

مروری بر فرایند تولید زیست دیزل به روش آنزیمی، به عنوان روشی جهت کاهش آلاینده

دی اکسید کربن

محمدرضا فیاض^۱، حمیدرضا کریمی نیا^۱، جلال شایگان^{۱*}

۱-دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

Shayegan@sharif.edu

کلمات کلیدی: زیست دیزل- استری کردن- آنزیم- نسبت مولی الکل به روغن- دما

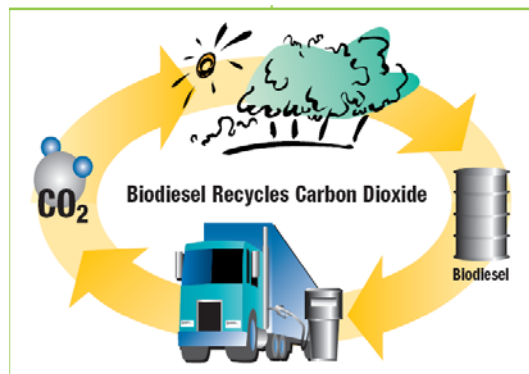
چکیده:

امروزه پدیده گرمایش عمومی زمین در اثر انباشت گازهای گلخانه ای مانند دی اکسید کربن تبدیل به یک تهدید جدی برای سلامت انسان و کره زمین شده است. هم اکنون روش های گوناگونی برای کاهش میزان تولید گازهای گلخانه ای به وجود آمده است که یکی از آنها تولید زیست دیزل می باشد. زیست دیزل یک محصول سازگار با محیط زیست می باشد که می تواند به عنوان یک منبع جایگزین انرژی مورد استفاده قرار گیرد. در مقاله حاضر ابتدا مختصراً انواع روش های تهیه زیست دیزل که شامل آتشکافت، امولسیون میکرونی و استری کردن می باشد توضیح داده شده و پس از معرفی انواع روش استری کردن، (شیمیایی و آنزیمی) برخی پژوهش ها و پیشرفت های صورت گرفته شده در زمینه تولید زیست دیزل به روش آنزیمی ارائه گردیده است.

مقدمه:

هم اکنون بیشتر مواد اولیه تولید کننده انرژی در جهان از سوخت های فسیلی تشکیل شده است. استفاده از منابع انرژی زیرزمینی منجر به تولید مقدار بسیار زیادی از آلاینده های مضر مانند دی اکسید کربن، مونوکسید کربن، ذرات معلق و غیره می شود که علاوه بر تاثیر مستقیم مخرب بر روی سلامتی انسان، وجود برخی از این گازهای آلاینده نظیر دی اکسید کربن در دراز مدت منجر به تشدید پدیده نامطلوب گرم شدن عمومی زمین

از آنجائیکه مواد اولیه تولید کننده زیست دیزل دارای مبنای گیاهی می باشند و چون گیاهان مصرف کننده دی اکسید کربن موجود در هوا می باشد، زیست دیزل اثری بر روی مقدار خالص تولیدی این آلاینده در هوا ندارد. [۲] شکل شماتیکی از چرخه بسته دی اکسید کربن در زیر آمده است. به غیر از این نکته، ماهیت زیست دیزل به گونه ای است که تولید دی اکسید کربن آن نسبت به دی اکسید کربن تولید شده از دیزل نفتی کمتر می باشد. [۳] به غیر از مسئله آلودگی ناشی از انتشار گازهای حاصل از احتراق سوخت های فسیلی، یکی دیگر از مشکلات جدی در حوزه انرژی، رو به اتمام گذاشتن منابع زیرزمینی نفتی می باشد. با توجه به مصرف روز افزون ذخائر محدود نفتی در دنیا، امروزه یکی از نگرانی های بشر، پیدا کردن جایگزینی مناسب برای سوخت های فسیلی می باشد. تحقیقات اخیر نشان داده است که زیست دیزل می تواند جایگزینی مطمئن و پاک برای سوخت های به دست آمده از منابع زیرزمینی باشد. زیست دیزل مونوآلکیل استرهای تولیدی از اسیدهای چرب موجود در روغن های گیاهی یا چربی های حیوانات می باشد. به بیان ساده تر، زیست دیزل محصول به دست آمده از واکنش شیمیایی یک روغن گیاهی یا چربی حیوانی با الکل بوده که منجر به تولید آلکیل استر متناظر با اسید چرب مربوطه می شود. در این واکنش یک کاتالیزور شیمیایی مانند هیدروکسید سدیم یا پتاسیم و یا یک کاتالیزور آنزیمی مانند لپاز مورد نیاز می باشد. زیست دیزل می تواند از منابع گوناگونی از جمله: دانه های روغنی مثل دانه های ذرت، سویا و غیره، از چربی های حیوانی و یا از روغن های مصرف شده و دور ریختنی رستوران ها استحصال شود. [۳]



چرخه بسته دی اکسید کربن، به هنگام مصرف زیست دیزل [۲]

1 Emission Trading

2 CDM

3 Joint Implementation

روش های تولید زیست دیزل:

برای تبدیل روغن های گیاهی به زیست دیزل، به طور عمده از سه روش استفاده می شود که این سه روش عبارتند از: آتشکافت^۱، امولسیون کردن میکرونی^۲ و استری کردن^۳.

الف) آتشکافت:

آتشکافت ایجاد تغییر شیمیایی با به کارگیری حرارت می باشد. هدف از انجام این فرایند تولید ترکیبات شیمیایی ساده تر می باشد. این فرایند تحت عنوان کراکینگ نیز شناخته می شود. با شکسته شدن مولکول روغن های شیمیایی، ویسکوزیته آنها کاهش یافته و عدد ستان آنها بهبود پیدا می کند. محصولا کراکینگ شامل آلکان ها، آلکن ها و کربوکسیلیک اسیدها می باشند. روغن دانه های سویا، کتان و روغن دانه های انگور و همینطور روغن سایر دانه های گیاهی به طور موفقیت آمیزی با استفاده از کاتالیزورهای مناسب شکسته و به زیست دیزل تبدیل شده اند. با استفاده از این روش، خواص مناسب و قابل قبول جریان با کاهش ویسکوزیته قابل حصول می باشد. از معایب این روش می توان به هزینه تجهیزات بالا و نیاز برای جداسازی اجزای مختلف به کمک تقطیر اشاره کرد. ضمن اینکه محصول به دست آمده مانند بنزین شامل سولفور بوده که این موضوع از نظر محیط زیستی یک ایراد محسوب می شود. [۴]

امولسیون میکرونی، یک روش دیگر برای تولید زیست دیزل و مشتقات آن می باشد که طی آن سوخت دیزل، روغن گیاهی، الکل، سورفکتانت و بهبود دهنده عدد ستان، با نسبتی مناسب با هم مخلوط می شوند. الکل ها مانند متانول و اتانول جهت کاهش ویسکوزیته مورد استفاده قرار می گیرند. الکل های بالاتر به عنوان سورفکتانت اضافه می شوند و آلکیل نیترات ها نقش بهبود دهنده عدد ستان را بازی می کنند. کاهش ویسکوزیته، افزایش عدد ستان و خاصیت خوب اسپری شدن از مزیت های این روش می باشد اما در کنار اینها

1 Pyrolysis

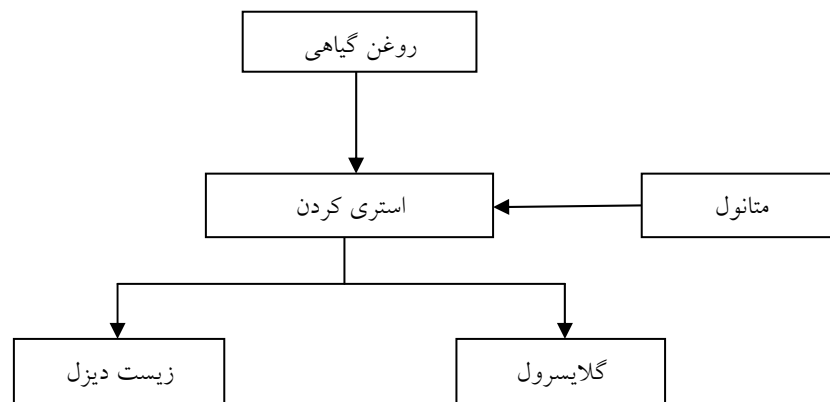
2 Microemulsification

3Transesterification

استفاده از این روش باعث بروز مسائلی از قبیل چسبیدن سوزن انژکتور، تشکیل رسوبات کربن و احتراق ناقص خواهد شد. [۴]

پ) استری کردن^۱:

متداول ترین روش تولید زیست دیزل، استری کردن روغن های گیاهی می باشد. زیست دیزل بدست آمده از طریق فرایند استری کردن، مخلوطی از مونو آلکیل استرها از اسیدهای چرب بالاتر می باشد. استری کردن، فرایند الکلی شدن استرهای تریگلیسرید موجود در روغن های گیاهی می باشد که منجر به تولید مخلوطی از استرهای مونو آلکیل استرها و گلیسرول در طی توالی چند مرحله می باشد. (شکل ۱)



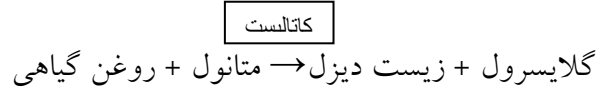
شکل ۱: مراحل تولید زیست دیزل در طی فرایند استری کردن [۴]

گلیسرول که دارای اجزایی با ویسکوزیته بالا می باشد جدا شده و سپس محصول که مانند سوخت های فسیلی دارای ویسکوزیته پایینی می باشد، به دست می آید. مخلوط مونوآلکیل استرها می توانند به عنوان جایگزینی برای سوخت های فسیلی به کار برده شوند.

فرایند استری کردن:

^۱ Esterification

فرایند استری کردن می تواند به طرق گوناگونی انجام پذیرد که از میان آنها می توان به استفاده از کاتالیست های اسیدی، کاتالیست های قلیایی، زیست کاتالیست، کاتالیست های ناهمگن یا استفاده از الکل در وضعیت فوق بحرانی آن اشاره کرد. واکنش عمومی در زیر نشان داده شده است:



استری کردن شیمیایی:

در فرایند قلیایی، هیدروکسید سدیم یا هیدروکسید پتاسیم به عنوان کاتالیست و به همراه متانول و اتانول استفاده می شود. مقدماتاً، در طی فرایند ماده آلوکوسی توسط واکنش الکل با کاتالیست شکل می گیرد و سپس این ماده واسطه، با هر نوع روغن گیاهی وارد واکنش می شود تا نهایتاً زیست دیزل و گلاسرول حاصل شود. گلاسرول چگالتر بوده و در کف ایجاد شده و زیست دیزل به این ترتیب می تواند دکانته شود. این فرایند کارآمدترین و کم مشکل ترین فرایند ها بوده و نرخ واکنش حتی در دمای پائینی مثل ۶۰ درجه سلسیوس، به طور معقولی بالا می باشد. در عین حال خطر تشکیل اسیدهای آزاد یا آلودگی آب و احتمال تولید صابون نیز وجود دارد که باعث می شود فرایند جداسازی مشکل شود. [۴]

دومین روش متداول برای تولید زیست دیزل استفاده از کاتالیست اسیدی به جای بازی می باشد. هرکدام از اسیدهای معدنی می تواند این فرایند را کاتالیز کنند. معمول ترین این اسیدها، اسید سولفوریک و اسید سولفونیک می باشد.

استری کردن آنزیمی:

اخیراً تحقیقات نشان داده است که آنزیم هایی مانند لیپاز، می توانند برای کاتالیز کردن واکنش مورد استفاده قرار بگیرند. این کار با تثبیت آنزیم ها بر روی یک نگهدارنده مناسب انجام می پذیرد. مزیت تثبیت آنزیم در آن است که این ماده می تواند بدون جداسازی دوباره مورد استفاده قرار بگیرد. همچنین دمای عملیاتی این فرایند

کاتالیست های ناهمگن مانند آمورفوس زیرکونیا^۱، تیتانیوم^۲، آلومینیوم^۳ و ماده پتاسیم دوبد زیرکنیاس^۴ نیز برای کاتالیز کردن فرایند استری شدن روغن های گیاهی مفید و متداول می باشند. به منظور برطرف کردن مسائل موجود حین صورت گیری این واکنش مثل اتمام کاتالیست و رسیدن به درصد تبدیل بالاتر، تحقیقات در این زمینه در حال شکل گیری می باشد.

فرایند استری کردن حتی بدون وجود کاتالیست هم قابل انجام می باشد اما در این حالت دمای واکنش افزایش چشمگیری پیدا می کند. چرا که بازده تولید در دمای زیر ۳۵۰ درجه سلسیوس بسیار کم بوده و بنابراین دمای بالاتری مورد نیاز است. هرچند در دماهای بالای ۴۰۰ درجه سلسیوس، تجزیه حرارتی استرها رخ می دهد تحقیقات اخیر نشان می دهد که الکل ها در وضعیت فوق بحرانی خود محصول بهتری تولید کرده و محققین این یافته را در فرایند استری کردن با متانول در وضعیت فوق بحرانی به خوبی مشاهده کرده اند. راندمان این فرایند می تواند با استفاده از اکسید کلسیم به عنوان کاتالیست افزایش پیدا کند.

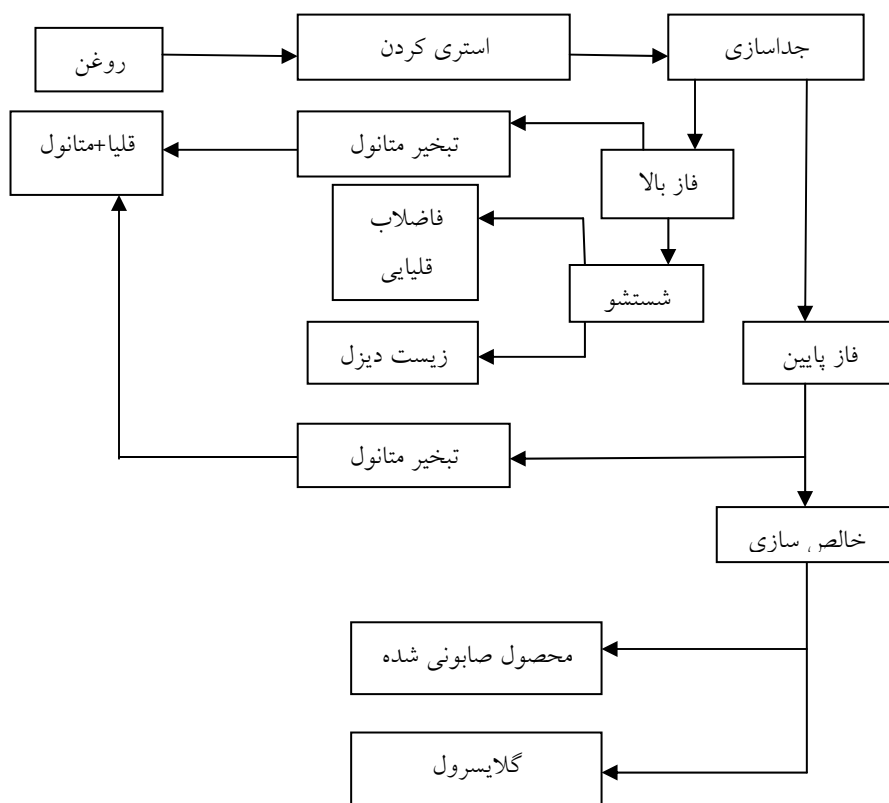
در میان تمام روش های موجود که برای تولید زیست دیزل در فوق اشاره شد، تنها فرایند قلیایی در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است. این فرایند مقرون به صرفه و دارای راندمان بالا می باشد اما مشکل در عملیات مربوط به پایین دست خود را نشان می دهد. این مشکل شامل جداسازی کاتالیست و متانول واکنش نداده از زیست دیزل می باشد. پاکسازی کاتالیست دربرگیرنده پیچیدگی های زیادی می باشد و برای رسیدن به خلوص مورد نظر، باید زیست دیزل چندین مرتبه مورد شستشو قرار بگیرد. شکل ۲ و ۳، تفاوت های عملیات پایین دست لازم برای تولید زیست دیزل از روش قلیایی و آنزیمی را نشان می دهد. [۴]

1 Amorphous Zirconia

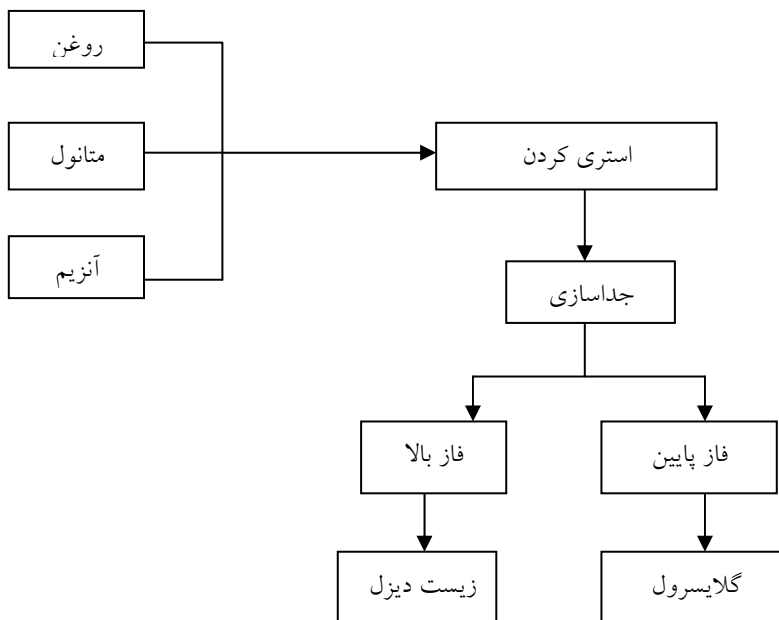
2 Titanium-

3 Aluminium

4 Potassium-dobed zirconias



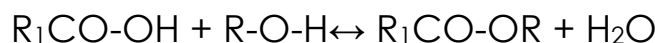
شکل ۲: تولید زیست دیزل با استفاده از روش قلیایی [۴]



شکل ۳: تولید دیزل با استفاده از روش آنزیمی [۴]

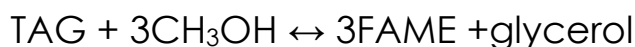
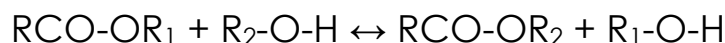
انواع روش های استری کردن آنزیمی:

الف) استری کردن مستقیم:



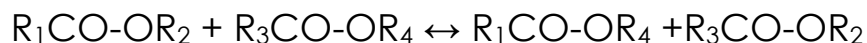
توجه شود که برای افزایش راندمان تولید آب باید حذف شود. این امر شدنی است اما برای آماده سازی بیودیزل معمول نمی باشد.

ب) الکل کافت^۱:



توجه شود که گلیسرول برای واکنش های کاتالیز شده توسط بازها حذف شود. برای واکنش های اسیدی و بازی خنثی سازی لازم می باشد. این روش، بازیافت محصول آسانتری را با کاتالیزور آنزیمی دارد.

ج) تعویض استر-استر:



توجه کنید که در این فرایند هیچگونه گلیسرولی تولید نمی شود و بسیار ساده می توان متیل یا آلکیل استر را بازیافت کرد. تری استیل گلیسرول (تری استین) یک عامل ضد قارچی بوده و همچنین می تواند به عنوان تثبیت کننده در صنایع عطرسازی یا به عنوان حلال در رنگ های اولیه به کار رود. [۵]

^۱ Alcoholysis

در واکنش های قبل، R_1 ، R_2 ، R_3 و R_4 نماینده زنجیره آلکیلی گروه اسیلی یا الکل باشند. TAG تری اسیل گلیسرول بوده و FAME نشان دهنده متیل استر اسید چرب می باشد. این واکنش ها با فرض تبدیل کامل سوبسترات ها به محصول نوشته شده است. تمام واکنش های فوق به طور کامل بازگشت پذیر می باشند. در ادامه به مرور برخی از کارهای اخیر صورت گرفته در زمینه تولید آنزیمی زیست دیزل می پردازیم.

دومینکو پیروزی و سایرین^۱ فرایند متانولیسس آنزیمی روغن سویا را مورد بررسی قرار دادند. آنها این واکنش را ابتدا در حضور حلال اکتان و سپس در غیاب این حلال انجام داده و سپس از آزمایشات خود این طور نتیجه گیری کردند که در صورت انجام گیری واکنش در حضور حلال (در نسبت های مولی الکل به روغن مختلف) میزان درصد تبدیل بیشتر از مقدار آن در محیط عاری از حلال می باشد (در نسبت های مولی ۱:۱، ۲:۱، ۳:۱، درصد تبدیل بالای ۹۵٪ به دست آمد). این موضوع خصوصا در نسبت های بالاتر مولی بیشتر نمایان می گردد. [۶]

دوسات و سایرین (۲۰۰۲)^۲ واکنش استری کردن روغن آفتابگردان در مجاورت بوتانول را مورد مطالعه قرار دادند و بر اساس آن یک مدل ساده شده بر اساس پینگ پونگ بای بای^۳ ارائه کردند. بر اساس تحقیق آنها واکنش استری کردن در حضور حلال، به درصد تبدیل بالاتری (۹۵٪) نسبت به حالت عاری از حلال (۶۵٪) منتهی می شود. [۷] هر چند باید در نظر داشت که انجام واکنش در غیاب حلال دارای مزیت های خاص خود می باشد که از جمله آنها می توان به از بین رفتن هزینه حلال و همچنین هزینه های موجود برای جداسازی محصول پایین دستی و افزایش سرعت واکنش متانولیسس در اثر افزایش غلظت روغن و متانول اشاره کرد. [۶ و ۷]

¹ Domenico Pirozzi et al.

² Dossat et al. (2002)

³ Ping pong bi bi

رودریگز و سایرین (۲۰۰۸)^۱ واکنش استری کردن روغن سویا را در مجاورت اتانول و سه نوع آنزیم، در محیط عاری از حلال انجام دادند. و سپس میزان ثبات آنزیم را در تعداد بچ^۲ های مختلف و شستشوی آنها با حلال های گوناگون را مورد بررسی قرار دادند. آنها مشاهده کردند که برای هر سه مورد از انواع آنزیم، میزان تولید به ازای نسبت های مولی گوناگون و همچنین دماهای مختلف در ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا می کند و به این ترتیب برای نسبت مولی الکل به روغن و دما، مقادیر بهینه ای قابل استحصال می باشد. هر چند میزان تولید به علت صورت گرفتن واکنش استری کردن در محیط عاری از حلال، حداکثر مقداری بین ۵۰ تا ۶۰ درصد می باشد. [۸]

نوردینی و سایرین (۲۰۰۴)^۳ واکنش استری کردن روغن دانه سویا با متانول و اتانول و در مجاورت نه لیپاز تولیدی از گونه های زیستی را مورد آزمایش قرار دادند. مشخص شد که در شرایط عملیاتی مشابه راندمان تولید محصول با استفاده از لیپاز تولیدی از گونه سودوموناس سپاسیا^۴ بیشترین مقدار می باشد. سپس با استفاده از این آنزیم، اثر افزایش مقدار آنزیم، دما، غلظت الکل، آب و سینتیک تولید مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس این تحقیق، با افزایش میزان آنزیم، میزان تولید در ابتدا با نرخ شدیدی افزایش پیدا کرده و با افزایش بیشتر آنزیم مقدار تولید محصول ثابت می ماند (حداکثر میزان درصد تبدیل در صورت استفاده از لیپاز تثبیت شده ۶۵٪ و در صورت استفاده از لیپاز تثبیت نشده ۴۱٪ می باشد). همچنین مشاهده کردند که با افزایش دما میزان تولید تا ۶۳٪ در دمای ۳۵ درجه سلسیوس افزایش پیدا می کند و سپس کاهش می یابد. آنها به این نتیجه رسیدند که میزان نسبت مولی الکل به روغن دارای نسبت بهینه ای می باشد و مقدار نسبت مولی ۷/۵ برای

1 Rodrigues et al. (2008)

2 Batch

3 Noureddini et al. (2003)

4 Pseudomonas Cpacia

دیزگه و سایرین (۲۰۰۸)^۱ روش جدیدی را برای تثبیت لیپاز بر روی فوم هیدروفیلیک پلی اورتان^۲ به دست آوردند و سپس با استفاده از آنزیم در این محیط اقدام به تولید زیست دیزل با استفاده از روغن کانولا و متانول پرداختند. آنها مقدار پی اچ^۳ بهینه برای ایجاد راندمان بالاتر از آنزیم تثبیت شده خود را مقداری برابر ۶ یافتند. سپس در این پی اچ، به بررسی آثار دما، مقدار آنزیم، نسبت مولی الکل به روغن و مقدار آب بر روی میزان تولید زیست تولید پرداختند. نکته شایان ذکر این است که در این تحقیق بر خلاف کارهای بررسی شده فوق، الکل در چند مرحله به محیط واکنش اضافه می شود. آنها مشاهده کردند که با افزایش میزان لیپاز مقدار تولید تا حد بهینه (۷۳٪) افزایش و سپس کاهش می یابد. از آنجائیکه الکل های زنجیره کوتاه سبب از کار افتادگی زود رس آنزیم می شوند، اضافه کردن الکل در چند مرحله مانع از این اتفاق شده و به این ترتیب راندمان واکنش به نحو چشمگیری بهبود پیدا می کند. اثر افزایش نسبت مولی مانند کارهای قبلی تا یک مقدار بهینه

¹ Dizge et al. (2008)

² Hydrophilic polyurethane foams

³ pH

ماهش و سایرین (۲۰۰۷)^۱ تولید زیست دیزل از طریق آنزیمی در مجاورت کربن دی اکسید فوق بحرانی (SCCO₂) را مورد بررسی قرار دادند و در آن شرایط اثر پارامترهای مختلفی از جمله مقدار آنزیم، نسبت مولی الکل به روغن، دما و زمان را بر روی روند تولید زیست دیزل مورد بررسی قرار دادند. مواد اولیه مورد استفاده در این آزمایش روغن کرچک و روغن خردل و همچنین متانول و اتانول به عنوان الکل مورد استفاده قرار گرفت. اما از آنجائیکه میزان زیست دیزل تولیدی با استفاده از روغن خردل بسیار ناچیز بود، اثرات پارامترهای گوناگون بر روی روغن کرچک مورد بحث قرار گرفت. آنها مشاهده کردند که با افزایش میزان آنزیم، مقدار تولید زیست دیزل تا مقدار مشخصی افزایش می یابد (۴۵٪ تولید با متانول و ۳۵٪ تولید با اتانول) و پس از آن تولید تقریباً به مقدار ثابتی می رسد. در این آزمایش اثر افزایش نسبت مولی الکل به روغن تا نسبت حداکثر ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. آنها ملاحظه کردند که با افزایش اولیه میزان الکل، میزان تولید متیل و اتیل استر تا نسبت بهینه ۵:۱ افزایش می یابد (که در آن میزان متیل استر حداکثر ۴۵٪ و میزان اتیل استر حداکثر ۳۵٪ می باشد) و سپس با افزایش بیشتر تولید آلکیل استر کاهش می یابد. این نتیجه با نتایج قبلی و اثر بازدارندگی الکل بر روی آنزیم هم خوانی دارد. در این آزمایش اثر دما با افزایش آن از ۳۰ تا ۷۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه شد که میزان تولید زیست دیزل تا دمای بهینه ۵۰ درجه سلسیوس

^۱ Mahesh et al. (2007)

مورریا و سایرین (۲۰۰۷)^۱ واکنش استری کردن روغن نخل را در مجاورت اتانول با استفاده از لیپاز تولیدی از گونه های مختلف را جهت یافتن بهترین گونه مورد بررسی قرار دادند که از میان آنها می توان به گونه های: کاندیدا آنتارسیتا^۲، پورسین پانکراتیک^۳ و غیره اشاره کرد [۱۲]. نتیجه گرفته شد که منبع آنزیم به طور چشمگیری بر روی میزان تولید محصول اثرگذار می باشد. از میان گونه های مورد بررسی، سودوموناس فلوئورسنس^۴ تولید کننده لیپازی است که استفاده از آن در واکنش استری کردن منجر به استحصال بالاترین تبدیل (۹۸٪) می شود. این درصد تبدیل طی مدت ۲۴ ساعت به دست آمده و مقدار تولید متوسط در طول آن مدت مقدار ۲۳/۸۷ گرم بر لیتر ساعت می باشد. [۱۲]

ماتاسولی و سایرین (۲۰۰۹)^۵ واکنش استری کردن روغن نخل را در مجاورت اتانول و متانول مورد بررسی قرار دادند. آنها اثر تغییر نسبت مولی، تغییر دما، اضافه کردن مرحله ای الکل و تغییر نوع الکل و آنزیم مورد استفاده برای تولید زیست دیزل را مورد بررسی قرار دادند. از آنجائیکه در صورت تبدیل کامل روغن به زیست دیزل حداقل نسبت مولی الکل به روغن باید به نسبت استوکیومتری آنها یعنی ۳:۱ باشد و چون واکنش استری کردن یک واکنش برگشت پذیر است، آنها اینطور نتیجه گرفتند که با افزایش نسبت مولی میزان محصول افزایش می یابد. با تغییر نسبت مولی از ۳ به ۶ افزایش در میزان محصول مشاهده گردید (درصد تبدیل ۱۵٪) هر چند با افزایش بیشتر نسبت مولی و رساندن آن به ۹ مشاهده گردید که مقدار تولید کاهش پیدا کرد. آنها کم

¹ Moreri et al. (2007)

² Candida antarctica

³ Porcine pancreatic

⁴ Pseudomonas fluorescens

⁵ Matassoli et al. (2009)

در ادامه جدولی ارائه شده است که دربرگیرنده کارهای مهم صورت گرفته در زمینه تولید آنزیمی زیست دیزل می باشد.

مقایسه میان کارهای مختلف بر روی تولید آنزیمی زیست دیزل [۴]

شماره	نویسنده/سال	روغن/آنزیم	پذیرنده اسیل	درصد تبدیل	روش به کار گرفته شده	قیمت تولید
۱	واتانابه و سایرین ا ^۱ (۲۰۰۰)	روغن گیاهی، نوزیم ۴۳۵	متانول	۹۲ تا ۹۳	اضافه کردن مرحله ای متانول	متوسط
۲	ساموکاواو سایرین ا ^۱ (۲۰۰۰)	روغن سویا، نوزیم ۴۳۵	متانول	۹۷	اضافه کردن مرحله ای متانول و پیش انکوباسیون آنزیم در روغن متیل اولئات سویا	بالا
۳	بن و سایرین ب ^۲ (۲۰۰۱)	روغن گیاهی، آر. آریزا	متانول	۹۰	اضافه کردن مرحله ای متانول به کارگیری گلو تار آلدهید برای تثبیت آنزیم	پایین
۴	ایسو و سایرین ا ^۱ (۲۰۰۱)	تریولئین پی فلورسنس	بوتانول	۹۰	بوتانول به عنوان پذیرنده اسیل مورد استفاده قرار گرفت و هیچ حلالی استفاده نشد	متوسط

۵	شیمادا و سایرین ا ^۱ (۲۰۰۲)	روغن آشپزی مصرف شده، نووزیم ۴۳۵	متانول	۹۰	اضافه کردن مرحله ای متانول	پایین
۶	باکو و سایرین ا ^۱ (۲۰۰۲)	روغن آفتابگردان، نووزیم ۴۳۵	متانول	۹۷	اضافه کردن مرحله ای متانول و حذف گلایسرول به کمک دیالیز	بالا
۷	دو و سایرین ا ^۱ (۲۰۰۴)	روغن سویا، نووزیم ۴۳۵	متیل استات	۹۲	از یک پذیرنده اسیل جدید به نام متیل استات که هیچگونه اثر بازدارنده برای آنزیم ندارد استفاده شد.	بالا
۸	زو و سایرین ا ^۱ (۲۰۰۴)	روغن سویا، نووزیم ۴۳۵	متانول	۹۸	اضافه کردن مرحله ای متانول و حذف گلایسرول با استفاده از حلال ایزو پروپانول	بالا
۹	لی و سایرین ا ^۱ (۲۰۰۶)	روغن دانه انگور ، نووزیم ۴۳۵ و لیپوزیم تی ال آی ام	متانول	۹۵	ترکیب استفاده از نووزیم ۴۳۵ و لیپوزیم تی ال آی ام با ترت بوتانول به عنوان حلال	بالا
۱۰	رویون و سایرین ا ^۱ (۲۰۰۷)	روغن دانه کتان، نووزیم ۴۳۵	متانول	۹۷	ترت بوتانول به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت	بالا
۱۱	مودی و سایرین ا ^۱ (۲۰۰۷)	روغن جاتروفا، نووزیم ۴۳۵	اتیل استات	۹۱/۳	اتیل استات که دارای اثر بازدارندگی نیست استفاده شد	بالا
۱۲	هاما و سایرین، ب ^۲ (۲۰۰۷)	روغن دانه سویا، آر آریزا	متانول	۹۰	اضافه کردن مرحله ای متانول در یک راکتور بستر آکنده	پایین

ا^۱ لیپاز درون سلولی

ب^۲ لیپاز برون سلولی

بحث و نتیجه گیری:

تولید زیست دیزل از طریق سه روش آتشکافت، امولسیون میکرونی و استری کردن قابل انجام می باشد. هرچند تحقیقات نشان می دهند که از سه روش فوق روش استری کردن بهتر قابل اجرا می باشد. امروزه غالباً برای تولید زیست دیزل از استری کردن به روش قلیایی استفاده می شود، اما استری کردن به روش آنزیمی نیز به دلیل داشتن برخی مزایا نسبت به روش قلیایی مورد توجه بوده و هم اکنون تحقیقات زیادی بر روی آن انجام می شود که نتایج تعدادی از آنها در این مقاله مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس این یافته ها، در تمامی موارد افزایش میزان الکل (به صورت افزایش نسبت الکل به روغن) تا حد بهینه ای موجب افزایش تولید شده و افزایش بیشتر آن به دلیل آسیب رسانی مولکول های الکل به آنزیم و اختلال در فعالیت آن، سبب کاهش محصول می شود. همچنین افزایش دما تا حد بهینه ای موجب افزایش سینتیک و میزان تولید زیست دیزل شده و افزایش بیشتر از آن در همه موارد سبب کاهش تولید می گردد. دلیل این اتفاق تخریب آنزیم در دماهای بالا می باشد. در تحقیقات انجام گرفته مشاهده شد که تثبیت لیپاز بر روی محیط مناسب، علاوه بر صرفه جویی در میزان مصرف این ماده گران، باعث افزایش چشمگیر تولید می شود. همچنین اضافه کردن مرحله ای الکل باعث کاهش اثر بازدارندگی الکل بر روی فعالیت لیپاز و به دنبال آن سبب افزایش تولید محصول می شود.

- 1-http://unfccc.int/kyoto_protocol/mechanisms/items/1673.php
- 2-http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/basics/jtb_biodiesel.pdf
- 3- J. Van Gerpen, B. Shanks, and R. Pruszko *Iowa State University*, D. Clements *Renewable Products Development Laboratory*, G. Knothe *USDA/NCAUR*. (2004) Biodiesel Analytical Methods, *National Renewable Energy Laboratory* : 510-36240
- 4- Srivathsan Vembanur Ranganathan, Srinivasan Lakshmi Narasimhan, Karuppan Muthukumar. An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresource Technology* 99 (2008) 3975-3981.
- 5- Casimar C. Akoh, Shu-Wei Chang, Guan-Chiun Lee and Jei-Fu Shaw. Enzymatic Approach to biodiesel Production. *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 8995-9005.
- 6- Domenico Pirozzi, Mirella Di Lorenzo, Luca Zuccaro, Guido Greco jr., P. le Tecchio, 80-80125-Napoli.
- 7- Valerie Dossat, Didier Combes, Alain Marty. Lipase-Catalyzed Transesterification of High Oleic Sunflower Oil. *Enzyme and Microbial Technology* 30 (2002) 90-94.
- 8- Rafael Costa Rodrigues, Giandra Volpato, Keiko Wada, Macro Antonino Zachia Ayub. Enzymatic Synthesis of Biodiesel from Transesterification Reactions of Vegetable oils and Short Chain Alcohols. *J Am Oil Chem Soc* (2008) 85:925-930. COI 10.1007/s11746-008-1284-0.
- 9- H. Nouredini, X. Gao, R.S. Philkana. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technology* 96 (2005) 796-777.
- 10- Nadir Dizge, Bulent Keskinler. Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase. *BIOMASS AND BIOENERGY* 32(2008) 1274-1278.
- 11- Mahesh N. Varma and Giridhar Madras. Synthesis of Biodiesel from Castor oil and Linseed Oil Supercritical Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 1-6.
- 12- Ana B.R, Moreira, Victor H. Perez, Gisella M. Zanin. And Heizir F. de castro. Biodiesel Synthesis by Enzymatic Transesterification of Palm oil with Ethanol Using Lipase from Several Sources Immobilized on Silica-PAV Composite. *Energy & Fuels* 2007,21 3689-3694.
- 13- Andre L.F., Matassoli, Igor N.S. Correa, Marcio F. Portillho, Claudia O. Velso, Marta A. P. Langone. Enzymatic Synthesis of Biodiesel via Alcohololysis of Palm Oil. *Appl Biochem Biotechnol* (2009) 155:347-355 DOI 10.1007/s12010-008-8424-8.

An overview of enzymatic production of biodiesel as a method for CO₂ reduction

Mohammadreza Fayaz¹, Hamidreza Kariminia¹, Jalal Shyegan^{*1}

**1-Department of chemical and petroleum engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran
Shayegan@sharif .edu**

Abstract:

Now a days, the global warming phenomena due to accumulation of greenhouse gases such as CO₂ become a serious threat for human health and the planet earth. At this time, in order to decrease the amount of greenhouse gases, various methods are suggested. One of those method is production of biodiesel. Biodiesel is an environmental friendly product which can be used as an alternative source of energy. In this study, several methods of biodiesel production (i.e. pyrolysis, microemulsification and transesterification) described briefly and after introducing different transesterification methods, (alkali and enzymatic) we discuss various researches and achievements which have been done in enzymatic biodiesel production.

Keywords: Biodiesel- Transesterification- Enzyme- molar ratio of alcohol