



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

تولید بیودیزل از روغن جلبک در اسیدهای چرب آزاد با تبدیل کاتالیزوری

دومرحله‌ای

چکیده

تأثیر دما و زمان ذخیره‌سازی بر ترکیب لیپید *Scenedesmus sp* مورد مطالعه قرار گرفت. هنگامی که در دمای 4 درجه سانتی‌گراد یا بالاتر نگهداری شود، محتوای اسید چرب آزاد در زیست‌توده مرطوب در طی 4 روز از یک مقدار کم تا 62٪ افزایش می‌یابد. روغن جلبک با محتوای بالای اسیدچرب آزاد، توسط تبدیل کاتالیزوری دومرحله‌ای، پیش‌استرسازی و تبادل استری به بیودیزل تبدیل شد. سرعت تبدیل تری‌گلیسرولها در نسبت مولی 1:12 متانول به روغن، استفاده از هیدروکسید پتاسیم 2٪ به عنوان کاتالیزور در دمای 65 درجه سانتی‌گراد به مدت 30 دقیقه 100 درصد افزایش یافت. مقیاس فرآیند تولید بیودیزل از روغن جلبک‌های *Scenedesmus sp* و *Nannochloropsis sp* افزایش یافت. بیودیزل خام با استفاده از خاک رنگ‌بر خالص‌سازی شد. به جز برای محتوای رطوبت، بیودیزل با استانداردهای ملی چین مطابقت دارد.

1. مقدمه

بیودیزل از آلکیل استرهای اسید چرب ساخته‌شده از تری‌گلیسیریدها (TAG)، دی‌آسیل‌گلیسرول‌ها (DAG)، اسیدهای چرب آزاد (FFA) و فسفولیپیدها (PL) تشکیل می‌شود که به طور سنتی از روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی حاصل می‌شود (Leung و همکاران 2010، Vyas et al. 2010). در مقایسه با سوخت دیزل معمولی، بیودیزل مقادیر بالاتری از گوگرد و نیتروژن دارد و در نتیجه پس از احتراق SO_x ، NO_x ، CO، بنزن و تولوئن کمتری آزاد می‌شود. یک تنگنای عمده‌ی محدود کردن توسعه صنعت بیودیزل، تهیه و قیمت مواد اولیه می‌باشد (Greenwell و همکاران، 2010؛ Naik و همکاران، 2010). یک منبع امیدبخش برای بیودیزل، ریز جلبک است که بدون استفاده از زمین زراعی و رقابت برای تولید غذا می‌تواند در آب تازه یا دریا رشد کند (Singh et al. 2011a). برخی از میکرو جلبک‌ها دارای بیومس و بهره‌وری بالای روغن هستند (Hu و همکاران، 2008؛

ویلیامز و لورنز، 2010). تولید بیودیزل از جلبک‌ها به‌طور کلی توسط یکی از سه روش زیر انجام می‌شود. اولین پروتکل دومرحله‌ای این است که در آن روغن جلبک با حلال‌های آلی استخراج می‌شود و سپس با استفاده از یک کاتالیزور، مانند اسید، به عنوان مثال یک اسید (Krohn و همکاران، 2011؛ Nagle و Lemke، 1990)، یک باز (Umdu و همکاران، 2009؛ Vijayaraghavan و Hemanathan، 2009) یا یک آنزیم (Li و همکاران، 2007) به بیودیزل تبدیل می‌شود. روش دوم به‌طور مستقیم با استفاده از کاتالیزور اسیدی در فشار اتمسفر و دمای محیط بیودیزل را از بیومس جلبک تولید می‌کند (Ehimen و همکاران، 2010؛ جانسون و ون، 2009؛ Wahlen و همکاران، 2011). روش سوم، تبدیل یک مرحله‌ای برای تولید بیودیزل در فشار و درجه حرارت بالا، بدون نیاز به استفاده از کاتالیزور است (Huang و همکاران، 2011؛ Patil و همکاران، 2011). هر روش ذاتاً دارای مزایا و معایبی است. روش 2 نیاز به غلظت بالای اسیدسولفوریک دارد زیرا رطوبت در بیومس عامل محدود کننده‌ای برای بازده تبدیل است (Ehimen و همکاران، 2010؛ جانسون و ون، 2009). در مقابل، رطوبت را می‌توان تحت شرایط بحرانی یا فوق بحرانی روش 3 نادیده گرفت (Patil و همکاران، 2011)؛ با این حال، در شرایط بحرانی یا فوق بحرانی واکنش‌های جانبی اتفاق می‌افتد که اسیدهای آلی و ترکیبات نیتروژن هتروسیکلی از تخریب پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها تولید می‌شوند (Huang و همکاران، 2011). این آلاینده‌ها کیفیت بیودیزل را کاهش می‌دهند و یا در فرآیند تصفیه دخالت می‌کنند. از دیدگاه اقتصادی و ارزش انرژی، استخراج مستقیم روغن از دوغاب جلبک مرطوب، مورد توجه قرار گرفته است (Xu و همکاران، 2011)، اما مسائل مربوط به پایداری روغن در جلبک‌های مرطوب برداشت شده هنوز باید مورد توجه قرار گیرد. چربی‌های سلولی در بیومس جلبک‌های مرطوب ممکن است به کمک آنزیم‌های داخلی تجزیه شود (Singh و همکاران، 2011 b). در طی ذخیره‌سازی طولانی، چربی‌های سلولی می‌توانند به اسیدهای فرار (Foree و Mccarty، 1970) یا اسید چرب آزاد تجزیه شوند (Alencar و همکاران، 2010). Krohn و همکاران (2011) گزارش کردند که اسید چرب آزاد در روغن استخراج‌شده از بیومس جلبک می‌تواند به بالاتر از 84٪ برسد (وزن روغن). چنین سطح بالایی از FFAs در طی رشد جلبک غیرمحمول است زیرا آن‌ها روی سلول اثر سمی دارند (Wu و همکاران، 2006). در مطالعه حاضر،

تغییرات در FFA و TAG در بیومس جلبک ذخیره شده‌ی مرطوب در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. روغن جلبک از گونه‌های *Scenedesmus sp.* موجود در آب‌تازه، نمونه‌های دریایی *Nannochloropsis sp.* و *Dinoflagellate*؛ و بیگانه‌خوار شامل سطوح مختلف اسید چرب آزاد با استفاده از دو مرحله فرآیند تحت شرایط بهینه به بیودیزل تبدیل شدند و راندمان بیودیزل و خواص سوخت تجزیه و تحلیل شد.

2. روش‌ها

2.1 کشت و برداشت جلبک

دکتر Hu Qiang در دانشگاه ایالتی آریزونا *Scenedesmus sp.* را تهیه کرد. این جلبک در پنل یک بیو راکتور 500 لیتری با محیط اصلاح‌شده BG11 حاوی 0/375 گرم بر لیتر رشد کرد. کشت‌ها به مدت 14 روز تحت $200 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ از نور مصنوعی رشد کرده و با هوای فشرده (1٪ CO_2) حباب‌ها شکل گرفتند. *Nannochloropsis sp.* جداشده از ساحل چینگدائو، چین تحت شرایط مشابه *Scenedesmus sp.* ما در محیط اصلاح‌شده f/2 حاوی 0/375 گرم بر لیتر نیترات سدیم به مدت 10 روز کشت داده شدند. این کشت‌ها به حدود 100 گرم بر لیتر با استفاده از غشاء میکروفیلتراسیون با فیبر توخالی PVDF (Motimo Co., Tianjin, China) تغلیظ شدند و سپس به مدت 5 دقیقه در 2632g سانتریفیوژ انجام شد. این فرایند منجر به تولید جلبک با رطوبت حدود 75 درصد می‌شود. روغن *Dinoflagellate* از Hubei Fuxing Biotechnology Co., Ltd., China خریداری شد و عصاره هگزان یک محیط کشت بیگانه‌خوار بود.

2.2 ذخیره‌سازی خمیر جلبک

جلبک‌های *Scenedesmus sp.* به دو بخش تقسیم شدند. یک بخش از آن برای مدت طولانی در دمای 80- درجه سانتی‌گراد ذخیره شد. قسمت دیگر آن به چند قسمت کوچک‌تر تقسیم شد و در دماهای مختلف (80-، 20-، 4-، 20 و 37 درجه سانتی‌گراد) ذخیره گردید. پس از 24، 48 و 72 ساعت، نمونه‌ها در دمای 80- درجه سانتی‌گراد توسط روش خشک‌کن انجمادی خشک شدند و محتوای چربی آن‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

2.3 آنالیز وزن سنجی محتوای چربی

مقدار کل لیپید با استفاده از روش اصلاح شده Bligh و Dyer و آنالیز وزن سنجی تعیین گردید (Bligh و Dyer 1959). حدود 100 میلی گرم از پودر جلبک خشک شده در دمای 65 درجه سانتی گراد با 5 میلی لیتر از محلول کلروفورم/متانول (2:1) در طول 1 ساعت مخلوط شدند. سپس مخلوط به مدت 5 دقیقه در 948g سانتریفیوژ شد. ماده شناور رویی جمع آوری شد و زیست توده باقی مانده بیشترتر از دو بار استخراج شد. مایعات رویی ترکیب شدند و محلول کلروفورم و 1٪ کلرید سدیم با نسبت حجمی نهایی 1:1:0/9 (کلروفورم / متانول / آب) به آنها اضافه شدند. سپس اجازه داده شد تا محلول ته نشین شود و با دقت به یک بطری انتقال داده شد و در دمای ثابت 60 درجه سانتی گراد تحت جریان نیتروژن خشک شد. مقدار کل چربی به صورت درصد وزنی جلبک خشک محاسبه شد.

2.4 آنالیز ترکیبات لیپیدی

اجزای لیپید با استفاده از یک سیستم کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) (TLC-FID, MK-6, Iatron (TLC Laboratories, Inc., Japan) آنالیز شدند (Fedosov و همکاران، 2011). نمونه‌ها با غلظت 5 میلی گرم بر میلی لیتر در کلروفورم حل شد. آنها سپس بر روی میله‌های کوارتز پوشش داده شده با سیلیکا Chroma-rod S-III پدیدار شدند. میله‌ها در یک سیستم حلال بنزن توسعه داده شدند: کلروفورم: متانول (150:60:2, v/v/v) در اولین مهاجرت 7 سانتی متر، به دنبال آن مهاجرت دوم در محلول بنزن: هگزان (50:50, v/v) 10 سانتی متر بود. میله‌ها به مدت 1 دقیقه در آون 70 درجه سانتی گراد خشک شدند و قبل از آن در آنالایزر Iatroscan اسکن شدند، که با سرعت جریان 160 میلی لیتر در دقیقه برای هیدروژن و 2 لیتر بر دقیقه برای هوا کار می‌کرد. هر کدام از اجزای لیپید توسط استانداردهای خالص با استفاده از کروماتوگرافی شناسایی شدند (استرول استر، SE، متیل استر اسید چرب، FFA، TAG، DAG، مونو آسیل گلیسرول، MAG، PL از شرکت سیگما، MO، USA خریداری شدند). مقادیر هر کدام از اجزاء از مساحت‌های پیک استانداردهای خالص برآورد شده است. برای تعیین مقدار اسید، نمونه‌ها در مخلوطی از اتانول آبدار و دی اتیل اتر (1:1) حل شد و طبق استاندارد ملی

چین (GB/T 264-1983) با 0/1 KOH مول بر لیتر تیترا شد. نتایج به صورت میلی گرم KOH در گرم روغن بیان می شود.

2.5. استخراج روغن از خمیر جلبک مرطوب

روش توصیف شده توسط چن و همکاران (2011) برای استخراج از روغن خمیر جلبک مرطوب دنبال شد. به طور خلاصه، خمیر جلبک (4/75٪ رطوبت) در دمای اتاق خنک گردید و قبل از اینکه با اتانول مخلوط شود با فشار بالا به محفظه استخراج بارگیری شد. گاز نیتروژن به محفظه رانده شد تا فشار 1.5 مگاپاسکال حفظ شود. دمای استخراج کننده 50 دقیقه در 120 درجه سانتی گراد نگهداری شد. نمونه ها قبل از کاهش فشار تا دمای اتاق خنک شدند. مخلوط استخراج برای جداسازی محلول روغن و جلبک های باقی مانده، به مدت 5 دقیقه در 2632g سانتریفیوژ شد. در نهایت، برای بازیافت روغن جلبک، حلال با استفاده از یک بخار ساز روتاری تبخیر شد.

2.6. تولید بیودیزل از روغن جلبک

با هم زدن 1٪ اسید فسفریک و 10٪ آب در دمای 85 درجه سانتی گراد به مدت 1 ساعت اکثر فسفولیپیدها و ناخالصی های غیر لیپیدی روغن *Dinoflagellate* حذف شدند. مخلوطی از نسبت های مختلف روغن *Dinoflagellate* و FFAs، که توسط هیدرولیز روغن تولید شده از *Dinoflagellate*، که در آزمایشگاه ما تهیه شد، برای رساندن نمونه های روغن به غلظت 8.5٪، 23٪ و 96٪ FFA آماده شدند. روغن گرفته شده یا مخلوطی از روغن های استخراج شده و FFA در ابتدا برای رساندن به سطح پایین FFA با استفاده از کاتالیزت اسیدی پیش تصفیه شد. 5 گرم از نمونه با 2.0 میلی لیتر متانول حاوی اسیدسولفوریک 3/3 درصد (g/100 mL) مخلوط شد. این مخلوط ها به مدت 120 تا 180 دقیقه در دمای 65 درجه سانتی گراد هم زده شد. برای نمونه ای با بیشترین مقدار FFA، 2 میلی لیتر متانول به مخلوط اضافه شد و استرسازی گزارش شد. مقدار اسید هر نمونه روغن، هر 15 دقیقه تعیین شد. روغن های تصفیه شده (5 گرم) با 2 میلی لیتر متانول حاوی یکی از کاتالیزت های زیر (هیدروکسید پتاسیم، KOH، هیدروکسید سدیم، NaOH یا پتاسیم متوکسید، KOCH_3)، 10% (g/100 MI) در دمای 60 درجه سانتی گراد در مدت 60 دقیقه با سرعت دور 100 چرخش در یک ساعت

مخلوط شدند. نمونه‌هایی که در فواصل 10 دقیقه جمع‌آوری شده‌اند، برای حذف متانول و کاتالیزور واکنش نداده با آب دی‌یونیزه شسته شدند و مقادیر نسبی TAG و FAME تعیین شدند. هنگامی که شرایط تبدیل مطلوب تعیین شد، 100 گرم از روغن جلبک *Scenedesmus sp* و *Nannochloropsis sp*. برای تهیه بیودیزل خام استفاده شد.

2.7 خالص‌سازی بیودیزل خام جلبک

در دمای 80 درجه سانتی‌گراد و تحت خلاء، 10 گرم از خاک رنگ‌بر (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd., China) به 50 گرم بیودیزل خام جلبک اضافه شد و برای حذف رنگ‌دانه‌ها و سایر ناخالصی‌ها به مدت یک ساعت در تبخیرکننده چرخان قرار گرفت. خاک رنگ‌بر با استفاده از سانتریفوژ در 3790 g به مدت 10 دقیقه جدا شد. بیودیزل خالص‌شده و بیودیزل خام با هپتان تا غلظت 2/74 گرم بر لیتر رقیق شدند. نمونه رقیق‌شده با استفاده از یک اسپکتروفتومتر (Varian Inc., US) UV-Visible از 400 تا 800 نانومتر اسکن شد. مقدار کل کلروفیل و کاروتنوئیدها به‌وسیله Wellburn (1994) توصیف شد.

$$\text{Chlorophyll } a (C_a)(\mu\text{g mL}^{-1}) = 10.05(\text{OD}_{662}) - 0.77(\text{OD}_{644})$$

$$\text{Chlorophyll } b (C_b)(\mu\text{g mL}^{-1}) = 16.37(\text{OD}_{644}) - 3.14(\text{OD}_{662})$$

$$\text{Total carotenoids}(C_{x+c})(\mu\text{g mL}^{-1}) = (10000\text{OD}_{470} - 1.28C_a - 56.7C_b)/205$$

(1)

2.8 آنالیز اسید چرب

یک نمونه 0/5 میلی‌گرم از بیودیزل خالص در 1 میلی‌لیتر هپتان حاوی 50 میکروگرم هپتادکانیک اسید متیل استر ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COOCH}_3$) به‌عنوان استاندارد داخلی برای آنالیز FAME بر روی Varian 450GC (Varian Inc., USA) مجهز به یک آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID) و ستون موئین Agilent HP-5 GC ($0.25 \mu\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 30\text{m}$) حل شد و نیتروژن به‌عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای انژکتور در دمای 280 درجه سانتی‌گراد با یک حجم تزریق 2 میکرولیتر در حالت تقسیم (1:10) تنظیم شد و دمای آشکارساز در 280 درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. جزء FAME از مقایسه با استانداردهای معتبر کروماتوگرافی

(سیگما) شناسایی شد. مقادیر جزء FAME با استفاده از معادله (2) محاسبه شد، که در آن W مقدار نسبی هر اسید چرب است که در درصد کل اسید چرب ارائه می‌شود؛ m_s جرم استاندارد داخلی، f_i مقدار ضریب بخش i است، A_i مساحت پیک بخش i ، m وزن نمونه و A_s مساحت استاندارد است.

$$W = \frac{m_s \times f_i \times A_i}{m \times A_s} \times 100\% \quad (2)$$

2.9 بررسی بیودیزل جلبک

دانسیته، ویسکوزیته سینماتیک، پایداری اکسایشی، محتوای رطوبت، گوگرد، خاکستر سولفاته شده، گلیسرول آزاد و دمای تقطیر (دمای معادل اتمسفر، 90٪ بازیافت شده) مطابق با روش‌های توصیه‌شده توسط استاندارد ملی چین GB/T 20828-2007 مورد آزمایش قرار گرفت. مقدار فسفر بر اساس ASTM D4951 تعیین شد و مقدار بالای گرمایش با استفاده از کالریمتر IKA C2000 (آلمان) با توجه به استاندارد ملی چین GB/T 384-81 تعیین شد. هیدروژناسیون FAME با استفاده از Pd/C به‌عنوان کاتالیزور و هیدروژن به‌عنوان دهنده هیدروژن انجام شد. به‌طور خلاصه، 0/1 گرم Pd/C، (5 درصد وزنی شرکت Aladdin Chemistry، چین) در 25 میلی‌لیتر اتانول مطلق تحت فشار 0.2 MPa هیدروژن و خروجی 20 میلی‌لیتر در دقیقه پراکنده شد. پس از آن یک محلول 5 گرمی از FAME و 25 میلی‌لیتر اتانول مطلق در داخل راکتور قرار داده شد، در دمای 45 درجه سانتی‌گراد به مدت 2 ساعت نگهداری و سپس خنک شد. در نهایت، کاتالیزور با استفاده از یک فیلتر (0/45 میکرومتری) جدا شد و حلال با استفاده از یک تبخیرکننده چرخان برای بازیافت بیودیزل تبخیر گردید.

2.10 آنالیز آماری

آنالیز آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS 11.0 (SPSS Inc., Chicago, USA) انجام شد. ANOVA برای ارزیابی معنی‌دار بودن اختلافات فردی با مقادیر آستانه 0/05 آزمون Post-Hoc Tukey به کار گرفته شد.

3. نتایج و بحث

3.1 اثر شرایط ذخیره‌سازی بر ترکیب روغن جلبک

تغییرات در ترکیب لیپید خمیر مرطوب جلبک در یک دوره 1 روزه در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1 ترکیب شیمیایی لیپیدهای استخراج شده از مواد خام جلبک ذخیره شده در دمای مختلف.

Storage temperature (°C)	Lipid class content (% oil)					Total lipid (% biomass)	Acid value (mg KOH/g)
	SE & HC	TAG	FFA	DAG	PL		
-80	1.7	72.1	ND	1.7	24.3	33.4	9.1
-20	1.8	68.4	ND	2.0	28.1	30.6	8.2
4	2.3	40.5	26.9	6.3	24.2	35.7	66.3
25	2.5	4.4	70.3	2.8	19.5	36.6	117.1
37	3.1	3.3	66.8	4.3	22.6	35.4	115.8

ND: not detected.

صرف نظر از دمای ذخیره سازی، مقادیر لیپید 30 تا 36٪ وزن بیومس خشک بود. اختلاف بین محتوای لیپید

معنی دار نبود ($p > 0.05$); با این حال، ترکیب لیپیدها تحت دمای مختلف ذخیره سازی تغییر کرد.

زمانی که نمونه ها به جای -80 درجه سانتی گراد در 37 درجه سانتی گراد ذخیره شدند محتوای TAG (درصد

وزن روغن) به طور معنی داری ($p < 0.01$) از 72.1 به 3.3 درصد کاهش یافت؛ در عین حال، با افزایش دمای

ذخیره سازی، به جز معنی دار نبودن تفاوت آماری بین -80 و -20 درجه سانتی گراد، محتوای FFA به طور

معنی داری (از لحاظ $P < 0.01$) از یک سطح ناچیز تا 70/3 درصد افزایش یافت.

زمانی که دمای نگهداری از -80°C تا 4°C افزایش یافت مقدار DAG همچنین اندکی افزایش پیدا کرد. محتوای

SE و PL تقریباً ثابت باقی می ماند. تغییرات در ترکیب لیپید نمونه هایی که در دمای 4 درجه سانتی گراد نگهداری

می شوند پس از 24، 48 و 72 ساعت بعد در جدول 2 ذکر شده است.

جدول 2 ترکیب شیمیایی لیپید استخراج شده از مواد خام جلبک در دمای 4 درجه سانتی گراد برای زمان های

مختلف ذخیره می شود

Storage time (day)	Lipid class content (% oil)					Total lipid (% biomass)	Acid value (mg KOH/g)
	SE & HC	TAG	FFA	DAG	PL		
0	1.7	72.2	ND	1.7	24.4	33.4	9.1
1	2.3	51.7	19.2	6.1	20.6	35.5	63.1
2	2.5	27.2	43.8	4.2	22.3	35.4	95.3
3	2.6	19.8	55.6	2.3	19.8	36.0	108.3
4	2.5	11.2	62.0	2.4	22.0	35.6	116.9

ND: not detected.

به طور کلی، FFA در بیومس هایی که به مدت طولانی ذخیره شده، بیشتر یافت می شود. برعکس، TAG در

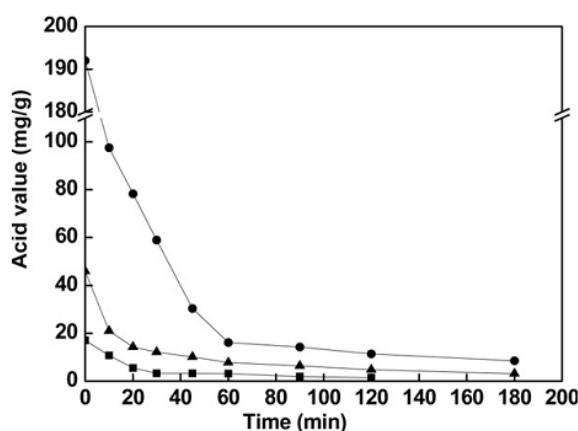
نمونه هایی که برای مدت های طولانی ذخیره شدند کاهش پیدا می کند، اما محتوای نسبی کل لیپید و لیپید قطبی

تغییر نمی‌کند. همان‌طور که در جداول 1 و 2 نشان داده شده است، کاهش در TAG با افزایش نسبی FFAs همراه بود، که این واقعیت را تأیید کرد که محتوای خالص TAG و FFA ثابت باقی مانده است. علاوه بر این، افزایش محتوای DAG می‌تواند به‌عنوان اثباتی برای شکست TAG ارائه شود، زیرا DAG محصول تجزیه TAG است. بنابراین، منطقی است فرض کنیم که FFA توسط هیدرولیز از TAG تولید شده است. اجزای چربی سلول‌های جلبک (TAG، DAG، فسفولیپیدها و غیره) می‌توانند توسط لیپازها، پراکسیدازها و فسفولیپازهای موجود در سلول‌های جلبک یا تولیدشده از میکروارگانیسم‌های موجود در جلبک دریایی تجزیه شوند (Singh و همکاران 2011b). هیدرولیز آنزیمی با زمان و دما تا حدود 40 درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد (Alencar و همکاران، 2010). از نقطه‌نظر فرآیندی، فرایند با کاتالیزور قلیایی از فرآیند با کاتالیزور اسیدی، کارآمدتر و ارزان‌تر می‌باشد (Leung و همکاران، 2010)؛ باین‌حال، فرآیند کاتالیز شده با قلیا می‌تواند سطح بالاتر از 3٪ FFA را به دلیل استفاده از کاتالیزور قلیایی مهار کند (Vyas و همکاران، 2010). متأسفانه، محتوای FFAs روغن جلبک می‌تواند به مقدار بالا 70/3٪ برسد که بسیار بالاتر از حد مجاز است (Leung و همکاران، 2010).

3.2 بهینه‌سازی تولید بیودیزل جلبک از روغن جلبک با محتوای بالای FFA

3.2.1 استرس‌سازی اسیدی

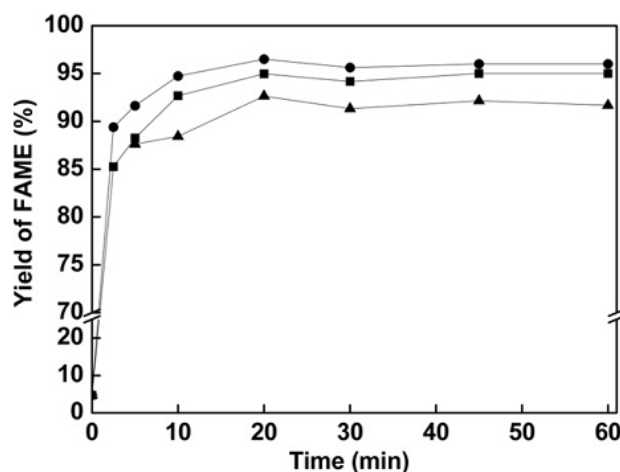
در طی انکوباسیون مقدار اسید هر نمونه روغن کاهش می‌یابد (شکل 1).



عکس. 1. مقادیر اسید روغن جلبک با محتوای متفاوت FFA اولیه به دنبال پیش‌استرسازی. سطوح مورد آزمایش FFA عبارت بودند از: ●, 192 mg/g; ▲, 46 mg/g; ■, 17 mg/g. پس از 120 دقیقه، محتوای FFA نمونه‌ها با غلظت اولیه FFA، 8/5٪، 23٪ و 96٪ به ترتیب 0.73٪، 2.35٪ و 5.7٪ محاسبه شد. پس از افزایش زمان واکنش تا 3 ساعت، محتوای FFA نمونه با بالاترین مقدار اولیه FFA (96٪) تنها به 4/35٪ کاهش یافت که هنوز بالاتر از مقدار آستانه (2/5٪) برای تبادل استری کاتالیز شده با باز است (Leung و همکاران، 2010). باین‌حال، هنگامی که روغن حاوی 96٪ FFA با استرسازی در حضور اسید اضافی عمل می‌کند محتوای FFA در الزامات مورد نیاز برای تبادل استری قلیایی به 0/415٪ کاهش می‌یابد. به این ترتیب، تمام محتویات FFA برای سه نمونه روغن کاملاً با هم متفاوت است که آن را برای فرآیند کاتالیز شده با قلیا مناسب می‌سازد.

3.2.2 تبادل استری در محیط قلیایی

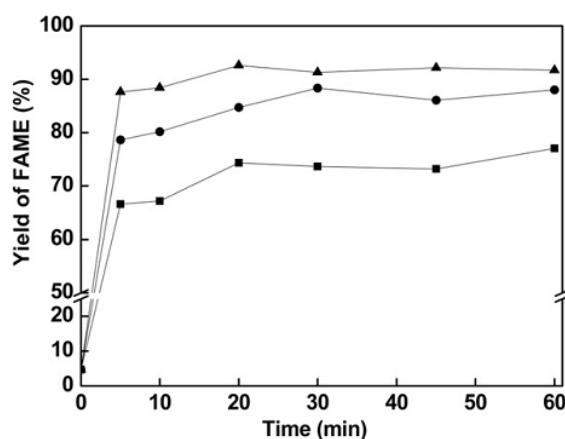
سه کاتالیزور به‌طور مؤثری تبدیل TAG به FAME را کاتالیز می‌کند (شکل 2).



شکل 2 تبادل استری روغن جلبک از قبل استرسازی شده با استفاده از کاتالیزورهای مختلف.

کاتالیست‌های آزمایش شده عبارت بودند از: ●, KOH; ▲, KOCH₃; ■, NaOH. محتوای نسبی FAME کاتالیز شده با NaOH، KOH و KOCH₃ به ترتیب به 88.3٪، 91/6٪ و 87.6٪ افزایش یافت. این افزایش در FAME با کاهش 6.1٪، 3.3٪ و 4.2٪ در محتوای TAG همراه بود. KOH

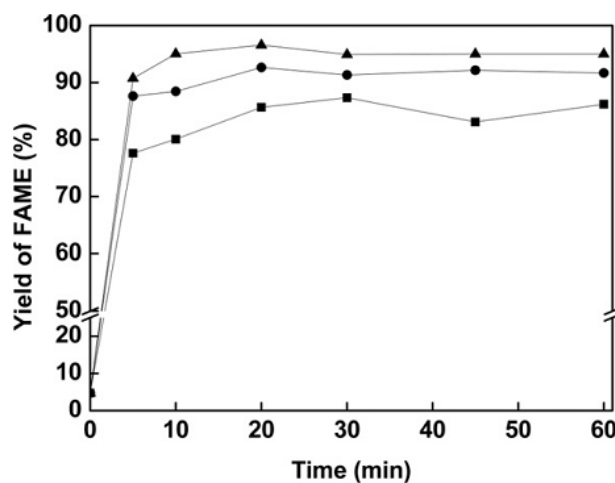
بهتر از سایر کاتالیزورها عمل کرد و برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. پس از اولین 5 دقیقه تبادل استری، هنگامی که مقدار کاتالیزور از 0.6٪ به 2.0٪ افزایش یافت محتوای نسبی FAME از 66.6٪ به 87.6٪ تغییر کرد (شکل 3).



شکل 3: تبادل استری روغن جلبک قبل از پیش استری شدن با استفاده از مقادیر مختلف KOH.

مقدار کاتالیزورهای مورد آزمایش 0.6٪، 1.2٪، 2.0٪، بودند. ■، ●، ▲

بالاترین مقدار FAME با استفاده از 2.0٪ KOH (وزن نفت) 91.7٪ بود. همان‌طور که مطالعات قبلی نشان داد سطح بالای کاتالیزور بازی (بیش از 2 درصد) سبب صابونی شدن جدی مخلوط واکنش و از دست دادن TAG می‌شود که در فرآیند جداسازی با جریان پایین افزودن کاتالیزور منطقی است (Veljkovic و همکاران 2006). برای شناسایی نسبت مولی مطلوب متانول به روغن، سه سطح متانول / روغن در دمای 65 درجه سانتی‌گراد آزمایش شد و با 2٪ KOH (بر اساس وزن روغن) کاتالیز گردید. همان‌طور که در شکل 4 نشان داده شده است، پس از یک زمان واکنش 20 دقیقه‌ای، محتوای نسبی FAME بر اساس وزن خالص بیودیزل برای نسبت متانول / روغن 1:6، 1:9 و 1:12 به ترتیب 85.7٪، 92.6٪ و 96.6٪ بودند.



شکل 4 تأثیر نسبت مولی متانول به روغن در روغن جلبکی که از قبل استرسازی شده. نسبت‌ها 6:1، 9:1، 12:1، بودند.

اختلاف در محتوای FAME معنی‌دار بود ($p < 0.05$)، که نشان‌دهنده همبستگی مثبت بین مقدار متانول و سرعت تبدیل روغن بود. در هر یک از نسبت‌های متانول / روغن TAG مشاهده نشد که نشان می‌دهد نرخ تبدیل تقریباً 100٪ است. بنابراین، شرایط بهینه برای تبدیل روغن جلبک استخراج‌شده از *Dinoflagellate*، متانول با دوز 30٪، اسیدسولفوریک با غلظت 1٪ و زمان واکنش 2 ساعت بودند. مقدار اسید روغن از مقدار اولیه اسید 17 تا 46 میلی‌گرم KOH / گرم به کمتر از 2 میلی‌گرم KOH / گرم کاهش یافت. در طی کاتالیز با KOH (2٪)، نسبت مولی الکل به روغن 1:12 بود و دمای 65 درجه سانتی‌گراد به مدت 30 دقیقه مورد استفاده قرار گرفت.

3.3 استفاده از تبدیل دومرحله‌ای روغن جلبک از سه منبع

هنگامی که شرایط تبدیل مطلوب مشخص شد، روغن‌های حاصل از جلبک *Scenedesmus sp* و *Nannochloropsis sp* مورد آزمایش قرار گرفتند. روغن *Dinoflagellate* دارای بالاترین مقدار TAG از 82.9٪ بود (جدول 3). اما ماده اولیه دو روغن دیگر دارای مقادیر کمتر TAG، از 42/1٪ تا 70/0٪ بود اما لیپیدهای قطبی بیشتری داشت. بالاترین راندمان FAME به‌دست‌آمده از روغن *Dinoflagellate* مقدار 90/1٪ بود، و این مقدار تنها کمی کمتر از راندمان تئوری است. راندمان FAME حاصل از *Scenedesmus sp* و

Nannochloropsis sp به ترتیب 78/3٪ و 70/4٪ بود. در بیودیزل خام TAG و FFAs یافت نشدند و محتوای بیودیزل تقریباً برابر یا کمی بالاتر از مجموع TAGs و FFAs بود. علاوه بر TAG و FFAs ها، فسفولیپیدها نیز در روغن جلبک موجود بودند (جدول 3). فسفولیپیدها می‌توانند در شرایط مناسب به FAME تبدیل شوند؛ با این حال، به دلیل تسریع و صابونی شدن، واکنش ناقص فسفولیپیدها می‌تواند منجر به از بین رفتن محصول تا 45٪ شود (Obbard و Balasubramanian، 2011). در مطالعه حاضر، یک رسوب ژل‌مانند بین FAME و فاز آب مشاهده شد. رسوب جمع‌آوری شد، با استفاده از کلروفرم تجزیه و با استفاده از TLC/FID آنالیز شد. نتایج نشان داد که lysophosphatidylcholine (LPC) و دیگر فسفولیپیدها (PL) در رسوب وجود داشتند (داده‌ها نشان داده نمی‌شود). Obbard و Balasubramanian (2011) گزارش دادند که برخی از LPC که در بیودیزل خام یافت می‌شود منجر به سطح بالای فسفر باقی‌مانده می‌شود. غلظت فسفر در بیودیزل خام حاصل از *Scenedesmus* sp 295/6 ppm است (داده‌ها نشان داده نشده است) که بالاتر از حد استاندارد ASTM 10 ppm می‌باشد. این مشاهدات در توافق با نتایج Krohn و دیگران است (2011)، که نتیجه گرفتند که تنها FFA و TAG می‌تواند به بیودیزل با رتبه ASTM خالص تبدیل شود.

جدول 3. نتایج آماده‌سازی بیودیزل با روغن لیپید جلبک‌های مختلف.

Microalgae	Lipid component					Acid value	FAME yield	Predicted yield ^a
	SE	TAG	FFA	DAG	PL			
<i>Scenedesmus</i> sp. ^b	2.2	70.0	1.6	1.3	25.0	8.7	78.3	82.9
<i>Scenedesmus</i> sp. ^c	1.8	42.1	14.7	4.1	37.3	32.2	56.2	76.4
<i>Nannochloropsis</i> sp.	2.3	67.3	0.0	12.0	18.3	6.5	70.4	86.1
<i>Dinoflagellate</i> ^d	2.8	82.9	7.2	0.8	6.4	17.0	90.1	93.8

^a Calculated from chemical reaction equation, FAME yield for 100 g of SE, TAG, FFA, DAG and PL at completely conversion are 0, 100, 105, 96 and 40 g.

^b Cultured for 14 days.

^c Cultured for 7 days.

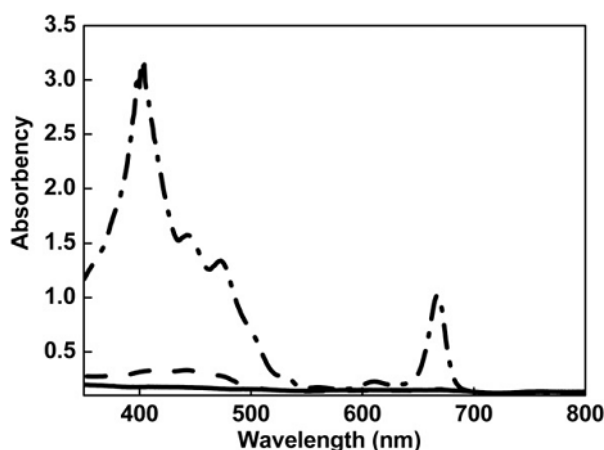
^d After refined by degumming.

3.4. خالص‌سازی بیودیزل خام

بیودیزل خام حاوی ناخالصی‌هایی مانند کلروفیل، صابون و فسفولیپیدها است که کیفیت بیودیزل را کاهش می‌دهد (Obbard و Balasubramanian، 2011؛ Kulkarni و همکاران، 2006). با استفاده از خاک رنگ‌بر، این ناخالصی‌ها برداشته شد. بیودیزل خام به دلیل وجود کلروفیل و کاروتین، دارای پیک‌های قوی جذب به ترتیب در

667 و 470 نانومتر بود (Kulkarni و همکاران، 2006). پس از تصفیه با خاک رنگ‌بر، پیک در 667 نانومتر

ناپدید شد و پیک در 470 نانومتر به‌طور قابل توجهی کاهش یافت (شکل 5).



شکل 5 جذب بیودیزل خام از روغن *Scenedesmus sp*. قبل و بعد از تصفیه با 20٪ (وزن روغن) خاک

رنگ‌بر در دمای 80 درجه سانتی‌گراد برای 1 ساعت، هپتان؛ -، بیودیزل خام، ---، بیودیزل تصفیه‌شده.

مقدار کل کلروفیل و کاروتین به ترتیب از 4296/7 و 1918/9 ppm به 40/3 و 199/0 ppm کاهش یافت و

راندمان حذف برای کلروفیل 99/1٪ و برای کاروتین 89/6٪ است. بیودیزل تصفیه‌شده دارای رنگ قرمز یا نارنجی

بود. به دلیل حضور ضد اکسیداسیون کاروتین، این امر می‌تواند مزایای بیشتری را در افزایش پایداری اکسایشی

روغن (گولسون و ورتسن، 1999) ارائه دهد. پس از تصفیه، غلظت فسفر در بیودیزل حاصل از *Scenedesmus*

sp.. به 2.4 ppm کاهش یافت (جدول 5)، که حدود ASTM را راضی می‌کند.

3.5 آنالیز اسید چرب بیودیزل جلبک

ترکیبات اسید چرب بیودیزل‌های تولیدشده توسط سه روغن ریزجلبک در جدول 4 نشان داده شده است. هر

منبع به یک اسید چرب غالب تبدیل شد. روغن *Scenedesmus sp* شامل C18:1 (49/6٪)؛

روغن *Dinoflagellate* C22:6 (44/98٪) و روغن *Nannochloropsis sp* C16:1 (32/9٪) است.

اسیدهای چرب با زنجیره متوسط (6C18) بیودیزل *Scenedesmus sp* و *Nannochloropsis sp* شامل

96.6٪ و 91/6٪ هستند. محتوای اسیدهای چرب با زنجیره متوسط در بیودیزل *Dinoflagellate* پایین‌تر از

بیودیزل جلبک‌های دیگر بود. جدول 4 همچنین نشان می‌دهد که اسیدهای چرب تک و چند غیراشباعی اجزاء غالب هستند که شامل 62.6 تا 71.6٪ از کل اسیدهای چرب در بیودیزل‌های به‌دست‌آمده از هر سه جلبک است.

به‌خصوص، بیودیزل تولیدشده از *Dinoflagellate* شامل 66.14٪ اسیدهای چرب غیراشباع است، که در مقایسه با 22.82٪ و 8.57٪ به ترتیب برای *Scenedesmus sp.* و *Nannochloropsis sp.* قابل‌توجه است.

جدول 4: ترکیبات اسیدهای چرب بیودیزل‌های تبدیل‌شده از سه روغن ریز جلبک

	<i>Scenedesmus sp.</i> FAME	<i>Nannochloropsis sp.</i> FAME	<i>Dinoflagellate</i> FAME
C14:0	ND	5.37	6.01
C16:0	18.42	28.83	16.65
C16:1	2.31	32.93	3.35
C16:2	3.26	ND	ND
C18:0	3.43	0.98	ND
C18:1	49.64	21.16	2.10
C18:2	11.30	2.24	ND
C18:3	8.26	ND	ND
C20:5	ND	6.33	2.89
C22:5	ND	ND	18.27
C22:6	ND	ND	44.98
C24:0	ND	ND	2.65
Others	3.38	2.14	3.10
Saturated	21.85	35.18	25.31
Mono-unsaturated	51.95	54.09	5.45
Poly-unsaturated	22.82	8.57	66.14

ND: not detected.

جدول 5: ویژگی‌های بیودیزل جلبک.

Items	<i>Scenedesmus sp.</i>	<i>Nannochloropsis sp.</i>	<i>Dinoflagellate</i>	Limitation	Test methods
Density at 15 °C (kg/L)	0.852	0.854	0.878	0.82–0.90	GB/T 2540
Acid value (mg KOH/g oil)	0.52	0.46	0.44	0.80	GB/T 264
Kinematic viscosity at 40 °C (mm ² /s)	4.15	5.76	3.74	1.9–6.0	GB/T 265
Oxidative stability at 110 °C (h)	5.42	1.93	1.02	>6	EN 14112
After hydrogenation	60.3	42.4	11.2		
Moisture content (%)	0.04	ND	0.07	0.05	SH/T 0246
Sulfur content (%)	0.02	0.06	0.04	<0.05	SH/T 0689
Sulfated ash (%)	ND	ND	0.01	<0.02	GB/T 2433-2001
Free glycerol (%)	ND	ND	ND	<0.02	SHT 0796-2007
Phosphorus content (ppm)	2.4	4.5	2.8	10.0	ASTM D4951
Methyl ester content (%)	91.0	92.2	96.6	>96.5	EN 14103
Distillation temperature (°C)	266	300	368	<360	GB/T 6536
Gross heating value (MJ/kg)	39.76	39.81	39.84	>35	GB/T 384-81

ND: not detected.

3.6. مشخصه بیودیزل

دانسیتته، ویسکوزیته سینماتیک، مقدار اسید، خاکستر سولفات‌شده، گوگرد و فسفر، معیارهای تعیین شده توسط استانداردهای ملی چین را برآورده می‌کند (جدول 5). مقادیر گرمایش نمونه‌های بیودیزل برای

Dinoflagellate, Scenedesmus sp. و Nannochloropsis sp. 39.84، 39.76 و 39.81 مگاژول در کیلوگرم است که قابل مقایسه با نفت فسیل است که 42 مگاژول در کیلوگرم می‌باشد. یک استثناء محتوای متیل استر Scenedesmus sp. (91.0٪) و Nannochloropsis sp. (92/2٪) است که کمی پایین‌تر از مقدار مورد نیاز 96.5٪ می‌باشد. بیودیزل Dinoflagellate دارای محتوای رطوبت بالاتر از حد 0.7٪ بود. پایداری اکسایشی بیودیزل‌های Scenedesmus sp.، Nannochloropsis sp. و Dinoflagellate به ترتیب 5.42، 1.93 و 1.02 ساعت بود. این بسیار کوتاه‌تر از 6 ساعت توصیه شده توسط استاندارد ملی چینی است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، پس از فرایند هیدروژناسیون کاتالیز شده با Pd/C، پایداری اکسایشی به‌طور قابل‌توجهی به 11.2 تا 60.3 ساعت بهبود یافت (جدول 5). Knothe (2005) گزارش داد که خصوصیات مولکولی اسیدهای چرب مانند طول زنجیره کربن و درجه اشباع نشدن، به‌شدت بر خواص بیودیزل تأثیر می‌گذارد، مانند پایداری اکسایشی و کیفیت احتراق. همان‌طور که در جداول 4 و 5 نشان داده شده است، صرف‌نظر از منابع جلبک، یک رابطه مثبت بین محتوای نسبی اسیدهای چرب با زنجیره طولانی ($C_{20} \geq$)، 0، 6.3٪ و 68٪ (جدول 4) و دمای تقطیر (266، 300 و 683 درجه سانتی‌گراد، جدول 5) مشاهده شد. دمای تقطیر کمی بالاتر از حد مجاز 365 درجه سانتی‌گراد بود و بنابراین ممکن است برای کاهش دمای تقطیر فرایند اضافی مورد نیاز باشد.

4. نتیجه‌گیری

نشان داده شده است که اجزای لیپید در طول ذخیره‌سازی بیومس جلبک مرطوب تغییر می‌کنند. مقادیر بالای اسید چرب آزاد توسط هیدرولیز TAG در دمای بالای نقطه انجماد تولید می‌شود. پس از به‌کارگیری روش‌های بهینه استرسازی-تبادل استری، سرعت تبدیل TAG و FFA به 100٪ رسید. بیشترین بیودیزل به دست آمده استری‌شده (اما نه همه آن‌ها) با استانداردهای ملی چین (GB/T 20828-2007) مطابقت دارد. بنابراین پیشنهاد تبدیل دومرحله‌ای کاتالیزوری، پتانسیل خوبی برای تولید بیودیزل از روغن جلبک در اسیدهای چرب آزاد نشان می‌دهد.



این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی