

تولید بیواتانول از ضایعات کشاورزی

افسانه راز، کامیاب موقر نژاد

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل
araz59@yahoo.com

چکیده

اتانول یک منبع انرژی برای آینده رو به اتمام نفت خام می‌باشد. از مواد لیگنوسلولزی برای تولید اتانول استفاده می‌شود و فرآیند اصلی در تبدیل این مواد به بیواتانول شامل دو مرحله اصلی می‌باشد: هیدرولیز سلولز موجود در مواد لیگنوسلولزی و تولید ماده قندی و تخمیر مواد قندی حاصل به اتانول. فراوان ترین و ارزان ترین منبع تولید بیواتانول ضایعات کشاورزی حاصل از برداشت محصولات همپون ذرت، گندم، جو، برنج، سیب زمینی، لوبیا و مانند آنهاست. هزینه تولید اتانول از مواد لیگنوسلولزی براساس تکنولوژیهای موجود بسیار بالا می‌باشد و تمامی کوششهای اخیر محققان در بهبود فرآیند هیدرولیز این مواد می‌باشد. آماده‌سازی مواد لیگنوسلولزی و استخراج لیگنین و همی سلولز و همچنین بهینه‌سازی مصرف دیگر واکنش دهنده ها بطور مؤثری واکنش هیدرولیز را بهبود می‌بخشد. همچنین فرآیند همزمان تولید قند و تخمیر که باعث خارج ساختن محصول از محیط واکنش می‌شود، بازده و سرعت آن را بالا می‌برد. در این مطالعه سعی شده است روشهای تبدیل مواد سلولزی به اتانول مورد بررسی قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: اتانول، تخمیر، هیدرولیز آنزیمی، مواد لیگنوسلولزی، ضایعات کشاورزی.

۱- مقدمه

در قرن اخیر مصرف انرژی به علت افزایش جمعیت و صنعتی شدن کشورها بطور پیوسته رو به افزایش می‌باشد، لذا نفت خام به عنوان منبع اصلی برای این نیاز رو به افزایش جوابگو نخواهد بود [۱] و مطالعات زیادی برای کشف منابع دیگر انرژی انجام شده است. برخلاف سوختهای فسیلی، بیواتانول یک منبع انرژی تجدیدپذیر است که از تخمیر گلوکز حاصل می‌شود. اتانول در سطح وسیعی در ایالات متحده به عنوان بنزین استفاده می‌شود. به عنوان مثال، بخش حمل‌ونقل ایالات متحده هم‌اکنون حدود ۴۰۵۰ میلیون لیتر اتانول مصرف می‌کند که این تنها ۱ درصد کل مصرف بنزین است. استفاده از سوخت مخلوطی اتانول برای وسایل نقلیه بطور عمده‌ای مصرف بنزین و صدور گازهای گلخانه‌ای را کاهش می‌دهد. [۲] اتانول همچنین نیازی به MTBE (ماده افزودنی به بنزین برای احتراق بهتر) ندارد. [۳] MTBE یک ماده شیمیایی سمی است و آلوده‌کننده آبهای سطحی می‌باشد.

از جمله منابع مهم برای تولید گلوکز و تخمیر آتی آن به اتانول، ضایعات کشاورزی حاصل از محصولات مثل ذرت، گندم، جو، برنج، سیب زمینی، لوبیا و مانند آنهاست. روشهای جدید برداشت سبب می‌شود که ضایعات محصولات کشاورزی بصورت کاه‌گندم و جو، شالی برنج و مانند آنها در مزارع باقی بماند.

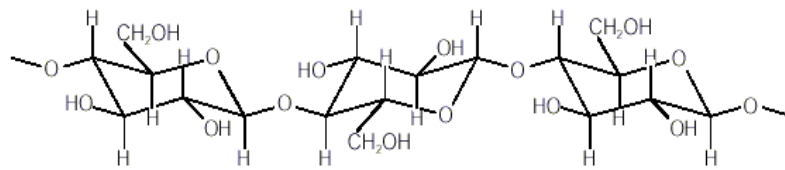
مقدار مواد سلولزی محصولات کشاورزی از ۲۰ درصد برای نوعی علوفه تا ۹۱ درصد برای الیاف پنبه تغییر می‌کند. اگر بطور متوسط ۴۰ درصد وزن خشک بافتهای گیاهی را سلولز در نظر بگیریم، میزان سلولز تولیدی در جهان را می‌توان 1×10^{11} تن تخمین زد [۴] که می‌توان $7/13 \times 10^{13}$ لیتر الکل (۴۵۰ میلیارد بشکه الکل) در هر سال از آن تولید کرد. حتی اگر درصد اندکی از این الکل قابل حصول باشد، انرژی عظیمی خواهد شد.

۲- تبدیل لیگنوسلولز به اتانول

۲-۱. ساختمان مواد لیگنوسلولزی

سلولز، همی سلولز و لیگنین سه جزء اصلی ساختمان چوب هستند. دیگر اجزاء پلیمری به مقدار کم و در خاکستر، نشاسته و عصاره‌های گیاهی موجود می‌باشند.

۱. سلولوز: سلولوز، پلیمری انقباضی شامل واحدهای D-Glucose است که بوسیله پیوندهای نوع $\beta - 1,4 - \text{glycosidic}$ به هم وصل می‌شوند. ساختمان سلولوز در شکل (۱) نشان داده شده است:



شکل (۱): ساختمان سلولوز [۵]

۲. همی سلولوز: همی سلولوز عبارت از گروهی از پلی ساکاریدها است که معمولاً در چوب و بافتهای گیاهی بصورت توده‌هایی پیرامون الیاف سلولزی را فرا می‌گیرند و خود این الیاف نیز در داخل پوشش لیگنین که عبارت از یک سری مولکولهای دارای پیوند بین زنجیره‌ای است قرار می‌گیرند. همی سلولوز را می‌توان به آسانی با افزودن محلول رقیق اسیدی (۰/۵ تا ۳ درصد اسید استیک) به قندهای قابل حل در محیط آبی تبدیل کرد.

۳. لیگنین: لیگنین یک پلیمر پیچیده طبیعی است و حدود یک چهارم تا یک سوم کل وزن خشک درختان را این ماده تشکیل می‌دهد. لیگنین مقاومت بیشتری در برابر عوامل شیمیایی و تجزیه نشان می‌دهد.

۲-۲. انواع روشهای تبدیل مواد سلولزی به بیواتانول

سه روش اساسی برای تبدیل انواع مواد سلولزی به گلوکز و بعد از آن تخمیر گلوکز و تولید الکل موجود است. این روشها شامل هیدرولیز یک مرحله‌ای با اسید غلیظ، هیدرولیز دو مرحله‌ای با اسید رقیق و هیدرولیز آنزیمی می‌باشد. (شکل (۲)) [۵] در هیدرولیز یک مرحله‌ای با اسید غلیظ، مواد سلولزی و همی سلولزی توسط محلولی از یک اسید معدنی قوی مانند اسید سولفوریک، هیدروکلریک یا هیدروفلوریک، در دماهای پایین تر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد و در یک مرحله به گلوکز تبدیل می‌شوند. مسئله اساسی و شاید یکی از عیوب این شیوه استفاده از تجهیزات با جنس فولاد ضد زنگ و با کیفیت بالا می‌باشد که مسلماً هزینه های تولید را بطور قابل توجهی بالا می‌برد. مسئله بعدی این است که مواد همی سلولزی بسیار سریعتر از مواد سلولزی هیدرولیز می‌شوند و مواد تولیدی حاصل از آنها برای مدت طولانی به علت ادامه فرآیند در برابر شرایط سختی قرار می‌گیرند. همچنین بازیافت اسید استفاده شده در این فرآیند به علت مسائل زیست محیطی و اقتصادی ضروری می‌باشد

در هیدرولیز دو مرحله‌ای با اسید رقیق، اجزاء سلولزی و همی سلولزی بطور جداگانه هیدرولیز می‌شوند. همی سلولزهای هیدرولیز شده پس از پایان مرحله اول از ظرف واکنش خارج می‌شوند.

در فرآیند آنزیمی، ابتدا به منظور افزایش کارایی آنزیم مواد لیگنوسلولزی آماده‌سازی می‌شوند. مواد همی سلولزی در طول آماده‌سازی همانند مرحله اول هیدرولیز با اسید رقیق، هیدرولیز می‌شوند. به علت شرایط متعادل تر کاربرد در فرآیند هیدرولیز آنزیمی سلولز، تنوع کمتر محصولات جانبی، این فرآیند بازده بالاتری نسبت به دیگر روشها در تولید قندهای قابل تخمیر دارد.

این فرآیند دارای جنبه‌های مختلف زیست شیمیایی، سینتیکی و مهندسی است. لیکن فناوری فرآیند تجزیه آنزیمی سلولز هنوز دوران کودکی خویش را می‌گذراند و به همین خاطر مسائل و مشکلات آن هنوز راه حلهای نهایی را پیدا نکرده‌اند. از آنجا که این فرآیند دست کم با بهای فعلی نفت خام در بازارهای جهانی هنوز قابل رقابت با فرآیند تولید سوخته‌های فسیلی از نفت خام نیست، محققان بسیاری می‌کوشند تا با ارائه روشها و طراحی‌های کارآمدتر و پیچیده‌تر از هزینه‌های جاری و ثابت فرآیند تجزیه آنزیمی بکاهند و آن را اقتصادی سازند. آنزیم مورد استفاده در این فرآیند سلولاز نام دارد که منابع تولید آن انواع قارچها و باکتریها می‌باشد.

این فرآیند بطور جدی با مسئله محصولات جانبی و اثرات آنها روبرو است. واضح است برای کسب درصد تبدیل‌های بالا نیاز به مقدار آنزیم بالاتری نیز است که این موضوع افزایش هزینه‌های تولید را بهمراه دارد. بنابراین فرآوری و استخراج آنزیم مرحله تعیین‌کننده این فرآیند است و از آنجایی که مواد اولیه این واکنش بی‌ارزش و کم‌هزینه هستند، استفاده بهتر از آنزیم به اقتصاد فرآیند کمک شایانی خواهد کرد.

۳- هیدرولیز آنزیمی سلولز

متداولترین روش در هیدرولیز مواد سلولزی، تجزیه آنزیمی آن با استفاده از آنزیمهای سلولاز می‌باشد. از مزایای این فرآیند می‌توان به پایین بودن سطح انرژی مورد استفاده، شرایط ملایم دما و PH اشاره کرد.

واکنش تجزیه آنزیمی از نظر مهندسی شیمی نوعی واکنش کاتالیستی ناهمگن است که در آن کاتالیزور (آنزیم) محلول در محیط واکنش (محلول بافر) باید خود را به سطح سلولز نامحلول برساند و از این نظر با واکنشهای کاتالیستی ناهمگن متداول در مهندسی شیمی متفاوت است. در واکنشهای متداول مهندسی شیمی معمولاً کاتالیزورهای جامدی در فاز همگن گازی یا مایع قرار دارند و مواد اولیه از داخل سیال به طرف کاتالیزورهای جامد نفوذ می‌کنند و پس از جذب در سطح یا نفوذ به داخل کاتالیزور در سطح فعال کاتالیزور واکنش کرده و تشکیل مواد محصول را می‌دهند که این مواد پس از آن به داخل جریان سیال باز می‌گردند. بهترین شرایط برای واکنش آنزیمهای سلولازی درجه حرارت حدود ۵۰ درجه سانتیگراد و PH حدود ۵ است.

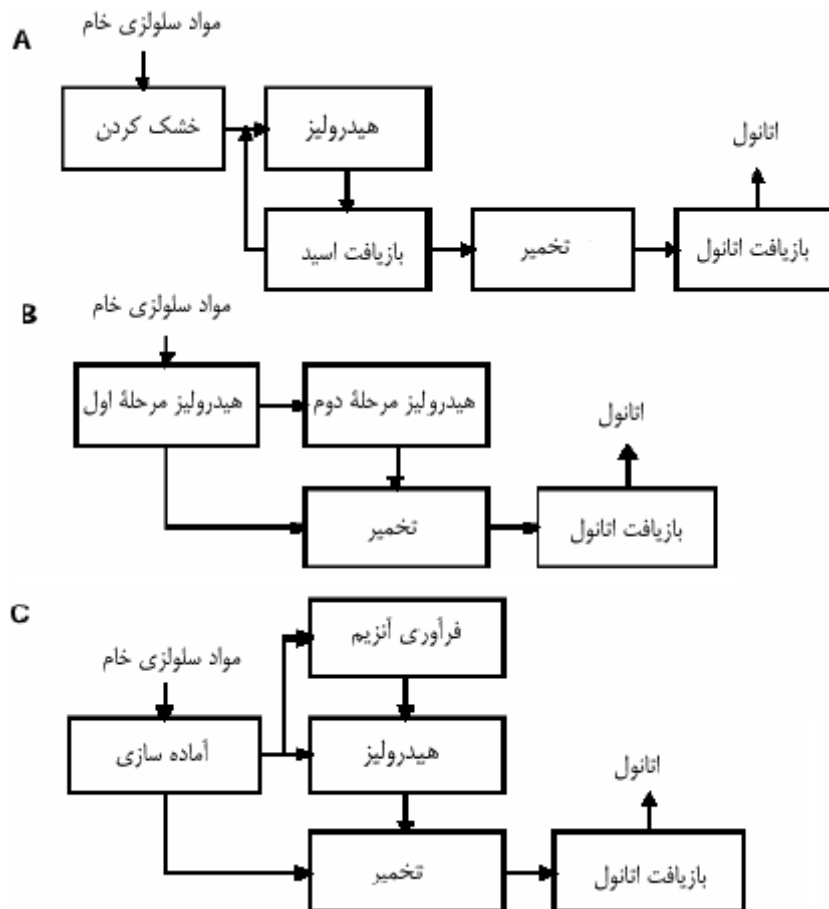
از آنجا که واکنش تجزیه آنزیمی سلولز با صرف انرژی بسیار اندکی کاتالیز می‌گردد و گرمای واکنش تقریباً برابر صفر است، نگهداری ظرف واکنش در دمای بهینه بسیار آسان است و PH آن را می‌توان با افزودن محلول بافر مناسب تنظیم کرد. در هر صورت از آنجا که کاتالیزور (آنزیم) و ماده اولیه در فازهای جداگانه‌ای قرار گرفته‌اند، در این فرآیند مقاومت‌های انتقال جرمی نیز دخیل هستند که می‌توان آنها را به انواع زیر تقسیم کرد:

الف) مقاومت انتقال جرمی درون توده سیال

ب) مقاومت انتقال جرمی درون فیلم دور ذرات معلق سلولزی

ج) مقاومت انتقال جرمی نفوذ آنزیم به درون حفره‌های سلولز

البته مشخص است که دو مقاومت انتقال جرمی نخست بستگی به شرایط هیدرودینامیکی راکتور مثل عدد رینولدز و شدت بهم زدن محلول دارد.



شکل (۲): روشهای هیدرولیز و تبدیل سلولز به اتانول [۵]

همچنین آنزیم بخاطر اندازه غول آسایش نمی تواند بداخل حفره های سلولز نفوذ کند و می توان از این مقاومت صرف نظر کرد، یعنی در واقع تنها مکانهای فعال سلولز که در روی سطح قرار گرفته اند، به حساب می آیند و فعالیت مکانهای داخل دانه های سلولزی نادیده گرفته می شوند

یکی از مشکلات مهم فرآیند تجزیه آنزیمی سلولز ممانعت مواد تولیدی بر پیشرفت واکنش است و پژوهشگران بسیاری بر روی اثر بازدارنده مواد تولید شده توسط این فرآیند مثل گلوکز و سلوبایوز کار کرده اند. اثر بازدارندگی سلوبایوز در این میان شدیدتر است و بهمین خاطر وجود آنزیم تجزیه کننده این ترکیب یعنی β -GlucoSidase به تجزیه بیشتر و بهتر سلولز کمک خواهد کرد.

هزینه تولید آنزیم، اصلی ترین مانع در راه تجارتي کردن هیدرولیز آنزیمی سلولز می باشد و تقریباً ۵۰٪ از هزینه کل فرآیند را در بر می گیرد. اگرچه در دو دهه اخیر هزینه تولید آنزیم تا حدودی پایین آمده است، اما این مقدار هنوز در سطح بالایی قرار دارد. برای کاهش هزینه آنزیم، ایده های مختلفی وجود دارد:

۱. بررسی امکان ایجاد آنزیم های جدید.
۲. بهبود آنزیم های صنعتی موجود.
۳. بررسی اثر عواملی همچون تنوع ماده اولیه، شرایط کشت و طراحی مجدد فرآیند تولید آنزیم.
۴. بررسی فرآوری بهتر و بازیافت آنزیم در فرآیند هیدرولیز آنزیمی.

۳-۱. هیدرولیز و تخمیر همزمان

یکی از روشهای تولید اتانول، هیدرولیز و تخمیر همزمان می باشد. در این فرآیند ابتدا سلولز توسط آنزیمهای سلولاز هیدرولیز شده و سپس قند تولیدی با تخمیر به اتانول تبدیل می شود، البته این دو فرآیند بطور همزمان و در یک راکتور انجام می گیرند. در این روش می بایست در یک دمای متوسط کار کنیم، زیرا دمای عمل هیدرولیز حدود ۵۰ درجه سانتیگراد و دما عمل تخمیر حدود ۳۰ درجه سانتیگراد می باشد و این موضوع یکی از مشکلات اساسی این فرآیند است.

مزایای این فرآیند را می توان بصورت زیر نام برد:

۱. افزایش سرعت هیدرولیز با تبدیل قند به الکل و کاهش اثر ممانعت مواد تولیدی
۲. میزان پایین آنزیم مورد نیاز
۳. بازده تولید بالا
۴. نیاز کمتر برای استریل ظروف به علت انتقال سریع گلوکز و تبدیل آن به اتانول
۵. زمان کوتاه فرآیند
۶. حجم کم راکتور

بعضی از معضلات این روش عبارتند از: ۱. دمای ناسازگار هیدرولیز و تخمیر. ۲. تحمل اثر آنزیم توسط اتانول.

۳. ممانعت آنزیم توسط اتانول

۴- روشهای آماده سازی مواد لیگنوسلولزی طبیعی

سلولز موجود در مواد لیگنوسلولزی در شکل طبیعی خود، در برابر واکنش و حملات ساختاری بسیار مقاومت می کند بهر حال به آسانی می توان آن را در محلولهای اسیدی مشخص و در دماهای پایین، به مدت ۲ ساعت خیساند و سپس بمدت ۱۰ تا ۲۰ دقیقه در برابر حمله آنزیمی قرار داد. آماده سازی مواد لیگنوسلولزی از دو جنبه مهم قابل اهمیت است:

(۱) افزایش بازده و مواد تولیدی در مرحله هیدرولیز.

(۲) افزایش فرآوری آنزیم.

روشهای آماده سازی در چهار گروه کلی تعریف می شوند؛ فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و ترکیبی از سه گروه قبلی (جدول (۱)). روشهای فیزیکی شامل کاربرد مواد شیمیایی نیست. این روش شامل پودرسازی (خشک یا مرطوب)، تابش های الکترونی، در معرض بخار قرار دادن و ... می باشد. روشهای شیمیایی که شامل کاربرد مواد شیمیایی است عبارتند از آماده سازی با اسیدهای رقیق، قلیاها، حلال ها و آمونیاک.

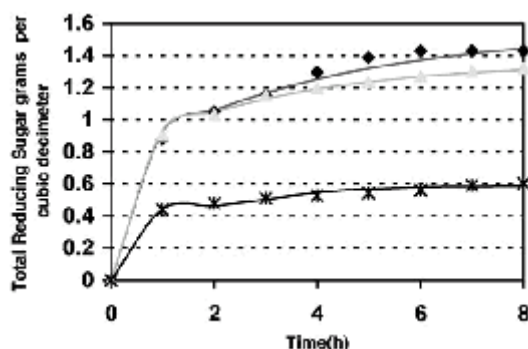
جدول (۱): انواع روشهای آماده سازی مواد سلولزی [۶]

Physical	Chemical	Biological	Combination
Steaming	Hydrochloric acid	White rot Fungi	Steam explosion
Radiation	Sulfuric acid		SO ₂ and steaming
Ball milling	Phosphoric acid		NO ₂ and irradiation
Hammer milling	Acetic acid		Alkali and ball milling
Vibratory rod	Sodium hydroxide		
Milling	Ammonia		
Wetting	Sulfur dioxide		

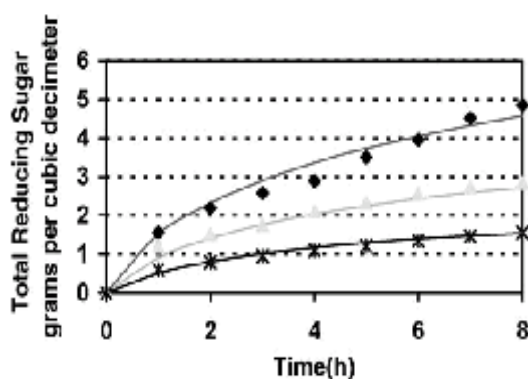
روشهای بیولوژیکی شامل آماده‌سازی با میکروارگانیسمها و قارچ سفید، قهوه‌ای یا نرم فاسد می‌باشد که این مواد روی لیگنین و همی سلولزها اثر می‌گذارند. مزیت این روشها نداشتن مواد شیمیایی است که در نتیجه خطری برای محیط زیست ندارند. البته این روشها بسیار آهسته هستند و زمان زیادی صرف می‌کنند ولی نیاز کمتری به انرژی دارند. روشهای ترکیبی یا بصورت یک مرحله‌ای هستند یا چند مرحله‌ای مانند بخار دادن همراه با کاتالیست شیمیایی، آسیاب گلوله‌ای با قلیا یا آنزیمها، تابش همراه با دی‌اکسید نیتروژن و غیره.

۵- بررسی تولید گلوکز از ضایعات کشاورزی

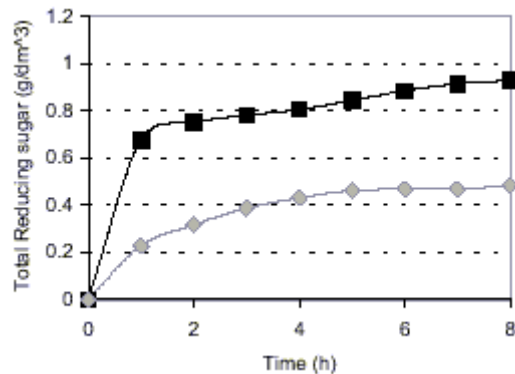
با انجام آزمایش بر روی مواد سلولزی و ضایعات کشاورزی میزان تولید گلوکز مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایشها که روی سبوس برنج، پوسته تخم‌آفتابگردان، و خلال پرتقال انجام گرفت که هیدرولیز سبوس برنج در شرایط یکسان تولید قند بیشتری را به همراه داشت. همچنین اثر بازیافت آنزیم با چرخه مواد سلولزی (استخراج مداوم) انجام شد که حدود ۵۰ درصد در مصرف آنزیم صرفه جویی شده است. [۷] اشکال (3) تا (5) نتایج حاصل از هیدرولیز خاک اره و ضایعات چوبی، سبوس برنج و پوست تخم‌آفتابگردان را نشان می‌دهند.



شکل (۳): هیدرولیز خاک اره و ضایعات چوبی [8]



شکل (۴): هیدرولیز سبوس برنج [8]



شکل (۵): هیدرولیز پوست تخمۀ آفتابگردان [۷]

۶- نتیجه گیری

اگر چه تولید بیواتانول بطور وسیع با تکنولوژیهای جدید بهبود بخشیده شده است، اما هنوز جای بررسی‌های بیشتر در این زمینه وجود دارد. این بررسی‌ها شامل نگهداری مخمرها در تولید صنعتی، بهبود بیشتر تکنولوژیهای آماده‌سازی مواد لیگنوسلولزی و بررسی و بهینه کردن پارامترهای لازم برای اقتصادی کردن سیستمهای تولید اتانول می باشد. همچنین جمع آوری و بکارگیری روشهای نوین در برداشت محصولات کشاورزی کمک شایان توجهی به آماده سازی مواد اولیه برای تولید گلوکز از سلولز و نهایتاً تولید اتانول خواهد داشت.

۷- مراجع

- [1]Ye Sun, Jiayang Cheng; "Hydrolysis of lignocellulosic materials ethanol production": a review Bioresource Technology 83, 1-11, 2002
- [2]Wang, M., Saricks, C., Santini, D.; "Effects of Fuel Ethanol use on Fuel-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emissions", Argonne National Laboratory, Argonne, IL. 1999
- [3]McCarthy, J.E., Tiemann, M.; "CRS report for congress. MTBE", 1998 in gasoline: clean air and drinking water issues. Available from
- [4]. Bailey, J. E. & Ollis, D. F.; "Biochemical Engineering Fundamentals", Mc Graw Hill Book Co., 2nd. ed., 1987.
- [5] Szengyel, Zsolt; "Ethanol From Wood Cellulase Enzyme Production", Department of Chemical Engineering 1, Lund University, Sweden, 2000
- [6]Halliwell, G.; "Cellulosic materials and their pre-treatment". Proc. Biocon Version Symp. IIT Delhi, 81-95. (1977),
- [۷] راز، افسانه؛ بررسی بازیافت و چرخه دوباره آنزیم در فرآیند هیدرولیز آنزیمی مواد سلولزی؛ پایان نامه کارشناسی ارشد؛ اسفند ۱۳۸۲.
- [8] Movagharnejad, K., Sohrabi, M., (2003), Biochemical Engineering J., 14, 1-8.