

تولید بنزین، سوخت جت، سوخت دیزل و ترکیبات شیمیایی از نیشکر و فرآورده های جانبی آن

سعید عچرش زاده

شرکت کشت و صنعت میرزا کوچک خان

تلفن: ۰۶۱۱-۳۴۳۳۲۳۶

فاکس: ۰۶۱۱-۳۴۳۳۲۶۰

همراه: ۰۹۱۶۹۱۱۳۹۸۸

E-mail: achrsh@yahoo.com

چکیده:

در طی سال های اخیر پیشرفت های قابل توجهی در زمینه استفاده و تبدیل زیست توده های هیدروکربنی بمنظور تولید فرآورده های سوختی تجدیدپذیر بعنوان جایگزین سوخت های حاصل از پالایش نفت خام بدست آمده که دارای خواص یکسان با سوخت های فسیلی بوده و کاربرد یکسانی دارا می باشند. در این روش از نوعی تکنولوژی بنام فرآیند بیوفورمینگ استفاده می شود که با بکارگیری فرآیند کلیدی بهسازی فاز آبی یا (APR) و نیز استفاده از فرآیندهای کاتالیستی جهت عملیات چگالش بازی و اسیدی، از موادی مانند نیشکر و باگاس، هیدروکربن هایی تولید می شود که می توان از آنها بعنوان سوخت بطور مستقیم و یا بصورت ترکیب با فرآورده های سوختی دیگر استفاده کرد. علاوه بر این با استفاده از روش های خاص وابسته به این نوع فرآیندها ترکیبات اکسیژنه شده ای همچون الکل، کیتون، آلدئید و دیگر پلی آل ها تولید می شوند.

در طی فرآیندهای مذکور ابتدا هیدروکربن های محلول در آب بصورت کاتالیستی هیدروژنه شده و سپس بوسیله فرآیند بهسازی فاز آبی به واسطه های شیمیایی تبدیل می شوند. در مراحل بعدی با استفاده از فرآیندهای کاتالیستی بیشتر، واسطه های شیمیایی به فرآورده های مایع سوختی تجدیدپذیر همچون بنزین، سوخت جت، سوخت دیزل و ترکیبات شیمیایی تبدیل می شوند.

واژه های کلیدی: نیشکر، بیوفورمینگ، فرآیندهای کاتالیستی، فرآورده های سوختی تجدیدپذیر.

مقدمه

توسعه روز افزون صنایع و افزایش وسائط حمل و نقل و استفاده فزاینده از فرآورده های سوختی مشتق از نفت خام روز به روز در حال افزایش می باشد. استفاده از سوخت های مایع مشتق از نفت خام که همگی ترکیبی از هیدروکربن ها می باشند به علت داشتن انرژی حجمی بالا و چگالی مناسب و خاصیت حمل و نقل و نگهداری آسان همواره مناسب ترین گزینه جهت کاربردهای امروزی بشر بشمار می آیند.

با توجه به افزایش آلودگی و چالش های زیست محیطی حاصل از بکارگیری سوخت های فسیلی، استفاده از سوخت های جایگزین و تجدیدپذیر مورد توجه بشر قرار گرفته و دانشمندان در تلاشند تا منابع و روش های جدید و مناسب تری را جهت جایگزین نمودن منابع جدید بجای سوخت های فسیلی فراهم سازند. از منابعی که بدین منظور مورد توجه قرار گرفته می توان به هیدروکربن های موجود در زیست توده اشاره نمود. هیدروکربن های موجود در زیست توده بعنوان منبع غنی و دارای پتانسیل قابل توجه جهت تولید فرآورده های سوختی بوده که حاوی عناصر هیدروژن، کربن و اکسیژن می باشند و بطور گسترده در ترکیبات آلی موجود در طبیعت یافت می شوند. این ترکیبات نیز همچون نفت خام که از آن بطور مستقیم نمی توان استفاده کرد، نیازمند یک سری فرآیندهای تبدیلی می باشند تا اکسیژن موجود در آنها حذف شده و قابلیت احتراق آنها بهبود یابد تا بتوان آنها را به فرآورده های سوختی مختلف تبدیل نمود.

در طی سی سال اخیر تولید اتانول از منابع هیدروکربنی همچون نیشکر و ذرت بطور گسترده توسعه یافته و از آن بعنوان سوخت تجدیدپذیر ترکیبی با سوخت های فسیلی استفاده می گردد. با استفاده از فرآیندهای تخمیری، اکسیژن موجود در قندهای ساده منوساکارید حذف شده و به اتانول تبدیل می گردد. اتانول تولید شده بطور کامل فاقد اکسیژن نبوده و اکسیژن موجود در ترکیب اتانول باعث ایجاد مضراتی می گردد که باعث محدودیت مصرف آن بعنوان یک سوخت کامل می شود. از نقایص اتانول که باعث شده از آن نتوان بعنوان یک سوخت کامل و بطور مستقیم استفاده نمود، خاصیت امتزاج پذیری آن با آب می باشد. با پیشرفت های بدست آمده در استفاده و تبدیل زیست توده های هیدروکربنی به فرآورده های سوختی تجدیدپذیر همانند سوخت های حاصل از پالایش نفت خام، سوخت هایی تولید می شود که دارای خواص یکسان با سوخت های فسیلی بوده و از آنها بعنوان سوخت جایگزین استفاده می شود. در این روش از یک نوع تکنولوژی فرآیند بهسازی فاز آبی (APR) یا (Aqueous phase reforming) و نیز استفاده از فرآیندهای کاتالیستی جهت عملیات چگالش بازی و اسیدی استفاده می شود و هیدروکربن های تولید شده را می توان بعنوان سوخت بطور مستقیم و یا بصورت ترکیب با فرآورده های سوختی دیگر استفاده کرد. علاوه بر این با استفاده از روش های خاص ترکیبات اکسیژنه شده ای همچون الکل، کیتون، آلدئید و دیگر پلی آل ها تولید می گردد.

فرآیند بیوفورمینگ شامل استفاده از تکنولوژی فرآیند بهسازی فاز آبی (APR) و فرآیند تبدیل کاتالیستی می باشد که طی آن ابتدا هیدروکربن های محلول در آب بصورت کاتالیستی هیدروژنه شده و سپس بوسیله فرآیند بهسازی فاز آبی (APR) به واسطه های شیمیایی تبدیل می شوند. در مراحل بعدی با استفاده از فرآیندهای کاتالیستی بیشتر واسطه های شیمیایی به فرآورده های مایع سوختی تجدیدپذیر همچون بنزین، سوخت جت، سوخت دیزل و ترکیبات شیمیایی تبدیل می شوند (شکل ۱).

آماده سازی مواد اولیه (زیست توده)

فرآیند بیوفورمینگ را می توان برای محدوده وسیعی از کربوهیدرات های خوراکی و غیر خوراکی مورد استفاده قرار داد. بر خلاف فرآیند تخمیر که تنها جهت تبدیل یک نوع قند خاص کاربرد دارد، فرآیند بیوفورمینگ را می توان جهت گسترده وسیعی از قندهای گیاهی محلول در آب که شامل مخلوطی از قندهای مختلف، پلی ساکاریدها و قندهای کمپلکس است، بکار برد. چنین خاصیت انعطاف پذیری باعث گسترش و توسعه فرآیندهای پیش تصفیه و آماده سازی مواد اولیه زیست توده از مواد مختلف می گردد. پیش از شروع فرآیند بیوفورمینگ معمولاً قندها و یا نشاسته موجود در زیست توده

استخراج می شود. بعنوان نمونه زیست توده های لگنو سلولوزی متحمل فرآیندهای جداسازی و پیش تصفیه جهت جداسازی سلولز، همی سلولز و لگنین گشته، سپس سلولز و همی سلولز جداسازی شده تحت فرآیندهای بیشتر قرار گرفته و قندهای پنج کربنه و شش کربنه تولید می شوند که بدین منظور از یک یا چند تکنیک مختلف هیدرولیز اسیدی یا آنزیمی استفاده می شود و مواد لگنینی نیز در اغلب موارد جهت تولید انرژی و یا تولید الکتروسیسته سوزانده می شوند. مواد خام اولیه هیدروکربنات شامل: ساکاروز موجود در نیشکر، چغندر قند، قند ذرت (گلوکز حاصل از نشاسته ذرت) قندهای حاصل از فرآیند هیدرولیز همی سلولز و سلولز (پلی ساکاریدها، اسیدهای آلی، محصولات جانبی فورفورال) و ترکیبات اکسیژنه شده محلول در آب همچون: دی آل ها، گلیسرین و الکل های قندی می باشد. منابع اولیه مواد خام شامل: باگاس نیشکر، مواد پسماند کشاورزی، مواد خشبی، گیاهان قند دار، حبوبات، پسماندهای آلی شهری و گیاهانی مانند سورگوم، و محصولات مشابه می باشد.

فرآیند هیدروژن کاری

بستگی به خصوصیات ماده خام اولیه، کربوهیدرات های محلول در آب ممکن است متحمل یکی از مراحل پیش تصفیه قرار گیرند که شامل مرحله هیدروژناسیون و یا هیدروژن کافت می باشند از سوی دیگر کاهش کارایی مخلوط قندهای تحت واکنش باعث لزوم افزایش دمای فرآیند در مرحله بعدی فرآیند بهسازی فاز آبی (APR) می شود. فرآیند هیدروژناسیون برای الکل های قندی و فرآیند هیدروژن کافت برای شکل گیری ترکیبات اکسیژن دار با زنجیره های کوتاهتر همچون گلیسرین، پروپیلین گلیکول، اتیلن گلیکول و غیره بکار می روند. در مرحله هیدروژن کاری (Hydrotreating) می توان از هیدروژن حاصل از یک منبع خارجی یا هیدروژن تولید شده در هنگام بکارگیری فرآیند بهسازی فاز آبی و یا هیدروژن اضافی برگشتی به درون سیستم استفاده نمود.

فرآیند بهسازی فاز آبی (APR)

مرحله بهسازی فاز آبی (APR) کلید اصلی تکنولوژی فرآیند بیوفورمینگ می باشد. در فرآیند بهسازی فاز آبی بمنظور کاهش اکسیژن موجود در مواد خام اولیه کربوهیدراتی از کاتالیست های ناهمگن در دمای معتدل در محدوده ۴۵۰ تا ۵۷۵ درجه کلین و فشار ۱۰ تا ۹۰ بار، بوسیله راکتورهایی که بصورت سری یا موازی قرار می گیرند استفاده می شود. واکنش های مذکور شامل: (۱) فرآیند بهسازی بمنظور تولید هیدروژن (۲) هیدروژناسیون الکل ها و کربونیل ها (۳) واکنش های اکسیژن زدایی (۴) هیدروژن کافت (۵) کریستالیزاسیون. دماها و فشارهای ملایم بکار رفته در مرحله فرآیند بهسازی فاز آبی باعث افزایش قابل توجهی در کارایی فرآیندها و توانمند سازی یک سری از واکنش های مطلوب ترمودینامیکی سری و موازی میشود که باعث کاهش اکسیژن موجود در کربوهیدرات های تبدیل شده به محصولات واسطه می گردد. محصولات واسطه تولید شده مناسب واکنش های چگالش جریان های پایین دست می باشند. کاتالیست و شرایط عملکرد سیستم فرآیند بهسازی فاز آبی را می توان جهت ترکیبات واسطه مختلف بطور مقتضی جهت تولید محصول سوخت مایع نهایی و یا ترکیبات شیمیایی تغییر داد. جریان محصول آبی حاصل از مرحله هیدروژن کاری بعنوان خوراک راکتور فرآیند بهسازی فاز آبی (APR) مورد استفاده قرار می گیرد و در این مرحله کربوهیدرات ها در حضور یک کاتالیزور ناهمگن با آب واکنش داده و هیدروژن، دی اکسید کربن، الکلها، کیتون ها، آلدئیدها، آلکان های جانبی و اسیدهای آلی شکل می گیرند. هیدروژن در تولید واسطه های شیمیایی قابل چگالش مورد استفاده قرار گرفته و یا به درون فرآیند برگشت داده می شود. از آلکان های سبک تر بعنوان سوخت گازی جهت تولید گرمای مورد نیاز فرآیندها استفاده می شود و نیاز به استفاده از سوخت های دیگر را جهت ادامه فرآیندها به حداقل می رساند.

روش های چگالش سوخت های مایع

بوسیله یک فرآیند مداوم و استفاده از فرآیند هیدروژن کاری کاتالیستی و فرآیندهای چگالش که شامل چگالش کاتالیستی اسیدی زئولیت (ZSM-5)، چگالش کاتالیستی بازی، آب زدایی کاتالیستی اسیدی و الکلاسیون، می توان ترکیبات واسطه تولید شده در فرآیند بهسازی فاز آبی (APR) را به هیدروکربن های فاقد اکسیژن تبدیل کرد. در طی این مراحل آلکن ها، آلکان های شاخه دار و یا مواد آروماتیک تولید شده را می توان تجزیه نمود و به همراه بنزین، سوخت جت یا سوخت دیزل مخلوط کرد.

در بیوفورمینگ می توان همچون فرآیندهای متداول در پالایش نفت بمنظور تولید مقدار و نوع معینی از محصولات هیدروکربن از روش های مختلف فرآیند را بهینه سازی و تغییر و اصلاح نمود. بعنوان مثال جهت تولید بنزین می توان از فرآیندهایی بر پایه بستر یک زئولیت (ZSM-5) و برای تولید سوخت جت و سوخت دیزل از روش چگالش کاتالیستی بازی و بمنظور تولید سوختی با درجه اکتان بالا از یک روش آب زدایی و عملیات اولیگومریزاسیون استفاده نمود.

فرآیند چگالش اسیدی

بوسیله فرآیند بیوفورمینگ می توان الکل ها، کیتون ها، آلدئیدها و اسیدهای آلی را به هیدروکربن های محدوده بنزین تبدیل کرد که شامل آروماتیک ها و ایزوآلکان ها می باشند. در این روش از چگالش کاتالیستی مستقیم یک کاتالیست اسیدی همچون اسیدهای جامد و زئولیت استفاده می شود. در رابطه با یک کاتالیست زئولیت (ZSM-5)، یک سری واکنش هایی صورت می پذیرد که شامل: (۱) هیدروژن زدایی اکسیژنه ها و تبدیل آنها به آلکن ها (۲) الیگومریزاسیون آلکن ها (۳) عملیات کراکینگ (۴) کریستالیزاسیون و هیدروژن زدایی آلکن های بزرگ بمنظور شکل گیری آروماتیک ها (۵) ایزومریزاسیون آلکن ها (۶) انتقال هیدروژن جهت تشکیل آلکنها. با توجه به اینک اغلب هیدروکربن هایی که بوسیله این روش تولید می گردند دارای نقطه جوشی در محدوده بنزین می باشند، با استفاده از عملیات تقطیر، ترکیبات سنگین تر با توجه به نقطه جوش جداسازی شده و محلول حاصل بعنوان مخلوط با سوخت جت مورد استفاده قرار می گیرد.

فرآیند چگالش بازی

با استفاده از فرآیند بیوفورمینگ هیدروکربن های محدوده سوخت جت را می توان بوسیله واکنش های چگالش با استفاده از کاتالیزورهای بستر جامد تولید کرد. به کمک چنین فرآیندی ترکیبات اکسیژن دار زنجیر کوتاه، به زنجیره های هیدروکربن شاخه دار بلندتر تبدیل می شوند و از مخلوط هیدروکربن های حاصل جهت تولید سوخت جت استفاده می شود. همچنین با استفاده از عملیات تقطیر می توان اجزاء سوخت بنزین و سوخت دیزل را نیز تهیه نمود. با استفاده از ترکیب فرآیند بهسازی فاز آبی و فرآیند چگالش بازی می توان سوخت جت تولید کرد. نتایج حاصل از آزمایش های انجام شده نشان می دهد که ماده بدست آمده مطابق استاندارد مختص سوخت توربین هواپیما می باشد. بجز در مورد نقطه فلاش و دانسیته آن که در این خصوص با حذف ترکیبات سبک در محصول بدست آمده، مقدار نقطه فلاش و دانسیته مطابق استاندارد مذکور بهبود می یابند. با ترکیب آروماتیک های C9+ موجود در محدوده سوخت جت حاصل از فرآیند چگالش زئولیت ZSM-5 با آلکان های شاخه دار (شاخه های میانی) حاصل از روش چگالش بازی می توان سوخت جتی مطابق با استاندارد های مخصوص سوخت توربین هواپیما را بطور مستقیم تولید نمود.

فرآیند آب زدایی و الگومریزاسیون

با بکارگیری عملیات آب زدایی می توان الکل های تولید شده در فرآیند بهسازی فاز آبی را جهت تولید الکن ها مورد استفاده قرار داد و از این الکن ها بعنوان خوراک فرآیندهای آلکلاسیون و یا چگالش استفاده کرد. همچنین ممکن است از این الکن ها با انجام فرآیند دی مریزاسیون، محصولات محدوده بنزین را تولید کرد و یا با انجام فرآیند الگومریزاسیون سوخت جت و یا دیزل را تولید کرد که در فرآیند اخیر از اسید فسفریک جامد و یا کاتالیست های ژئولیت استفاده می گردد.

مزایای فرآیند

فرآیند بیوفورمینگ فرآیند جدیدی است که با استفاده از روش های بهینه و کارآمد، زیست سوخت هایی همچون بنزین، سوخت دیزل، سوخت جت و ترکیبات شیمیایی را از گیاهان قندی تولید کرد. بیوفورمینگ دارای مزایایی از نظر انعطاف پذیری، راندمان انرژی در مواد اولیه می باشد که شامل:

• مزیت انعطاف پذیری و تنوع مواد اولیه

فرآیند بیوفورمینگ دارای این توانایی است که مواد اولیه آن را می توان از انواع فراوانی از مواد قندی خوراکی و غیر خوراکی جهت تبدیل به سوخت های مختلف تهیه نمود. برخلاف فرآیند تخمیر در فرآیند بیوفورمینگ می توان از مخلوط قندهای مختلف، پلی ساکاریدها و عوامل کند کننده فرآیند تخمیر (همچون فوران ها که در طول خارج کردن زیست توده از حالت تغلیظ شکل می گیرند) بعنوان مواد اولیه جهت تولید ترکیبات سوختی استفاده کرد. چنین کارایی باعث افزایش توان این فرآیند در استفاده از زیست توده های سلولوزی مختلف می شود.

• مزیت کارایی و راندمان انرژی

محصولات زیست سوخت هیدروکربنی تجدیدپذیر حاصل از فرآیند بیوفورمینگ برخلاف فرآیند تولید اتانول که در مراحل تقطیر باعث مصرف انرژی فراوانی می شوند، بطور طبیعی بوسیله آب جداسازی شده و نیاز به مصرف انرژی خیلی کمی دارند. فرآیند مذکور بطور کامل تجدیدپذیر بوده و جهت پیشبرد و انجام آن نیاز به استفاده از سوخت های متداول با پایه نفت خام همچون گاز طبیعی و یا مشتقات هیدروژنی دیگر آن وجود ندارد. چنین خاصیتی باعث به حداقل رسیدن مصرف انرژی در طول فرآیند و در نتیجه بالا رفتن راندمان واکنش از نظر حداقل استفاده از انرژی می گردد.

• مزیت محصولات نهایی

تولید محصولات نهایی قابل مقایسه و قابل جایگزین با مشتقات حاصل از نفت خام با استفاده از این تکنولوژی و استفاده از مواد اولیه تجدیدپذیر همچون مواد قندی مانند نیشکر باعث ایجاد فرصت ها و امکانات جدید و بازارهای جدید در رابطه با استفاده از موادی همچون نیشکر و محصولات جانبی حاصل از آن می شود. علاوه بر این بدلیل یکسان بودن خواص مواد سوختی و شیمیایی حاصل از فرآیند بیوفورمینگ با مواد حاصل از نفت خام و نیز امکان استفاده بدون واسطه از این مواد نیاز به ایجاد زیر ساخت های جدید و یا سرمایه گذاری های هنگفت و ایجاد امکانات ویژه در بهره برداری و استفاده از این سوخت ها بوجود نمی آید. سوخت های تجدیدپذیر حاصل را می توان همچون سوخت های متداول در اکثر موتورهای امروزی، پمپ های سوخت و تأسیسات جدید مورد استفاده قرار داد.

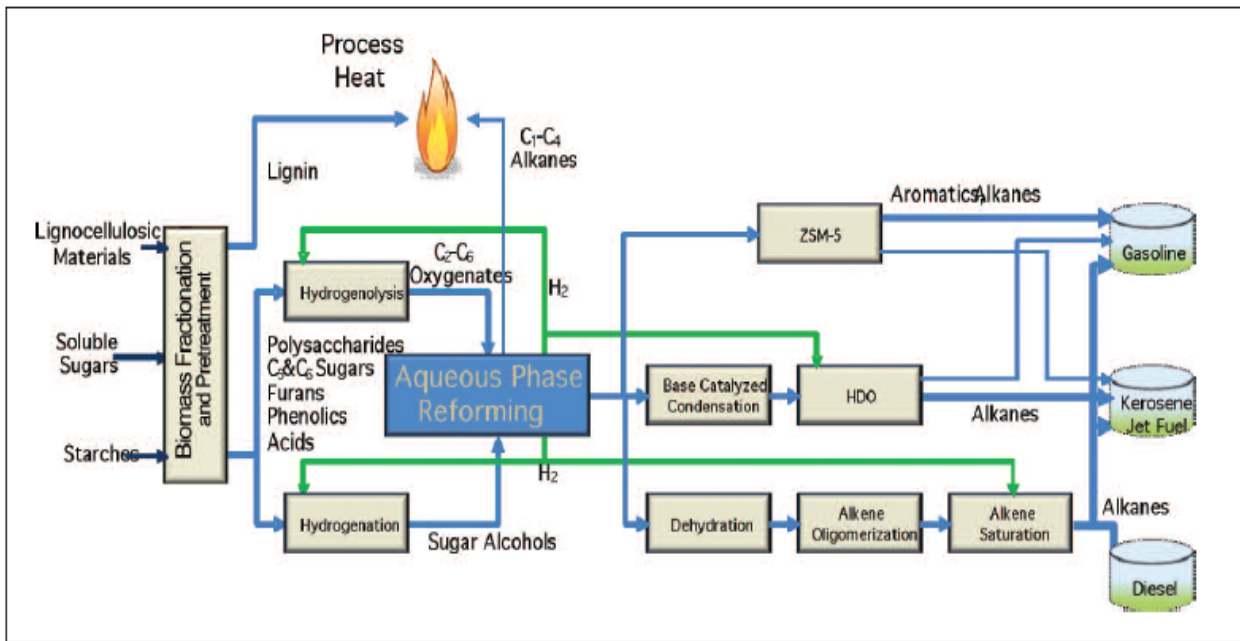
استفاده از نیشکر در فرآیند بیوفورمینگ

یکی از روش های بهینه و اقتصادی در بکارگیری فرآیند بیوفورمینگ جهت تولید سوخت های تجدیدپذیر، استفاده از نیشکر و محصولات جانبی حاصل از آن بعنوان مواد اولیه می باشد (شکل ۲). فرآیند مذکور شامل فرآیند تولید شکر از نیشکر، فرآیند تولید و تبدیل محلول قندی آبی جهت فرآیند بیوفورمینگ و سپس تولید زیست سوخت یا بنزین و محصولات گازی سبک مانند متان، اتان و پروپان می باشد. از سویی باگاس حاصل از فرآیند تولید شکر از نیشکر نیز جهت تولید سوخت های گازی جهت انجام واکنش و نیز تولید محصولات جانبی دیگر بکار می رود. بررسی ها نشان می دهد که از نظر هزینه ها و سرمایه مورد نیاز جهت تولید سوخت از نیشکر با مقدار بازده تولید ۸۵٪ بوسیله فرآیند بیوفورمینگ، در مقایسه با هزینه تولید سوخت از نفت خام و نیز هزینه تولید اتانول از نیشکر قابل مقایسه و بطور تقریبی یکسان می باشد. خاطر نشان می گردد که بیشترین تأثیر هزینه در قیمت تمام شده مواد اولیه می باشد. (شکل ۳)

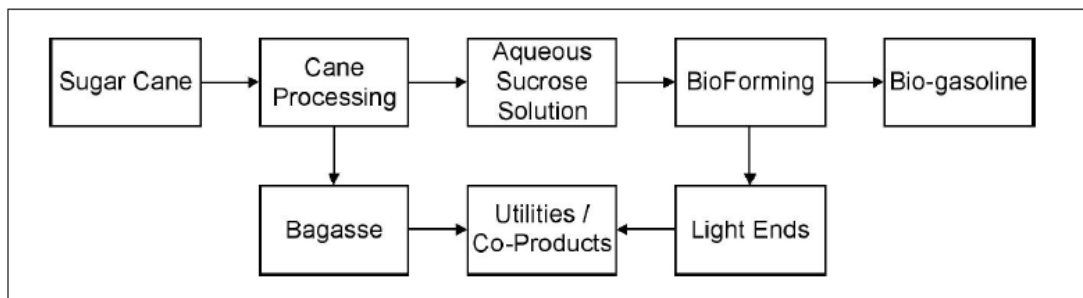
در طی فرآیند بیوفورمینگ تولید سوخت از نیشکر با اضافه نمودن یک سری تجهیزات و فرآیندهای اضافی به فرآیند بیوفورمینگ می توان قندهای پنج کربنه و علاوه بر آن شش کربنه موجود در باگاس نیشکر را جداسازی نموده و از آنها بطور مستقیم در فرآیند بیوفورمینگ استفاده کرد که این امر باعث افزایش بیش از ۳۰٪ محصول نهایی حاصل از هر یک تن نیشکر ورودی در فرآیند می شود.

مراجع:

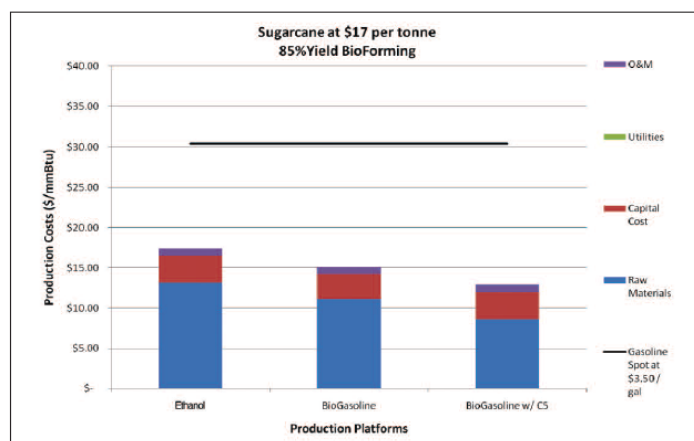
1. Blommel, P.G. and Cortright, R.D. (2008) Production of conventional liquid fuels from sugars. http://www.virent.com/BioForming/Virent_Technology_Whitepaper.pdf.
2. Cortright, R.D. (2008) Methods, catalysts and systems for generating oxygenated compounds.
3. Cortright, R.D., Davda, R.R. and Dumesic J.A. (2002) Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature* 418: pp. 964-967.
4. Cortright, R.D., Vollendorf N.W., Hornemann, C.C. and McMahon, S.P. (2007) Catalysts and methods for reforming oxygenated compounds, P.I. Appl, Editor.



(شکل ۱) مراحل مختلف تولید محصولات سوختی در فرآیند بیوفورمینگ



(شکل ۲) مراحل مختلف تولید سوخت بنزین از نیشکر و محصولات جانبی آن



(شکل ۳) نمودار مقایسه هزینه تولید سوخت بنزین بوسیله فرآیند بیوفورمینگ در مقایسه با تولید اتانول