011).

پارامترهای زیادی از جمله اندازه ذرات زیست‌توده، شدت جریان نیتروژن (گاز عامل سیالیت)، نرخ تغذیه، نوع زیست‌توده و دما بر کارایی و ترکیب شیمیایی نفت زیستی حاصل از پیرولیز سریع زیست‌توده تاثیر 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).

تاثیر دما در محدوده ۴۸۰-۵۳۰ درجه سانتیگراد بر کارایی نفت زیستی حاصل از پیرولیز ساقه پنبه در راکتور بستر سیال توسط (Zheng *et al.*, 2008) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایش نشان داد بالاترین کارایی نفت زیستی در ۵۱۰ درجه سانتیگراد بدست می‌آید. انواع مختلف زیست‌توده چوبی (کاج، راش و بامبو) در راکتور بستر سیال توسط (Wang *et al.*, 2005) پیرولیز شده‌اند. تاثیر دما در محدوده ۸۰۰-۲۵۰ درجه سانتیگراد بر کارایی محصولات مطالعه شد. ماکزیمم نفت زیستی ۶۵٪ در دمای بین ۴۵۰ و ۵۵۰ درجه سانتیگراد بدست آمد.

یکی از فاکتورهای مهمی که پذیرش انرژی‌های تجدیدپذیر را تسریع کرده و به آن مقبولیت می‌دهد، عدم رقابت منبع انرژی با منابع غذایی و یا به عبارت دیگر، خوردنی نبودن زیست‌توده 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 لیگنوسلولزی (بقایای ذرت و چوب اکالیپتوس) بررسی نشده است.

¹ Bio-oil



براساس آنچه از منابع موجود می‌توان دریافت، دمای معمول و مناسب پیرولیز سریع مواد لیگنوسلولوزی در محدوده ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد 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 سانتی‌گراد و نرخ تغذیه ۸۰، ۹۰ و ۱۱۰ گرم در ساعت می‌باشد.

مواد و روش‌ها

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

تعیین مشخصات زیست‌توده

مقدار رطوبت نمونه به شیوه زیر و بر اساس روش ASTM 2010a انجام شد. ابتدا بوته چینی خالی وزن شد (B). سپس بوته چینی با زیست‌توده وزن شد (C). سپس بوته چینی با زیست‌توده در آون در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار داده شد. در نهایت نمونه در دمای اتاق در دسیکاتور قرار داده تا سرد شود. نمونه با بوته چینی وزن شده (D) و درصد رطوبت بر اساس معادله ۱ تعیین شد.

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

مقدار خاکستر بر اساس روش ASTM 2010b انجام شد. ابتدا بوته چینی خالی وزن شد (B). سپس بوته چینی با زیست‌توده وزن شد (C). بعد از آن در کوره در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد 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 معادله ۲ تعیین شد.

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

مقدار کربن^۳ ثابت بوسیله کم کردن درصد مقدار رطوبت، مقدار مواد فرار و مقدار خاکستر از ۱۰۰ محاسبه گردید. مقدار بدست 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 بدست آمد.

دستگاه پیرولیز سریع بستر سیال

¹ Institute für Katalysforschung und-Technologie

² Karlsruhe Institute of Technology

³ Fixed carbon

⁴ Dumas



آزمایشات پیرولیز سریع در راکتور بستر سیال پیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. شکل ۱ عکسی از دستگاه پیرولیز سریع را نشان می‌دهد. دستگاه شامل سیستم تغذیه‌کننده پیوسته (شماره ۲ در تصویر)، راکتور بستر سیال (شماره ۴)، سیکلون، مخزن جمع‌آوری زغال (شماره ۵)، سیستم جمع‌آوری نفت زیستی (شماره‌های ۶ تا ۹) و سنجنده جریان گاز (در شکل دیده نمی‌شود) است. سیستم تغذیه‌کننده زیست‌توده شامل یک مخزن بسته، همزن، تغذیه‌کننده مارپیچی با قابلیت تنظیم سرعت و لوله‌های جریان نیتروژن است. راکتور بستر سیال از فولاد ضد زنگ ساخته شده و متشکل از لوله استوانه‌ای به قطر ۴ سانتی‌متر و طول ۳۰ سانتی‌متر است که به طور غیر مستقیم بوسیله گرم‌کننده الکتریکی گرم می‌شود. شن سیلیکا^۱ با اندازه ذرات ۶۳۰-۴۰۰ میکرومتر به‌عنوان مواد بستر استفاده شد. نیتروژن هم به‌عنوان گاز سیال‌کننده استفاده گردید که با گرم‌کننده الکتریکی تا دمای مورد نظر گرم شد. سیکلون طوری طراحی شده است تا ذرات معلق زغال که در جریان گاز وجود دارند را حذف کند. جنس سیکلون از فولاد ضد زنگ بود و طول آن ۱۱ سانتی‌متر می‌باشد. مخزن زغال در پایین سیکلون 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 (شماره ۶) طراحی شده است تا ترکیبات با نقطه شبنم پایین را بگیرد. دمای آب این کندانسور بر روی ۱۴ درجه سانتی‌گراد ثابت نگاه‌داشته می‌شود. مرحله دوم از دو تله سرمایشی شیشه‌ای (شماره 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 رسوب‌دهنده الکترواستاتیک^۲ (شماره 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.



شکل ۱- تصویر سیستم پیرولیز بستر سیال

¹ Silica Sand

² Electrical Precipitator



مرحله چهارم برای حذف بخارات پیرولیز که شامل آب و ترکیبات فرار سبک مانند فرمالدئید و برخی کتون‌ها با نقطه جوش پایین است بکار برده شد. این قسمت توسط مخلوطی از اتانول و نیتروژن مایع در دمای ۴۰- درجه سانتیگراد ثابت نگه‌داشته 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 گاز سنج قرار گرفته است که حجم گاز خروجی را ثبت می‌کند. در واقع گاز حامل نیتروژن همراه با گاز پیرولیز غیر قابل میعان از گاز سنج عبور می‌کند.

روش انجام آزمایش‌ها

پیرولیز سریع در راکتور بستر سیال تحت دمای راکتور ۵۰۰ °C، شدت جریان گاز حامل ۶۶۰ لیتر در ساعت، اندازه ذرات ۱-۲ میلی‌متر و دو نرخ تغذیه ۸۰، ۹۰ و ۱۱۰ گرم در ساعت انجام شد. در هر آزمایش ۹۰ گرم شن سیلیکا درون راکتور قرار داده شد. گاز نیتروژن به‌عنوان گاز حامل برای ایجاد اتمسفر خنثی در طی آزمایش به سیستم تزریق می‌شد. قبل از شروع آزمایش، راکتور و نیتروژن به مدت حدود ۱/۵ ساعت حرارت داده شدند. زمانی که راکتور و نیتروژن به دمای مورد نظر رسیدند، تغذیه کننده ماریچی روشن می‌شود تا زیست‌توده را درون راکتور بریزد. آزمایش به مدت یک ساعت ادامه پیدا می‌کند. دمای سیستم در آزمایش با کنترل کننده دما بر روی ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم و با ترموکوپل نظارت شد. این دما براساس بررسی منابع به‌عنوان دمای بهینه پیرولیز سریع بستر سیال انتخاب شد (Mullen et al., 2010; Yanik et al., 2007).

موازنه جرمی^۱ با وزن کردن همه ورودی‌ها و خروجی‌ها به درون سیستم پیرولیز انجام شد. همه اجزای سیستم آزمایش مانند راکتور، مخزن زغال، کندانسور، تله‌های سرد و رسوب‌دهنده الکترواستاتیک به طور مجزا قبل 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 نرم‌افزار 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.,

¹ Mass Balance



(2008). میزان خاکستر که نشان‌دهنده مقدار مواد معدنی موجود در زیست‌توده است در بقایای ذرت بیشتر از چوب اکالیپتوس تشخیص داده شد.

اجزای اصلی زیست‌توده همی سلولز، سلولز و لیگنین است. سایر ترکیبات زیست‌توده مواد استخراجی (مثل واکس‌ها و رزین‌ها) و خاکستر است. از بین ترکیبات زیست‌توده، همی سلولز 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 ملکولی نسبتاً بالا می‌شود (Nowakowski *et al.*, 2010). بخش عمده ترکیبات چوب اکالیپتوس سلولز (۵۷/۷ درصد) و همی سلولز (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.

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

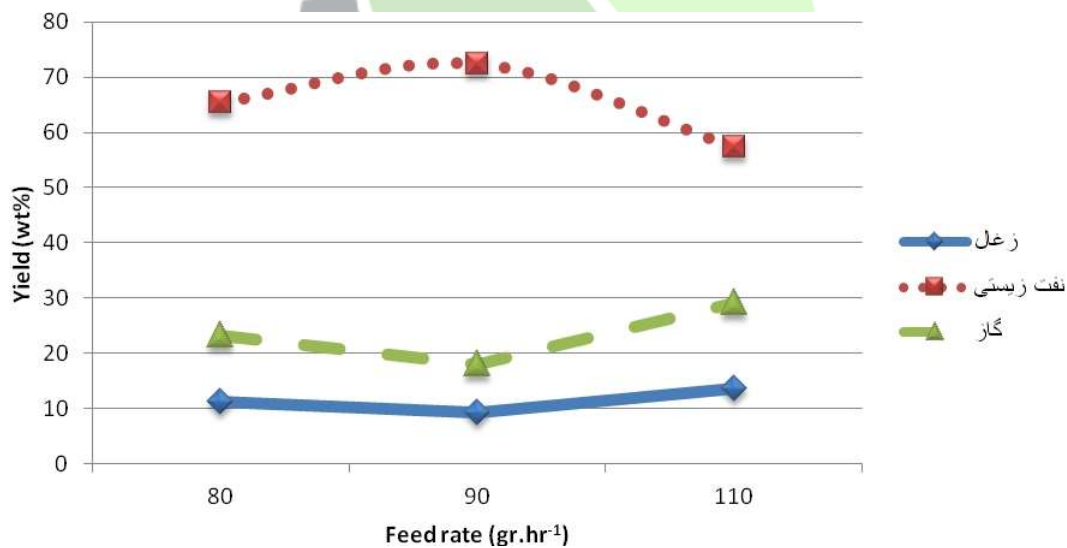
بقایای ذرت	چوب اکالیپتوس	
		آنالیز تقریبی (درصد وزنی)
6.3	7.9	رطوبت
2.1	0.55	خاکستر
		آنالیز نهایی (درصد وزنی)
42.9	48.2	کربن
6.4	6.2	هیدروژن
0.6	<0.5	نیتروژن
0.29	<0.1	گوگرد
49.8	44.1	اکسیژن
		آنالیز ترکیبات (درصد وزنی)
31.7	57.7	سلولز
31.7	15.2	لیگنین
3.4	27.6	همی سلولز
18.05	19.42	ارزش حرارتی



از جدول دیده می‌شود که مواد لیگنوسلولوزی 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 غیر فیبری^۱ - شامل مواد بدون دیواره سلولی مانند نشاسته، شکر و پکتین - تشکیل شده است (Mullen *et 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. براساس گزارش (Abnisa *et al.*, 2011; Bertero *et al.*, 2012; Cao *et al.*, 2011; Ertas and Hakkı Alma, 2010; Goyal *et al.*, 2008) ترکیبات نفت زیستی عمدتاً شامل ۵ گروه هستند: (۱) هیدروکسی‌آلدهیدها، (۲) هیدروکسی‌کتون‌ها، (۳) شکرها و شکرهای دهیتراته، (۴) اسیدهای کربوکسیلیک، (۵) ترکیبات فنولی. نتایج مطالعات (Heidari *et al.*, 2013) که در شرایط تقریباً مشابه و در همین آزمایشگاه صورت گرفت نشان می‌دهد که فنول‌ها عمده‌ترین ترکیب موجود در نفت زیستی بدست 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).



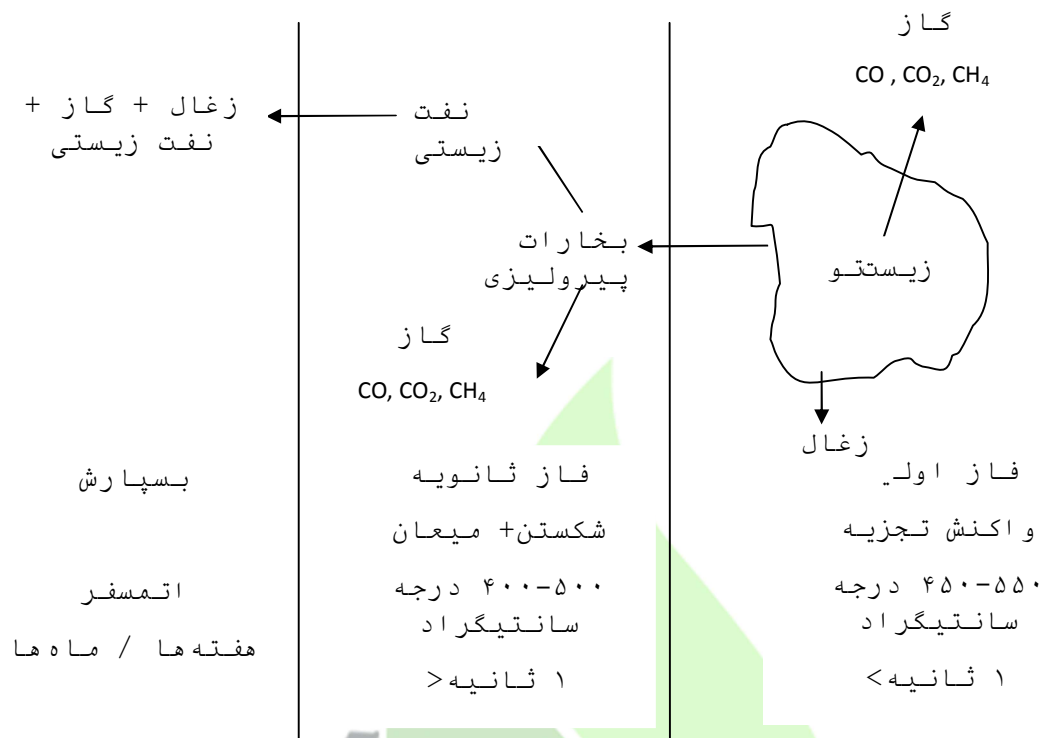
شکل ۲- تأثیر نرخ تغذیه بر ترکیبات تولیدی از چوب اکالیپتوس (دما ۵۰۰ °C)

¹ Non-fiber carbohydrates (NFC)



همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود با افزایش نرخ تغذیه کارایی نفت زیستی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد به طوری که بیشترین درصد نفت زیستی در نرخ تغذیه میانی و به میزان 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 تاثیر می‌گذارد (R. Liu, 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 (دی‌اکسیدکربن، متان، مونواکسیدکربن) 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. زمانی که درجه حرارت زیاد باشد یا زمان فاز ثانویه (قسمت میانی در شکل ۳) طولانی‌تر شود، پیشرفت واکنش‌های شکست ثانویه^۱ بیشتر می‌شود و گاز بیشتری تولید می‌شود (Robert 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 به طور موثری از شکست ثانویه 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 HJ, 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. به عبارت دیگر، میزان تغذیه زیست‌توده، از ظرفیت رآکتور بیشتر می‌شود. بنابراین، مقدار زیادی از زیست‌توده تجزیه نمی‌شود و درصد زغال افزایش می‌یابد. چنین روندی توسط (Choi et al., 2012) نیز گزارش شد. ایشان با بررسی تاثیر 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.

۱ بخارات پیرولیزی خود حاصل تجزیه حرارتی اجزای زیست‌توده می‌باشند. تجزیه دوباره این بخارات به عناصر با جرم مولکولی کوچک‌تر (گاز) را شکست ثانویه یا secondary cracking می‌گویند.

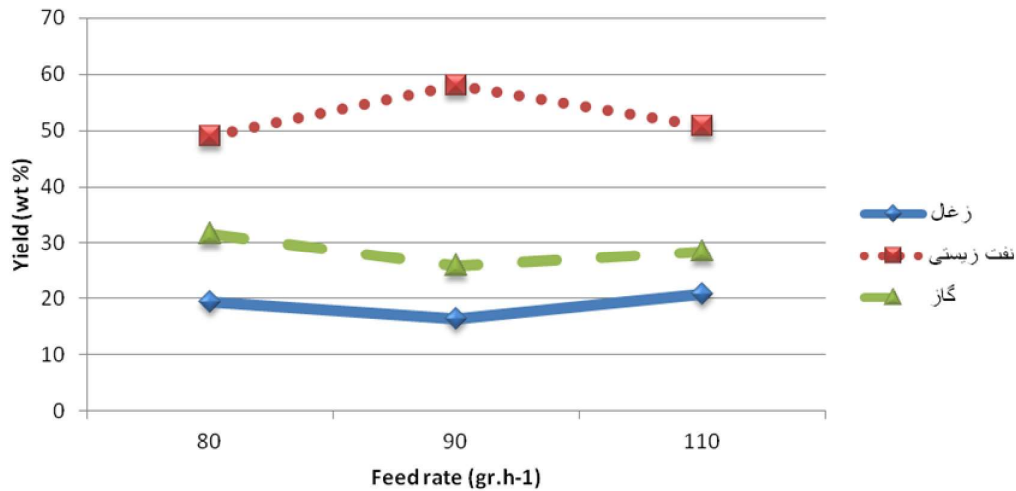


شکل ۳- شماتیک مسیر واکنش در پیرولیز سریع زیست‌توده لیگنوسلولزی^۱ (Robert C. Brown, 2011)

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 راکتور، 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.

^۱ توضیح در مورد فاز سوم در فرآیند پیرولیز سریع: نفت زیستی میعان شده در طی ذخیره در مدت زمان طولانی، تحت واکنش‌های بسیار (polymerization) قرار می‌گیرند که همراه با ته‌نشست، تولید آب و دی‌اکسیدکربن است.



شکل ۴- تاثیر نرخ تغذیه بر ترکیبات تولیدی از بقایای ذرت (دما ۵۰۰ °C)

همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، بیشترین کارایی تولید نفت زیستی از بقایای ذرت ۵۸٪ است در حالی که (Asadullah et al., 2008) 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 بدلیل 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، (Mullen et al., 2010) 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 بدست 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 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 (Mullen et al., 2010) 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 تاثیر فراوانی دارد (Ellens and 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 دیده می‌شود، بیشترین درصد نفت زیستی از تله سرمایشی صفر درجه بدست 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 بدست آمده در تله سرمایشی نهایی مایعی روان و زردرنگ مایل به قهوه‌ای بود. مایع جمع‌آوری شده از دو تله سرمایشی اول و دوم

¹ Jute stick



به رنگ قهوه‌ای با ویسکوزیته‌ای مابین دو مورد قبل بود. ویسکوزیته بالای جذب کننده الکترواستاتیک می‌تواند به‌خاطر نقطه جوش بالای مایع جمع‌آوری شده باشد. ویسکوزیته نفت زیستی شدیداً تحت تاثیر 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 روبرو می‌کند (Goyal *et al.*, 2008; Saxena *et al.*, 2009).

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

نوع تله نفت زیستی				
چگالنده	تله سرمایشی ۱	تله الکترواستاتیک	تله سرمایشی نهایی	
(water at 14 °C)	(water+ice)	(liquid N ₂ at -40 °C)		
110 gr.hr ⁻¹	7.85	23.17	22.46	3.87
90 gr.hr ⁻¹	19.56	19.44	14.12	7.02
80 gr.hr ⁻¹	12.45	17.79	12.72	6.53
110 gr.hr ⁻¹	9.56	19.74	13.71	6.31
90 gr.hr ⁻¹	15.37	22.51	14.33	5.81
80 gr.hr ⁻¹	6.04	15.74	9.71	4.23

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. 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 مشابه، چوب اکالیپتوس پتانسیل بیشتری برای تولید نفت زیستی دارد. دلیل این تفاوت را می‌توان به‌خاطر ساختار و ترکیبات متفاوت این دو ماده خام دانست. همان‌طور که در جدول ۱ آمده است، ترکیبات عنصری و ساختاری این دو ماده تفاوت‌های عمده‌ای با هم دارند. در ادامه تاثیر تفاوت در ترکیبات بر کارایی تولید شرح داده شده است.

کربنی که به زغال تبدیل می‌شود را کربن ثابت می‌نامند که به‌ترتیب متاثر از میزان لیگنین، همی‌سلولز و سلولز است (Mohan *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2007). به‌عبارت دیگر، در فرآیند پیرولیز، ساختار مستحکم‌تر لیگنین، از تجزیه آن به بخارات آلی قابل میعان می‌کاهد و بنابراین، میعانات 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 قلبیایی و قلبیایی خاکی موجود در زیست‌توده در فرآیند پیرولیز بعنوان کاتالیزور عمل کرده، مواد لیگنوسولوزی را به زغال و گاز تجزیه می‌کنند (Robert C. Brown, 2011). میزان این فلزات به‌طور 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.

نتیجه‌گیری کلی

پیرولیز سریع بقایای ذرت و چوب اکالیپتوس 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 در یک راکتور بستر سیال به‌صورت 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 به‌میزان ۷۲/۴ درصد از چوب اکالیپتوس در نرخ تغذیه ۹۰ گرم در ساعت به‌دست آمد. نفت به‌دست آمده از چگالنده الکترواستاتیک قهوه‌ای پررنگ با ویسکوزیته و چسبندگی بالا بود. بیشترین درصد نفت زیستی از تله سرمایشی صفر درجه بدست آمد. پیرولیز سریع ضایعات لیگنوسولوزی 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 فناوری کاسروهه آلمان تشکر می‌کنند. همچنین نویسندگان تاسف خود را بابت درگذشت دکتر رافائل اشتال که کمک فراوانی در انجام طرح‌ها داشتند ابراز می‌دارند.

¹Energy crops

منابع

- Abnisa, F. and 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.
- 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.
- 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.
- Bertero, M. and 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.
- 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.
- 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.
- Chiaromonti, D. and A. Oasmaa and Y. Solantausta. 2007. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11: 1056-1086.
- Choi, H. S. and Y. S. Choi and H. C. Park. 2012. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. *Renewable Energy* 42: 131-135.
- 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.
- Ertas, 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.
- Goyal, H. B. and 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.
- Heidari, A., R. Stahl, 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*.
- 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.
- 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.
- Mohan, D. and C. U. Pittman and P. H. Steele. 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* 20: 848-889.
- 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. *Biomass and Bioenergy* 34: 67-74.
- Nowakowski, D. J., A. V. Bridgwater, D. C. Elliott, D. Meier and P. de Wild. 2010. Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88: 53-72.
- Osada, M., A. Yamaguchi, N. Hiyoshi, O. Sato and M. Shirai. 2012. Gasification of Sugarcane Bagasse over Supported Ruthenium Catalysts in Supercritical Water. *Energy & Fuels*.



- 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.
- Park HJ, P. Y.-K., Dong J-I, Kim J-S, Jeon J-K, Kim S-S, et al. 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.
- 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.
- R. Liu, C. D., 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.
- Robert C. Brown. 2011. *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*.
- Saxena, R. C. and 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.
- 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.
- 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 & Engineering Chemistry Research* 44: 8786-8795.
- 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.
- 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.
- 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.
- Zheng, J.-I. and W.-m. Yi and N.-n. Wang. 2008. Bio-oil production from cotton stalk. *Energy Conversion and Management* 49: 1724-1730.



Bio-oil production from fast pyrolysis of corn wastes and eucalyptus wood in a fluidized bed reactor

Abstract

Fast pyrolysis is an attractive technology for biomass conversion, from which bio-oil is the preferred product having a great potential for use as fuel oil in industry, or as transport fuel. Corn wastes (cob and Stover) and Eucalyptus wood are widely being produced throughout the world. In this study, fast pyrolysis of these two feedstock were examined under the temperature of 500 °C, carrier gas flow rate of 660 l/h, particle size of 1-2 mm and 80 and 110 gr/h of feed rate. The experiments were done in a continuous fluidized bed reactor. Pyrolysis vapor were condensed in 3 cooling traps (15, 0 and -40 °C) plus an electrostatic one. Eucalyptus wood was pyrolysed to 12.4, 61.4, and 26.2 percent of bio-char, bio-oil and gas respectively while these figures were as 20.15, 49.9, and 29.95 for corn wastes. In all experiments, the bio-oil obtained from electrostatic trap was a dark brown highly viscose liquid.

Keywords: renewable energy, bioma , fast pyrolysis, feeding rate