

سوخت زیستی و روش‌های تولید آن

داود زارع

تهران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده بیوتکنولوژی

پيام‌نگار: davoodz@yahoo.com

چکیده

منابع انرژی نقش بسیار مهمی در دنیای آینده بازی خواهند نمود. افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای و عوارض ناشی از آن و بویژه گرم شدن تدریجی زمین باعث توجه جهانی در اصلاح این پدیده و انتقال سیستم‌های انرژی از سوخت‌های فسیلی به منابع قابل تجدید گردیده است. سوخت‌های زیستی که شامل بیواتانل، بیومتانل، بیوهیدروژن و بیودیزل می‌گردد، می‌تواند به عنوان جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی به کار گرفته شود. مهمترین سوخت زیستی بیواتانل است که هم اکنون به صورت بیولوژیک از ترکیباتی نظیر ملاس و نشاسته تولید می‌گردد و کوشش‌های فراوانی برای تولید آن از سلولز در حال انجام است. بیومتانل نیز از گاز متان قابل تولید است و سوخت مناسبی برای خودروهاست، لیکن قابلیت خوردگی سطوح آلومینیومی توسط متانل استفاده از آن را به عنوان سوخت با چالش روبرو ساخته است. بیوهیدروژن نیز به عنوان پاک‌ترین سوخت بیولوژیک از اهمیت خاصی برخوردار گردیده است و به روش‌های مختلف قابل تولید است. بیودیزل که از انواع روغن‌های مصرف شده قابل تولید است امروزه به عنوان یک جایگزین بسیار جدی برای سوخت‌های گازوئیلی بشمار می‌رود. در یک جمله، سوخت‌های بیولوژیک در صورت استفاده می‌تواند فواید فراوانی نظیر پایداری و فن‌ان‌پذیری، کاهش پدیده گازهای گلخانه‌ای، توسعه منطقه‌ای، پایداری ساختار اجتماعی و کشاورزی و امنیت تأمین مواد اولیه را موجب گردد.

کلمات کلیدی: سوخت زیستی، بیواتانل، بیودیزل، بیومتانل، بیوهیدروژن

مقدمه

در قرن اخیر، مصرف انرژی نسبت به قرن گذشته ۲۲/۶ برابر افزایش یافته است. اکثریت انرژی دنیا، امروزه از منابع نفتی، زغال سنگ و گاز طبیعی تأمین می‌گردد و به استثنای انرژی هسته‌ای و انرژی حاصل از آب بقیه منابع انرژی محدود بوده و با سرعت فعلی مصرف به زودی به پایان خواهد رسید [۳، ۱۱، ۱۲]. هم اکنون یکی از سیاست‌های اصلی اتحادیه اروپا دو برابر کردن سهم انرژی‌های نو از ۵/۴ درصد در سال ۱۹۹۷ به ۱۲ درصد در سال ۲۰۱۰ در اروپا می‌باشد [۱].

از طرف دیگر، تولید گازهایی نظیر CO_2 ، SO_2 ، NO_x ناشی از سوختن سوخت‌های فسیلی یکی از عوامل اصلی آلودگی اتمسفر است. کاهش سریع منابع انرژی فسیلی و جمع شدن دی اکسید کربن و سایر گازهای گلخانه‌ای در جو باعث تغییراتی در شرایط جوی زمین گردیده است که به نظر می‌رسد نتایج وخیمی برای انسان و سایر موجودات زنده به بار آرد [۳، ۲۲، ۲۶].

در قرن اخیر، مصرف انرژی نسبت به قرن گذشته ۲۲/۶ برابر افزایش یافته است. اکثریت انرژی دنیا، امروزه از منابع نفتی، زغال سنگ و گاز طبیعی تأمین می‌گردد و به استثنای انرژی هسته‌ای و انرژی حاصل از آب بقیه منابع انرژی محدود بوده و با سرعت فعلی مصرف به زودی به پایان خواهد رسید [۳، ۱۱، ۱۲]. هم اکنون یکی از سیاست‌های اصلی اتحادیه اروپا دو برابر کردن سهم انرژی‌های نو از ۵/۴ درصد در سال

شهرهای با آلودگی بالا در حال استفاده است. لیکن هنوز اتانل تولید شده از زیست توده گران تر از بنزین است. بنابراین، برای دانشمندان یافتن راه‌های تولید ارزان تر آن بسیار اهمیت دارد. امروزه دانشمندان راه‌های جدیدی برای تولید اتانل از علف‌ها، درخت‌ها، پوست درخت، کاه، کاغذ و ضایعات کشاورزی پیدا کرده‌اند. سوخت گازوئیلی نیز می‌تواند با بیودیزل جایگزین شود که از روغن‌های گیاهی بویژه روغن سویا تولید می‌گردد. دانشمندان در حال توسعه جلبک‌هایی با توان تولید روغن هستند که می‌تواند برای تولید بیودیزل استفاده شود [۳، ۹، ۱۰].

در این مقاله، انرژی‌های قابل احیا، چگونگی تولید آنها و اثر آنها در توسعه کشورها بررسی شده است.

بیواتانل

اتانل یا اتیل الکل ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) وسیع‌ترین ماده با کاربرد سوخت زیستی مایع است. به همین دلیل، در این مقاله، توجه عمده به این ماده معطوف گردیده و سایر سوخت‌های زیستی به اختصار مورد بررسی قرار گرفته است. اتانل یک الکل است و از تخمیر قندها، نشاسته‌ها و زیست توده سلولزی تولید می‌شود. تولید بیواتانل از مواد سلولزی یکی از راه‌های کاهش مصرف نفت خام و آلودگی‌های محیطی است. اتانل تولید شده از زیست توده پتانسیل جایگزینی به عنوان یک سوخت قابل احیا به جای بنزین را دارد. استفاده از الکل به جای بنزین باعث افزایش مقدار کل اکسیژن و کاهش مقدار منواکسید و دی‌اکسید کربن آزاد شده در اتمسفر می‌گردد. از طرف دیگر، CO_2 تولید شده در مرحله سوخت به دلیل افزایش سطح کشاورزی برای تولید زیست توده در مرحله رشد گیاه از محیط حذف می‌گردد. هدف اصلی در تولید اتانل از مواد قابل تجدید و تعیین توجیه اقتصادی و تکنیکی استفاده از آن، استفاده آن به عنوان یک سوخت مخلوط با بنزین است [۸، ۱۱].

تولید اتانل در سال ۱۹۹۸ در حدود ۳۳/۳ میلیارد لیتر بوده است، که تقریباً ۹۱٪ آن به صورت تخمیری و ۹٪ آن به صورت سینتیک تولید می‌گردد. برزیل با تولید ۱۶/۱ میلیارد لیتر در سال ۱۹۹۸ بزرگترین تولیدکننده اتانل بوده است. تولید اتانل در قاره‌های مختلف جهان در جدول (۱) نشان داده شده است [۱۷].

با مصرف کنونی، منابع فعلی شناخته شده نفت تا کمتر از ۵۰ سال دیگر به پایان می‌رسد. بنابراین، کشورهای فاقد چنین منابعی با بحران‌های خارجی بویژه به منظور واردات نفت روبرو هستند. بحران نفت در دهه ۷۰ و ۸۰ منجر شد به اینکه دانشمندان بر روی منابع جدید انرژی کار کنند بدین ترتیب، مطالعات بر روی منابع قابل احیای انرژی آغاز شد [۲۱] و به نظر می‌رسد با قیمت فعلی نفت، این تحقیقات شدت فزاینده‌ای خواهد گرفت.

امروزه از کشورهای متعددی می‌توان نام برد که برنامه‌های بلند مدتی برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی دارند از جمله این کشورها، می‌توان چین، آلمان، استرالیا، مجارستان، ایرلند، مکزیک، کلمبیا (که خود از کشورهای صادرکننده نفت است)، بلژیک، کانادا، دانمارک، نروژ، سوئد و ایالات متحده آمریکا را نام برد [۲۳]. برای مثال، کشور سوئد قصد دارد تا سال ۲۰۲۰ در یک برنامه زمان‌بندی استفاده از سوخت‌های فسیلی را کنار بگذارد و گزارش‌های دولت سوئد نشان می‌دهد هم‌اکنون استفاده از سوخت‌های فسیلی در سوئد ۵۰٪ کاهش یافته است و در سال ۲۰۲۰ به ۱۰٪ خواهد رسید [۲۴]. برزیل نیز در یک برنامه ۱۴ ساله از سال ۱۹۷۵ مبلغ ۵۰۰۰ میلیون دلار بر روی بیوانرژی سرمایه‌گذاری کرد و پس از ۲۵ سال مخارج واردات بنزین خود را سالانه ۴۳۰۰۰ میلیون دلار کاهش داد و ۷۰۰۰۰۰ شغل جدید ایجاد نمود [۲۴].

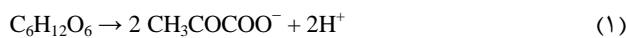
زیست توده یک ماده آلی است که به شکل انرژی شیمیایی از نور خورشید ذخیره شده است. سوخت‌های زیست توده شامل چوب، ضایعات چوب، کاه، کود کشاورزی، نیشکر و بسیاری دیگر از فراورده‌های فرعی کشاورزی می‌گردد. همه زیست توده توسط گیاهان سبز از طریق تبدیل نور خورشید به مواد گیاهی به روش فتوسنتز تولید می‌گردد. بیوانرژی یا انرژی حاصل از زیست توده برای هزاران سال است که استفاده می‌شود.

سوخت زیستی به سوخت‌های مایع یا گاز برای حمل و نقل اطلاق می‌گردد که از زیست توده تولید می‌گردد. سوخت‌های زیستی به عنوان جایگزین‌های مناسب برای سوخت‌های با آلودگی بالای امروزی در نظر گرفته می‌شود [۳، ۱۱، ۱۲].

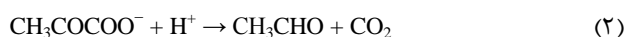
عمومی‌ترین سوخت زیستی اتانل است که از نیشکر، ذرت و سایر دانه‌ها قابل تولید است. مخلوطی از بنزین و اتانل هم‌اکنون در

جدول ۱- تولید بیواتانل در قاره‌های مختلف دنیا (بیلیون لیتر در سال)

قاره	آسیا	اروپا	آفریقا	اقیانوسیه
تولید	۵/۷	۴/۶	۰/۵	۰/۲



این واکنش با احیای دو مولکول NAD^+ به $NADH$ همراه است و باعث تولید دو مولکول ATP نیز می‌گردد. در ادامه پیرووات به استالدئید تبدیل شده و سپس استالدئید توسط $NADH$ که در مرحله قبلی تولید شده بود به اتانل احیا می‌گردد.



در مجموع فرایند تخمیر یک فرایند ناکارآمد تولید انرژی در برخی سلول‌ها از ماده آلی گلوکز در هنگام عدم حضور اکسیژن می‌باشد که موجب تولید محصولات ناخواسته‌ای برای سلول نظیر اتانل می‌گردد [۸، ۲۷، ۳۱].

مواد اولیه در تولید بیواتانل

د-گلوکز که دکستروز نیز نامیده می‌شود ساده‌ترین قندی است که می‌تواند در فرایند تخمیر به کار گرفته شود و همانگونه که ذکر شد این قند مستقیماً در سلول در مسیر تولید انرژی و اتانل قرار می‌گیرد. سایر قندها ابتدا باید به گلوکز تبدیل شده و سپس مورد استفاده سلول قرار گیرند.

این قند یک آلدوهگروز بوده و دارای یک بنیان آلدئیدی است. به طور وسیعی توسط گیاهان طی فرایند فتوسنتز تولید می‌گردد لیکن عمدتاً در مراحل بعدی به پلیمرهایی نظیر سلولز و نشاسته تبدیل شده یا مورد مصرف برای تولید انرژی قرار می‌گیرد. به همین دلیل، به سادگی و در حجم صنعتی برای استفاده در فرایند تخمیر در دسترس نمی‌باشد. مقداری از گلوکز نیز در میوه گیاهان به صورت آزاد وجود داشته یا تبدیل به فروکتوز می‌گردد.

فروکتوز که به قند میوه معروف است یک قند شش کربنه با بنیان کتونونی بوده و به مقدار قابل توجهی در میوه‌ها یافت می‌گردد. این قند برای مصرف سلولی ابتدا به گلوکز تبدیل شده و سپس به منظور تولید انرژی در چرخه‌های متابولیکی سلول به کار گرفته می‌شود. در هر صورت، گلوکز و فروکتوز به دلیل قیمت بالا و مصارف متنوع غذایی، از نظر اقتصادی منابع مقرون به صرفه‌ای برای تولید اتانل به صورت صنعتی نیستند.

میکروارگانیسم‌های صنعتی تولیدکننده الکل و فرایند

تخمیر

مهمترین میکروارگانیسم تولیدکننده اتانل که از دیر باز در تولید سنتی و صنعتی این ماده به کار برده شده است مخمر ساکارومیسس سرویزیه است. این میکروارگانیسم که یک کپک بشمار می‌رود قابلیت استفاده از قندهای مختلف هگروز نظیر گلوکز، فروکتوز، دی‌ساکاریدهایی نظیر ساکارز و انواع پنتوزها را دارد. از قابلیت‌های این کپک می‌توان رشد سریع، تولید قابل توجه الکل تا حدود ۷ تا ۸ درصد و قابلیت استفاده از طیف وسیع قندها و بویژه پنتوزها که در محیط‌های صنعتی در حد قابل ملاحظه‌ای یافت می‌شوند را نام برد. امروزه در صنعت، باکتری *زیموموناس موبیلیس* نیز به صورت جدی برای تولید اتانل مطرح گردیده است. این باکتری ابتدا هر مولکول گلوکز را در چرخه متابولیکی انتز دئودروف به دو مولکول پیرووات تبدیل کرده و سپس دو مولکول اتانل تولید می‌کند. از مزایای این باکتری نسبت به مخمرها می‌توان جذب بیشتر قند و بازدهی بالاتر تولید اتانل، تولید کمتر زیست‌توده میکروبی، مقاومت بیشتر نسبت به اتانل و قابلیت بالا برای دستکاری ژنتیکی نام برد؛ لیکن نقطه ضعف اصلی این باکتری در مقایسه با مخمر ساکارومیسس سرویزیه عدم توانایی استفاده از قندهای پنج کربنه (پنتوزها) است و با توجه به اینکه بسیاری از منابع قندی مورد استفاده برای تولید اتانل در صنعت همچون ملاس و سلولز مقادیر متناهی از قندهای پنتوزی نظیر گزیلوز دارند. مخمرها علیرغم بازدهی کمتر و حساسیت بالاتر به اتانل ترجیح داده می‌شوند. امروزه دانشمندان با دستکاری ژنتیکی باکتری‌های تغییر یافته‌ای از انواع *اشریشیا کلی* و *زیموموناس موبیلیس* با هدف تولید بالای اتانل و استفاده از طیف وسیع قندها بویژه برای تولید اتانل از سلولز ایجاد نموده‌اند [۳۱، ۱۱، ۸، ۲].

فرایند تخمیر

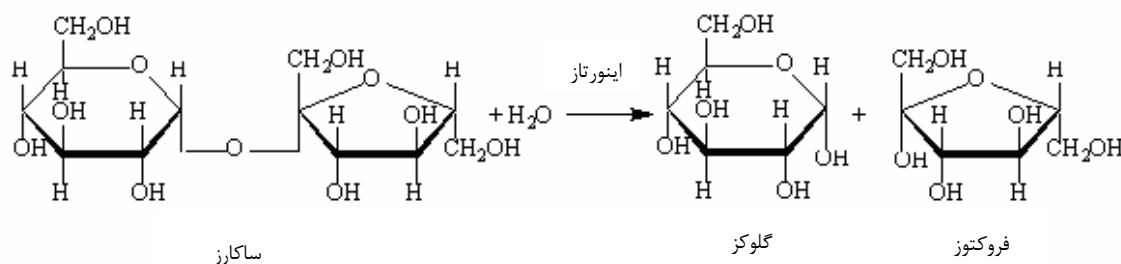
تخمیر اتانلی در واقع یک فرایند بیولوژیک است که در طی آن قندهایی نظیر گلوکز در اثر شکستن، انرژی سلولی را تأمین نموده و باعث تولید اتانل و دی‌اکسید کربن به عنوان مواد زائد سلولی می‌گردد. به طور خلاصه، فرایند در داخل سلول با یک مولکول گلوکز در چرخه گلیکولیز و در فقدان مولکول اکسیژن آغاز گردیده و موجب تولید دو مولکول پیرووات می‌گردد.

قابل مصرف است. به هر حال، امروزه به دلیل کاربرد وسیع اتانل در صنعت و بویژه به عنوان سوخت، پسماندهای ملاس برای تولید اتانل مورد نیاز بشر، کافی به نظر نمی‌رسد.

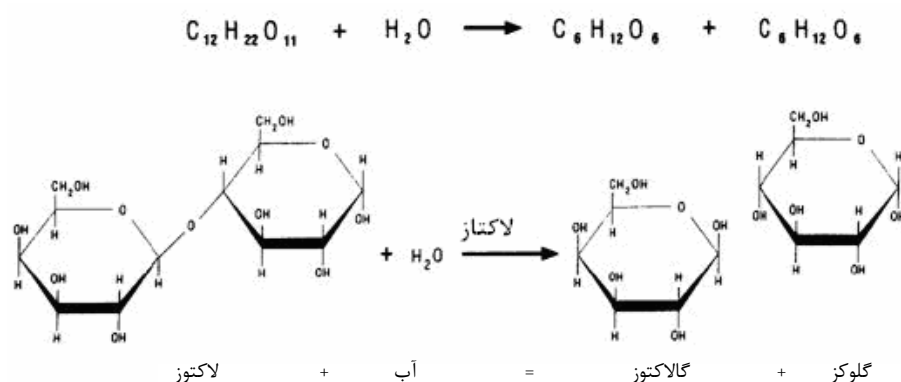
لاکتوز، دیگر دی ساکاریدی است که می‌تواند توسط برخی مخمرها به اتانل تبدیل شود. این ماده قند شیر است و با مقدار حدود ۵٪ در پسماندهای کارخانجات پنی‌سازی به شکل آب پنی‌ر مشاهده می‌شود. لاکتوز ابتدا باید توسط آنزیم بتاگالاکتوزیداز به گلوکز و گالاکتوز تبدیل شده و سپس توسط سلول مورد مصرف قرار گیرد. ساکارومیسیس سرویزیه قابلیت تولید این آنزیم و مصرف لاکتوز را ندارد، لیکن مخمرهای جنس کلورومیسیس که بسیار به ساکارومیسیس نزدیک می‌باشند قابلیت استفاده از لاکتوز و تولید اتانل را دارند.

ساکارز یکی دیگر از منابع تولید اتانل می‌باشد. این دی ساکارید از یک مولکول گلوکز و یک مولکول فروکتوز تشکیل شده است و به راحتی می‌تواند توسط آنزیم اینورتاز مخمرها شکسته شده و به اجزاء تشکیل دهنده خود تبدیل شود و سپس در سلول به منظور تولید اتانل به کار گرفته شود [۲،۸،۱۲،۲۷،۳۱].

این ماده در ملاس به عنوان پسماند کارخانجات قند به مقدار بسیار بالایی موجود بوده و گاهی تا حدود ۵۰٪ ملاس را تشکیل می‌دهد. ملاس از دیر باز به عنوان یکی از منابع اصلی تولید اتانل مورد توجه بوده است و بسیاری از کارخانجات تولید اتانل بر پایه ماده اولیه ملاس پایه‌گذاری شده است. از مزایای ملاس می‌توان ماندگاری و قابلیت نگهداری طولانی مدت آن را ذکر نمود. این ماده دارای مقداری قند پنج کربنه نظیر گزیلوز نیز می‌باشد که البته توسط مخمرها به کنندی



شکل ۱- ساکارز و تجزیه آنزیمی آن



شکل ۲- لاکتوز و تجزیه آنزیمی آن

ساکاریدی و الیگوساکاریدی ایجاد شده از مرحله قبل را به گلوکز تبدیل می‌کند. در روش شیمیایی نیز نشاسته توسط اسید کلریدریک هیدرولیز شده و به گلوکز تبدیل می‌گردد. در نهایت گلوکز تولید شده در هر دو روش در فرایند تخمیر توسط میکروارگانیسم‌ها به اتانل تبدیل می‌گردد.

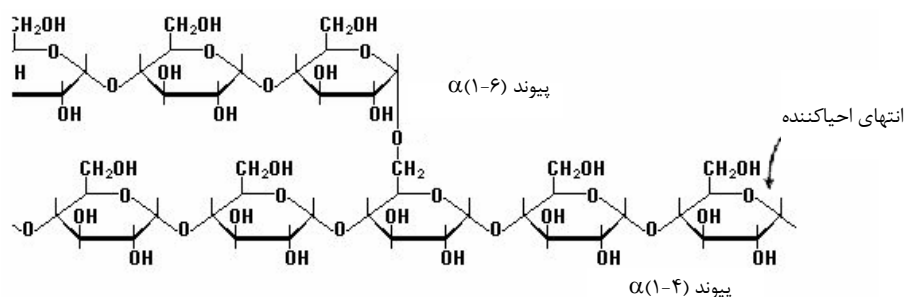
تقریباً می‌توان گفت نشاسته مناسب‌ترین سوبسترای موجود برای تولید بیواتانل است. این ماده به راحتی و با قیمت مناسب از گیاهان قابل تولید و استخراج است و راه‌های تبدیل آن به گلوکز امکان‌پذیر و اقتصادی است و امروزه تولید اتانل با این ماده در بسیاری از نقاط جهان در حال انجام است. لیکن یک مشکل اساسی بر سر راه استفاده طولانی مدت از نشاسته برای تولید اتانل وجود دارد. در واقع گیاهان تولیدکننده نشاسته با بازدهی بالا در مرغوب‌ترین زمین‌های کشاورزی قابل کشت می‌باشند و محصولات این زمین‌ها مستقیماً با چرخه غذایی انسان و دام‌های مورد استفاده انسان مرتبط است و به این ترتیب هر ساله قیمت محصولات غذایی با روند رشد قیمت انرژی افزایش قابل توجهی خواهد یافت [۲,۸,۳۱].

سلولز، پلیمر دیگری است که از زیرواحدهای گلوکز با پیوندهای گلیکوزیدی $\beta(1-4)$ تشکیل شده است. این ماده که ساختمان اصلی گیاهان را تشکیل می‌دهد، به وفور و به اشکال گوناگون مانند چوب، کاه، برگ و... در طبیعت یافت شده و به اشکال گوناگونی مانند کاغذ، مقوا، تزئینات چوبی و... در زندگی انسان وارد شده است. این ماده ارزان‌قیمت بر خلاف نشاسته در زمین‌های مختلف قابل تولید است و حتی در موارد زیادی به عنوان ضایعات تولیدات کشاورزی مانند پیت، باگاس و کاه دور ریخته می‌شود [۲,۸,۱۱,۲۸,۳۱].

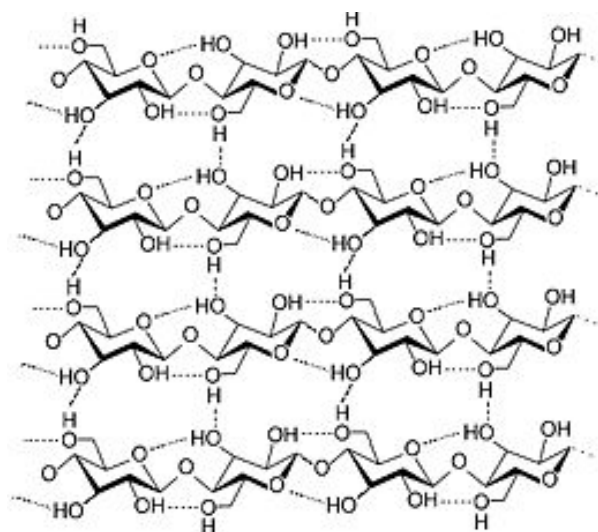
هر چند امروزه شرکت‌های بزرگی نظیر شرکت فونترا در استرالیا از تولیدکنندگان بزرگ اتانل از آب پنیر هستند لیکن تولید اتانل از آب پنیر مستلزم استفاده از میکروارگانیسم‌های متفاوت یا فناوری متفاوت تولید می‌باشد. میزان آب پنیر سالانه دنیا حدود ۱۵۰ میلیون تن برآورد می‌گردد. قند آب پنیر حدود ۵٪ می‌باشد و برای استفاده در تولید اتانل نیاز به حدود سه برابر تغلیظ دارد و هم‌چنین بسیار سریع فاسد می‌گردد. به همین دلیل، آب پنیر علی‌رغم قابلیت تولید اتانل، برای تولید صنعتی از جذابیت بالایی برخوردار نیست [۲,۸,۱۲,۲۷,۳۱].

نشاسته پلیمری است که از زیرواحدهای گلوکز با پیوندهای $\alpha(1-4)$ به شکل مولکول‌های آمیلوز تشکیل شده و در شکل پیچیده‌تر دارای شاخه‌های جانبی با پیوند $\alpha(1-6)$ می‌باشد. هر مولکول آمیلوپکتین از ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ مولکول گلوکز را شامل می‌گردد و تقریباً حدود ۷۰٪ نشاسته گیاهان را آمیلوپکتین تشکیل می‌دهد. این ماده توسط بسیاری از گیاهان به مقادیر قابل توجهی تولید می‌گردد و از جذابیت بالایی در تولید اتانل برخوردار است. از جمله این گیاهان می‌توان ذرت، سیب زمینی، گندم و برنج را نام برد.

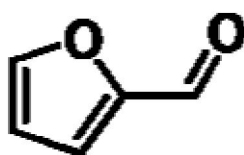
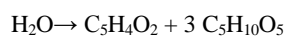
امروزه در صنعت به منظور تجزیه نشاسته به گلوکز از دو روش هیدرولیز آنزیمی و شیمیایی استفاده می‌شود. در روش آنزیمی از آنزیم آلفا آمیلاز و گلوکوآمیلاز به منظور هیدرولیز نشاسته استفاده می‌گردد که ابتدا آنزیم آلفا آمیلاز قارچی به محلول ۳۵٪ نشاسته اضافه شده و به مدت ۵ دقیقه در دمای 105°C و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای 5°C قرار داده شده و باعث تجزیه مولکول‌های نشاسته به قندهای الیگوساکاریدی می‌شود و سپس آنزیم گلوکوآمیلاز در دمای 60°C به مدت ۷۲ ساعت، ۹۷٪ مولکول‌های دی



شکل ۳- مولکول آمیلوپکتین



شکل ۴- سلولز



شکل ۵- فورفورال

تنها پیش تیماری که دارای بازدهی قابل قبول از نظر آزادسازی ترکیبات سلولزی و همی سلولزی بدون تولید هر گونه ماده بازدارنده می‌باشد روش تیمار آمونیاکی است [۳۱]. در هر صورت، روش‌های پیش تیمار موجب محلول‌سازی و جداسازی یک یا چند ترکیب از چهار ترکیب اصلی مواد سلولزی (همی سلولز، سلولز، لیگنین و عصاره‌ها) می‌گردد [۳، ۸، ۱۷]. پس از انجام پیش تیمار و جداسازی رسوبات و ترکیبات زائد، ترکیبات سلولزی به دو روش آنزیمی و شیمیایی هیدرولیز می‌گردند.

هیدرولیز اسیدی سلولز

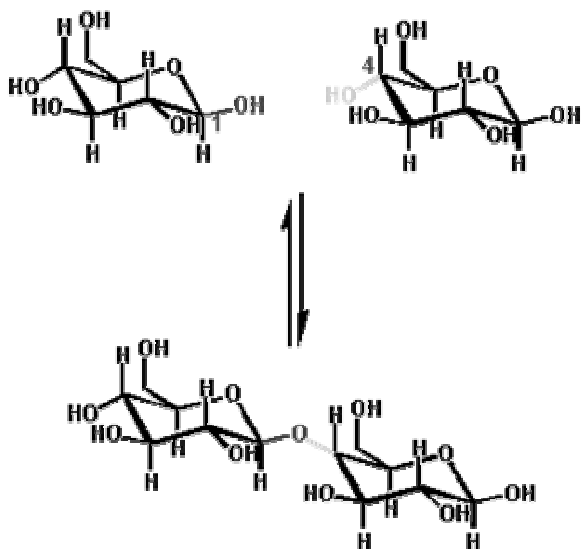
هیدرولیز اسیدی سلولز به دو روش فرایند اسید رقیق و فرایند اسید

مواد سلولزی در ساختمان خود علاوه بر سلولز تا حدود ۲۰٪ همی سلولز را نیز شامل می‌گردند که زنجیره‌های پیچیده‌ای از قندهای پنج کربنه هستند و به علاوه در مراحل آماده‌سازی مقادیر قابل توجهی از ترکیبات سمی برای میکروارگانیسم‌ها نظیر فورفورال ایجاد می‌نمایند. به همین دلیل، استفاده از آنها در تولید اتانل مستلزم مراحل نسبتاً پیچیده‌ای می‌گردد. به منظور تولید بیواتانل از مواد سلولزی ابتدا یک تیمار اولیه برای کاهش اندازه ذرات و شکستن ترکیبات لیگنوسلولزی و باز کردن ساختمان سلولز لازم است. پس از آن ترکیب سلولز به وسیله آنزیم‌ها یا اسیدها به قند گلوکز هیدرولیز می‌گردد تا بعداً در اثر تخمیر به اتانل تبدیل گردد [۳، ۲۷].

مرحله پیش تیمار به دو شکل فیزیکی و شیمیایی امکان‌پذیر است. در روش فیزیکی مواد لیگنوسلولزی تا سرحد امکان آسیاب می‌گردند تا ترکیبات لیگنوسلولزی به شکل سلولز قابل دسترس برای اسید یا آنزیم درآید [۲]. روش‌های شیمیایی شامل هیدرولیز اسیدی، بخاردهی، تیمار آمونیاکی، ازن‌ی و قلیایی می‌گردد. روش هیدرولیز اسیدی قدیمی‌ترین روش پیش تیمار است لیکن این روش مقادیر زیادی از ترکیبات بسیار سمی برای میکروارگانیسم‌ها نظیر فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال تولید می‌نماید.

این ماده آروماتیک در اثر حرارت یا هیدرولیز اسیدی از قندهای پنج کربنه موجود در ساختمان همی سلولز نظیر گزیلوز مشتق می‌گردد.

پلی ساکاریدهایی با طول کمتر ایجاد می‌کند در حالی که اگزوگلوکاناز به انتهای غیر احیاگر این زنجیرهای کوتاه‌تر چسبیده و از آن قندهای دی ساکاریدی نظیر سلوبیوز جدا می‌کند.



شکل ۶- سلوبیوز و تبدیل آن به گلوکز

در نهایت، بتا گلوکوزیداز، سلوبیوز و سایر اولیگوساکاریدها را به گلوکز تبدیل می‌کند. قند تولید شده با هر سه روش با استفاده از برخی مخمرها و باکتری‌ها نظیر مخمر ساکارومیسس سرویزیه و یا باکتری *زیموموناس موبیلیس* در یک فرایند تخمیری بی‌هوازی به اتانل تبدیل می‌گردد [۱۷، ۲۷]. شرکت‌های بزرگ آنزیمی هم‌اکنون در حال اقتصادی کردن استفاده از آنزیم‌ها برای هیدرولیز سلولز و تولید اتانل هستند. برای مثال، هم‌اکنون شرکت نووزیم که بزرگترین شرکت تولیدکننده آنزیم در دنیاست با همکاری کشور چین در حال ساخت یک واحد نیمه صنعتی تولید الکل از مواد سلولزی به روش آنزیمی است [۲۹]. به علاوه، شرکت‌هایی نظیر ورنیوم، یوگن و سان اوپوتا نیز هم‌اکنون تولیدکننده آنزیم‌های سلولازی به منظور استفاده در صنایع اتانل می‌باشند.

تحقیقات در زمینه استفاده از سلولز برای تولید اتانل در اینجا پایان نمی‌پذیرد. امروزه دانشمندان یک باکتری بی‌هوازی به نام *کلستریدیوم ترموسلوم* یافته‌اند که می‌تواند مستقیماً سلولز را به اتانل تبدیل کند و نیاز به هیدرولیز سلولز ندارد. به هر حال، این باکتری از بازدهی بالایی برخوردار نیست و در طول فرایند محصولات ناخواسته‌ای نظیر استات

غلیظ صورت می‌پذیرد. فرایند اسید رقیق در فشار و دمای بالا انجام شده و مدت واکنش حدود چند ثانیه یا دقیقه است که می‌تواند به صورت مداوم انجام پذیرد. برای مثال، استفاده اسید ۰.۱٪ سولفوریک در یک راکتور مداوم با مدت زمان ماندگاری ۰/۲۲ دقیقه و دمای ۵۱۰ کلوین (۲۳۶ درجه سلسیوس) با سلولز خالص بازدهی بیش از ۵۰٪ برای تبدیل قند خواهد داشت. در این حالت، ۱۰۰۰ کیلوگرم چوب خشک در حدود ۱۶۴ کیلوگرم الکل خالص تولید خواهد کرد. ترکیب اسید و فشار و دمای بالا که بر راکتور اعمال می‌گردد این دستگاه را بسیار گران‌قیمت می‌نماید. عمده‌ترین مزیت اسید رقیق سرعت سریع واکنش است که فرایند را به صورت مداوم امکان‌پذیر می‌نماید [۸، ۱۷]. هیدرولیز مواد سلولزی به وسیله اسید سولفوریک یا کلریدریک غلیظ یک فرایند نسبتاً قدیمی است. فرایند اسید غلیظ با دمای نسبتاً متوسط انجام می‌شود و تنها فشار ایجاد شده شامل فشار پمپ کردن مواد از یک مخزن به مخزن دیگر است. زمان واکنش به صورت معمول طولانی‌تر از اسید رقیق است. در این روش عموماً از اسید سولفوریک غلیظ همراه با یک رقیق‌سازی با آب برای حل کردن و هیدرولیز یا تبدیل سوبسترا به قند استفاده می‌شود. اسید و قند از طریق کروماتوگرافی تعویض یونی جدا می‌شوند و سپس اسید در تبخیرکننده‌های متوالی دوباره تغلیظ می‌گردد. دما و فشار پایین در طول واکنش به ما اجازه می‌دهد تا از مواد و تجهیزات ارزان‌قیمت نظیر مخازن و لوله‌های فایبرگلاس استفاده کنیم. دماها و فشارهای پایین همچنین تجزیه قند را به حداقل می‌رساند. مزیت اصلی فرایند اسید غلیظ، پتانسیل آن برای بازدهی بالای برداشت قند است [۳، ۲۷]. در هر صورت، هیدرولیز اسیدی مواد سلولزی موجب تولید مواد ناخواسته‌ای نظیر فورفورال نیز می‌گردد. امروزه دانشمندان در حال جایگزینی روش‌های آنزیمی به جای روش‌های شیمیایی در هیدرولیز مواد سلولزی هستند. یکی از مزایای مهم روش‌های آنزیمی عدم تشکیل هرگونه ماده ناخواسته نظیر فورفورال می‌باشد.

روش هیدرولیز آنزیمی سلولز

هیدرولیز آنزیمی به وسیله آنزیم‌های سلولوتیک در دمای محیط انجام می‌پذیرد. انواع مختلفی از سلولاز ممکن است در تجزیه سلولز و همی سلولز به کار برده شود که شامل مخلوطی از اندوگلوکانازها، اگزوگلوکانازها، بتا گلوکوزیدازها و سلوبیوهیدرولازها می‌گردد. اندوگلوکانازها به صورت تصادفی زنجیره سلولز را شکسته و

و لاکتات نیز تولید می‌نماید. محققان امیدوارند با انجام روش‌های مهندسی ژنتیک این نقص‌ها را برطرف نمایند.

به علاوه، امروزه بیوراکتورهای جدیدی طراحی گردیده است که در آنها با استفاده از یک باکتری خاص به نام *کلیستریدیوم جینگدالی* مخلوط مشخصی از گازهای منواکسید و دی‌اکسید کربن و هیدروژن در حالت بی‌هوازی به اتانل تبدیل می‌گردد. در این حالت ابتدا مواد سلولزی در شرایط کنترل شده‌ای سوزانده شده و از انرژی حرارتی آن استفاده می‌گردد و گازهای تولید شده که با نسبت مشخصی از CO₂ و H₂ می‌باشد به بیوراکتور تزریق شده و توسط باکتری مذکور به اتانل و آب تبدیل می‌گردد [۳،۳۱].

خالص‌سازی

تقطیر شیرابه حاصل از تخمیر، موجب تولید اتانل ۹۵/۶٪ می‌گردد و شامل ۴/۴٪ آب خواهد بود که یک آزوتروپ با نقطه جوش °C ۷۸/۲ می‌باشد و با تقطیر به خلوص بیشتری نخواهد رسید. از جمله روش‌های موجود برای خالص‌سازی بیشتر اتانل می‌توان استفاده از اکسید کلسیم ذکر نمود که پس از افزودن به اتانل در معرض آب به هیدروکسید کلسیم تبدیل شده و سپس از اتانل جدا می‌گردد. هم‌چنین می‌توان نقطه آزوتروپ را با افزودن مقدار کمی بنزن یا سیکلوهگزان شکست و یک نقطه آزوتروپ سومی در دمای °C ۶۴/۹ ایجاد نمود که با تقطیر دوباره، آب موجود از اتانل جدا می‌گردد. ترکیبات جاذب رطوبت نظیر زئولیت، کاه و پودر ذرت نیز می‌توانند آب باقیمانده در اتانل را جدا کنند. برای مثال، زئولیت می‌تواند بارها در معرض اتانل قرار گرفته و پس از جذب آب با حرارت خشک شده و دوباره مورد استفاده قرار گیرد. استفاده از روش تقطیر با فشار پایین نیز از جمله روش‌هایی است که می‌تواند منجر به خالص‌سازی بیشتر اتانل گردد [۱۱،۲۷،۳۱].

در هر صورت، الکل به دست آمده از این مرحله می‌تواند با بنزن مخلوط شده و به عنوان سوخت مورد استفاده قرار گیرد.

تولید بیومتانل از ضایعات عالی

متانل اساساً از گازهای خنثی تولید می‌گردد. این ماده می‌تواند با

واکنش کاتالیتیکی از مخلوط هیدروژن و دی‌اکسید کربن تولید شود. منابع زیست‌توده به مراتب برای تولید بیومتانل نسبت به بیواتانل مناسب‌ترند؛ زیرا بیواتانل دارای بازدهی کمتر و قیمت تمام شده گران‌تری است. هم‌اکنون اولین واحد نیمه صنعتی تولید متانل از زیست‌توده در هلند در حال کار می‌باشد [۵]. تولید متانل از نظر قیمت کاملاً وابسته به نوع فرایند مورد استفاده است. بنابراین در شرایط فعلی فقط زیست‌توده دورریز همچون چوب‌های کهنه و قدیمی برای تولید بیومتانل استفاده می‌شود.

متانل قابلیت استفاده به عنوان سوخت در موتورهای بنزینی فعلی را دارد و حتی گاهی اوقات در زمان‌های محدودیت سوخت، استفاده وسیع آن به جای بنزین در برخی کشورها مشاهده شده است. برای مثال، در طول جنگ جهانی دوم متانل سوخت غالب موتورها در آلمان بوده است. متانل همچنین در تولید بیودیزل از روغن‌ها نیز کاربرد وسیعی دارد [۵]. گازهای تولید شده از مواد آلی می‌توانند در یک واکنش آبی‌گازی همراه با فشار بالا به متانل تبدیل شود [۳].

فرایند تولید متانل

قبل از اینکه فناوری‌های مدرن تولید در سال ۱۹۲۰ توسعه یابد متانل از چوب به عنوان یک محصول جانبی زغال تولید می‌شد و به همین دلیل، به عنوان الکل چوب شناخته می‌شد.

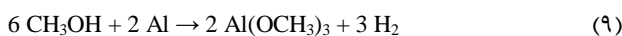
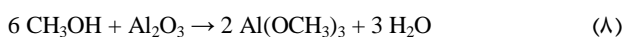
ترکیب شیمیایی گازهای به دست آمده از زیست‌توده و زغال سنگ از نظر نسبت H₂/CO یکسان است. تنوعی از کاتالیست‌ها قادر به انجام این عمل می‌باشند که شامل NiO، Cu/ZnO، Cu/SiO₂، Pd/SiO₂ و Pd/ZnO می‌گردد. متانل هم‌اکنون از گازهای طبیعی تهیه می‌شود لیکن می‌تواند از زیست‌توده نیز با واکنش اکسایش تولید شود. زیست‌توده و زغال سنگ می‌تواند به عنوان سوخت در نظر گرفته شود و از گازهای تولید شده در زمان سوخت، متانل تهیه گردد. با اضافه کردن مقدار کافی هیدروژن به گازهای تولید شده می‌توان دو برابر مقدار عادی از آن متانل تهیه نمود. و به این ترتیب، از هر تن ضایعات زیست‌توده می‌توان ۱۸۵ کیلو گرم متانل تهیه نمود. جدول (۲) ترکیب گازهای حاصل از سوختن زیست‌توده را نشان می‌دهد [۳،۲۵].

جدول ۲- ترکیب گازهای زیست‌توده برای تولید متانل (درصد حجمی)

گاز	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	H ₂ O	N ₂
درصد	۲۵-۳۵	۲۳-۳۱	۹-۱۲	۱۸-۲۳	۰/۸-۱/۲	۵/۵-۶/۵	۰/۶-۱/۲

کربوهیدرات‌ها $(CH_2O)_n$ ← خشک کردن و پودر کردن ←
گازی‌سازی و اکسایش با اکسیژن و آب در دمای $980^\circ C$ ← مخلوط
گازی H_2, CO, CO_2, H_2O در فشار ۸-۴ مگا پاسکال (MPa) ←
بیومتانل

هر چند متانل قابلیت‌های خوبی به عنوان سوخت برای جایگزینی با
بنزین دارد لیکن این ماده می‌تواند به عنوان یک اسید ضعیف عمل
کرده و به پوشش‌های اکسیدی که برای محافظت قسمت‌های
آلومینیومی به کار می‌رود حمله نماید. آلومینیوم بدون پوشش نیز
می‌تواند در معرض اکسیژن اکسید شده یا اینکه توسط متانل اکسید
شود.



به همین دلیل، متانل خالص نمی‌تواند در ماشین‌های مدرن امروزی به
عنوان سوخت به کار گرفته شود. لیکن در صورت نگاه جدی به این
ماده به عنوان سوخت و تغییر مختصری در ساختار موتورهای امروزی
می‌تواند یک جایگزین مناسب برای بنزین باشد [۲۵،۳۱].

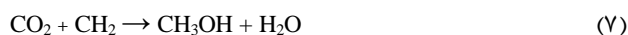
تولید هیدروژن از ضایعات عالی

هیدروژن تولید شده از آب، ضایعات آلی و زیست‌توده، بیولوژیک
(بیوفتولیز و تخمیر)، و فتوبیولوژیک (تجزیه نوری) اصطلاحاً
بیوهیدروژن نامیده می‌شود. فناوری بیوهیدروژن در آینده نقش مهمی
را بازی خواهد نمود؛ زیرا از منابع قابل احیا استفاده می‌نماید.
هم‌اکنون فناوری‌های متفاوتی برای تولید هیدروژن از زیست‌توده به
صورت اقتصادی در حال ارائه شدن می‌باشد [۳،۷،۱۶،۱۸].

به عنوان یک منبع پایدار انرژی هیدروژن یک جایگزین امید بخش
برای سوخت‌های فسیلی است. هیدروژن اساساً به دلیل بازدهی بالای
تبدیل، توانایی چرخش و عدم آلوده‌سازی طبیعت، سوخت آینده
خواهد بود. هیدروژن می‌تواند از الکترولیز آب، فتولیز، تجزیه حرارتی
مستقیم (ترمولیز) و فرایندهای بیولوژیک تولید شود. مطالعات زیادی
در زمینه تولید بیو هیدروژن با روش آنزیمی و تجزیه نوری گزارش

با توجه به تولید نسبتاً مناسب متانل از گازهای حاصل از سوخت
زیست‌توده در فشار و دمای بالا و در حضور یک کاتالیزور مناسب، این
ماده می‌تواند به عنوان سوخت مایع به کار گرفته شود. در این روش، از
هر تن مواد گازی ۱۰۰ گالن (حدود ۳۷۸ لیتر) متانل تولید می‌گردد.
گازهای تولید شده ابتدا در معرض بخار مستقیم قرار گرفته و در ادامه
در یک واکنش گازی آبی تولید هیدروژن بیشتر، در آن اتفاق می‌افتد.
وقتی مقدار رطوبت زیست‌توده بیش از ۳۵٪ باشد این مرحله می‌تواند
در شرایط کاملاً بی آب انجام پذیرد. این حالت، شرایط امید بخشی
برای گازی کردن زیست‌توده با رطوبت بالاست که تبدیل به حالت گاز
را تا ۱۰٪ افزایش داده و تولید هیدروژن را تا ۵۰٪ افزایش می‌دهد
[۲۵،۲۸].

معادلات تولید متانل از گازهای زیست‌توده در دو مرحله گازی‌سازی
که شامل تبدیل گازهای حد واسط حاصل از زیست‌توده نظیر متان به
هیدروژن و دی اکسید کربن می‌گردد و در مرحله بعدی تحت تأثیر
کاتالیزور به متانل تبدیل می‌گردد خلاصه می‌شود.



در این مسیر، ابتدا گاز متان در دمای حدود $850^\circ C$ و فشار ۲۰-۱۰
اتمسفر در حضور کاتالیزور نیکل با بخار آب در یک واکنش گرماگیر
موجب تولید گازهای منواکسید کربن و هیدروژن می‌گردد. در این
مرحله، درصدی از گاز CO می‌تواند در واکنش مجدد با آب، گاز CO_2
تولید نماید. گاز CO و H_2 در واکنش مجددی در حضور کاتالیزور
مس، اکسید روی و آلومینیوم در فشار ۱۰۰-۵۰ اتمسفر و دمای
 $250^\circ C$ به متانل تبدیل می‌گردد. در واکنش متان به ازای هر مول
 CO سه مول H_2 تولید می‌شود. لیکن در واکنش تولید متانل به ازای
هر مول CO دو مول H_2 مصرف می‌گردد. بنابراین استفاده از مقدار
حساب شده‌ای از گاز CO_2 در مرحله پایانی می‌تواند موجب مصرف
کامل هیدروژن تولید شده در مرحله قبل گردد [۲۵،۳۱].

تولید بیومتانل از کربوهیدرات‌ها در اثر فرایند گازی‌سازی و اکسایش با
اکسیژن و آب در زیر نشان داده شده است.

برای تولید هیدروژن به وسیله تخمیر زیست‌توده، فرایند مداوم با استفاده از سویسترای غیر استریل با یک فلور مخلوط، اقتصادی به نظر می‌رسد. تبدیل موفق بیولوژیک زیست‌توده به هیدروژن بستگی به تیمار مواد اولیه که می‌تواند توسط میکروارگانیسم‌ها تخمیر شود، دارد. گاز هیدروژن محصولی از تخمیر اسیدی باکتری /شریشیا کلی، تخمیر بوتیلین گلیکول توسط باکتری استوباکتر و تخمیر اسید بوتیریک توسط کلسترییدیوم‌هاست. امروزه کارها به سوی بهبود تخمیر ضایعات غذایی در راکتورهای تصفیه بیولوژیک به وسیله لجن‌های فعال بی‌هوازی هدایت شده است [۱۴، ۱۶، ۲۰].

تولید بیودیزل از روغن‌های گیاهی

بیودیزل در واقع به استرهای مونو آلکیل از اسیدهای چرب بلند زنجیره همچون روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی که از مواد قابل تجدید به دست می‌آیند اطلاق می‌گردد و در موتورهای گازوئیلی یا دیزلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اخیراً بیودیزل به علت فواید زیست محیطی و تولید از مواد قابل تجدید بسیار جذاب‌تر شده است. راه‌های متفاوتی برای تغییر روغن‌ها و چربی‌های گیاهی به سوخت دیزل وجود دارد همچون استفاده مستقیم، تجزیه حرارتی، رقیق‌سازی با هیدروکربن‌ها و امولسیفیه کردن. استفاده مستقیم و مخلوط روغن‌های گیاهی چندین مشکل به همراه دارد. تجزیه حرارتی به صورت شکستن به مولکول‌های کوچکتر در اثر حرارت و در حضور کاتالیزورها تعریف می‌شود. امولسیفای کردن با الکل‌ها نیز به منظور بر طرف کردن ویسکوزیته روغن‌های گیاهی به کار می‌رود، لیکن استریفیه کردن تری گلیسریدها با متانل، اتانل، پروپانل و بوتانل امیدبخش‌ترین روش موجود است [۳، ۶، ۸]. امروزه بیودیزل به وسیله استریفیکاسیون اسیدهای چرب تری گلیسریدها با طول $C_{14}-C_{20}$ توسط الکل‌های کوتاه زنجیره نظیر متانل تولید می‌گردد و گلیسرول نیز معمولاً به عنوان یک فرآورده فرعی در این فرایند تولید می‌گردد [۲۰].

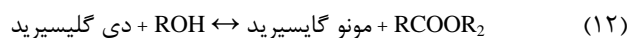
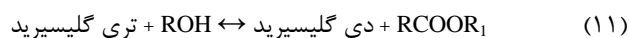
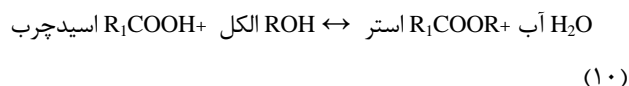
چندین روغن گیاهی معمولی نظیر روغن آفتابگردان، نخل، سویا، پنبه و ذرت و اسیدهای چربشان می‌توانند به عنوان نمونه‌های روغن‌های گیاهی برای بیودیزل استفاده شوند. تولید بیودیزل وقتی با روغن‌های گیاهی خالص و تمیز صورت می‌پذیرد ساده‌تر و تمیزتر است. تولید بیودیزل عموماً از واکنش استریفیکاسیون تری گلیسریدها با متانل به

شده است. هیدروژن می‌تواند از زیست‌توده با روش حرارتی، گازی‌سازی، تولید گاز با بخار، تولید از روغن‌های بیولوژیک در فشار بخار بالا و تجزیه آنزیمی قندها تولید گردد. به هر حال، بازدهی تولید هیدروژن از زیست‌توده پایین بوده و در حدود ۱۸-۱۶ درصد براساس وزن خشک زیست‌توده می‌باشد. در فرایند حرارتی و گازی‌سازی از انتقال آب و گاز برای تبدیل گازها به هیدروژن و جذب تحت فشار برای خالص‌سازی محصول استفاده می‌شود. قیمت تولید هیدروژن از فرایند گازی‌سازی زیست‌توده مرطوب چند برابر بیشتر از قیمت موجود هیدروژن از گاز متان است [۷، ۱۶، ۱۸، ۲۰].

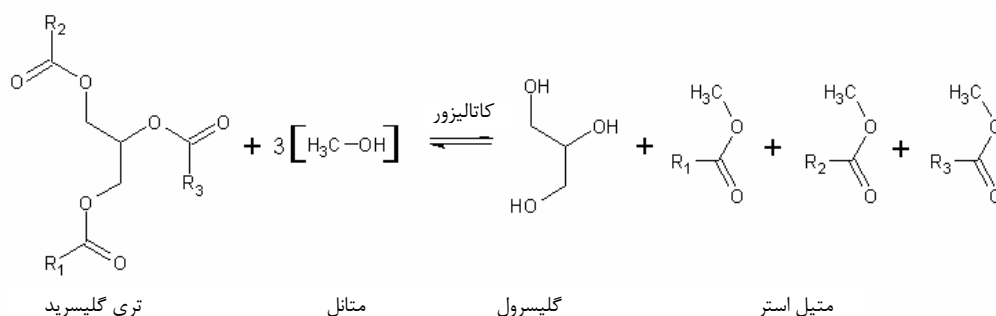
از موانع اصلی انتقال سوخت از منابع نفتی به هیدروژن عدم وجود منابع کافی و پایدار هیدروژن می‌باشد. گاز طبیعی، تجزیه بیولوژیک زیست‌توده و الکترولیز آب به وسیله انرژی هسته‌ای از اصلی‌ترین روش‌های تولید صنعتی هیدروژن هستند. بیوهیدروژن تولید شده از زیست‌توده به دلیل عدم ایجاد گازهای گلخانه‌ای از پاک‌ترین روش‌های تولید هیدروژن است [۱۵].

تولید زیستی هیدروژن (بیوهیدروژن) دامنه وسیعی از تحقیقات را منجر شده است که شامل بیوفتولیز مستقیم، بیوفتولیز غیر مستقیم، تخمیر نوری و تخمیر تاریکی می‌گردد. تولید هیدروژن به روش بیولوژیک برای محیط دوستانه‌تر است و انرژی کمتری نسبت به روش‌های ترموشیمیایی و الکتروشیمیایی مصرف می‌کند. از سال ۱۹۸۰ محققان شروع به جستجوی روش‌های تولید هیدروژن با استفاده از باکتری‌های بی‌هوازی نمودند. به طور کلی، سه نوع میکروارگانیسم تولیدکننده هیدروژن وجود دارد. سیانوباکترها، باکتری‌های بی‌هوازی و باکتری‌های تخمیری. سیانوباکترها در اثر فتوسنتز، مستقیماً آب را به هیدروژن و اکسیژن تجزیه می‌کنند. باکتری‌های فتوسنتزکننده، مواد آلی نظیر اسیدهای آلی را استفاده می‌نمایند. باکتری‌های بی‌هوازی مواد آلی را به عنوان تنها منبع الکترون و انرژی استفاده نموده و از آنها هیدروژن آزاد می‌کنند. بیوهیدروژن می‌تواند با استفاده از باکتری‌هایی نظیر کلسترییدیوم‌ها با کنترل دما، pH، زمان ماندگاری در راکتور و سایر فاکتورها تولید شود. هیدروژن بیولوژیک می‌تواند به وسیله گیاهان از طریق بیوفتولیز آب با استفاده از میکروآلگ‌ها (جلبک‌های سبز و سیانوباکترها)، تخمیر ترکیبات آلی و تجزیه نوری ترکیبات آلی به وسیله باکتری‌های فتوسنتزکننده تولید گردد.

مونوگلیسرید و سپس گلیسرول تبدیل می‌شوند. مکانیسم واکنش به صورت یک واکنش سه مرحله‌ای در نظر گرفته می‌شود. تشکیل الکیل استرها از مونوگلیسریدها سرعت واکنش را تعیین می‌کند؛ زیرا مونوگلیسریدها پایدارترین ترکیبات حدواسط هستند [۹،۱۰،۱۳].

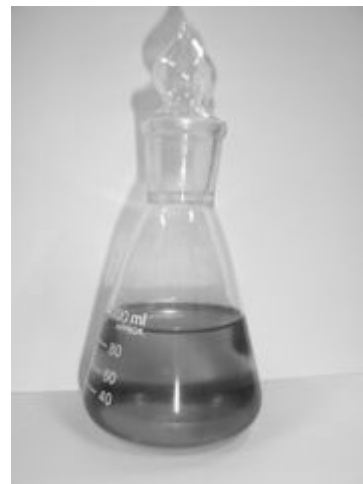


خواص بیودیزل به سوخت‌های دیزلی نزدیک است. بیودیزل بر اساس تعیین ویسکوزیته، دانسیته، عدد اکتان، نقطه روان شدن و ابری شدن، ویژگی‌های تقطیر، نقطه احتراق و ارزش حرارتی براساس استاندارد ایزو کیفیت سنجی می‌گردد. ویسکوزیته مهمترین خاصیت بیودیزل است؛ زیرا در عمل تزریق سوخت به داخل سیلندر بویژه در دمای پایین که افزایش در ویسکوزیته سیالیت سوخت را کاهش می‌دهد نقش اساسی را دارد. بیودیزل ویسکوزیته‌ای نزدیک به سوخت‌های دیزلی دارد. ویسکوزیته بالا باعث خاصیت افشانگی کمتری در زمان پاشش سوخت می‌شود و دقت تزریق سوخت را کاهش می‌دهد. فرایند جدید تولید سوخت بیودیزل، با استفاده از متانل و بدون کاتالیزور توسعه داده شده است. این روش خالص‌سازی ساده‌تر، زمان واکنش کمتر، بدون کاتالیزور و با مصرف انرژی کمتری همراه است. امروزه این روش نسبت به روش‌های مرسوم اقتصادی از بازدهی و شدت اثر بیشتری برخوردار است [۳،۱۳،۱۹].



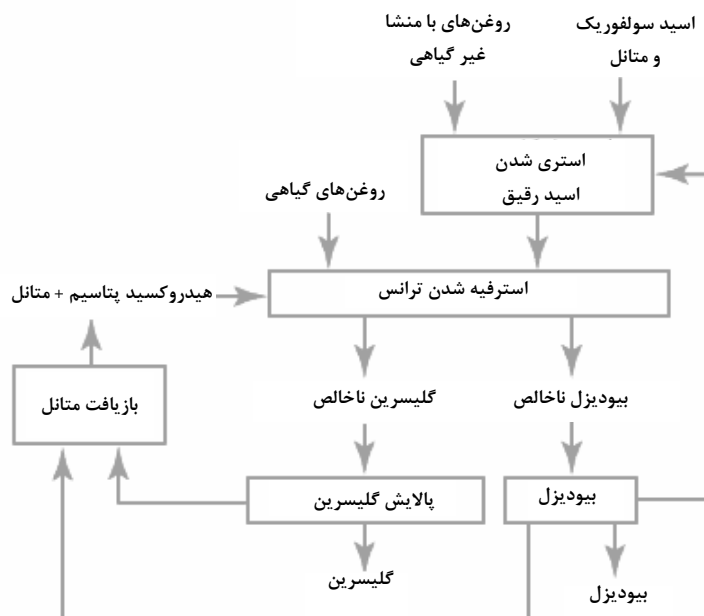
شکل ۸- تری گلیسرید و تبدیل آن به متیل استر

کمک کاتالیزورها صورت می‌پذیرد. متانل تقریباً یک الکل ارزان قیمت است و جرم مولکولی پایینی دارد. یک مکانیسم واکنشی که توسط کرامر و وگل پیشنهاد شده است بر اساس استفاده از متانل برای استریفیه کردن و سپس هیدرولیز استرها در شرایط آبی پایه‌گذاری شده است. این روش بر اساس ویژگی‌هایی نظیر وزن مخصوص، ویسکوزیته، ثابت دی الکتریک، و میزان قطبیت پایه‌گذاری شده است.



شکل ۷- بیودیزل

در استریفیکاسیون چربی‌های حیوانی و روغن‌های گیاهی برای تولید بیودیزل، اسیدهای چرب آزاد و آب همیشه شرایط نامطلوبی ایجاد می‌کنند؛ زیرا حضور اسید چرب و آب باعث ایجاد شرایط صابونی می‌شود و کاتالیزورهای تحلیلی و احیایی در این شرایط بی اثرند و بازدهی پایینی دارند. استریفیکاسیون شامل یک سری واکنش متوالی و قابل برگشت است. تری گلیسریدها ابتدا به دی گلیسرید،



شکل ۹- خلاصه‌ای از تولید بیودیزل

میلیون و ۲۷ هزار دلار گذشته است. نکته قابل تأمل در واردات بنزین این است که کشورهای اروپایی درآمد خوبی از این طریق در سال گذشته به دست آوردند به طوری که در سال ۸۵ هلند ۳۶۳ میلیون و ۲۲۵ هزار دلار و فرانسه بیش از ۱۹۶ میلیون و ۵۸۸ هزار دلار، بلاروس ۳۰ میلیون و ۹۴ هزار دلار، ترکیه ۲۱ میلیون و ۵۱۳ هزار دلار، اسپانیا ۱۹ میلیون و ۷۷۲ هزار دلار، سوئد ۱۹ میلیون و ۱۰۶ هزار دلار و بلغارستان نیز ۱۷ میلیون و ۲۵۸ هزار دلار بنزین به ایران فروختند. همچنین در سال گذشته ارزش بنزین وارداتی ایران از سنگاپور ۱۲۶ میلیون و ۶۴۸ هزار دلار، ترکمنستان ۹۰ میلیون و ۹۶۲ هزار دلار، آذربایجان ۶۸ میلیون و ۲۳۷ هزار دلار، سودان ۳۱ میلیون و ۷۶۱ هزار دلار، کویت ۲۰ میلیون و ۳۴۱ هزار دلار، تایوان ۱۹ میلیون و ۹۵۸ هزار دلار و عربستان سعودی ۱۷ میلیون و ۸۸۹ هزار دلار بوده است. این موضوع در مورد سوخت‌های دیزلی نظیر گازوئیل نیز صادق است و ایران سالانه مبالغ گزافی ارز برای تأمین این محصول هزینه می‌نماید. موارد فوق دولت را بر آن داشته است تا با سهمیه‌بندی بنزین تا حدی واردات سوخت کشور را کاهش دهد [۳۰]. هم‌اکنون در ایران بالغ بر ۳۹ کارخانه تولید الکل وجود دارد که با مشکلات زیادی روبرو هستند و اغلب دچار فرسودگی تجهیزات

مزایای استفاده از بیو دیزل به عنوان سوخت شامل قابلیت حمل به شکل مایع، سهولت دسترسی، قابلیت تجدید شدن، بازدهی بالای سوخت، تولید مقدار کمتر سولفور و ترکیبات آروماتیک، عدد اکتان بالاتر و قابلیت تجزیه بالاتر می‌گردد. به این موارد باید نقطه اشتعال بالاتر، تمیزی بیشتر از نظر میزان چسبندگی و عدم اشتقاق از ترکیبات نفتی را نیز افزود [۴].

وضعیت سوخت در ایران

ایران در سال ۸۵ بیش از ۴ میلیارد و ۱۷۳ میلیون دلار بنزین از ۱۶ کشور جهان خریداری کرده است. امارات، هند، هلند، فرانسه، سنگاپور، ترکمنستان، آذربایجان، سودان، بلاروس، ترکیه، کویت، تایوان، اسپانیا، سوئد، عربستان سعودی و بلغارستان ۱۶ کشور خارجی هستند که ایران از این کشورها در سال ۸۵ بنزین خریداری کرده است. بیشترین حجم واردات این فرآورده نفتی در سال ۸۵ از کشور امارات متحده عربی به میزان ۲ میلیارد و ۵۷۱ میلیون و ۸۱۲ هزار دلار بوده است. به عبارت دیگر، ایران در سال گذشته حدود ۶۲ درصد از بنزین وارداتی خود را از کشور امارات متحده عربی تأمین کرده است. همچنین واردات بنزین ایران از هند نیز در سال گذشته از ۵۵۸

نتیجه‌گیری

جمعیت دنیا در حال افزایش و زمین به شدت در حال گرم شدن است. قطب شمال در حال از نابودی و در قطب جنوب ذوب شدن یخ‌ها شدت چشمگیری داشته است و دانشمندان هر روزه به دلیل اثرات گلخانه‌ای و گرم شدن بیش از حد زمین هشدار می‌دهند و این هشدارها بسیار جدی است و از هم اکنون نشانه‌هایی نظیر سیل‌ها و توفان‌های شدید و کم سابقه یا بی‌سابقه و خشکسالی‌های بی‌نظیر پدیدار شده‌اند. برای مثال، در سال ۲۰۰۵ خشکسالی بی‌نظیر و غیر قابل انتظار در حدود ۳۰٪ جنگل‌های آمازون را که به عنوان ریه‌های زمین تلقی می‌شوند به نابودی کشید. آلودگی‌های زیست محیطی و صدمات ناشی از فناوری و تأمین انرژی توسط انسان محیط زیست پیرامون ما را تحت تأثیر قرار داده است و هر لحظه آن را بیشتر به نابودی نزدیک می‌کند.

امروزه سوخت‌های زیستی به دو شکل بیوالکل و بیودیزل در دسترسند. بیوالکل‌ها عمدتاً در ترکیب با بنزین در ماشین‌های بنزین سوز به کار رفته و بیودیزل در موتورهای دیزلی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

بیواتانل به عنوان قابل دسترس‌ترین سوخت می‌تواند از تخمیر قندهای ساده توسط میکروارگانیسم‌ها تولید گردد و پلیمرهای گلوکزی نظیر نشاسته و سلولز نیز قابلیت تجزیه به روش‌های شیمیایی و آنزیمی و تبدیل به قندهای ساده نظیر گلوکز را دارند. این ماده پس از آبگیری و خالص‌سازی می‌تواند تا ۸۵٪ با بنزین ترکیب شده و به عنوان سوخت خودرو به کار گرفته شود. متانل نیز می‌تواند از طریق تولید گازهای هیدروژن و متواکسید کربن از گاز متان یا از طریق سوزاندن زیست‌توده و تولید این گازها در طی یک فرایند نسبتاً ساده تولید گردد. لیکن مصرف آن در خودروهای امروزی با مشکلاتی همچون خوردگی در قسمت‌هایی از موتور همراه است.

دیگر جایگزین مناسب برای سوخت که از کمترین آلودگی ممکن برخوردار است گاز هیدروژن است. این گاز از روش‌های مختلف زیستی و شیمیایی قابل تولید است و می‌تواند به عنوان یک سوخت مناسب در خودروهایی با طراحی ویژه با کار گرفته شود.

به هر حال، زیست‌توده می‌تواند به صورت مستقیم به سوخت مایع تبدیل شود و به همین دلیل، می‌تواند روزی انرژی مورد نیاز ما برای حمل و نقل در ماشین‌ها، کامیون‌ها، اتوبوس‌ها، قطارها و هواپیماها، که هم‌اکنون حدود یک سوم انرژی جهان را مصرف می‌کنند تأمین نماید.

می‌باشند و همگی از ملاس برای تولید الکل استفاده می‌کنند. در حال حاضر، بزرگترین کارخانه در ایران سالانه ۶ میلیون لیتر الکل تولید می‌کند و قرار است به زودی کارخانه‌ای در هفت تپه خوزستان راه‌اندازی شود که سالانه ۳۰ میلیون لیتر اتانل تولید خواهد کرد. مصرف روزانه ۷۶ میلیون لیتر بنزین در کشور از واقعیات موجود در کشور است. جایگزینی فقط ۵٪ از بنزین توسط اتانل که در موتورهای فعلی اتومبیل‌ها مشکلی ایجاد نمی‌کند باعث خواهد شد ۱۲/۷٪ از واردات بنزین کاسته شود. در کشور سالانه ۲ میلیون تن پیت نیشکر، ۱۵ میلیون تن کاه گندم و جو، ۳ میلیون تن کاه برنج و ۱/۵ میلیون تن شلتوک برنج تولید می‌گردد که این مقادیر به غیر از ضایعات کاغذ و چوب می‌باشد. به علاوه، تولید نشاسته در ایران نیز قابل توجه بوده و فناوری تولید گلوکز از نشاسته، هم به روش هیدرولیز اسیدی (در کارخانه گلوکز ایران) و هم به روش هیدرولیز آنزیمی (در کارخانه دکستروز ایران) وجود دارد. بنابراین علیرغم پایین بودن تولید اتانل در ایران، استعداد تولید این ماده از نظر مواد اولیه تا حد زیادی در کشور وجود دارد و هم‌اکنون تحقیقات قابل توجهی در مراکز پژوهشی نظیر سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، دانشکده کشاورزی دانشگاه تهران، مرکز تحقیقات وزارت جهاد کشاورزی، دانشگاه تربیت مدرس، دانشگاه شیراز و سایر مراکز بر روی تولید اتانل از ضایعات کشاورزی در حال انجام است. بنابراین مدیریت هوشمندانه می‌تواند با برنامه‌ریزی صحیح و طولانی مدت برای تولید سوخت‌های سبز مسیر تحقیقات را به سوی تولید در مقیاس پایلوت و صنعتی شتاب دهد. هم‌اکنون شرکت پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی اضافه کردن ۱۰٪ اتانل به جای ماده مضر MTEB را در دستور کار خود دارد که در صورت انجام مسلماً گام مهمی در زمینه حمایت از تولید بیواتانل خواهد بود.

در هر صورت، سوخت‌های فسیلی در چند دهه آینده به اتمام خواهد رسید و ایران نیز از این موضوع مستثنی نخواهد بود. از طرف دیگر، توسعه کشور مستلزم حمل و نقل ارزان و سریع برای مواد اولیه صنایع و محصولات تولید شده می‌باشد. این موارد لزوم نگرشی دقیق و موشکافانه در زمینه تأمین انرژی پاک و در عین حال بومی و بدون نیاز به واردات را می‌طلبد و با توجه به وجود منابع نسبتاً قوی زیست‌توده در بخش کشاورزی و ضایعات شهری، لزوم انجام طرح‌های بلند مدت در کشور با هدف تأمین انرژی قابل احیا و پاک نظیر بیواتانل، بیودیزل و بیوهیدروژن در ۲۰ یا ۳۰ سال آینده به خوبی حس می‌شود.

- [1] Berndes, G., Hansson, J. "Bioenergy expansion in the EU: Cost-effective climate change mitigation", employment creation and reduced dependency on imported fuels. *Energy Policy* 35: 5965–5979, (2007).
- [2] Cardona, C., Scar, O., Sanchez, J. "Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities", *Bioresource Technology* 98: 2415–2457, (2007).
- [3] Demirbas, A. H., Demirbas, I. "Importance of rural bioenergy for developing countries", *Energy Conversion and Management* 48: 2386–2398, (2007).
- [4] Demirbas, A. "Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*", 35 : 4661–4670, (2007).
- [5] Demirbas, A. "Progress and recent trends in biofuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, 33 :1–18, (2007).
- [6] Demirbas, A. "Biodiesel production from vegetable oils by supercritical methanol". *J Sci Ind Res.* 64:858–65, (2005).
- [7] Demirbas, A. "Hydrogen production via pyrolytic degradation of agricultural residues". *Energy Sources.* 27:769–75, (2005).
- [8] Demirbas, A. "Bioethanol from cellulosic materials: a renewable motor fuel from biomass". *Energy Sources.* 27:327–37, (2005).
- [9] Demirbas, A. "Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Convers Manage*". 44:2093–109, (2003).
- [10] Demirbas, A. "Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Convers Manage*". 43:2349–56, (2002).
- [11] Demirbas, A. "Recent advances in biomass conversion technologies". *Energy Edu Sci Technol.* 6:19–41, (2000).
- [12] Demirbas, A. "Recent advances in biomass conversion technologies". *Energy Edu Sci Technol.* 6:19–41, (2000).
- [13] Hanna, M. A., Isom, L., Campbell, J. "Biodiesel: current perspectives and future". *J Sci Ind Res.* 64:854–7, (2005).
- [14] Hao, X. H., Guo, L. J., Mao, X., Zhang, X. M., & Chen, X. J. "Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water". *Int. J. Hydrogen Energy*, 28:55–64, (2003).
- [15] Hwa Lee, D., & Jong Lee, D. "Hydrogen economy in Taiwan and biohydrogen". *I international Journal of hydrogen energy*, (2007).
- [16] Kotay, S. M., Das, D. "Biohydrogen as a renewable energy resource—Prospects and potentials *International Journal of Hydrogen Energy*", (2007).
- [17] Lal, R. "World crop residues production and implications of its use as a biofuel". *Environ Int.* 31:575–84, (2005).
- [18] Levin, D. B., Pitt, L., & Love, M. "Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application". *Int. J. Hydrogen Energy*, 29:173–85, (2004).
- [19] Ma, F., & Hana, M. A. "Biodiesel production: a review". *Biores Technol.* 70:1–15, (1999).
- [20] Manish, M., & Banerjee, R. "Comparison of biohydrogen production processes *International Journal of Hydrogen Energy*". In press, (2007).
- [21] Martensson, K., & Westerberg, K. "How to transform local energy systems towards bioenergy?" Three strategy models for transformation *Energy Policy* 35: 6095–6105, (2007).
- [22] McGowan, F. "Controlling the greenhouse effect: the role of renewables". *Energy Policy*, (March):111–8, (1991).
- [23] Richardson, J. "Multiple benefits from sustainable bioenergy systems". *Biomass and Bioenergy*, 31: 599–600, (2007).
- [24] Robe`rta, M., Hulte`na, P., & Frostell, B. "Biofuels in the energy transition beyond peak oil". A macroscopic study of energy demand in the Stockholm transport system 2030. *Energy*, 32 : 2089–2098, (2006).
- [25] Rowell, R. M., & Hokanson, A. E. "Methanol from wood: a critical assessment". In: Sarkanen KV, Tillman DA, editors. *Progress in biomass conversion*, vol. 1. New York: Academic Press; p. 979, (1979).
- [26] Schneider, U., McCarl, B., & Schmid, E. "Agricultural sector analysis on greenhouse gas mitigation in US agriculture and forestry". *Agricultural Systems*, 94: 128–140, (2006)
- [27] Senthilkumar, V., & Gunasekaran, P. "Bioethanol production from cellulosic substrates: engineered bacteria and process integration challenges". *J Sci Ind Res.* 64:845–53, (2005).
- [28] Shu, Q., Yang, B., Yuan, H., Qing, S., & Zhu, G. "Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺ Catalysis". *Communications*, 8 :2159–2165, (2007).
- [29] Net Posten, 12 Jul (2006)
(Website: <http://www.netposten.dk/>)
- [30] Pars Special Economic Energy Zone (2007)
(Website: <http://www.pseez.ir/home-en.html>)
- [31] Wikipedia(2007) (http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page)