

بررسی تاثیر فرایند تولید بیواتانول بر برخی ویژگی‌های کیفی آن

آذر خدابخشی کولایی^۱، حسن صدرنیا^{۲*}، محمد طبسی‌زاده^۳ و برات قبادیان^۴

۱- دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، azar.khodabakhshikoolaei@mail.um.ac.ir

۲- دانشیار گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، hassan.sadrnia@um.ac.ir

۳- استادیار گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد، tabasizadeh@um.ac.ir

۴- استاد گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس تهران ghadib@modares.ac.ir

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۹۷/۹/۱۳، دریافت آخرین اصلاحات: ۹۷/۱۱/۱۷، پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۱)

چکیده: در تحقیق حاضر، به بررسی شرایط بهینه تولید بیواتانول سوختی از سه نوع قند پرداخته شده و سپس تاثیر شرایط عملیاتی تولید بر روی برخی خصوصیات مهم فیزیکی آن مانند گرانروی، چگالی و نقطه اشتعال آن بررسی شده است. در این مطالعه، ۲۷ نوع اتانول گیاهی از مواد ملاس نیشکر، ملاس چغندر قند و شربت غلیظ نیشکر، در سه زمان ۴۸، ۲۴ و ۷۲ ساعت و در سه دمای ۳۵ °C، ۳۰ °C و ۲۵ °C به روش تخمیر بی‌هوازی تولید شدند. سپس، پارامترهای گرانروی سینماتیکی، چگالی و نقطه اشتعال آن‌ها با سه تکرار تعیین شد. نتایج نشان داد که با افزایش دما و زمان، گرانروی، چگالی و نقطه اشتعال کاهش می‌یابند. نوع ماده قندی نیز اثر معناداری داشت؛ بدین گونه که نزدیک‌ترین گرانروی به میزان استاندارد بیواتانول مربوط به ملاس نیشکر در دمای ۲۵ °C و بعد از ۷۲ ساعت به میزان ۱/۵۱۷۴ cSt به دست آمد. شبیه‌ترین چگالی به مقدار استاندارد در دمای ۳۵ °C و بعد از ۷۲ ساعت برای شربت نیشکر با میزان 0.9560 g/cm^3 محاسبه شد. نقطه اشتعال $24/5 \text{ } ^\circ\text{C}$ به عنوان نزدیک‌ترین نقطه اشتعال به میزان استاندارد بیواتانول گزارش شد که مربوط به شربت نیشکر در دمای ۳۰ °C و زمان ۷۲ ساعت بود. بیشترین میزان بیواتانول تولیدشده 74 g.L^{-1} و مربوط به ملاس نیشکر در دمای ۳۵ °C و بعد از ۷۲ ساعت گزارش شد. روش ارائه شده برای تولید بیواتانول از مواد قندی توانست سوخت با خصوصیات کیفی منطبق با استاندارد سوخت‌های بیواتانول را فراهم آورد.

کلید واژگان: بیواتانول، تخمیر، گرانروی، چگالی، نقطه اشتعال

مقدمه

سوخت‌های زیستی توجه روزافزونی را در سراسر جهان به خود جلب کرده است و برخی دولت‌ها کمیته‌هایی برای اجرای برنامه‌های سوخت‌های زیستی تشکیل داده‌اند تا از آن طریق بتوانند انتشار گازهای گلخانه‌ای و وابستگی به سوخت‌های مبتنی برپایه نفت را کاهش دهند. بیواتانول رایج‌ترین سوخت زیستی در بخش حمل‌ونقل در سراسر جهان است، زیرا سوختی تجدیدپذیر، غیرسمی، منبع قابل تجزیه زیستی و اکسیژن‌زاست. بنابراین، امکان کاهش انتشار ذرات آلاینده را در موتورهای اشتعال-تراکمی کاهش می‌دهد [۱، ۲]. در سراسر جهان، سهم اتانول سوختی می‌تواند به ۱۰ تا ۲۰ درصد مصرف بنزین تا سال ۲۰۳۰ برسد و این نیازمند افزایش هفت برابری ظرفیت تولید اتانول در مقایسه با سال ۲۰۰۵ است [۳].

در ایران نیز نرخ بقایای کشاورزی در حال افزایش است و نیاز به یک مدیریت صحیح دارد. با مدیریت بقایای کشاورزی، تولید انرژی از این مواد، سهم عظیمی از تولید انرژی در ایران را دربر خواهد گرفت. در حال حاضر، تولید بیواتانول در کشور ایران سالانه ۲٪ است که سهم عمده آن از نیشکر و چغندر قند در استان خوزستان تولید می‌شود. هرچند فراوانی بقایای گندم و برنج در کشور ما بسیار بالاست، اما بیشتر اتانول تولیدی در ایران از محصولات ملاس و باگاس چغندر قند و نیشکر (به ترتیب

به میزان ۰/۰۷۵ گالن لیتر و ۰/۶۳ گالن لیتر در سال) است که امید است این میزان تا سال‌های آینده افزایش چشمگیری داشته باشد [۴].

ملاس‌ها و دیگر فراورده‌های قندی حاصل از فراوری نیشکر و چغندر، به دلیل محتوای فراوان قندهای قابل تخمیرشان، مواد خام بسیار خوبی برای تولید بیواتانول‌اند که می‌توانند مستقیماً و بدون هیچ تغییری در تخمیر استفاده شوند [۵]. تحقیقات پیشین تایید کردند که تولید بیواتانول از شربت غلیظ به‌عنوان واسطه‌ای از فراوری نیشکر، مزیت‌های فراوانی از جمله کاهش مصرف آب، کاهش هزینه‌های خالص‌سازی زباله‌های آبی، استفاده کم‌تر از اسیدها برای بافرکردن PH و افزایش سطوح مواد مغذی در مقایسه با ملاس است [۶].

تاکنون مطالعات زیادی بر روی چگونگی شرایط تولید بیواتانول از مواد قندی انجام شده است. دودیس و همکاران از شربت غلیظ، به‌عنوان یک محصول میانی چغندر قند، برای تولید بیواتانول استفاده کردند. بهترین غلظت قند ۲۰٪، بهترین دما ۳۰°C، بهترین دور همزن ۲۰۰ دور بر دقیقه و بهترین غلظت اتانول ۱۲٪ گزارش شد [۶]. در تحقیق دیگری که بر روی تاثیر شرایط تخمیر بر روی ملاس انجام شد، بیشترین بازده تولید بیواتانول در غلظت ۵۰ گرم بر لیتر قندی، PH معادل ۴/۵ و دمای ۳۰°C به‌دست آمد [۷]. در مقاله‌ای، به بررسی تولید بیواتانول از موز گندیده با مخلوط کردن درصد‌های مختلف آب (۰، ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درصد)، ساعت‌های متفاوت هم‌زدن (۰، ۳ و ۶ ساعت) و دماهای مختلف (۲۳°C، ۳۰ و ۳۵) پرداخته شد و نتایج به این‌گونه بود که با افزایش هر سه پارامتر، غلظت بیواتانول افزایش می‌یافت [۸].

بحران انرژی انگیزه‌هایی را برای مطالعه و بررسی الکل‌ها، به‌عنوان یک سوخت جایگزین در موتورهای احتراقی، به‌وجود آورد. از آنجایی که الکل‌ها را می‌توان از زیست‌توده تخمیر و تقطیر کرد می‌توانند به‌عنوان یک سوخت جایگزین به‌کار روند. محققان ثابت کردند که خواص فیزیکی و شیمیایی سوخت‌های زیستی ممکن است به میزان زیادی براساس ترکیبات شیمیایی آن‌ها تغییر کند و در نتیجه عملکرد موتور و گازهای خروجی را تحت تاثیر قرار دهد. بنابراین، بیشتر تمرکز محققین بر روی بررسی ویژگی‌هایی است که خصوصیات پاشش و موتور را تحت تاثیر قرار می‌دهند. براساس مقایسه خصوصیات احتراقی، دمای خوداشتعالی و نقطه اشتعال الکل بالاتر از بنزین بوده که این امر موجب حمل و نقل و ذخیره ایمن‌تر آن می‌شود. آن‌ها و همکاران [۹] با افزایش میزان اتانول از ۱۰ درصد به ۱۰۰ درصد در مخلوط سوخت اتانول-بنزین نقطه اشتعال مخلوط را از ۴۰°C- به ۱۲/۶°C افزایش دادند. همچنین، دریافتند که افزایش بیواتانول به بنزین موجب افزایش عدد اکتان و دمای خوداشتعالی شده و از سویی دیگر موجب کاهش ارزش کالری مخلوط تولیدشده می‌شود. آن‌ها مقدار بهینه بیواتانول برای ترکیب با بنزین را ۲۰٪ در نظر گرفت. تورس-خیمینز [۱۰] ثابت کرد که افزایش ۱۵٪ اتانول به موتور دیزل، می‌تواند موجب افزایش نقطه اشتعال شود.

گرانروی یک سوخت باید به حد کافی پایین باشد تا بتواند در دماهای پایین عملکرد، به راحتی جریان یابد. پیدول و همکاران [۱۱] در آزمایشی نشان دادند زمانی که اتانول به دیزل (گرانروی ۱/۱ mm²/s در ۴۰°C) اضافه شود، منجر به کاهش گرانروی مخلوط می‌شود. چگالی نیز یک خاصیت مهم هر سوختی است که مستقیماً خصوصیات عملکرد موتور را تحت تاثیر قرار می‌دهد. دیگر خصوصیات مانند عدد ستان و ارزش حرارتی نیز با چگالی در ارتباط‌اند. بازده پودر سازی^۱ سوخت و ویژگی‌های احتراق با چگالی تغییر می‌کند [۱۲]. کوانچارئون و همکاران [۱۳] ترکیبات با نسبت‌های مختلف دیزل، بیودیزل و بیواتانول را تهیه کردند. آن‌ها دریافتند که چگالی مخلوط، با افزایش درصد اتانول، کاهش می‌یابد و اثر افزایش نسبت‌های مختلف بیواتانول به بنزین را مورد مطالعه و بررسی قرار دادند.

در مطالعات گذشته، بیواتانول از مواد مختلف سلولزی، نشاسته‌ای و قندی تولید شد، اما تا به حال تاثیر شرایط تولید آن‌ها بر روی خواص فیزیکی بیواتانول به‌عنوان سوخت بررسی نشده است. در این مقاله، به بررسی شرایط بهینه تولید بیواتانول

سوختی از سه نوع قند پرداخته شده و سپس تاثیر این شرایط بر روی برخی خصوصیات مهم فیزیکی آن مانند گرانی، چگالی و نقطه اشتعال آن برای استفاده در موتور، بررسی شده است.

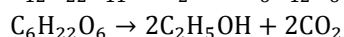
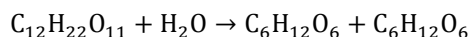
مواد و روش‌ها

سوبسترا

مواد قندی استفاده شده به عنوان اساس تولید بیواتانول شامل ملاس چغندر قند، ملاس نیشکر و شربت غلیظ نیشکر بود که از کارخانه کشت و صنعت کارون خوزستان تهیه شد. ملاس چغندر قند و ملاس و شربت نیشکر با نسبت ۲۰٪ با آب مقطر رقیق سازی شد.

تخمیر و تقطیر

از یک مخزن فلزی ۳/۵ لیتری به عنوان بیورآکتور تخمیرکننده^۱ استفاده شد. بیورآکتور به یک عدد همزن در انتها و یک هیتر با قابلیت تنظیم دما در داخل مجهز شد. با قراردادن یک درپوش در بالای آن، از ورود هوا جلوگیری شد. یک شیر در پایین مخزن تعبیه شد تا هر ۲۴ ساعت یک بار نمونه برداری بدون نیاز به بازکردن درپوش انجام شود. هر کدام از مواد به میزان ۳ لیتر به طور جداگانه در بیورآکتور قرار گرفتند. مخمر نانوائی از نوع ساکارومایسیز^۲ به نسبت ۱۰ گرم در هر لیتر (مجموعاً ۳۰ گرم) به بیورآکتور افزوده شد. برای تسریع عمل آنزیم‌های موجود در مخمر ساکارومایسیس برای تبدیل به قندهای قابل تخمیر و نیز برای جلوگیری از رشد میکروب‌ها در سوبسترا^۳، PH مخلوط با ۱۰٪ اسیدسولفوریک، روی عدد ۵ تثبیت شد. تخمیر به روش بی‌هوازی انجام شد، چراکه در حضور هوا، بیواتانول به اسیداستیک اکسید می‌شود. در حین فرایند تخمیر، آنزیم اینورتاز^۴ ساکارز را به گلوکز و فروکتوز تبدیل می‌کند و زایمیس^۵، آنزیم دیگر موجود در مخمر، گلوکز و فروکتوز را در قالب واکنش‌های زیر به اتانول و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌کند.



(۱)

دور همزن تخمیرکننده بر روی ۱۵۰ دور بر دقیقه تنظیم شد. نمونه‌های بیواتانول تولیدی برای هر سه ماده در سه زمان ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت و در سه دمای ۲۵ °C، ۳۰ °C و ۳۵ °C استخراج شد و در یک کندانسور با درجه حرارت تنظیم شده °C ۷۸/۵، که دمای جوش اتانول است، تقطیر شد.

اندازه‌گیری ویژگی‌های کیفی سوخت

اندازه‌گیری غلظت بیواتانول

پس از تولید بیواتانول، برای دانستن میزان غلظت آن در ماده، دستگاه GC analyzer (Aligent 6890) مورد استفاده قرار گرفت. از ستون HP-PLOT MolSeive با گاز هلیوم در دمای ۲۵۰ °C و دبی ۴/۲۵۵ ml/min به عنوان گاز حامل استفاده شد. اتانول صنعتی ۹۶ درصد به عنوان استاندارد انتخاب شد. تست GC^۶ در دانشکده شیمی دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد. غلظت بیواتانول از فرمول زیر به دست می‌آید:

$$\text{Bioethanol concentration (\% v.v}^{-1}\text{)} = A_i/A * 100$$

(۲)

1. Fermenter
2. Saccharomyces cerevisiae
3. substrate
4. Invertase
5. Zymase
- 6 Gas Chromatography

که در آن A_1 مساحت زیر هر پیک، و A مساحت کل است.

گرانروی

برای اندازه‌گیری گرانروی سینماتیکی از دستگاه Stabinger Viscometer مدل SVM3000 ساخت شرکت Anton Paar کشور اتریش و براساس استاندارد ASTM D88 استفاده شد. متغیر سینماتیکی (cSt) در دمای استاندارد 20°C گزارش شد.

چگالی

چگالی براساس استاندارد ASTM D 4052 با استفاده از دستگاه مشابه دستگاه stabinger viscometer مدل SVM3000 ساخت شرکت Anton Paar کشور اتریش اندازه‌گیری شد. براساس این استاندارد، چگالی باید در دمای مرجع 15°C آزمایش شود.

نقطه اشتعال

نقطه اشتعال سوخت پایین‌ترین دمایی است که در آن سوخت به اندازه کافی به بخار تبدیل می‌شود و با هوا مخلوط قابل اشتعال ایجاد می‌کند، به طوری که با نزدیک شدن شعله آتش به آن در یک لحظه مشتعل و سپس خاموش می‌شود. نقطه اشتعال نمونه‌ها با استفاده از دستگاه MiniFlashFLP مدل G-G85 ساخت شرکت گرانیتر اتریش و طبق استاندارد ASTM D 93 به صورت سر بسته^۱ اندازه‌گیری شد که نقطه اشتعال تجربی سیال‌های قابل اشتعال را به طور خودکار براساس روش‌های آزمایشی استاندارد تعیین می‌کند.

طراحی آزمایش و تجزیه تحلیل آماری

در این مطالعه، به منظور بررسی بین متغیرهای مستقل (ورودی) دما در سه سطح (25°C ، 30°C و 35°C)، زمان در سه سطح (24h ، 48h و 72h) و نوع ماده قندی در سه سطح (ملاس نیشکر، ملاس چغندر و شربت نیشکر) با متغیرهای وابسته (خروجی) یعنی چگالی، گرانروی و نقطه اشتعال بیواتانول تولیدی، از طرح فاکتوریل با سه تکرار استفاده شد و نتایج توسط نرم افزار آماری Minitab 18 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

نتایج و بحث

نتایج غلظت بیواتانول محاسبه شده

پس از تعیین غلظت نمونه‌های بیواتانول توسط GC، گراف مربوط به یکی از نمونه‌ها (ملاس چغندر) در دمای 35°C و پس از ۷۲ ساعت) در شکل ۱ نشان داده شده است.

با توجه به غلظت‌های محاسبه شده، بیشترین غلظت بیواتانول مربوط به شربت نیشکر در دمای 35°C و پس از ۷۲ ساعت بود که به میزان $74\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (معادل $7.4\text{ v}\cdot\text{v}^{-1}$) به دست آمد. جدول مربوط به غلظت بیواتانول در دما و زمان‌های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، بیشتر فرایند تخمیر و تولید اتانول بین ۲۴ تا ۴۸ ساعت اتفاق می‌افتد. با افزایش زمان از ۴۸ به ۷۲ ساعت، میزان تخمیر بسیار ناچیز است. همچنین، در دمای 25°C میزان تخمیر بسیار کمتر از دو دمای دیگر است. در دمای 30°C یک جهش بسیار زیاد در میزان تولید اتانول مشاهده شد و دوباره در دمای 35°C روند افزایشی بسیار کند شد.

1. Close cup

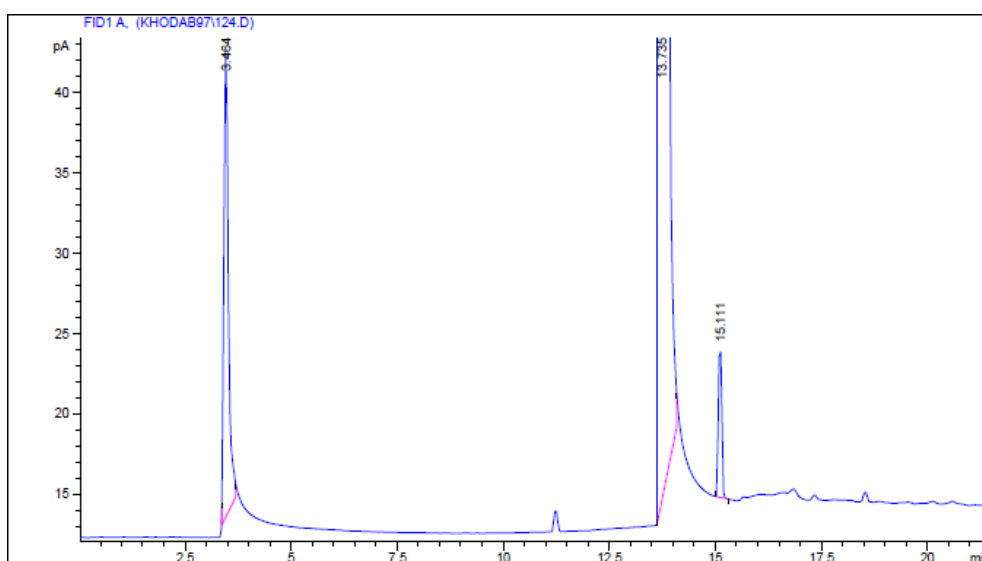


Figure 1- bioethanol GC graph of sugar beet molasses at 35°C and after 72h
 شکل ۱- نمودار آنالیز GC نمونه بیواتانول از ملاس چغندرقدند، در دمای ۳۵ °C و پس از ۷۲ ساعت

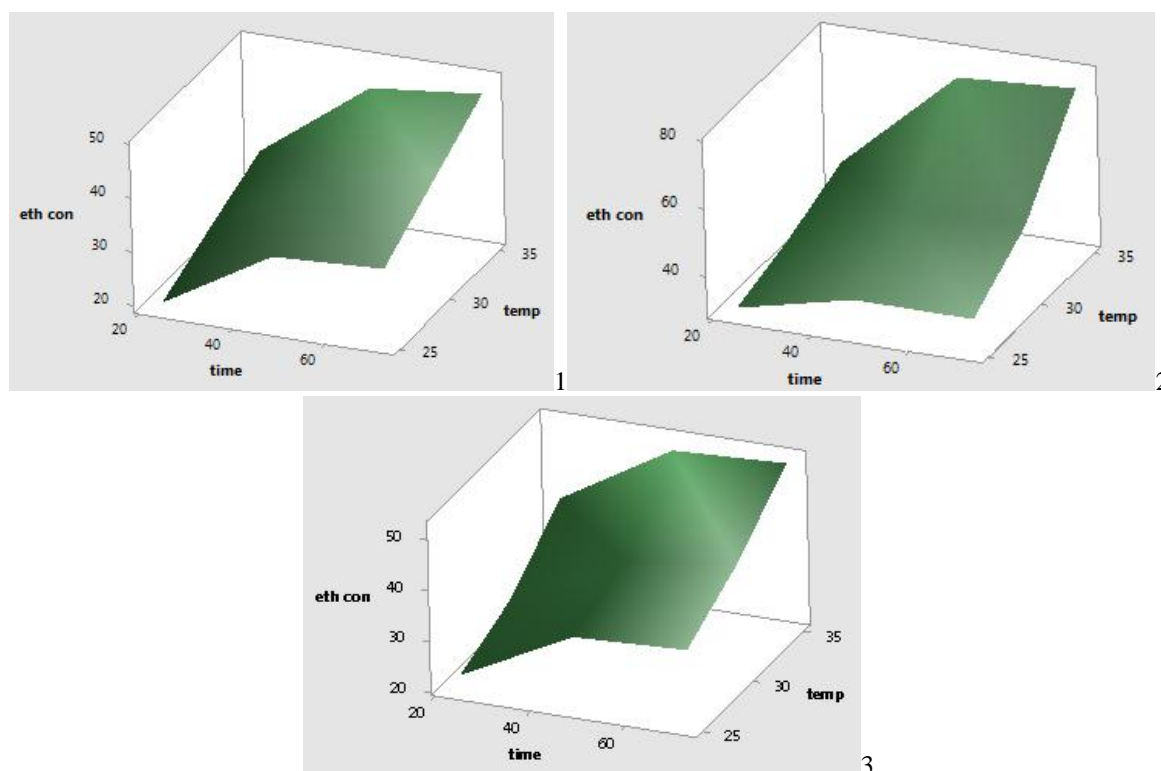


Figure 2- bioethanol concentration in 1) sugarcane molasses, 2) sugarcane juice and 3) sugar beet molasses
 شکل ۲- غلظت بیواتانول در (۱) ملاس نیشکر، (۲) شربت نیشکر و (۳) ملاس چغندرقدند

تحلیل اثر شرایط تخمیر بر گرانروی بیواتانول

پس از استخراج داده‌های مربوط به گرانروی ۲۷ نوع بیواتانول جدول ۱ نتایج تجزیه واریانس این داده‌ها را نشان می‌دهد. میزان خطای استاندارد گرانروی ۰/۳۵ گزارش شد.

جدول ۱- تجزیه واریانس اثر شرایط تخمیر بر گرانروی بیواتانول

Table 1- Variance analysis of fermentation condition effect on bioethanol viscosity

source	Sum of squares	df	Means of square	F- value	Sig
time	1.2675	2	0.63373	58.89**	0.000
temp	5.9290	2	2.96450	275.48**	0.000
material	0.9337	2	0.46684	43.38**	0.000
Time*temp	0.6516	4	0.16290	15.14**	0.000
Temp*material	0.4591	4	0.11476	10.66**	0.000
Time*material	0.0550	4	0.01374	1.28	0.291
Time*temp*material	0.2771	8	0.03464	3.22*	0.005
error	0.5811	54	0.01076		
total	10.1539	80			

* نشان دهنده معناداری در سطح احتمال ۱٪ است.

با توجه به جدول ۱، اثرات متقابل دما و نوع ماده قندی معنادار است. با استفاده از مقایسه میانگین‌ها می‌توان به تحلیل عمیق‌تری از این اثرات دست یافت. نتایج حاصل از مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون دانکن در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- مقایسه میانگین اثرات متقابل دما-نوع ماده قندی بر گرانروی بیواتانول

Table 2- Means comparison of temperature-material interaction on bioethanol viscosity

Temperature(°c)	25	30	35
material			
sugar beet M	1.6581 ^a	1.0985 ^d	0.9403 ^{ef}
Sugarcane M	1.6925 ^a	1.1226 ^d	1.3184 ^d
Sugarcane J	1.5131 ^b	0.9862 ^{de}	0.8390 ^f

بالاوندهای مشابه در یک زیرگروه قرار دارند؛ یعنی اختلاف معناداری باهم ندارند.

با توجه به جدول ۲، در دمای ۲۵ °C اختلاف معناداری بین گرانروی اتانول حاصل از ملاس چغندر و ملاس نیشکر وجود ندارد، اما در همان دما، این مقادیر تفاوت معناداری با شربت نیشکر دارند که این تفاوت را به بالاتر بودن درصد الکل در بیواتانول حاصل از شربت نیشکر می‌توان نسبت داد. با توجه به اندازه‌گیری درصد الکل ۲۷ بیواتانول تولیدی توسط الکل‌سنج دستی، درصد اتانول شربت نیشکر بالاتر از ملاس چغندر قند و آن نیز بالاتر از ملاس نیشکر بود. با توجه به نتایج، با افزایش درصد اتانول، میزان گرانروی نیز کاهش یافت. از سوی دیگر بین ملاس نیشکر در ۲۵ °C با همین ماده در ۳۵ °C اختلاف معناداری وجود دارد؛ یعنی با افزایش دما، گرانروی بیواتانول کاهش یافت. در مطالعه‌ای، به‌طور هم‌زمان اثر افزایش دما بر گرانروی بیواتانول بررسی شد و نتیجه آن بود که با افزایش دما، طبق معادله VFT^۱، گرانروی کاهش می‌یابد [۱۴].

$$\ln v = A + \frac{B}{C + T} \quad (3)$$

در این معادله، v گرانروی و T دما است. ضرایب A ، B ، C پارامترهای همبستگی‌اند که با اندازه‌گیری گرانروی در حداقل سه دما به دست می‌آیند. با مشاهده جدول ۱، اثرات متقابل دما-زمان نیز معنادار شد. لذا، مجدداً آزمون دانکن برای مقایسه میانگین‌ها انجام شد و نتایج در جدول ۳ نمایش داده شد. نمودار این اثرات در شکل ۳ نیز به تصویر کشیده شده است.

با توجه به جدول ۳، در دمای ۲۵ °C، بین ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت، گرانروی بیواتانول تفاوت معناداری پیدا کرده و از ۱/۹ به ۱/۳ کاهش یافته است. اما، در دماهای ۳۰ °C و ۳۵ °C تفاوت معناداری بین میانگین مقادیر گرانروی در زمان‌های مختلف مشاهده نشد، زیرا با گذشت زمان، تخمیر بیشتر شده و میزان بیشتری از قند به اتانول تبدیل شد و با افزایش اتانول، گرانروی کاهش یافت. در آزمایشی، گانگ لی و همکاران [۱۵] نشان دادند با افزایش اتانول به مخلوط دیزل-اتانول گرانروی مخلوط

1. Vogel-Tammann-Fulcher

کاهش می‌یابد. همچنین، زولدی و همکاران [۱۶] گزارش دادند که تنها افزایش ۱۰ درصد بیواتانول می‌تواند گرانیوی مخلوط دیزل-بیواتانول را ۱۰ تا ۲۵٪ کاهش دهد. اما، در آزمایش پیکرینگ [۱۷]، که گرانیوی و چگالی ادراکی را در شراب سفید بررسی کرد، با افزایش میزان الکل از ۰ تا ۱۴ درصد گرانیوی از ۱/۱ به ۱/۷ mPa.s افزایش یافت. این مطلب را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که با توجه به اینکه داده‌های به‌دست‌آمده براساس درک حسی موقتی این ماده هنگام آشامیدن بوده، ممکن است معیار دقیقی برای سنجش دقیق آن نباشد. از سوی دیگر بررسی گرانیوی در محدوده پایین الکل بین ۰ تا ۱۴ صورت پذیرفت، درحالی‌که در تحقیق حاضر کمترین درصد الکل ۱۵ درصد بود. ممکن است، در محدوده پایین‌تر الکل، گرانیوی رفتار متفاوتی از خود نشان دهد.

جدول ۳- مقایسه میانگین اثرات متقابل دما-زمان بر گرانیوی بیواتانول

Table 3- Means comparison of temperature-time interaction on bioethanol viscosity

Temperature (°c) \ Time(h)	25	30	35
24	1.9264 ^a	1.1257 ^d	1.1054 ^d
48	1.6326 ^b	1.0825 ^d	1.0615 ^{de}
72	1.3048 ^c	0.9991 ^{de}	0.9308 ^e

بالاوندهای مشابه در یک زیرگروه قرار دارند، یعنی اختلاف معناداری باهم ندارند.

با توجه به معناداری اثرات متقابل زمان، دما و ماده قندی در شکل ۳، نتایج حاکی از اثر هم‌زمان این سه عامل بر مقدار گرانیوی است. با افزایش دما از ۲۵ °C به ۳۵ °C و افزایش زمان از ۲۴ ساعت به ۷۲ ساعت در مواد قندی مختلف، گرانیوی کاهش می‌یابد. از لحاظ تئوری، با توجه به معادله (۴)، قند موجود در ماده تخمیر و منجر به تولید بیواتانول با بازده در حدود ۵۰٪ می‌شود.



در آزمایشی که توسط زنتو و همکاران [۷] انجام شد، بیشترین میزان تخمیر و تولید بیواتانول در ۳۵ °C به‌دست آمد و پس از آن تولید اتانول کاهش یافت. در آزمایش اخیری که به بررسی خواص بیواتانول حاصل از سبزیجات پرداخته شده، نتایج نشان داد که با افزایش دما، گرانیوی اتانول کاهش می‌یابد [۱۸].

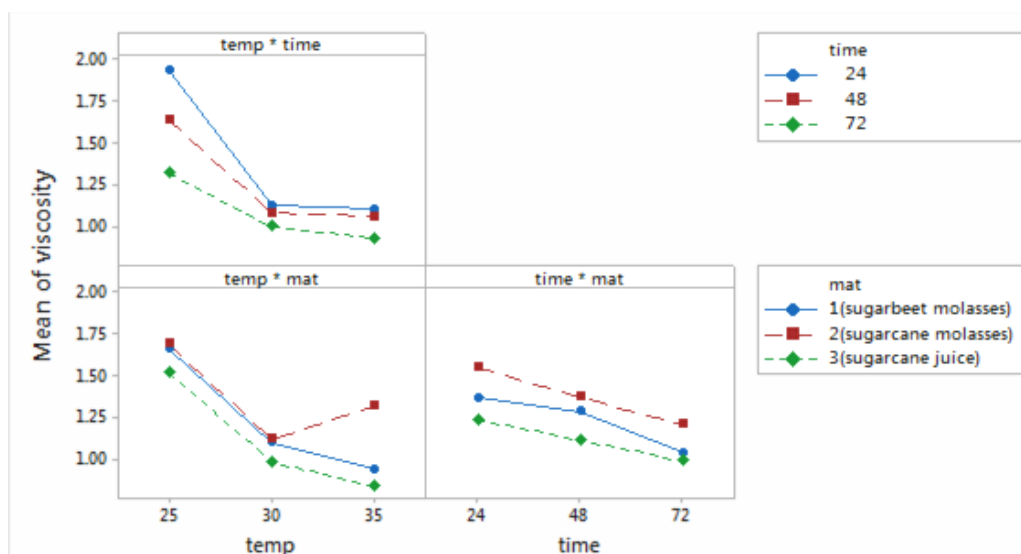


Figure 3- time-temperature-material interaction on bioethanol viscosity

شکل ۳- اثر متقابل زمان، دما و نوع ماده قندی بر گرانیوی بیواتانول

گرانروی ملاس نیشکر در دمای ۲۵ °C و بعد از ۷۲ ساعت به میزان ۱/۵۱۷۴ cSt بود که به میزان گرانروی استاندارد بیواتانول، که ۱/۵۲ cSt است [۱۹]، بسیار نزدیک بود. در آزمایشی که موهاجی [۱۸] بر روی بیواتانول حاصل از سبزیجات خام انجام داد، نزدیک ترین گرانروی مربوط به سبزی *saccharum officinarum linn* بود که به میزان ۱/۶۳۷ cSt بود.

تحلیل اثر شرایط تخمیر بر چگالی بیواتانول

تجزیه واریانس داده‌های چگالی حاصل از بیواتانول‌های تولیدی در جدول ۴ نمایش داده شده است. درصد خطای استاندارد چگالی ۰/۰۱۰۵۷ گزارش شد.

جدول ۴- جدول تجزیه واریانس اثر شرایط تخمیر بر چگالی بیواتانول

Table 4- variance analysis of fermentation condition effect on bioethanol density

source	Sum of squares	df	Mean of square	F- value	Sig
time	0.00	2	0.0000801	0.271*	0.035
temperature	0.005	2	0.002	8.248*	0.001
material	0.002	2	0.001	3.560*	0.035
Time*temp	0.001	4	0.000	0.703	0.593
Material*temp	0.003	4	0.001	2.440	0.058
Material*time	0.001	4	0.000	0.764	0.554
Material*temp*time	0.002	8	0.000	0.855	0.559
error	0.016	54	0.000		
total	77.095	80			

* نشان دهنده معناداری در سطح احتمال ۵٪ است.

با توجه به جدول ۴، در اندازه‌گیری میزان چگالی بیواتانول، تنها اثرات اصلی معنادار بودند. نمودار این اثرات در شکل ۴ دیده می‌شود.

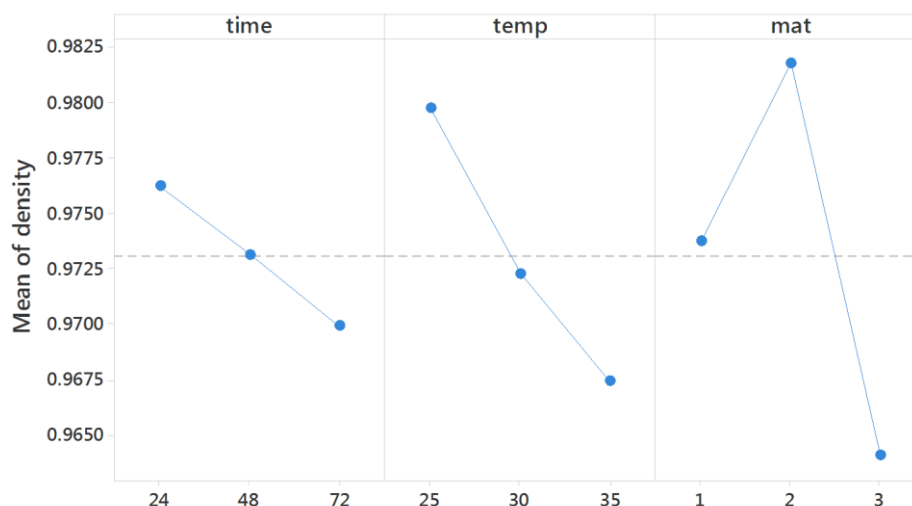


Figure 4- main effect of temperature, time and material on bioethanol density

شکل ۴- اثرات اصلی دما، زمان و نوع ماده قندی بر چگالی بیواتانول

مطابق با گزارش کومبار و همکاران، وابستگی چگالی به دما را می‌توان در مدل ریاضی چندجمله‌ای درجه دو زیر مشاهده کرد [۲۰]:

$$\rho(t) = a_2 t^2 + a_1 t + a_0 \quad [\text{gcm}^{-3}; ^\circ\text{C}] \quad (5)$$

که در آن ρ چگالی و t دماست.

با افزایش دما از 25°C به 35°C ، چگالی نمونه‌ها کاهش یافت. در آزمایش‌هایی مشابه که توسط ولنت و همکاران [۲۱] و کومبار [۲۰] انجام شد، آن‌ها چگالی مخلوط بیواتانول و بنزین را در دماهای متفاوت آزمایش کردند و به این نتیجه رسیدند که دما و چگالی نسبت معکوسی بر روی هم دارند. با توجه به نتایج تحقیق حاصل و شکل ۲، با افزایش دما و تخمیر بیشتر قند و تبدیل آن به الکل، چگالی کاهش یافت. طبق تحقیقات پیکرینگ و همکاران [۱۷]، بین غلظت الکل و چگالی نسبت معکوس وجود دارد، اما در آزمایش کومبار [۲۰]، در یک دمای معین، با افزایش میزان اتانول به مخلوط، چگالی افزایش یافت. دلیل این عدم هم‌خوانی را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که در تحقیق حاضر صرفاً چگالی بیواتانول تنها بررسی شد، اما در مخلوط با بنزین مطمئناً چگالی مخلوط، بیشتر متاثر از چگالی بنزین است که چگالی بالاتری نسبت به الکل دارد. البته، نمی‌توان از تاثیر دما نیز غافل شد.

در مطالعه‌ای که توسط موهاجی و همکاران [۱۸] انجام شد، مقدار بهینه چگالی برای سبزی *maranta arundinacealinn* به میزان 0.796 g/cm^3 به دست آمد که به میزان استاندارد بیواتانول 0.798 g/cm^3 بسیار نزدیک است [۱۹]. در تحقیق حاضر، نزدیک‌ترین چگالی به مقدار استاندارد در دمای 35°C و بعد از ۷۲ ساعت برای شربت نیشکر با میزان 0.956 g/cm^3 بود که بالاترین درصد اتانول را داشت. دلیل اختلاف نسبتاً زیاد با مقدار استاندارد را می‌توان چنین توجیه کرد که بیشینه درصد اتانول تولیدی در این تحقیق از میزان اتانول 99.7% کمتر است.

اثر شرایط تخمیر بر نقطه اشتعال بیواتانول

تجزیه واریانس داده‌ها در جدول ۵ ملاحظه می‌شود. درصد خطای استاندارد نقطه اشتعال $6/31$ گزارش شد. با توجه به آن تمام اثرات اصلی و اثرات متقابل معنادار شدند؛ یعنی نقطه اشتعال بیواتانول متاثر از تمام سه متغیر اصلی دما، زمان و نوع ماده قندی است.

جدول ۵- جدول تجزیه واریانس اثر شرایط تخمیر بر نقطه اشتعال بیواتانول
Table 5- variance analysis of fermentation condition effect on bioethanol flash point

Source	Sum of squares	df	Mean square	F- value	Sig
Time	878.22	2	439.111	1756.44**	0.000
Temperature	897.26	2	448.778	1795.11**	0.000
material	740.22	2	370.111	1480.44**	0.000
Temp*time	122.44	4	30.611	122.44**	0.000
Temp*material	98.44	4	24.611	98.44**	0.000
Time*material	85.78	4	21.444	85.78**	0.000
Temp*Time*material	73.56	8	9.194	36.78**	0.000
error	13.50	54	0.250		
total	2909.72	80			

* نشان‌دهنده معناداری در سطح احتمال ۱٪ است.

مقایسه میانگین اثرات متقابل دما-زمان با استفاده از آزمون دانکن انجام شد و نتایج در جدول ۶ به نمایش درآمد.

جدول ۶- بررسی مقایسه میانگین اثرات متقابل دما-زمان بر نقطه اشتعال بیواتانول
Table 6- means comparison of temperature-time interaction on bioethanol flash point

Temperature ($^{\circ}\text{C}$) \n Time (h)	25	30	35
24	41.667 ^a	35 ^b	29.66 ^c
48	34.667 ^b	30 ^c	27 ^d
72	30 ^c	27 ^d	25.333 ^e

بالوندهای مشابه در یک زیرگروه قرار دارند؛ یعنی اختلاف معناداری باهم ندارند.

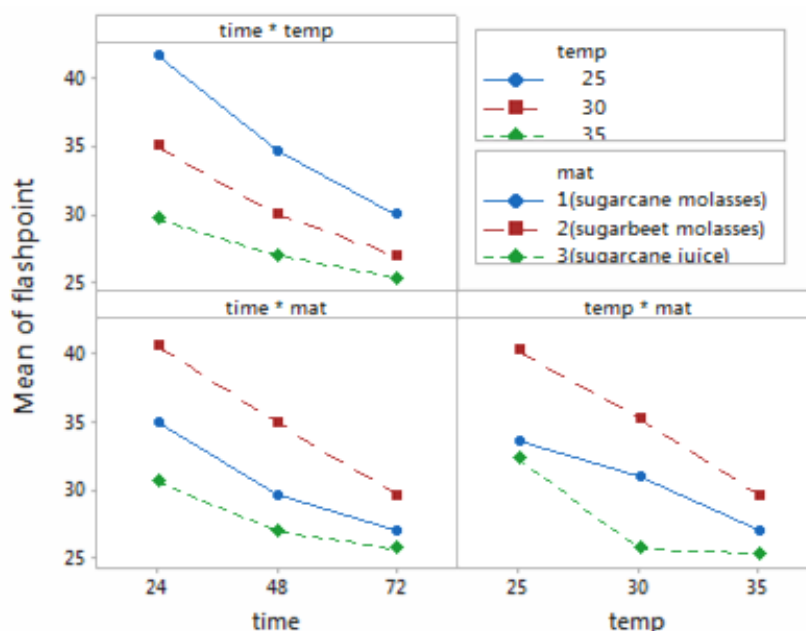
با توجه به جدول ۶، در دمای ۲۵ °C، هرچه مدت زمان تولید اتانول از ۲۴ ساعت به ۴۸ و ۷۲ ساعت افزوده شود، نقطه اشتعال تفاوت معناداری پیدا کرده و از میزان آن کاسته می‌شود، چراکه درصد قند بیشتری تخمیر شده و هرچه محتوی الکل بالاتر باشد، نقطه اشتعال پایین‌تر است. این روند در دماهای ۳۰ °C و ۳۵ °C نیز مشاهده می‌شود. در گزارشی که از سوی قبادیان و همکاران [۲۲] ارائه شد، با افزایش تنها ۳٪ از بیواتانول به مخلوط متیل‌استر دیزل و آفتابگردان، نقطه اشتعال ۱۶ °C کاهش یافت.

جدول ۷ مقایسه میانگین اثرات متقابل نوع ماده و زمان تولید بر مقدار نقطه اشتعال بیواتانول را با استفاده از آزمون دانکن نشان می‌دهد. با افزایش دما از ۲۵ °C به ۳۵ °C هم برای ملاس چغندر و هم برای ملاس نیشکر، کاهش نقطه اشتعال به شکل معناداری قابل مشاهده است، اما برای شربت نیشکر بین دمای ۳۰ °C و ۳۵ °C تغییرات نقطه اشتعال معنادار نبود. علت آن است که به دلیل میزان قند بالاتر، بیشتر عملیات تخمیر در دماهای اولیه آن صورت گرفته و پس از ۳۰ °C تولید الکل به شکل محسوسی انجام نپذیرفته است. البته، در این تحقیق، حداکثر دمای به کاررفته برای تولید بیواتانول ۳۵ °C در نظر گرفته شد، زیرا در دمای بالاتر از آن، باکتری‌های موجود در مخمر از بین می‌روند. این اثرات متقابل را می‌توان در شکل ۵ نیز مشاهده کرد.

جدول ۷- اثر متقابل دما و نوع ماده قندی بر نقطه اشتعال بیواتانول
Table 7- temperature-material interaction on bioethanol flash point

Temperature (°C) \ material	25	30	35
sugar beet M	33.6667 ^c	31 ^e	27 ^g
Sugarcane M	40.3333 ^a	35.3333 ^b	29.666 ^f
Sugarcane S	32.3333 ^d	25.667 ^h	25.667 ^h

بالوندهای مشابه در یک زیرگروه قرار دارند، یعنی اختلاف معناداری با یکدیگر ندارند.



شکل ۵- اثرات متقابل دما، زمان و ماده قندی بر نقطه اشتعال بیواتانول
Figure 5- temperature-time-material interaction on bioethanol flash point

جدول ۸ نیز مقایسه میانگین اثرات متقابل زمان و نوع ماده قندی بر نقطه اشتعال بیواتانول را نشان می‌دهد. با توجه به این جدول، با افزایش گذر زمان از ۲۴ ساعت تا ۷۲ ساعت، هم در ملاس نیشکر و هم در شربت نیشکر، اختلاف معناداری بر میزان نقطه اشتعال اندازه‌گیری شده مشاهده شد، اما برای ملاس چغندر قند، بین زمان ۴۸ تا ۷۲ ساعت تخمیر، اختلاف معناداری مشاهده نشد. طبق یافته‌های محققان بعد از ۳۶ ساعت مقدار قند باقی‌مانده قابل تخمیر قابل چشم‌پوشی است [۲۳]. بنابراین، اغلب تخمیر قند چغندر در ۴۸ ساعت اول آن رخ می‌دهد.

جدول ۸- اثرات متقابل زمان-نوع ماده قندی بر نقطه اشتعال بیواتانول
Table 8- time-material interaction on bioethanol flash point

Time(h)	24	48	72
sugar beet M	35 ^b	27 ^e	27 ^e
Sugarcane M	40.667 ^a	35 ^b	29.667 ^d
Sugarcane S	30.667 ^c	29.667 ^d	25.666 ^f

بالاوندهای مشابه در یک زیرگروه قرار دارند، یعنی اختلاف معناداری با یکدیگر ندارند.

نقطه اشتعال بیواتانول خالص 13°C است. لذا، دارای فراریت و فشار بخار بالایی است که می‌تواند ضعف بیودیزل در تاخیر در اشتعال، متمیزه شدن و مشکلات احتراقی را جبران کند [۲۴]. اما، به‌تنهایی نیز نمی‌توان آن را در موتور به‌کار برد، بلکه با توجه به ایجاد خوردگی و سایش در موتور، معمولاً به‌شکل ترکیبی با بنزین و دیزل استفاده می‌شود. میزان استاندارد بیواتانول با درصد الکل ۵۰ برابر با 24°C است [۱۹]. نزدیک‌ترین مقدار به‌میزان استاندارد، مربوط به شربت نیشکر در دمای 30°C و زمان ۷۲ ساعت بود که به‌میزان $24/5^{\circ}\text{C}$ گزارش شد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ۲۷ نمونه اتانول از سه نوع ماده قندی (ملاس نیشکر، چغندر قند و شربت نیشکر) در سه زمان ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعت و سه دمای 25°C ، 30°C و 35°C با استفاده از روش تخمیر تولید شد. بیشترین غلظت بیواتانول تولیدی مربوط به شربت نیشکر در دمای 35°C و بعد از ۷۲ ساعت گزارش شد. روش ارائه‌شده برای تولید بیواتانول از مواد قندی توانست سوخت با خصوصیات کیفی منطبق با استاندارد سوخت‌های بیواتانول را فراهم کند.

اثرات سه متغیر مستقل دما، زمان و نوع ماده قندی بر گرانشی، چگالی و نقطه اشتعال به‌شکل زیر گزارش شد:

- ۱- با افزایش دما، گرانشی نمونه‌ها کاهش یافت. نزدیک‌ترین گرانشی به میزان استاندارد بیواتانول مربوط به ملاس نیشکر در دمای 25°C و بعد از ۷۲ ساعت به‌میزان $1/5174\text{ cSt}$ بود. با گذر زمان و افزایش میزان الکل، گرانشی نمونه‌ها نیز کاهش یافت. بالاترین مقادیر گرانشی مربوط به ملاس نیشکر و به‌دنبال آن مربوط به ملاس چغندر و شربت نیشکر بود.
- ۲- با افزایش دما و زمان، چگالی کاهش یافت. همچنین، نوع ماده قندی هم بر میزان چگالی اثر معناداری داشت. در تحقیق حاضر، نزدیک‌ترین چگالی به مقدار استاندارد در دمای 35°C و بعد از ۷۲ ساعت برای شربت نیشکر با میزان $0/9560\text{ g/cm}^3$ بود.

- ۳- تغییر نقطه اشتعال بیشتر متأثر از میزان اتانول موجود است و هرچه زمان و دما بالاتر رود و تخمیر قند به الکل بیشتر شود، نقطه اشتعال کاهش می‌یابد. البته، از تاثیر معنادار نوع ماده قندی بر نقطه اشتعال بیواتانول نیز نمی‌توان غافل شد که آن هم متأثر از میزان الکل موجود در ماده است. در این تحقیق، نقطه اشتعال $24/5^{\circ}\text{C}$ به‌عنوان نزدیک‌ترین نقطه اشتعال به میزان استاندارد بیواتانول گزارش شد که مربوط به شربت نیشکر در دمای 30°C و زمان ۷۲ ساعت بود.

منابع

1. L. Hernandez and V. Kafarov, "Use of bioethanol for sustainable electrical energy production," *Int J Hydrogen Energy*, 34, 2009, pp. 7041-50.
2. M. Balat and H. Balat. "Recent trends in global production and utilization of bioethanol fuel," *Appl Energy*, 86, 2009, pp. 2273-82.
3. A. Walter, F. Rosillo-Calle, P. Dolzan, E. Piacente and K. Borges da Chuna, "Perspectives on fuel ethanol consumption and trade" *Biomass Bioenergy*, 32, 2008, pp. 730-48.
4. G. Najafi and et al, "Potential of bioethanol production from agricultural wastes in Iran," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2009, pp. 1418-1427.
5. L. A. Rodríguez and et al, "Bioethanol production from grape and sugar beet pomaces by solid-state fermentation," *International journal of hydrogen energy*, 35, 2010, pp. 5914-5917.
6. S. Dodic and et al, "Bioethanol production from thick juice as intermediate of sugar beet processing," *Biomass and bio-energy*, 33, 2009, pp. 822-827.
7. H. Zentou and et al, "Effect of Operating Conditions on Molasses fermentation for Bioethanol production," *International Journal of Applied Engineering Research*, 12, No. 15, 2017, pp. 5202-5506
8. A. B. M. Sharif Hossain and et al, "Bioethanol fuel production from rotten banana as an environmental waste management and sustainable energy," *African Journal of Microbiology Research*, 5, No. 6, 2012, pp. 586-598
9. O. C. Nwifo, O. M. I. Nwafor and J. O. Igbokwe. "Effects of blends on the physical properties of bioethanol produced from selected Nigerian crops," *International Journal of Ambient Energy*, 3, No. 71, 2013, pp. 10-15
10. E. Torres-Jimenez and *et al.* Physical and chemical properties of ethanol–diesel fuel blends," *Fuel*, 90, 2011, pp. 795-802.
11. L. Pidol, B. Lecoite, L. Starck and N. Jeuland, "Ethanol–biodiesel–diesel fuel blends: performances and emissions in conventional diesel and advanced low temperature combustions," *Fuel*, 93, 2012, pp. 329-38.
12. E. Alptekin and M. Canakci, "Characterization of the key fuel properties of methyl ester-diesel fuel blends," *Fuel*, 88, 2009, pp. 75-80
13. P. Kwanchareon, A. Luengnaruemitchai and S. Jai-In, "Solubility of a diesel– biodiesel–ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine," *Fuel*, 86, 2007, pp. 1053-61
14. K. Anand, A. Ranjan and P. S. Mehta, "Estimating the viscosity of vegetable oil and biodiesel fuels," *Energy Fuels*, 24, 2009, pp. 664-672.
15. D.G. Li and et al. "Physico-chemical properties of ethanol–diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines," *Renewable Energy*, 30, 2005, pp. 967-976.
16. M. Zöldy, "Ethanol–biodiesel–diesel blends as a diesel extender option on compression ignition engines," *Transport*, 26, 2011, pp. 303-9.
17. G. J. Pickering and et al. "The Effect of Ethanol Concentration on the Temporal Perception of Viscosity and Density in White Wine," *Am. J. Enol. Vitic*, 49, No. 3, 1998, pp. 306-318.
18. D. H. Sutjahjo, "The characteristics of bioethanol fuel made of vegetable raw materials," *Materials Science and Engineering*, 296, 2018, pp. 012-019
19. <https://www.engineeringtoolbox.com/ethanol-ethyl-alcohol-properties>, Accessed 10/10/2018.
20. V. Kumbar and P. Dostal, "Temperature dependence density and kinematic viscosity of petrol, bioethanol and their blends," *Pak. J. Agri. Sci*, 51, No. 1, 2014, pp. 175-179
21. O. S. Valente, V. M. D. Pasa, C. R. P. Belchior and J. R. Sodré, "Physical–chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends," *Fuel*, 90, 2011, pp. 1700-1702.
22. H. Rahimi, B. Ghobadian, v. Yusaf, G. Najafi and M. Khatamifar, "Diesterol: an environment-friendly IC," *engine fuel. Renew Energy*, 34, 2009, pp. 335-42.
23. Y. Zheng, C. Yu, Y. S. Cheng, C. Lee, C. W. Simmons, T. M. Dooley and J. S. VanderGheynst, "Integrating sugar beet pulp storage, hydrolysis and fermentation for fuel ethanol production," *Applied Energy*, 93, 2012, pp. 168-175.
24. Y. Guo, H. Wei, F. Yang, D. Li, Fang, R. Lin, "Study on volatility and flash point of the pseudo-binary mixtures of sunflowerseed-based biodiesel + ethanol," *Journal of Hazardous Materials*, 167, 2009, pp. 625-629

English Abstract

The investigation of production processing effect on some bioethanol qualitative properties

Azar Khodabakhshikoulai¹, Hassan Sadrnia^{2*}, Mohammad Tabasizadeh³ and Barat Ghobadian⁴

1. Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, azar.khodabakhshikoolai@mail.um.ac.ir

2. Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Hassan.sadrnia@um.ac.ir

3. Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, tabasizadeh@um.ac.ir

4. Faculty of Agriculture, TarbiatModarres University, Tehran, ghobadib@modares.ac.ir

*Corresponding author

(Received: 2018.12.4, Received in revised form 2019.1.7, Accepted: 2019.2.10)

In the current paper, the optimum conditions for bioethanol production from sugars were surveyed. Then the operational condition effect on some physical characteristics of bioethanol fuel was investigated. 27 types of bioethanol samples from sugarcane molasses, sugar beet molasses and sugar cane juice were produced at anaerobic fermentation condition in three different temperature levels of 25 °C, 30 °C and 35 °C and in three different time levels of 24h, 48 h and 72 h. Then the values of density, kinematic viscosity and flash point were calculated in triplets. The results showed that with increasing the temperature and time processing, the viscosity, density and flashpoint would be decreased. The sugar type had a significant effect on these parameters. The closest value of viscosity to its standard amount was related to sugarcane molasses, producing at 25 °C and after 72 h fermentation, which was 1.5174 cSt. The nearest amount of density to its standard value was reported 0.9560 which was attributed to sugarcane juice producing at 35 °C and after 72 hours and for flashpoint it was 24.5 °C which belonged to sugarcane juice at 30 °C and 72 hours. The most bioethanol concentration was 74 gr.L⁻¹ which was produced from sugarcane juice at 35 °C and after 72h.

Keywords: bioethanol, fermentation, viscosity, density, flashpoint