

استفاده از ماکرو جلبک‌ها بعنوان منبع زیست توده برای تولید انرژی‌های تجدیدپذیر

مهران پارسا^{۱*}

Mehran.Parsa@ut.ac.ir

مریم پازوکی^۲

حسن هویدی^۳

Use of macro-algae as biomass resource for renewable energy production

Mehran Parsa^{*}, Maryam Pazoki, Hassan Hoveidi

Department of Environmental Engineering, Graduated Faculty of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

Energy consumption has significantly increased beside of urbanization growth. It may go up so fast that it results in environmental Issues and greater natural resource depletions. Therefore, the use of renewable and clean fuel is considered necessary. Currently, macro-algae are cultivated in various regions of the world for various industrial and food usages. Macro-algae are known as a specific resource of alternative for energy production due to their biochemical properties such as high level of carbohydrate, lipid and protein. Various biotechnology methods have been developed for energy producing from macro-algae which are divided into two categories: 1) biochemical processes (fermentation, digestion) and 2) thermochemical processes (incineration, pyrolysis, and hydrothermal liquefaction). Depending on the type of methods, the product are categorized under different phases such as solid, liquid and gas. In this study, we will review the methods and studies on the energy production of different species of macroalgae.

Keywords: macroalgae; biomass; renewable energy.

چکیده

افزایش شهرنشینی و استفاده از سوخت میزان نیاز به سوخت‌های فسیلی را به شکل چشم‌گیری افزایش داده است. این موضوع با تولید میزان بالایی آلودگی برای محیط‌زیست و در خطر قرار گرفتن آن و کاهش منابع سوخت‌های طبیعی همراه است. از این رو استفاده از سوخت‌های تجدیدپذیر و پاک الزامی به نظر می‌رسد. ماکرو جلبک‌ها در حال حاضر برای مصارف مختلف صنعتی و غذایی کشت در مناطق مختلف جهان کشت می‌شوند. ماکرو جلبک‌ها با توجه به میزان بالای ترکیباتی مانند کربوهیدرات، لیپید و پروتئین می‌توانند منبعی مناسبی برای تولید سوخت می‌باشند. روش‌های مختلف بیوتکنولوژی برای تولید انرژی از ماکرو جلبک وجود دارد. این روش‌ها به دو دسته کلی فرایندهای بیوشیمیایی مانند: تخمیر، و هضم بی‌هوازی و فرایندهای ترموشیمیایی مانند: سوزاندن، پیرولیز و مایع‌سازی هیدروترمال تقسیم‌بندی می‌شوند. در این روش‌ها بسته به نوع روش ترکیبات گازی، مایع و جامد ارزشمندی تولید می‌شوند که کاربردهای فراوانی دارند. در حال حاضر تحقیقات زیادی بر روی ماکرو جلبک‌ها صورت گرفته است، در این تحقیق مروری بر روش‌ها و مطالعات صورت گرفته بر روی تولید انرژی از گونه‌های مختلف ماکرو جلبک خواهیم کرد.

واژگان کلیدی: ماکرو جلبک، زیست توده، انرژی‌های تجدیدپذیر.

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران

۲- استادیار، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران

۳- دانشیار، دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، تهران

۱- مقدمه

نسل اول زیست‌توده شامل دانه‌های روغنی مانند: ذرت، نیشکر، گندم، سویا، کلزا و آفتابگردان می‌باشد. این مواد به دلیل آنکه رقیبی برای غذا و افزایش قیمت آن محسوب می‌شوند و همچنین نیاز به زمین زراعی فراوان برای تولید دارند، امروزه برای تولید سوخت‌زیستی کاربرد چندانی ندارند. مواد لیگنوسلولزی مانند گیاهان چوبی نسل دوم زیست‌توده می‌باشند. این دسته از زیست‌توده اگرچه مشکلات نسل اول زیست‌توده را نداشتند و همچنین نقش مهمی در کاهش گازهای گلخانه‌دارند اما به دلیل استفاده از زمین‌های که می‌توانند برای تولید غذا استفاده شود بگونه‌ی رقیب غذایی محسوب گشتند (۳). تا اینکه نسل سوم زیست‌توده پاسخی مناسب برای تامین خوراک فرایندهای تامین انرژی فراهم کرد. جلبک‌ها بعنوان نسل سوم زیست‌توده مطرح هستند. آنها دارای دو گروه اصلی ماکروجلبک یا (چند سلولی) و میکروجلبک (تک‌سلولی) می‌باشند (۴). جلبکها ارگانسیم‌های فتوسنتزی هستند که در محیط‌های دریایی یا آبهای شیرین یافت می‌شوند. به ازای تولید ۱ تن بیومس جلبک قابلیت تثبیت ۱/۸۳ تن از CO₂ اتمسفری را دارا می‌باشند. جلبک‌ها به دلیل بازده بالای فتوسنتزی، تولید بیومس بالا و سرعت رشد سریع‌تر نسبت به دیگر گیاهان انرژی‌زا مانند کلزا و سویا، به‌عنوان یک گزینه مناسب برای تولید سوخت زیستی در نظر گرفته می‌شوند. در مقایسه با سایر مواد گیاه پایه برای خوراک تولید سوخت، جلبک همچنین از لحاظ کاهش گازهای گلخانه‌ای و مصرف آب کمتر، مناسب‌تر می‌باشد (۵). در طبیعت سه گونه ماکروجلبک یا گیاه دریایی وجود دارد. کلوروفیتا (جلبک سبز)، فاوفیکوفیتا (جلبک قهوه‌ای) و رودوفیکوفیتا (جلبک قرمز) هستند. بعضی از خواص کلی ماکروجلبک‌ها در جدول ۱ آورده شده است (۶).

استفاده از ماکروجلبک‌ها به منظور تولید انرژی نسبت به میکروجلبک‌ها دارای مزایای مانند سادگی در برداشت و هزینه پایین سیستم جداسازی جلبک از محیط کشت آبی می‌باشد. معمولاً در سیستم‌های که از میکروجلبک برای تولید انرژی استفاده می‌شود حدود ۳۰ تا ۴۰ درصد هزینه‌های عملیات در بخش برداشت میکروجلبک‌ها مصرف می‌گردند. از سوی دیگر ماکروجلبک‌ها توانایی آن را دارند که در شرایط مختلف محیطی رشد کنند (۶،۷).

افزایش روز افزون قیمت سوخت فسیلی و اثر استفاده از آن بر روی محیط‌زیست منجر به جستجو برای یک سوخت جایگزین شده است. در سال ۲۰۰۸ مصرف انرژی سالانه کل جهان حدود ۱۱،۲۹۵ میلیون تن تخمین زده شده است که ۳۵٪ آن از نفت، ۲۹٪ از زغال سنگ و ۲۴٪ آن مربوط به گاز طبیعی اعلام شده است. همچنین سوخت‌های هسته‌ای و برق‌آبی جمعاً به میزان ۱۱ درصد انرژی را تامین کرده‌اند. این میزان استفاده از سوخت‌های فسیلی متأسفانه باعث افزایش گازهای گلخانه‌ای و گرمایش جهانی شده است. میزان تولید انرژی‌های تجدیدپذیر در کشورهای خاورمیانه مانند ایران بسیار پایین است. در این کشورها توجه اصلی تولید سوخت بر روی سوخت‌های فسیلی متمرکز شده است. این مساله با کاهش مخازن نفتی پیش‌بینی شده در سال ۲۰۳۰ میلادی در تناقض است. لزوم بکارگیری هرچه سریع‌تر روش‌های جایگزین برای سوخت‌های فسیلی بویژه نفت برای تامین امنیت انرژی حتمی به نظر می‌رسد. میزان تولید سوخت‌های زیستی در سال ۲۰۱۴ بطور متوسط در سراسر جهان ۷/۴ درصد رشد داشته است. بیشترین میزان نرخ تولید متعلق به آمریکای شمالی می‌باشد. بعد از این کشورها کشورهای آمریکای مرکزی و اروپا در این رده‌بندی قرار می‌گیرند.

زیست‌توده بعنوان منبعی برای تولید انرژی دارای مزایای خاصی است که در مقابل دیگر منابع سوخت تجدیدپذیر و یا سوخت‌های فسیلی جلب توجه می‌کند. (۱،۲)

- زیست‌توده حاوی کربنی است که بصورت پایدار در دسترس است
 - توزیع جغرافیایی مناسبی در تمام جهان دارد
 - می‌تواند در نزدیکی تاسیسات تولید انرژی رشد کند
 - توانایی تولید مواد جدیدی را دارد
 - نقش اساسی در توسعه روستایی
 - از لحاظ اقتصادی می‌تواند قابل دسترس باشد.
- سوخت‌زیستی که از زیست‌توده تولید می‌گردد به عنوان سوخت جایگزین امیدبخش در نظر گرفته می‌شود و در سه دسته جامد (بایوچار)، مایع (نفت خام زیستی، اتانول، روغن‌های گیاهی و بایودیزل) و گازی (بیوگاز، گاز سنتز زیستی، بیوهیدروژن) طبقه‌بندی می‌گردد.

جدول ۱- خواص کلی ماکروجلبک‌ها

منبع غذایی	پروتئین	نام رایج	نوع
نشاسته و لیپید	Chlorophyll a, b and γ carotenes	جلبک سبز	کلوروفیکوفیتا
انواع کربوهیدرات‌ها	Chlorophyll a, c and β carotenes	جلبک قهوه‌ای	فانوفیکوفیتا
نشاسته (شبه گلوکوزن)	Chlorophyll a, d, R and c phycocyanin	جلبک قرمز	رودوفیکوفیتا

انرژی به روش‌های مختلف را بررسی و میزان و کیفیت سوخت تولیدی را با یکدیگر مقایسه می‌کنیم.

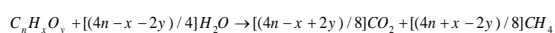
۲- فرایندهای بیوشیمیایی

استفاده از میکروب‌ها آنزیم‌ها و باکتری‌ها به منظور شکستن پیوندهای شیمیایی در ترکیبات زیست توده را فرایند بیوشیمیایی می‌نامند. از آنجایی که ماکرو جلبک‌ها حاوی مقادیر بسیار بالایی از رطوبت می‌باشند، روش‌های بیوشیمیایی می‌تواند گزینه مناسبی برای تولید بیوگاز و بیواتانول از آن بوسیله هاضم بی‌هوازی و تخمیر باشد.

۲-۱- هاضم بی‌هوازی

در فرایند هاضم بی‌هوازی میکروارگانیسم‌های بی‌هوازی می‌توانند زیست توده را در شرایط بی‌هوازی به سوخت گازی یا بیوگاز تبدیل کنند. بیوگاز قالباً شامل متان، دی‌اکسید کربن و میزان کمی از کربن منواکسید و هیدروژن می‌باشد. فرایند هاضم بی‌هوازی در سه مرحله کلی صورت می‌گیرد. فرایند موجود در سیستم هاضم را می‌توان به شکل معادله (۱) خلاصه کرد:

معادله (۱):



تحقیقاتی که بر روی تولید بیوگاز از ماکرو جلبک‌ها صورت گرفته است نشان می‌دهد که تولید متان از آن با موفقیت همراه است. در تحقیقات صورت گرفته بازده تولید متان در هاضم بی‌هوازی بین ۰/۱۱ تا ۰/۲۸ L/gVS بدست آمده است. هنگامی که جلبک‌ها به عنوان منابعی برای تولید بیوگاز انتخاب می‌شود معمولاً مواد خام آنها نیاز به آماده سازی اولیه خواهند داشت (جدول ۲). یکی از روش‌های معمول خشک کردن ماکرو جلبک‌ها برای افزایش میزان بازده تولید گاز متان آنها می‌باشد. اگرچه باید این نکته را در نظر داشت که مراحل پیش تصفیه باید

رشد بیش از اندازه ماکرو جلبک‌ها در سراسر جهان افزایش یافته است و بیم می‌رود که این موضوع باعث تغییر اکوسیستم و اثرات نامطلوب بر آن گردد. افزایش آلودگی‌های انسانی ناشی از سوخت‌های فسیلی و استفاده از کودهای شیمیایی باعث افزایش فسفر و نیتروژن مورد نیاز برای رشد جلبک‌ها شده است. این موضوع دلیلی برای رشد سریع‌تر ماکرو جلبک‌ها در دهانه رودخانه‌ها و دریاها می‌باشد. افزایش بیش از حد ماکرو جلبک‌ها باعث بروز تأثیرات نامطلوب بر روی ماهی‌ها و دیگر جانداران می‌گردد. اغلب رشد بیش از اندازه ماکرو جلبک‌ها در دهانه‌ها و مناطق کوچک روی می‌دهد اما آنها می‌توانند به معضل وسیع‌تری نیز تبدیل شوند. برای مثال رشد بیش از حد گونه *Ulva spp.* به طور سالانه از سال ۲۰۰۷ در دریایی زرد در چین اتفاق می‌افتد و بیش از ۳۴۸۹ مترمربع از سطح آن را فرا می‌گیرد. از این دید ماکرو جلبک‌ها به عنوان یک پسماند طبیعی عمل کرده و برای محیط زیست خطراتی را ایجاد می‌کنند. در نتیجه برای رفع این مشکل باید اقداماتی را در نظر گرفت (۸،۹). به منظور تولید انرژی از زیست توده بطور کلی دو نوع فرایند وجود دارد. دسته اول فرایندهای بیوشیمیایی می‌باشد که شامل هاضم بی‌هوازی و تخمیر و ترانس استریفیکاسیون می‌باشد. با این وجود ماکرو جلبک‌ها به دلیل میزان لیپید پایین برای تولید بیودیزل از طریق ترانس استریفیکاسیون مناسب نیستند و در این تحقیق بررسی نخواهند شد (۱،۴). دسته دوم فرایندهای گرمایی-شیمیایی هستند که با بالا رفتن دما در انجام واکنش‌های شیمیایی ترکیبات سوختی تولید می‌شوند این فرایندها شامل: سوزاندن، پیرولیز، روش‌های هیدروترمال (کربنیزاسیون، مایع سازی و گازی سازی) می‌باشد (۱۰). در این تحقیق به بررسی تولید انرژی به وسیله این روش‌ها در فرایندهای مختلف می‌پردازیم، همچنین مکانیزم‌های تولید

جدول ۲ تحقیقات صورت گرفته بر روی تولید بیوگاز از ماکرو جلبک

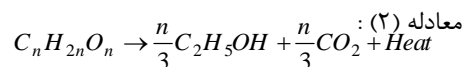
نوع ماکرو جلبک	نوع راکتور	هضم همزمان	درجه سلسیوس (°C)	پیش تصفیه	متان
<i>Saccharina latissima</i>	ناپیوسته	-	۳۷	بخار °C ۱۳۰، ۱۰ دقیقه	۲۶۸ mL g ⁻¹ VS
<i>Laminaria digitata</i> L. <i>hyperborea</i> L. <i>Saccharina</i> <i>Ulva lactuca</i>	ناپیوسته	-	۵۰	خرد شده	۴۲۵ mL g ⁻¹ VS
<i>Ulva lactuca</i>	ناپیوسته	-	۵۵	شسته شده، له شده	۲۷۱ mL g ⁻¹ VS
<i>Gracilaria</i> <i>vermiculophylla</i> <i>Ulva lactuca</i>	ناپیوسته	-	۵۳	شسته شده، له شده	۱۴۷ mL g ⁻¹ VS
<i>Ulva lactuca</i>	ناپیوسته	-	۵۳	شسته شده، له شده	۲۵۵ mL g ⁻¹ VS
<i>Chaetomorpha linum</i>	ناپیوسته	-	۵۳	شسته شده، له شده	۱۹۵ mL g ⁻¹ VS
<i>Saccharina latissima</i>	ناپیوسته	-	۵۳	شسته شده، له شده	۳۳۳ mL g ⁻¹ VS
<i>Ulva lactuca</i>	مقیاس آزمایشگاهی	فضولات دامی	۵۳	خشک شده، خرد شده	۱۶-۱۵ ml g feed ⁻¹
<i>Ulva sp.</i>	ناپیوسته	لجن فاضلاب	۳۵	شسته شده	۱۲۶ mL g ⁻¹ VS
<i>Palmaria palmata</i>	ناپیوسته	لجن	۳۵	NaOH، پیش تصفیه گرمایی	۳۶۵ mL g ⁻¹ VS

استفاده شده در هنگام تخمیر به هگزوس‌ها و پنتوس‌ها هیدرولیز می‌گردد (می‌شکند). نبود لیگنین یا حضور کم آن در ترکیبات ماکرو جلبک یک هیدرولیز آنزیمی ساده را برای تولید اتانول به همراه دارد. ماکرو جلبک‌هایی مانند لامیناریا، ساکروهیزا و آلاریا از گونه ماکرو جلبک‌های قهوه‌ای و از ماکرو جلبک‌های قرمز گلیدیوم آمانسی گونه‌هایی هستند که در تولید اتانول استفاده شده‌اند. استفاده از ماکرو جلبک برای تولید اتانول موضوع جدید در تحقیقات محسوب می‌گردد. با این وجود استفاده از جلبک برای تولید بیواتانول بعنوان یک روش پایدار و دوستدار محیط‌زیست برای تولید سوخت‌زیستی مطرح است. مهندسی ژنتیک برای انتخاب گونه‌های مناسب و همچنین انتخاب شرایط مناسب برای عوامل تاثیرگذار بر روی تولید بیواتانول ضروری است. در شماره ۳ تحقیقات صورت گرفته بر روی تولید بیواتانول آورده شده است و مقایسه‌ای بین بازده تولید آن‌ها صورت گرفته است (۱۳-۱۵).

هزینه پایینی داشته باشد تا تولید بیوگاز صرفه اقتصادی خود را از دست ندهند. علاوه بر این استفاده از چند خوراک به‌طور همزمان در هاضم به همراه بالانس کردن میزان مواد مغذی همراه است که می‌تواند باعث افزایش بازده تولید شود. وابسته به نوع پیش تصفیه و نوع جلبک مورد استفاده میزان افزایش در بازده تولید بیوگاز افزایش می‌یابد. تاکنون تحقیقی درباره صرفه اقتصادی و امکان‌پذیری اقتصادی تولید بیوگاز توسط ماکرو جلبک‌ها صورت نگرفته است (۱۱، ۱۲).

۲-۲- تخمیر

بیواتانول ترکیبی است که می‌تواند با تخمیر ترکیبات شکر در ماکرو جلبک به وسیله فرمول زیر تولید گردد:



هنگام تخمیر گروهی از زنجیره میکروب‌ها می‌توانند برای تخمیر شکرهای ماکرو جلبک‌ها استفاده شوند. خوراک اولیه

جدول ۳ تحقیقات صورت گرفته روی تولید بیواتانول از ماکرو جلبک

میزان اتانول (گرم/لیتر)	بازده تولید اتانول (گرم/گرم شکر)	شکر آزاد شده (گرم/گرم زیست توده)	پیش تصفیه	نوع ماکرو جلبک
۱۴/۱	-	۰/۸۱۴	اسید جامد + آنزیم	E. cottonii
۶/۸	۰/۳۹	۰/۳۶	اسید	Kappaphycus alverzii
-	-	۰/۵۶۶	اسید + آنزیم	Gelidium amansii
-	۰/۰۷۹	۰/۱۶۶	اسید + آنزیم	Gracilaria Salicornia
۴/۹۳	۰/۴۸	۰/۵۹۲	اسید + آنزیم	Gracilaria spp.
-	۰/۴۳	۰/۸۷	آنزیم	Gracilaria verrucosa
۲۹-۲۳	۰/۴۱	۰/۳۶۷	اسید + آنزیم	Laminaria japonica
۲-۱	۰/۳۸۶	-	مایع سازی گرمایی	sagamianum Sargassum
-	-	۰/۰۹۶	اسید + آنزیم	Sargassum fulvellum
۳۷/۸	۰/۴۱	۰/۶۱۴	آنزیم	Saccharina japonica
-	-	۰/۱۹۴	اسید + آنزیم	Ulva lactuca
-	۰/۴۵	۰/۲۰۵	بافر گرم + آنزیم	Ulva fasciata
۶/۵۵	-	۰/۵۸۲	سولفوریک اسید + آنزیم	Zostera marina

۳-۱- سوزاندن

با افزایش قیمت سوخت‌های مرسوم مانند: نفت، زغال سنگ و گاز استفاده از سوخت‌های جایگزین و تجدیدپذیر مانند زیست توده که با قیمت بسیار پایین در دسترس هستند برای تولید انرژی در بویلرهای صنایع مختلف حتمی به نظر می‌رسد. اما این مهم با مشکلات اساسی همراه است. مهمترین این مشکل‌ها طراحی موتورها و دستگاه‌ها برای سوخت‌های معمول می‌باشد. ماکرو جلبک‌ها مانند دیگر زیست توده‌ها شامل مقادیر مختلف از سلولز، همی سلولز، لیگنین، و مقادیر کمی لیپید و پروتئین، شکرهای ساده و نشاسته می‌باشد. همچنین مقداری مواد غیرآلی

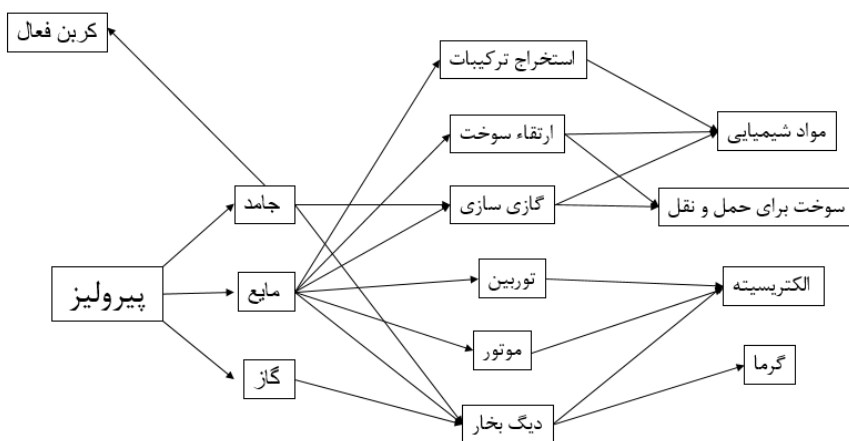
۳- فرآیندهای ترموشیمیایی

از روش‌های ترموشیمیایی برای شکستن ترکیبات زیست توده به تبدیل آنها به دیگر فرم‌ها استفاده می‌شود. بیشتر این روش‌ها از جمله سوزاندن و پیرولیز نیاز به خشک کردن خوراک اولیه دارند، درحالی که روش‌های هیدروترومال بوسیله گرمای ایجاد شده توسط بخار آب سوخت تولید می‌کند بنابراین مرحله خشک کردن اولیه از مراحل فرایند حذف می‌شود. این ویژگی روش‌های هیدروترومال را برای تبدیل زیست توده مانند ماکرو جلبک به سوخت ایده‌آل می‌کند.

منواکسید، تنوع بخشیدن به عرضه سوخت در راستای امنیت انرژی استفاده از پتانسیل اقیانوس‌ها و دریاها می‌باشد. این در حالی است که در هنگام اجرای طرح سوزاندن ماکروجلبک‌ها در بویلر باید به مسائلی مانند: مسائل زیست محیطی، استفاده از زمین و منابع آب، رسوب، توده‌ای شدن، انتشار فلزات سنگین، بازاریابی سوخت تولیدی، ارزش حرارتی پایین، ذخیره و جمع‌آوری و مشکلات حمل و نقل توجه ویژه داشت (۱۷).

۲-۳- پیرولیز

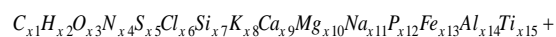
پیرولیز یک فرایند تخریب گرمایی ترکیبات آلی در غیاب اکسیژن می‌باشد. بطور کلی در دمایی بین ۳۵۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد در فشار اتمسفریک رخ می‌دهد و سه فرآورده اصلی دارد: نفت‌زیستی (بخش مایع)، چار (بخش جامد) و بخش گازی. این فرآورده‌ها دارای استفاده‌های مختلفی هستند که در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱ نمایش شماتیک از فرایند پیرولیز و کاربرد فرآورده های آن.

پیرولیز در نرخ افزایش دمایی پایین تر برای تولید چار بیشتر مناسب تر است. در حالی که پیرولیز سریع یا فلش برای تولید فرآورده مایع یا نفت‌زیستی و یا گاز استفاده می‌شود. روش‌های مختلفی برای پیرولیز وجود دارد که براساس زمان واکنش، نرخ افزایش دما و میزان دما طبقه بندی می‌شوند. در بین این موارد پیرولیز سریع به دلیل تولید سوخت مایع با مقبولیت بیشتری روبرو است:

(خاکستر) و مقداری آب می‌باشد. آنالیز مواد تشکیل دهنده ماکروجلبک اولین قدم در برنامه‌ریزی برای نحوه فرایند سوزاندن می‌باشد (۱۶). این مشخصات در کنار بقیه مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها راهی برای مشخص کردن میزان ارزش حرارتی زیست توده خواهد بود. سوزاندن زیست توده از فرم زیر پیروی می‌کند: معادله (۳):



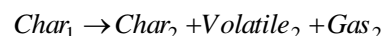
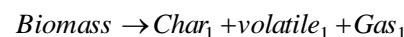
$$nH_2O + n_2(1+e)(O_2 + 3.76N_2) =$$

$$n_3CO_2 + n_4H_2O + n_5O_2 + n_6N_2 +$$

$$n_7CO + n_8CH_4 + n_9NO + n_{10}NO_2 + n_{11}SO_2 + \dots + Energy$$

تکنولوژی‌های زیادی برای سوزاندن وجود دارد مانند: احتراق در بستر ساکن، احتراق در بستر سیال، احتراق بستر خرد شده. استفاده از زیست توده در بویلرها مزایای از جمله جلوگیری از انتشار آلاینده‌های خطرناک مانند: CO_2, NO_x ، متان و کربن

فرایند پیرولیز دو مرحله ای می‌باشد. ابتدا زیست توده به چار، مواد فرار و گاز تبدیل می‌گردد. سپس چار تولیدی در واکنش گرمایی به گاز و مواد فرار جدید تبدیل می‌گردد. این فرایند در زیر آورده شده است:



جدول ۳ مشخصات انواع مختلف فرایند پیرولیز

نوع	زمان ماند	نرخ افزایش دما (درجه سلسیوس بر دقیقه)	دما (درجه سلسیوس)	درصد مایع	درصد چار	درصد گاز
کربنیزاسیون	چند ساعت یا روز	۵-۷	۴۰۰	۳۰	۳۵	۳۵
سریع (مایع)	کمتر از یک ثانیه	۳۰۰	کمتر از ۶۰۰	۷۵	۱۲	۱۳
سریع (گاز)	کمتر از یک ثانیه	۳۰۰	بیشتر از ۷۰۰	۵	۱۰	۸۵

در تحقیقی که Choi و همکاران در سال ۲۰۱۱ بر روی چار پیرولیز ماکرو جلبک انجام دادند میزان کربن ۲۰/۷ درصدی جرم کل را گزارش داده اند. همچنین میزان نیتروژن بالا ۱/۶۳ از جرم کل گزارش شد که نسبتا میزان بالایی از نیتروژن می باشد. همچنین آنها به دلیل میزان بالای مواد غیر آلی (10.5 wt% K, 2.92 wt% Na and 1.01 wt% Ca) تولیدی را برای بهبود دهنده شرایط خاک مناسب دانستند.

در سال ۲۰۱۴ در تحقیقی که Francavilla و همکاران بر روی مایع سازی بوسیله فرایند پیرولیز بر روی باقی مانده فرایند استخراج پیروتین‌های R-phycoerythrin, Allophycocyanin و phycocyanin از ماکرو جلبک گراسیلاریا گراسیلیس انجام دادند، نشان داده شد که سوخت تولیدی در دمایی بین ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در بیشترین بازده تولید نفت زیستی ۶۵ درصد وزن کل را تشکیل خواهد داد. این سوخت به دلیل نیتروژن بالا بدون نیتروژن زدایی برای استفاده بعنوان سوخت مناسب نیست (۲۳).

۳-۳- فرآیند هیدروترمال

نفت خام ترکیبی است که امروزه از زیر زمین بعنوان سوخت استخراج می‌شود این ترکیبات بطور طبیعی تحت فشار و دمای بالا از مواد آلی و زیست توده طی میلیون‌ها سال تشکیل شده اند. این فرایند طبیعی را می‌توان بطور مصنوعی در راکتور تحت فشار (بالتر از ۲۰ مگا پاسکال) و دمای (بالتر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) ایجاد کرد. این فرایند در چندین دقیقه انجام خواهد شد. نتیجه این واکنش‌ها ترکیباتی مانند نفت خام است بنابراین روش هیدروترمال یک شبیه سازی از طبیعت است (۲،۲۵).

بدلیل نیاز به فشار بالا فرایند هیدروترمال در محفظه ای در بسته در حضور زیست توده، آب یا هر حلالی و کاتالیست یا بدون کاتالیست انجام می‌گیرد. هنگامی که دمای آب بالا می‌رود فشار داخل راکتور نیز افزایش می‌یابد. تحت این شرایط زیست توده به فرآورده‌های مختلفی در سه فاز (جامد، مایع و گازی) تبدیل خواهد شد. چگونگی شرایط انجام فرایند می‌تواند باعث تولید بیشتر یا کمتر هر فازی گردد. تولیدات فاز مایع شامل نفت خام زیستی (به نفت زیستی نیز شناخته می‌شود) و یک فاز آبی می‌باشد. نفت زیستی شباهت زیادی به نفت خام دارد با این تفاوت که ویسکوزیته بالای آن باعث جابجایی سخت آن خواهد شد (۲۶). همچنین میزان بازده تولید سوخت آن از نفت تولیدی به روش پیرولیز نیز کمتر است. بنابر مطالعات صورت گرفته بعلاوه میزان بالای نیتروژن و دیگر خواص آن به منظور استفاده از آن برای سوخت وسایل نقلیه نیاز به ارتقا سازی دارد. همچنین برای بدست آوردن فرآورده‌های شیمیایی آن نیاز به فرایندهای پالایشگاهی بر روی آن است. فاز آبی نیز

نفت زیستی تولیدی بوسیله پیرولیز دارای خواصی از جمله: ویسکوزیته بالا، میزان آب بالا، اسیدیته بالا و رنگ قهوه‌ای تیره می‌باشد و شامل مواد مختلف آلی و غیر آلی می‌باشد. مواد آلی اصلی آن شامل: اسیدها، استرها، الکل‌ها، کتون‌ها، آلدئیدها، فنول‌ها، آلکین‌ها، ترکیبات نیتروژن دار، فوران‌ها و شکرها می‌باشد. همچنین اصلی ترین مواد غیر آلی شامل Ca, Si, K, Cr, Zn, Li, Ti, Mn, Ln, Ba, Fe, Al, Na, S, P, Mg, Ni, V, Cl می‌باشد (۱۸،۱۹).

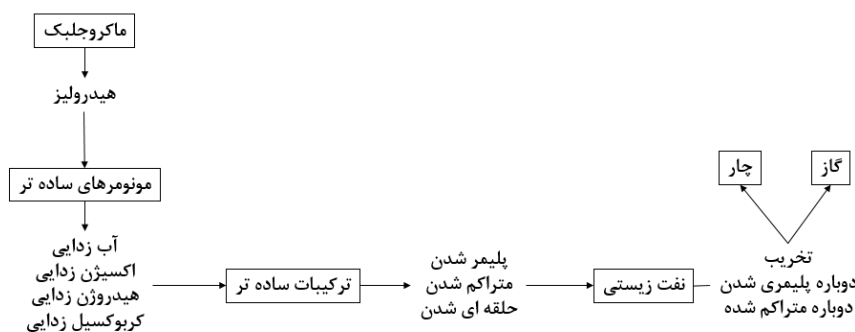
باید توجه داشت که نفت زیستی به دلیل ویسکوزیته بالا، ناپایداری گرمایی و خردنگی نمی‌تواند بدون گذراندن مرحله ارتقایی یا آپگریدینگ (upgrading) به منظور کاهش میزان اکسیژن آن بعنوان سوخت جیگزین سوخت‌های فسیلی استفاده شود. روش‌های ارتقا نفت زیستی شامل روش‌های هیدروتیرینگ، هیدروکریکنگ، آمولوسیون و اصلاح با بخار می‌باشد. هرچند بدون مرحله هزینه بر ارتقاسازی از سوخت زیستی می‌توان ترکیبات مختلف و مفیدی را استخراج کرد، از جمله: طعم دهنده غذا، مواد شیمیایی زیستی، کود و رزین‌ها (۲۰).

فاز جامد آن یا چار شامل ترکیبات کربنی و هیدروژنی و حاوی ترکیبات غیر آلی مختلف است. همچنین فاز گازی معمولا شامل C2, CH4, H2, CO, CO2, C35 می‌باشد.

Wang و همکاران (2006) تحقیقاتی بر روی پیرولیز ماکرو جلبک‌های قهوه‌ای، سبز و قرمز انجام دادند و ویژگی‌های گرمایی آنها را با یکدیگر و چوب مقایسه کرده اند. آنها به این نتیجه رسیدند که ماکرو جلبک‌ها در دمایی پایین تر از چوب به حالت فرار تبدیل می‌شود زیرا پایداری دمایی کمتری دارد (۲۱). Ross و همکاران (2008) نشان دادند که ترکیب نفت زیستی تولیدی بوسیله پیرولیز ماکرو جلبک‌ها دارای ترکیبات نیتروژنی (pyrrole و indole) و ترکیبات فوران بیشتری هستند. در حالی که به طور چشم‌گیری دارای ترکیبات فنولی کمتر نسبت به پیرولیز چوب هستند. همچنین آنها ترکیبات دیگر شامل الکل‌های با زنجیره خطی، ترکیبات استرول شکل و واحدهای اصلی شکر مشاهده کردند (۶).

Bae و همکاران در سال ۲۰۱۱ دمای بهینه بازده بیشینه تولید نفت زیستی از ماکرو جلبک‌ها را ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد بدست آوردند. آنها بر روی دو گونه از ماکرو جلبک (Undaria pinnatifida و Laminaria japonica) به ترتیب بازده حداکثری تولید سوخت ۳۹/۵٪ و ۳۷/۵٪ را بدست آوردند. این در حالی است که میزان بالایی از آب را در سوخت گزارش داده اند بترتیب ۳۹٪ و ۴۳/۶٪ از وزن کل سوخت. بعد از جداسازی فاز آبی از سوخت ارزش حرارتی آنها به ترتیب ۲۲/۳۳ و ۳۳/۵۷ MJ/Kg گزارش شده است (۲۲).

برای آب ۳/۳۷۴ درجه سانتی‌گراد و ۲۲/۱۲ مگاپاسکال می‌باشد. آب در دمای زیر بحرانی برای مواد آلی حلال مناسبی می‌باشد زیرا دارای دمای بیشینه، قطبیت، چگالی و ثابت دی-الکتریک پایین می‌باشد. در دمایی بالاتر از دمای بحرانی آب بخار شده توانایی حل کردن هیچ ماده‌ای در خود ندارد. در دمای فوق بحرانی زیست‌توده کاملاً نامحلول بوده و سوخت تولیدی بصورت گاز خواهد بود (۲۹).



شکل ۲ نمایی از روند واکنش هیدروترمال

هر زیست‌توده معمولاً یک نوع کاتالیست دارای قدرت بیشتر کاتالیزوری می‌باشد.

فرایند مایع‌سازی هیدروترمال معمولاً در دمایی بین ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد. در دمایی کمتر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد معمولاً واکنش بسیار کند پیش خواهد رفت و در دمای بالاتر از ۳۷۵ درجه آب به حالت فوق‌بحرانی می‌رسد. تحقیقات نشان داده‌اند که افزایش دما باعث افزایش تولید نفت از زیست‌توده خواهد شد. اگرچه درجه دمایی خاصی برای هر گونه وجود دارد که با افزایش دما برای آن بازده تولید سوخت کاهش می‌یابد. این موضوع بدلیل رقابت دو واکنش هیدرولیز و دوباره پلیمر شدن در راکتور رخ می‌دهد (۲). بطور معمول افزایش دما اثر مستقیمی نیز بر روی افزایش ارزش حرارتی بیشینه نیز دارد زیرا با افزایش دما اکسیژن موجود در نفت زیستی کاهش خواهد یافت. افزایش میزان اکسیژن در نفت باعث افزایش حلالیت آب در آن خواهد شد بنابراین انرژی کمتری هنگام سوختن آزاد خواهد شد. در فرایند مایع‌سازی اکسیژن بوسیله دو واکنش دی‌هیدراسیون و دی‌کربوکسیلاسیون به ترتیب به شکل آب و دی‌اکسید کربن خارج می‌شود. در صورتی که کربن در نفت زیستی کاهش پیدا کند با افزایش نسبت هیدروژن به کربن میزان HHV افزایش پیدا می‌کند. بطور معمول سوخت تولیدی در فرایند هیدروترمال دارای میزان اکسیژن کمی می‌باشد و به همین دلیل از سوخت تولیدی در فرایند پیرولیز کیفیت بالاتری دارد اگرچه از بازده تولید نسبتاً کمتری برخوردار است. بطور کلی نفت زیستی در فرایند هیدروترمال کمتر از ۱۵ درصد وزن کل خود هیدروژن دارد و

دارای میزان بالایی از مواد ارگانیک می‌باشد. این مواد می‌توانند از هیدروکربن‌های حل شده در داخل آب باشند. قسمت جامد باقی مانده از فرایند هیدروترمال بایوچار است که دارای خواص خوبی برای بهبود شرایط خاک‌ها و استفاده بعنوان جاذب آلودگی در آب شناخته می‌شود و همچنین فاز گازی معمولاً شامل دی‌اکسید کربن است (۲۷، ۲۸).

کلید موفقیت برای یک مایع‌سازی موفق و بیشینه نگه داشتن دما و فشار واکنش زیر نقطه بحرانی می‌باشد، این دما و فشار

در مرحله اول فرایند مایع‌سازی درشت مولکول‌های زیست‌توده بوسیله هیدرولیز به قسمت‌های کوچک‌تر تبدیل می‌شوند. سپس این مولکول‌ها دوباره بوسیله واکنش‌هایی مانند هیدروژن زدایی، آب زدایی، اکسیژن زدایی، و کربوکسیلیک زدایی به ترکیبات خیلی کوچک‌تر تبدیل می‌شوند. این ترکیبات تازه تشکیل شده بسیار واکنش‌پذیر و ناپایدار هستند به همین دلیل می‌توانند با واکنش‌هایی نظیر: تراکم، حلقه‌ای شدن و پلیمر شدن به ترکیبات نفتی جدیدی تبدیل شوند. اگرچه با داشتن کنترل بر روی شرایط واکنش می‌تواند از دوباره متراکم شدن، دوباره حلقه‌ای شدن و دوباره پلی‌مری شدن ترکیبات جلوگیری کرد. با این روش نفت‌زیستی و فاز آبی و فاز جامد و همچنین بایوچار در فرایند مایع‌سازی هیدروترمال تشکیل می‌گردد. ترکیبات شیمیایی موجود در سوخت زیستی بطور محسوسی به نوع خوراک اولیه مورد استفاده و تخریب شده در فرایند وابسته است (۳۰، ۳۱).

ماکروجلبک‌ها بعنوان خوراک اولیه در خود مقادیری فلز سنگین مانند Zn, Al, K, Fe, Ca, Mg, Na, P دارند این مواد می‌توانند در هیدرولیز بعنوان کاتالیزور عمل کنند. اگرچه میزان این ترکیبات توانایی افزایش چشم‌گیر در میزان مایع‌سازی را ندارد و استفاده از کاتالیزور نیاز خواهد بود. از رایج‌ترین کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایند مایع‌سازی هیدروترمال میتوان به پتاسیوم هیدراکسید، سدیم هیدراکسید، سدیم کربنات و پتاسیم کربنات نام برد (۳۲). این مواد تأثیر مستقیمی در افزایش بازده تولید نفت خواهند داشت. برای

جرم کل و HHV ۲۷/۱ MJ/Kg داشته باشد. آنها نسبت ۱:۱۰ برای زیست توده به آب و دمای ۲۴۰ درجه همچنین زمان ماند ۱۵ دقیقه را شرایط بهینه اعلام کردند. آنها با بررسی بایوچار تولیدی پیشنهاد داده اند که می‌توان از این بایوچار بعنوان کود یا کربن اکتیو استفاده کرد.

Elliott و همکاران در سال ۲۰۱۳ برای اولین بار مایع‌سازی هیدروترمال را در راکتور پیوسته انجام دادند آنها نشان دادند که بازده تولید نفت زیستی در راکتور برای گونه ماکرو جلبک *Saccharina spp.* پایین است و بیشتر مواد ارگانیک وارد فاز حلال آب شده است. همچنین سوخت تولیدی در این روش بسیار شبیه به سوخت تولیدی در راکتور پیوسته است و شامل ترکیبات مانند کتون‌های حلقه ای و فنول‌ها می‌باشد و به دلیل پایین بودن لیپید در ماکرو جلبک سوخت تولیدی هیدروکربن زنجیره ای ندارد.

Neveux و همکاران (2013) در تحقیقی که در استرالیا صورت گرفت ۴ گونه دریایی و ۲ گونه آب شیرین ماکرو جلبک را مورد تحقیق قرار دادند. بازده تولید در این ماکرو جلبک‌ها بین ۱۰ تا ۲۷ درصد گزارش شد همچنین ارزش حرارتی برای این گونه‌ها بین ۳۲ تا ۳۴ MJ/Kg گزارش شد. نویسندگان نشان دادند که میزان خاکستر موجود در ماکرو جلبک اولیه تاثیر فراوانی بر روی بازده تولید سوخت دارد و با افزایش آن بازده سوخت کاهش چشم‌گیری می‌یابد. آنها پیشنهاد دادند که میزان بالای مواد آلی در بایوچار تولیدی آن را برای فرایند های بعدی ترموشیمیایی مانند پیرولیز و گازی سازی مناسب می‌سازد.

Bach و همکاران در سال ۲۰۱۴ روش جدیدی را برای مایع‌سازی ماکرو جلبک *laminaria sacchrina* انتخاب کردند. در این روش که بر پایه بالا بودن نرخ افزایش دما در راکتور کوارتزی انجام میگردد، تاثیر قابل ملاحظه ای بر میزان بازده تولید نفت زیستی و ارزش حرارتی حداکثری آن دارد. در این تحقیق در دمای بهینه ۳۵۰ درجه و ۱۵ دقیقه زمان ماند با نرخ افزایش دما ۵۸۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه میزان بازده تولید نفت زیستی ۷۹ درصد با ارزش حرارتی حداکثری ۳۵/۹۷ MJ/Kg بدست آمد. نویسندگان چهار دلیل برای این تاثیر برشمرند: (۱) تسریع واکنش تخریب زیست توده (۲) کاهش واکنش‌های ناخواسته (۳) شتاب در شکستن سلول‌های زیست-توده و آزاد شدن ترکیبات برای واکنش‌های بعدی (۴) حداقل شدن میزان چار و یا جلوگیری از دوباره پلیمر شدن.

Ross و Anastasakis در تحقیق خود بروی ۴ گونه ماکرو جلبک در تولید سوخت به روش هیدروترمال ماکرو جلبک‌ها را بررسی کردند. در این تحقیق نشان داده شد که فرایند هیدروترمال مانند فرایند هاضم بی‌هوای دارای انرژی خروجی بالاتری نسبت به استفاده ماکرو جلبک قهوه‌ای نسبت به فرایند تخمیر می‌باشد.

ارزش حرارتی پیشینه‌ای بین ۲۵-۴۰ MJ/Kg را دارند. این میزان در مقابل سوخت تولیدی در روش پیرولیز که حدود ۳۵ درصد وزن کل خود اکسیژن و HHV بین ۲۰-۲۵ MJ/Kg دارد، نشان از برتری روش مایع‌سازی هیدروترمال دارد (۲،۳۳). Zhou و همکاران در سال ۲۰۱۰ اولین آزمایش را بر روی مایع‌سازی به روش هیدروترمال برای ماکرو جلبک *E. prolifera* انجام دادند. پیشینه میزان بازده تولید سوخت زیستی را برای آن ۲۳ درصد جرم کل با ارزش حرارتی ۲۹/۸۹ MJ/Kg را نشان دادند. آنها برای افزایش بازده تولید نفت از کاتالیزور Na_2CO_3 استفاده کردند که تاثیر چشم‌گیری بر افزایش بازده نگذاشت. همچنین حضور کاتالیست هیچ تاثیری بر ماهیت سوخت تولیدی و بایوچار تولیدی نگذاشت. نفت تولیدی در این آزمایش شامل ترکیبات متفاوتی از جمله کتون‌ها، آلدئیدها، فنول‌ها، اسیدهای چرب، استرها، آروماتیک‌ها و ترکیبات نیتروژنی چند حلقه ای بود.

Anastasakis و Ross در سال ۲۰۱۱ در تحقیقی که در دانشگاه لیدز انگلستان بر روی مایع‌سازی ماکرو جلبک *Latissima saccharina* انجام دادند، میزان حداکثر بازده تولید سوخت نفت زیستی برای این ماکرو جلبک را ۱۹/۳ درصد جرم کل با HHV ۳۶/۵ MJ/Kg را در دمای بهینه ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد بدست آوردند. این میزان از ارزش حرارتی قابل مقایسه با نفت خام سنگین و زغال سنگ مرغوب است. آنها همچنین سوخت تولیدی را به دلیل داشتن نیتروژن و اکسیژن بالا نیازمند فرایند ارتقاسازی دانستند. نفت زیستی تولیدی دارای ترکیبات با وزن مولکولی بالا هستند و تشابهات فراوانی با نفت خام دارد با این تفاوت که میزان ترکیبات پارافینی در آن صفر است. بطور کلی سوخت تولیدی قابل بیشتر قابل مقایسه با بیتومن (bitumen) است. بایوچار تولیدی در حالت بهینه دارای میزان خاکستر بالا و میزان منیزیم و کلسیم بالا گزارش شد. همچنین فاز آب حلال دلیل دارا بودن manintol مناسب برای تولید بیواتانول گزارش شد این در حالی است که میزان بالای پتاسیم و سدیم در فاز آبی می‌تواند استفاده از این آب را با توجه به خواص کاتالیستی سدیم و پتاسیم بعنوان حلال در آزمایشات بعدی هیدروترمال توجیه‌پذیر سازد.

Li و همکاران در سال ۲۰۱۲ با بررسی نفت‌زیستی تولیدی از ماکرو جلبک قهوه‌ای *C. Agardh sargassum pantens* جمع‌آوری شده از دریایی زرد چین نشان دادند که فرایند هیدروترمال می‌تواند بازده تولید سوخت زیستی ۳۲/۳ درصدی قهوه‌ای که در سال ۲۰۱۵ انجام شد، میزان بازده تولید سوخت زیستی را در دمای بهینه ۳۵۰ درجه بین ۹/۸ و ۱۷/۸ درصد جرم خشک با میزان ارزش حرارتی بین ۳۲-۳۴ MJ/Kg بدست آوردند. آنها در این تحقیق برای اولین بار میزان بالانس انرژی

۱- بحث و نتیجه‌گیری

ماکرو جلبک‌ها به دلیل دارا بودن خواص مقبت بیوشیمیایی گزینه مناسبی برای تولید انرژی تجدیدپذیر محسوب می‌شوند. به منظور تولید انرژی از زیست توده بطور کلی دو نوع فرایند وجود دارد. دسته اول فرایندهای بیوشیمیایی می‌باشد که شامل هاضم بی‌هوازی و تخمیر می‌باشد. تحقیقاتی که بر روی تولید بیوگاز از ماکرو جلبک‌ها صورت گرفته است نشان می‌دهد که تولید متان از آن با موفقیت همراه است. در تحقیقات صورت گرفته بازده تولید متان در هاضم بی‌هوازی بین ۰/۱۱ تا ۰/۲۸ gVS / L بدست آمده است. استفاده از جلبک برای تولید بیواتانول توسط تخمیر به عنوان یک روش پایدار و دوستدار محیط زیست برای تولید سوخت زیستی مطرح است. دسته دوم فرایندهای گرمایی-شیمیایی هستند که با بالا رفتن دما در انجام واکنش‌های شیمیایی ترکیبات سوختی تولید می‌شوند این فرایندها شامل: سوزاندن، پیرولیز، روش‌های هیدروترمال (کربنیزایسیون، مایع‌سازی و گازی‌سازی) می‌باشد. در بین فرایندهای بیوشیمیایی فرایند پیرولیز نسبت به دیگر روش‌ها دارای بازده ای بیشتری برای تولید نفت‌زیستی می‌باشد. اگرچه کیفیت سوخت در فرایند مایع‌سازی هیدروترمال بالاتر است.

جدول ۴ خلاصه‌ای از تحقیقات صورت گرفته بر روی مایع‌سازی هیدروترمال ماکرو جلبک‌ها

منبع	ارزش حرارتی حداکثر (MJ/Kg)	بازده تولید نفت‌زیستی (wt%)	گونه ماکرو جلبک
ماکرو جلبک قهوه ای			
(۳۴)	۳۶/۵	۱۹/۳	Latissima saccharina
(۳۴)	۳۲	۱۷/۶	Laminaria digitate
(۳۴)	۳۳/۹	۱۳	Laminaria saccharina
(۳۵)	۳۵/۹۷	۷۹	Laminaria saccharina
(۳۶)	۳۳	۹/۸	Laminaria hyperborea
(۳۶)	۳۳/۸	۱۷/۸	Alaria Esculenta
(۳۷)	۲۷/۱	۳۲/۳	Sargassum patens
(۳۸)		۲۲	Saccharina spp.
(۳۹)	۳۳/۴	۲۱	focus vesiculosus
(۳۹)	۳۵/۲	۲۲	Laminaria saccharina
(۳۹)	۳۳/۹	۲۸	Alaria esculenta
ماکرو جلبک سبز			
(۴۰)	۳۳/۲	۱۹/۷	Derbesia tenuissima
(۴۰)	۳۳/۸	۱۸/۷	Ulva ohnoi
(۴۰)	۳۲/۵	۹/۷	Chaetomorpha linum
(۴۰)	۳۳/۳	۱۳/۵	Cladophora coelothrix
(۴۰)	۳۳/۵	۱۹/۷	Cladophora vagabunda(fw)
(۴۰)	۳۳/۷	۲۶/۲	Oedogonium sp.
(۷)	۳۰	۲۳	Enteromorpha prolifera

Barreiro و همکاران در سال ۲۰۱۶ خصوصیات تولید سوخت زیستی از ۳ گونه مختلف ماکرو جلبک قهوه ای را در دمای بهینه ۳۵۰ درجه سانتی گراد در راکتور مایع سازی هیدروترمال بررسی کرده اند. بازده تولید سوخت به ترتیب برای focus vesiculosus, Laminaria saccharina و Alaria esculenta برابر ۲۲، ۲۱ و ۲۸ درصد جرم کل بدست آمد، همچنین این ماکرو جلبک‌ها به ترتیب دارای HHV ۳۳/۴، ۳۵/۲ و ۳۳/۹ MJ/Kg می‌باشد. نویسندگان این مقاله بازده پایین تولید سوخت در ماکرو جلبک‌ها به دلایل میزان نرخ افزایش دما، وجود نمک در خوراک اولیه و ترکیبات شیمیایی مانند کمبود لیپید و وجود میزان بالای کربوهیدرات مربوط می‌دانند. آن‌ها پیشنهاد دادند که قبل از فرایند تولید سوخت از ماکرو جلبک فرایند پیش تصفیه مانند استخراج کربوهیدرات صورت پذیرد. آنها برای اولین بار مطالعه ای بر روی واکنش‌های صورت گرفته در فرایند مایع‌سازی انجام دادند. و سر منشا ترکیبات موجود در فاز آبی و اویل تولیدی را مشخص کردند. همچنین با بهینه سازی دما برای بازده تولید بیشتر نشان دادند که افزایش دما در نقاط زیر بحرانی تاثیر مستقیمی بر افزایش بازده و ارزش حرارتی خواهد داشت.

- environmental issues. *Prog energy Combust Sci.* 2005;31(2):171–92.
18. Bridgwater A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy.* 2012;38:68–94.
 19. Tripathi M, Sahu JN, Ganesan P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2016;55:467–81.
 20. Kositkanawuth K, Sattler ML, Dennis B. Pyrolysis of Macroalgae and Polystyrene: A Review. *Curr Sustain Energy Reports.* 2014;1(4):121–8.
 21. Wang J, Zhang M, Chen M, Min F, Zhang S, Ren Z, et al. Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass. *Thermochim Acta.* 2006;444(1):110–4.
 22. Bae YJ, Ryu C, Jeon J-K, Park J, Suh DJ, Suh Y-W, et al. The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae. *Bioresour Technol.* 2011;102(3):3512–20.
 23. Bermúdez JM, Francavilla M, Calvo EG, Arenillas A, Franchi M, Menéndez JA, et al. Microwave-induced low temperature pyrolysis of macroalgae for unprecedented hydrogen-enriched syngas production. *RSC Adv.* 2014;4(72):38144–51.
 24. Plis A, Lasek J, Skawińska A, Zuwała J. Thermochemical and kinetic analysis of the pyrolysis process in *Cladophora glomerata* algae. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2015;115:166–74.
 25. Biller P, Ross AB. Hydrothermal processing of algal biomass for the production of biofuels and chemicals. *Biofuels.* 2012;3(5):603–23.
 26. Möller M, Nilges P, Harnisch F, Schröder U. Subcritical water as reaction environment: fundamentals of hydrothermal biomass transformation. *ChemSusChem.* 2011;4(5):566–79.
 27. Vardon DR, Sharma BK, Blazina G V, Rajagopalan K, Strathmann TJ. Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. *Bioresour Technol.* 2012;109:178–87.
 28. Bennion EP, Ginosar DM, Moses J, Agblevor F, Quinn JC. Lifecycle assessment of microalgae to biofuel: Comparison of thermochemical processing pathways. *Appl Energy.* 2015;154:1062–71.
 29. Akhtar J, Amin NAS. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renew Sustain Energy Rev.* 2011;15(3):1615–24.
 30. Chiaramonti D, Prussi M, Buffi M, Rizzo AM, Pari L. Review and experimental study on pyrolysis and hydrothermal liquefaction of microalgae for biofuel production. *Appl Energy.* 2016;
 31. Tian C, Li B, Liu Z, Zhang Y, Lu H. Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: a critical review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2014;38:933–50.
 32. Duan P, Savage PE. Hydrothermal liquefaction of a microalga with heterogeneous catalysts. *Ind Eng Chem Res.* 2010;50(1):52–61.
 33. Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Fröling M, Antal Jr MJ, Tester JW. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ Sci.* 2008;1(1):32–65.
 34. Anastasakis K, Ross AB. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria saccharina*: effect of reaction conditions on product distribution and
- علاوه بر این رطوبت اولیه موجود در ماکرو جلبک‌ها استفاده از آن را برای تولید سوخت با روش‌های هیدروترمال قابل توجه‌تر نشان می‌دهد.

۲- منابع

1. Berndes G, Hoogwijk M, van den Broek R. The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass and bioenergy.* 2003;25(1):1–28.
2. Toor SS, Rosendahl L, Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. *Energy.* 2011;36(5):2328–42.
3. Naik SN, Goud V V, Rout PK, Dalai AK. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2010;14(2):578–97.
4. Mata TM, Martins AA, Caetano NS. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renew Sustain energy Rev.* 2010;14(1):217–32.
5. Brennan L, Owende P. Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew Sustain energy Rev.* 2010;14(2):557–77.
6. Ross AB, Jones JM, Kubacki ML, Bridgeman T. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresour Technol.* 2008;99(14):6494–504.
7. Zhou D, Zhang L, Zhang S, Fu H, Chen J. Hydrothermal liquefaction of macroalgae *Enteromorpha prolifera* to bio-oil. *Energy & Fuels.* 2010;24(7):4054–61.
8. Shi W, Wang M. Green macroalgae blooms in the Yellow Sea during the spring and summer of 2008. *J Geophys Res Ocean.* 2009;114(C12).
9. Ansell A, Gibson R, Barnes M, Press U. Ecological impact of green macroalgal blooms. *Oceanogr Mar Biol an Annu Rev.* 1998;36:97–125.
10. Elliott DC. Review of recent reports on process technology for thermochemical conversion of whole algae to liquid fuels. *Algal Res.* 2016;13:255–63.
11. Dębowski M, Zieliński M, Grala A, Dudek M. Algae biomass as an alternative substrate in biogas production technologies—review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2013;27:596–604.
12. Montingelli ME, Tedesco S, Olabi AG. Biogas production from algal biomass: a review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2015;43:961–72.
13. Costa JC, Gonçalves PR, Nobre A, Alves MM. Biomethanation potential of macroalgae *Ulva* spp. and *Gracilaria* spp. and in co-digestion with waste activated sludge. *Bioresour Technol.* 2012;114:320–6.
14. Chen J, Bai J, Li H, Chang C, Fang S. Prospects for Bioethanol Production from Macroalgae. *Trends Renew Energy-Journal.* 2015;1(3):185–97.
15. John RP, Anisha GS, Nampoothiri KM, Pandey A. Micro and macroalgal biomass: a renewable source for bioethanol. *Bioresour Technol.* 2011;102(1):186–93.
16. Jenkins Bm, Baxter LL, Miles TR. Combustion properties of biomass. *Fuel Process Technol.* 1998;54(1):17–46.
17. Demirbas A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related

38. Elliott DC, Hart TR, Neuenschwander GG, Rotness LJ, Roesijadi G, Zacher AH, et al. Hydrothermal processing of macroalgal feedstocks in continuous-flow reactors. *ACS Sustain Chem Eng*. 2013;2(2):207–15.
39. Barreiro DL, Beck M, Hornung U, Ronsse F, Kruse A, Prins W. Suitability of hydrothermal liquefaction as a conversion route to produce biofuels from macroalgae. *Algal Res*. 2015;11:234–41.
40. Neveux N, Yuen AKL, Jazrawi C, Magnusson M, Haynes BS, Masters AF, et al. Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae. *Bioresour Technol*. 2014;155:334–41.
- composition. *Bioresour Technol*. 2011;102(7):4876–83.
35. Bach Q-V, Sillero MV, Tran K-Q, Skjermo J. Fast hydrothermal liquefaction of a Norwegian macro-alga: screening tests. *Algal Res*. 2014;6:271–6.
36. Anastasakis K, Ross AB. Hydrothermal liquefaction of four brown macro-algae commonly found on the UK coasts: an energetic analysis of the process and comparison with bio-chemical conversion methods. *Fuel*. 2015;139:546–53.
37. Li D, Chen L, Xu D, Zhang X, Ye N, Chen F, et al. Preparation and characteristics of bio-oil from the marine brown alga *Sargassum patens* C. Agardh. *Bioresour Technol*. 2012;104:737–42.