مروری بر فرایند تولید بیواتانول از مواد پایه‌قندی و لیگنوسلولزی و مقایسه آن‌ها

میلاد مقدم[۱]، کیوان شایسته[۲*]، حسن صدیقی[۱]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی‌ومهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

۲*- دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده فنی‌ومهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

ایمیل نویسنده مسئول: k.shayesteh@uma.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۰۷ تاریخ پذیرش:۱۴۰۲/۰۶/۲۷

چکیده

نگرانی از منابع محدود فسیلی، محققان را به سمت استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر و نو سوق داده است. بیواتانول، یکی از مهم ترین و پرمصرف‌ترین سوخت‌زیستی است که می‌تواند جایگزین سوخت‌های فسیلی گردد. بیواتانول را از محصولات و پسماندهای کشاورزی گوناگونی نظیر غلات، ملاس، میوه، مواد لیگنوسلولزی، جلبک‌ها می‌توان تولید کرد. ملاس که قند غیرمتبلور عصاره نیشکر و چغندرقند است به‌عنوان یکی از مهم‌ترین مواداولیه پایه قندی مطرح می‌باشد. معمولا موادقندی با مخمر ساکارومایسیس سرویزیه[۱] تخمیر و بیواتانول تولید می‌شود. مواد بر پایه نشاسته، نظیر گندم و ذرت ابتدا باید هیدرولیز آنزیمی شوند و سپس به‌کمک فرایند تخمیر، بیواتانول حاصل شود. ضایعات کشاورزی مانند کاه غلات، خاک‌اره و لیکورسیاه به‌عنوان مواداولیه لیگنوسلولزی به‌شمار می‌روند. از مواداولیه لیگنوسلولزی، ابتدا لیگنین‌زدایی می‌شود. سپس فرایند هیدرولیز آنزیمی انجام و در نهایت به‌کمک تخمیر، بیواتانول حاصل می‌شود. مقاله مروری حاضر ابتدا به وضعیت تولید این سوخت‌زیستی در کشورهای پیشرو جهان می‌پردازد. سپس به اجمال به فرایند تولید بیواتانول از مواداولیه قندی، نشاسته‌ای و لیگنوسلولزی و چالش‌های موجود هر روش اشاره می‌کند. همچنین به بررسی انواع مخمرها و مقایسه آن‌ها و پارامترهای مؤثر در فرایند تخمیر، فرایند پیش‌تصفیه، هیدرولیز و در نهایت به فرایند تقطیر می‌پردازد.

کلمات کلیدی

"بیواتانول"، "مواد لیگنوسلولزی"، "مواد پایه قندی"، "سوخت‌زیستی"، "پسماندجامد".

۱- مقدمه

صنعت تولید بیواتانول امروزه به‌عنوان یکی از مهم‌ترین فعالیت‌های تجاری سبز شناخته می‌شود. منابع سوخت‌های‌طبیعی نظیر سوخت‌های‌فسیلی و زغال‌سنگ به‌سرعت در حال اتمام است؛ بنابراین سوخت‌هایی نظیر اتانول، متان و هیدروژن مدنظر محققین و صاحبان صنعت قرار گرفته است. بیواتانول را می‌توان از محصولات و پسماندهای کشاورزی گوناگونی نظیر غلات، ملاس، میوه، آب پنیر، مواد لیگنوسلولزی و جلبک‌ها تولید کرد (Sadik *et al.*, ۲۰۱۴). بیواتانول با فرمول‌شیمیایی (CH_3-CH_2-OH) از طریق فرایند بیولوژیکی تولید می‌شود. در این فرایند زیست‌توده را از طریق یک فرایند بیوشیمیایی به اتانول تبدیل می‌کنند. بیو-اتانول دارای مزایای متعددی نسبت به سوخت‌سنتی می‌باشد. احتراق زودرس، جلوگیری از کوبش سیلندر به‌دلیل بالابودن عدد اکتان و گرمای بالای تبخیر، قابلیت اختلاط با بنزین و کاهش انتشار هیدروکربن و مونوکسیدکربن به‌دلیل وجود درصد بالای اکسیژن در ساختار بیواتانول از ویژگی‌های بارز آن می‌باشد (Deenanath *et al.*, ۲۰۱۲). آمارها نشان می‌دهد که سالانه ۴/۲ میلیون نفر براثر استنشاق گازهای حاصل از احتراق سوخت‌های‌فسیلی از بین می‌روند (Fedacko *et al.*, ۲۰۱۷). بنابراین ایده یافتن یک منبع تولید انرژی در دسترس و سازگار با محیط‌زیست که عموما از ضایعات کشاورزی تولید می‌شود، بسیار جذاب است؛ زیرا علیرغم تولید یک محصول ارزشمند، موجب ایجاد منفعت

[۱] Saccharomyces cerevisiae

اقتصادی از ماده اولیه‌ای که هیچ سودی ندارد، می‌شود. همچنین دفع ضایعات‌کشاورزی یک مشکل اساسی زیست-محیطی است که با راه‌اندازی چرخه تولید بیواتانول تا حد زیادی قابل مرتفع‌شدن است. برای مثال سالانه بیش از ۲۱/۵ میلیون تن زباله کشاورزی در ایران تولید می‌شود که می‌توان بیش از ۵/۵ میلیون لیتر بیواتانول از آن تولید کرد. البته تبدیل این ضایعات به بیواتانول خود دستاوردی بسیار بزرگ است که نیازمند برنامه‌ریزی و سیاست‌گذاری دقیق می‌باشد (Panahi *et al.*, ۲۰۲۰). در حال حاضر ایالات-متحده و برزیل دو کشوری هستند که حدود ۷۰ الی ۸۰ درصد تولید بیواتانول جهان را به خود اختصاص داده‌اند (Walker, ۲۰۱۱).

هدف اصلی این مقاله مروری، ارائه آخرین دستاوردها برای تولید بیواتانول از مواد پایه قندی، نشاسته‌ای و لیگنوسلولزی می‌باشد. بسته به ماده اولیه، فرایند تولید بیواتانول ممکن است ساده‌تر و یا پیچیده‌تر باشد. مثلا استفاده از نیشکر سبب می‌شود تا هزینه ماده اولیه برای تولید بیواتانول بسیار بالا رود؛ اما هزینه فرایند به‌شدت کاهش یابد. از طرفی استفاده از نیشکر تهدید بسیار جدی برای غذای جامعه بشری است؛ لذا در این مقاله سعی بر آن است تا چالش‌های پیش روی در تولید بیواتانول به‌درستی بررسی گردد.

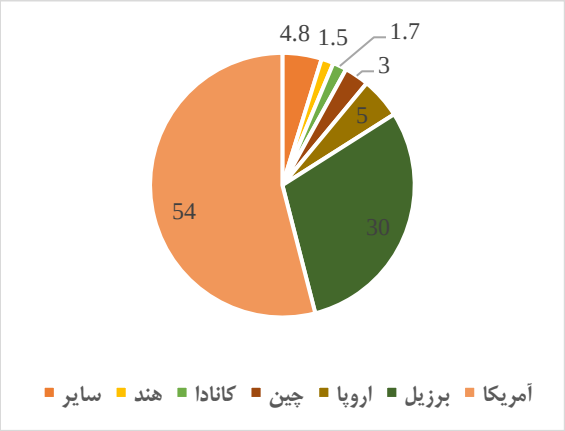
۲- روش انجام تحقیق

جهت بررسی مقالات مختلف در مورد فرایند تولید بیواتانول از مواد پایه قندی و لیگنوسلولزی، پایگاه‌های اطلاعاتی Google scholar، ScienceDirect، ResearchGate، Scopus، ACS، SID، سیویلیکا، گنج ایرانداک با کلیدواژه-های Bioethanol, Lignocellulosic materials, sugar-based materials, biofuels، جستجو شد. متون استفاده-شده در این مقاله شامل مقالات گوناگون، پایان‌نامه‌ها، کتب و گزارشات علمی می‌شود. در این مطالعه، بیشتر از مقالات منتشرشده در پایگاه‌های اطلاعات علمی اشاره‌شده استفاده شد.

۳- نتایج

بیواتانول به‌دلیل عدد اکتان بالا، گرمای تبخیر زیاد، و فشار بخار کم به‌عنوان سوختی پاک و تجدیدپذیر می‌باشد؛ ازاین‌رو جایگزین مناسبی برای بنزین است (Thangavelu *et al.*, ۲۰۱۶). از دلایل اصلی در نظر گرفتن اتانول به‌عنوان جایگزین مناسب برای بنزین می‌توان به این موارد اشاره کرد: ۱) بیواتانول را می‌توان از موادخام تجدیدپذیر تهیه کرد، ۲) سمیت کمتری نسبت به سایر سوخت‌ها دارد، ۳) می‌توان از آن به‌صورت مستقیم یا مخلوط با بنزین با نسبت-های مختلف، استفاده کرد، و ٤) آلاینده‌های کمتری نسبت به سوخت‌های فسیلی تولید می‌کند؛ زیرا اکسیژن موجود در اتانول، سبب بهبود کیفیت سوخت می‌شود (Minteer, ۲۰۱٦). با این وجود، طبق آمارهای شبکه بین‌المللی REN۲۱ در سال ۲۰۱٦، سهم سوخت‌زیستی تنها ۳ درصد از سوخت‌های مصرفی در دنیا می‌باشد (Kusch-Brandt, ۲۰۱۹). عوامل متعددی می‌تواند دلیل عدم استقبال از سوخت‌های زیستی باشد. دسترسی آسان به سوخت‌های-فسیلی، جدی‌نبودن سیاست‌گذاران و نگرانی از مواداولیه پایه‌قندی و نشاسته‌ای که غذای مردم است می‌تواند از مهم‌ترین دلایل باشد (Saygin *et al.*, ۲۰۱۵). هزینه تولید بیواتانول تابع مهمی از ماده اولیه می‌باشد. در حال حاضر حدود ۹۸ درصد از اتانول تولیدی جهان از طریق تخمیر قندها حاصل می‌شود (Zabed *et al.*, ۲۰۱٤). به همین سبب موفقیت در تولید اقتصادی بیواتانول و رقابت آن با بنزین بسیار دشوار به‌نظر می‌رسد. جهت اقتصادی بودن تولید بیواتانول باید هزینه مواداولیه آن پایین و دسترسی آسان به مواد اولیه ممکن باشد. در حال حاضر، بیواتانول به‌عنوان پرمصرف‌ترین سوخت در بین انرژی‌های تجدیدپذیر مورد استفاده قرار می‌گیرد. در سال ۲۰۱۹ تولید این سوخت-زیستی به ۱۱۰۰۰۰ میلیون لیتر در جهان رسید. طبق آمارها تا سال ۲۰۱۹ ایالات‌متحده آمریکا با سهم ٥٤ درصدی، پیشتاز تولید بیواتانول در جهان می‌باشد. کشور برزیل نیز به تنهایی با مجموع ۳۲۰۰۰ میلیون لیتر در سال ۲۰۱۹ حدود ۳۰ درصد تولید جهانی بیواتانول را در دست دارد، که به‌عنوان دومین تولیدکننده بیواتانول جهان شناخته می‌شود. مطابق شکل ۱، تولیدکنندگان اصلی بیواتانول معرفی شده‌اند (Schmitz *et al.*, ۲۰۲۰).همان‌طور که ذکر شد بیواتانول را می‌توان با توجه به شرایط مختلف هر کشور از مواداولیه متفاوتی به‌دست آورد. ماده اصلی تولید بیواتانول در آمریکا به‌عنوان اولین کشور پیشرو در صنعت بیواتانول ذرت است. ذرت عمدتاً به‌عنوان خوراک دام استفاده می‌شود. در ایالات-متحده آمریکا حدود ۳۸ درصد ذرت برای خوراک دام، ۲۹

درصد برای تولید بیواتانول و بقیه برای مصارف صنعتی و صادرات در نظر گرفته می‌شود. ماده‌اولیه اصلی در تولید بیواتانول در کشور برزیل به‌عنوان دومین تولیدکننده بیواتانول، نیشکر است. نیشکر عمدتاً برای پاسخگویی به تقاضای جهانی شکر کشت می‌شود و حدود ۸۰ درصد از تولید جهانی شکر از نیشکر و ۲۰ درصد باقی‌مانده از چغندرقند است. برزیل و هند بزرگ‌ترین تولیدکنندگان نیشکر هستند که به‌ترتیب ۲۶ و ۲۱ درصد از تولیدات جهانی این محصول را در سال ۲۰۱۶ به خود اختصاص دادند (Mekonnen *et al.*, ۲۰۱۸). با توجه به مطالب فوق انتظار می‌رود که جهت‌گیری تحقیقات و صنعت تولید بیواتانول به‌سمت ضایعات‌کشاورزی و مواداولیه ارزان‌قیمت و فراوان برود؛ به‌عبارتی نسل اول تولید بیواتانول که استفاده از مواد پایه‌قندی و نشاسته‌ای می‌باشد باید عوض و نسل دوم تولید بیواتانول که استفاده از مواد لیگنوسلولزی است باید جایگزین شود تا امکان رقابت اقتصادی با سوخت‌های فسیلی ممکن شود.



شکل ۱- سهم تولید بیواتانول به تفکیک کشورها (Schmitz *et al.*, ۲۰۲۰)

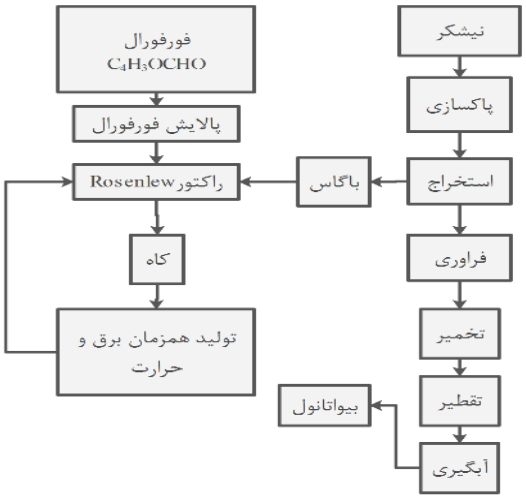
- تولید بیواتانول از موادقندی و نشاسته‌ای

امروزه تولید اتانول در جهان از مواداولیه قندی و نشاسته‌ای مانند ذرت، غلات، نیشکر، به‌طور گسترده در بسیاری از کشورها به‌صورت تجاری انجام می‌شود. اگرچه مواد اولیه آن باتوجه‌به شرایط کشورها متفاوت است. تولید بیواتانول از مواد قندی و نشاسته‌ای به پیش‌تصفیه کمی نیاز دارد تا بتواند بازده بالای بیواتانول تولیدی را داشته باشد. مواداولیه قندی (نیشکر، چغندرقند) اساساً به فرایند خردکردن نیاز دارند تا بازده قند بالایی داشته باشند. در فرایندی که در کارخانه‌های نیشکر استفاده می‌شود، ساقه‌های نیشکر را با غلتک‌های مخصوص پرس می‌کنند تا شیره غنی از شکر، آزاد شود. سپس شیره حاصله را در مجاورت با آهک قرار می‌دهند تا موادکلوئیدی شیره رسوب کند. سپس به‌کمک فرایند فیلتراسیون، شکر استحصال می‌شود. بخش قند غیرمتبلور که به‌عنوان ملاس شناخته می‌شود، با مخمر ساکارومایسیس سرویزیه در دمای حدود ۳۰ تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد و در غلظت قند ۱۴ تا ۱۸ درصد تخمیر می‌شود (Susmozas *et al.*, ۲۰۲۰). در این فرآیند ممکن است ۷۵ تا ۱۰۰ لیتر اتانول به ازای هر تن زیست‌توده تولید شود. این تکنولوژی عمدتا در برزیل مورداستفاده قرار می‌گیرد (Araújo *et al.*, ۲۰۱۸). فرایند تولید بیواتانول از ملاس نیشکر در شکل ۲ نشان داده شده است.برخلاف مواداولیه قندی، موادخام مبتنی بر نشاسته مانند ذرت، گندم، برنج، کاساوا، ابتدا باید هیدرولیز شوند. برای هیدرولیز کردن کربوهیدرات‌ها به مونومرهای قند لازم است تا مراحل مایع‌سازی و ساکاره‌سازی انجام شود. برای نمونه در مورد ذرت، دو روش برای پیش‌فراوری وجود دارد؛ آسیاب‌خشک و آسیاب‌تر. آسیاب‌های‌خشک عمدتاً برای تولید اتانول استفاده می‌شوند و معمولاً ظرفیت کمتری دارند؛ درحالی‌که آسیاب‌های‌تر برای به‌دست‌آوردن محصولات دیگر مانند شربت ذرت با فروکتوز بالا (HFCS[۱])، دکستروز و شربت گلوکز هم مناسب می‌باشند. در طی فرایند آسیاب‌خشک ذرت، موادخام ابتدا به ذرات ریز آسیاب می‌شوند تا مرحله مایع‌سازی آسان شود. مایع‌سازی و هیدرولیز نشاسته در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد (۱ تا ۲ ساعت) در حضور آنزیم آلفا-آمیلاز صورت می‌گیرد. سپس مخلوط تا دمای ۳۰ - ۳۵ درجه سانتی‌گراد خنک‌شده و با مخمر ساکارومایسیس سرویزیه و آنزیم گلوکومیلاز، در یک فرایند ساکاره‌سازی و تخمیر هم‌زمان (SSF[۲]) انجام می‌شود. زمان فرایند، ۴۰ الی ۵۰ ساعت است. در انتها جهت افزایش خلوص بیواتانول، فرایند تقطیر انجام می‌شود. محصول پایین برج تقطیر یک ماده با پروتئین ۲۷ درصد است که برای تغذیه دام مناسب است. برخلاف فرایند

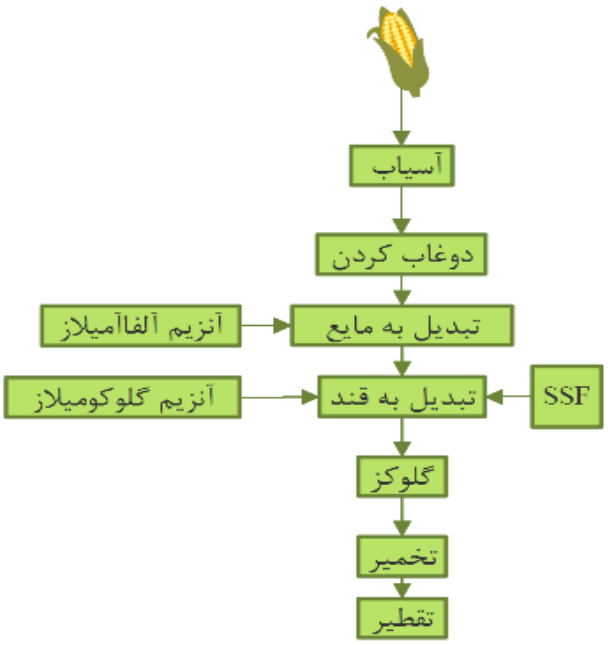
[۱] high-fructose corn syrup

[۲] Simultaneous saccharificationand fermentation

آسیاب‌خشک، در فرایند آسیاب‌تر هدف تکه‌تکه‌کردن دانه‌های ذرت به پوسته، جوانه و آندوسپرم[1] برای به‌دست‌آوردن محصولات جانبی دیگر علاوه بر بیواتانول است. به‌طورکلی می‌توان تا ۴۰۰ لیتر بیواتانول از هر تن ذرت تولید کرد (Mohanty *et al.*, ۲۰۱۹). فرایند تولید بیواتانول از ذرت در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲- فرایند تولید بیواتانول از ملاس نیشکر (Silva *et al.*, ۲۰۱۷)



شکل ۳- فرایند تولید بیواتانول از ذرت (Kumar *et al.*, ۲۰۱۶)

- **تولید بیواتانول از مواد لیگنوسلولزی**

مواد لیگنوسلولزی به‌دلیل فراوانی و دسترسی بالا می‌توانند جهت تولید سوخت‌زیستی مورد استفاده قرار گیرد. ترکیبات لیگنوسلولزی شامل انواع مختلفی از گیاهان، پسماندهای کشاورزی و پسماندهای جامد شهری هستند که متشکل از سلولز، همی‌سلولز و لیگنین می‌باشند (Broda *et al.*, ۲۰۲۲). مواد لیگنوسلولزی بیش از ۹۰ درصد از وزن خشک سلول گیاهی را به خود اختصاص می‌دهند (Devi *et al.*,

[1] Endosperm

۲۰۲۲).روش تولید بیواتانول از مواد لیگنوسلولزی ممکن است به‌اندازه روش تولید بیواتانول از مواد قندپایه توسعه پیدا نکرده باشد. با این‌حال با توجه به در دسترس‌بودن مواد اولیه لیگنوسلولزی، پتانسیل عظیمی برای تولید بیواتانول وجود دارد (Hassan *et al.*, ۲۰۰۳). بنابراین سرمایه‌گذاری در تولید بیواتانول از مواد لیگنوسلولزی پرریسک به‌نظر می‌رسد. از این‌رو پیشنهاد شده است که به‌تدریج و با سرمایه‌گذاری‌های اندک نسبت به توسعه تولید بیواتانول از این مواد توجه شود. متخصصان پیش‌بینی کرده‌اند که در آینده‌ای نزدیک، مواد لیگنوسلولزی جایگزین مواد قندی و نشاسته‌ای خواهند شد (Goh *et al.*, ۲۰۱۱). مواداولیه لیگنوسلولزی، هم هزینه بالای موادقندی و نشاسته‌ای را نداشته و هم خطری برای امنیت غذایی جامعه به‌شمار نمی‌روند (Thompson *et al.*, ۲۰۱۳). لیگنین به‌عنوان یک عامل مزاحم در فرایند تولید بیواتانول یک منبع کربن تجدیدپذیر و پایدار است که در گیاهان وجود دارد (Kim *et al.*, ۲۰۱۰). کاه غلات (Saha *et al.*, ۲۰۰۷)، خاک‌اره، شاخه‌ها (Frankó *et al.*, ۲۰۱۵)، لیکورسیاه کارخانجات چوب‌وکاغذ (Wilkinson *et al.*, ۲۰۱۷) و پسماندهای جامد شهری از منابع لیگنوسلولزی به‌شمار می‌روند (Prasetyo *et al.*, ۲۰۱۱). بیواتانول حاصل از مواداولیه لیگنوسلولزی نسبت به بیواتانول تولیدی از مواداولیه قندی گازهای گلخانه‌ای کمتری تولید می‌کند و باعث آلودگی هوا کمتری می‌شود (Hahn-Hägerdal *et al.*, ۲۰۰۶). بازده اتانول تولیدی از مواد لیگنوسلولزی به مقدار سلولز و همی‌سلولز و لیگنین که اجزای اصلی تشکیل‌دهنده آن می‌باشد، بستگی دارد (Tye *et al.*, ۲۰۱۶). البته عوامل دیگری نیز فناوری‌های کارآمدتر و انتخاب میکروارگانیسم‌های نوترکیب نیز بازده تولید بیو-اتانول موثر است (Senthilkumar *et al.*, ۲۰۰۵). در ساختار گیاه، سلولز توسط لیگنین احاطه شده است. سلولز پلیمری با زنجیره‌های بلند پلی‌ساکاریدی که از زیر واحدهای گلوکز تشکیل شده است که با پیوندهای بتا به یکدیگر متصل می‌شوند. شکستن ساختار سلولز بدون هیدرولیز آنزیمی به‌دلیل ویژگی کریستالی آن دشوار است (Ruel *et al.*, ۲۰۱۲). همی‌سلولز از واحدهای قند کوتاه و شاخه‌دار مختلف تشکیل شده است. همه مونوساکاریدها در همی‌سلولز به پنتوزهای دی-زایلوز، ۱-آرابینوز، هگزوزهای دی-مانوز، دی- الاکتوز و دی- لوکوز طبقه‌بندی می‌شوند (Cardona *et al.*, ۲۰۰۷). میزان متوسط همی‌سلولز در سخت چوب‌ها، ۳۵ درصد و نرم چوب‌ها، ۲۸ درصد است (Balat *et al.*, ۲۰۰۸). جهت تولید بیواتانول، لیگنین به‌عنوان جزء نامطلوب به‌شمار می‌رود؛ زیرا تجزیه‌زیستی آن بسیار دشوار است. خصوصیات این جز از زیست‌توده باعث می‌شود که به‌عنوان مانعی برای دسترسی آنزیم‌ها به قند، شناخته شود (Boerjan *et al.*, ۲۰۰۳).

- فرایند تبدیل زیست‌توده لیگنوسلولزی به بیواتانول

برای تولید بیواتانول از مواد لیگنوسلولزی دو مسیر فرایندی وجود دارد: ۱- ترموشیمیایی، و ۲- بیوشیمیایی. در فرایند ترموشیمیایی از کاتالیزورهای غیربیولوژیکی در راکتور استفاده می‌کنند. در این نوع از فرایند نیازی به استفاده از مخمرها و آنزیم‌ها نیست (Foust *et al.*, ۲۰۰۹). فرایند ترموشیمیایی امکان تبدیل هر ماده کربنی به محصولاتی از جمله اتانول را فراهم می‌کند. در این نوع فرایند، امکان تولید اتانول و یا سایر سوخت‌های‌زیستی از طریق تجزیه‌حرارتی وجود دارد. زیست‌توده در دمای بین ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در ۲ تا ۳ مگاپاسکال با دسترسی محدود به اکسیژن، تحت پلیمریزاسیون کامل قرار می‌گیرد و گاز سنتز تولید می‌کند. گاز سنتز مخلوطی از مونوکسیدکربن، هیدروژن و سایر هیدروکربن‌ها است (Paykani *et al.*, ۲۰۲۲). فرایند پیرولیز در دماهای پایین‌تر از گازی‌شدن (۴۰۰-۶۵۰ درجه سانتی‌گراد) و در محیط فاقد اکسیژن، اتفاق می‌افتد (Ragauskas *et al.*, ۲۰۰۶).

فرایند بیوشیمیایی به‌دلیل گزینش‌پذیری و راندمان بالای تبدیل زیست‌توده، یک روش رایج برای تولید بیواتانول است (Achinas *et al.*, ۲۰۱۶). روش بیوشیمیایی شامل مراحل پیش‌فرآوری، هیدرولیزآنزیمی، تخمیر و تقطیر است (Kang *et al.*, ۲۰۱۴). طی فرایند بیوشیمیایی، زیست‌توده لیگنوسلولزی باید تحت پیش‌فراوری شیمیایی یا فیزیکی قرار گیرد. علاوه‌براین نیاز به آنزیم‌هایی برای هیدرولیز پلی-ساکاریدها و همچنین نیاز به مخمرهایی برای تخمیر قندها به بیواتانول وجود دارد (Achinas *et al.*, ۲۰۱۶). در ادامه به مراحل تولید بیواتانول به‌روش بیوشیمیایی اشاره می‌شود.

• **پیش‌فرآوری**

هدف اصلی پیش‌فرآوری آماده‌سازی زیست‌توده برای مراحل بعدی و بازدهی بیشتر فرایند است؛ زیرا سوبسترای لیگنوسلولزی به‌دلیل داشتن سه بخش اصلی سلولز، همی-سلولز و لیگنین دارای تخلخل کمی است و نسبت به هیرولیز-آنزیمی مقاومت نشان می‌دهد. این فرایند می‌تواند از طریق کاهش اندازه زیست‌توده لیگنوسلولزی برای دسترسی بهتر آنزیم‌ها به قندها اتفاق افتد (Patel *et al.*, ۲۰۰۷). انجام باکیفیت پیش‌فرآوری، موجب افزایش بازده و افزایش دسترسی به قندهای قابل تخمیر در مراحل بعدی می‌شود (Sanchez *et al.*, ۲۰۰۸). اگر پیش‌فرآوری روی ترکیبات لیگنوسلولزی انجام نشود، میزان بازدهی عمل هیدرولیز به کمتر از ۲۰ درصد می‌رسد. معمولا در پسماندهای کشاورزی، کاهش اندازه فیزیکی زیست‌توده به‌عنوان مرحله‌ی پیش-فرآوری برای مواداولیه برپایه نشاسته کافی است (Refaat, ۲۰۱۲). زیرا مواد نشاسته‌ای دسترسی مستقیم و آسان‌تری به قندها دارند؛ اما در مواداولیه لیگنوسلولزی پیش‌فرآوری کمی سخت‌تر است؛ زیرا باید ساختار سفت‌وسخت لیگنین سلولز و همی‌سلولز تغییر کند تا شرایط مناسب برای فرایند هیدرولیزآنزیمی فراهم شود. روش‌های پیش‌فرآوری به-روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی، فیزیکی و فیزیک‌وشیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. در جدول ۱ برخی از انواع پیش-فرآوری‌ها و تاثیر آن‌ها ارائه شده است (González-Gloria *et al.*, ۲۰۲۲; Kim *et al.*, ۲۰۱۰b). بهترین حالت پیش‌فرآوری بر پایه حذف همی‌سلولز و لیگنین و افزایش تخلخل و کاهش بلورینگی سلولز استوار است، تا زمینه افزایش سطح تماس برای بهبود عملکرد آنزیم‌ها فراهم شود. شرایط عملیاتی فرایند پیش‌فرآوری باید ارزان، کارآمد و ساده باشد و پسماندجامدی از خود بر جای نگذارد. به‌طور کلی حدود ۳۳ درصد از هزینه فرایند تولید بیواتانول از ترکیبات لیگنوسلولزی مربوط به مرحله پیش‌فرآوری است که خود نشان‌دهنده اهمیت این مرحله در بازده تولید بیواتانول است (Mosier *et al.*, ۲۰۰۲).

جدول ۱- مقایسه برخی از روش‌های پیش‌فرآوری برای مواد لیگنوسلولزی (González-Gloria *et al.*, ۲۰۲۲)

روش پیش‌فرآوری	تاثیرات	مزایا	معایب
اسیدرقیق	- هیدرولیز همی‌سلولز - هیدرولیز سلولز - تغییر ساختار لیگنین	- خورندگی کمتر	- غلظت کم قند در جریان خروجی
مایعات‌یونی	- کاهش بلورینگی سلولز - حذف لیگنین	- هضم بالا - حلال سبز	- فقط در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است.
اوزونولیز	- کاهش محتوای لیگنین	- عدم تشکیل بازدارنده - شرایط عملیاتی خفیف	- هزینه بالا و مقدار زیادی ازن مورد نیاز است
انفجاربخار	- حذف لیگنین - باعث حل‌شدن همی - سلولز می‌شود	- مقرون‌به‌صرفه - بازده بالای گلوکز	- تولید ترکیبات بازدارنده - تجزیه نسبی همی‌سلولز - اختلال ناقص ماتریس کربوهیدرات لیگنین
اکسیداسیون‌مرطوب	- حذف لیگنین	- تشکیل کمتر مهارکننده‌ها	- هزینه بالای اکسیژن و کاتالیزور قلیایی
سیال فوق بحرانی	- افزایش سطح قابل‌دسترس برای آنزیم	- مقرون‌به‌صرفه - عدم تشکیل بازدارنده	- عدم تأثیر بر لیگنین و همی‌سلولز - نیاز به فشار بالا
قلیایی	- حذف لیگنین و همی‌سلولز - افزایش سطح دسترسی آنزیم	- قابلیت هضم بالا - حذف بالای لیگنین	- مدت اقامت طولانی - تشکیل نمک
بیولوژیکی	- تجزیه لیگنین - تجزیه همی‌سلولز	- مصرف انرژی کمتر	- سرعت کم هیدرولیز
اسید قوی	- تجزیه سلولز - تجزیه همی‌سلولز	- بازده بالای گلوکز - کاهش هزینه - دمای عملیاتی متوسط	- نیاز به بازیابی اسید - خوردگی تجهیزات - تولید ترکیبات بازدارنده

• هیدرولیز

در فرایند تولید بیواتانول از زیست‌توده لیگنوسلولزی مرحله هیدرولیز یک مرحله چالش برانگیز از نقطه‌نظر فنی‌واقتصادی است که نیازمند مطالعه و پژوهش‌های بیشتری می‌باشد. فرایند هیدرولیز، زنجیره طولانی کربوهیدرات‌ها را توسط آنزیم یا اسید می‌شکند. این مرحله در تولید بیواتانول امری ضروری است؛ زیرا بر کیفیت فرایند تخمیر تأثیر می‌گذارد. فرایند هیدرولیز از این جهت ضرورت دارد که میکروارگانیسم‌ها فقط قادر به هضم قندهای ساده هستند. هیدرولیزآنزیمی به‌دلیل هزینهٔ بالای آنزیم‌ها از نظر اقتصادی برای اهداف تجاری مسئله‌ای چالش‌برانگیز است (Ferreira *et al.*, ۲۰۰۹). با این‌حال اگر با هیدرولیز اسیدی مقایسه شود، به تجهیزات آسیب کمتری وارد می‌شود. علاوه‌براین برای فرایند هیدرولیز اسیدی نیاز به سیستم دفع اسید است که خود مستلزم هزینه اضافی است. مشکل عمده دیگر هیدرولیز اسیدی، توانایی اسیدها در تجزیه تدریجی مونومرهای قند در دمای بالا است (Ndubuisi *et al.*, ۲۰۲۳). مرحله هیدرولیز و به‌کارگیری آنزیم می‌تواند بهره‌وری تولید اتانول را به‌شدت بهبود بخشد. کارایی هیدرولیز آنزیمی به عوامل متعددی همچون نوع سوبسترا، غلظت سوبسترا، نوع پیش‌فرآوری، درصد لیگنین و همی‌سلولز، تخلخل زیست‌توده، دما و pH بستگی دارد (Hamelinck *et al.*, ۲۰۰۵).

• تخمیر

تخمیر یکی از فرایندهای حیاتی در تولید بیواتانول است که در آن اتانول مستقیماً از فعالیت متابولیکی مخمر تولید می‌شود. به‌عنوان نمونه، Zymomonas mobilis، نوعی مخمر است که گلوکز را به‌عنوان «غذا» مصرف و اتانول را به‌عنوان محصول دفع می‌کند (Duque *et al.*, ۲۰۲۱). چندین گونه مخمر برای تبدیل قندها به بیواتانول مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ اما در مقیاس صنعتی، مخمر ساکارومایسس سرویزیه رایج‌ترین میکروارگانیسم مورد استفاده برای تولید بیواتانول است (Ochoa-Chacón *et al.*, ۲۰۲۱). ساکارومایسس سرویزیه قادر به تبدیل انواع هگزوزها به اتانول با بازده تبدیل بالا است. در فرایند تخمیر متداول، مخمر، گلوکز را براساس واکنش ۱ به بیواتانول تبدیل می‌کند (Boulton et al., ۲۰۱۳; Lu et al., ۲۰۲۰; Tomas-Pejo et al., ۲۰۰۸).

$$C_6H_{12}O_6 + H_2O + \text{Yeast} \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH + H_2O + \text{Heat} \quad (1)$$

در طی فرایند تخمیر، تقریباً ۹۵ درصد محلول به اتانول، ۱ درصد به CO_2 و ٤ درصد به محصولات جانبی نظیر گلیسیرین تبدیل می‌شود (Wingren *et al.*, ۲۰۰۳). هزینه‌های فرایند تخمیر حدود ۱۰ درصد از کل هزینه‌های فرایند تولید بیواتانول را شامل می‌شود (Zabed *et al.*, ۲۰۱۷). قندهای هگزوز مانند گلوکز، گالاکتوز و مانوز به آسانی توسط بسیاری از میکروارگانیسم‌های طبیعی مانند Zymomonas mobilis و ساکارومایسس سرویزیه تخمیر می‌شوند. با این‌حال، میکروارگانیسم‌های طبیعی نمی‌توانند قندهای پنتوز مانند زایلوز و آرابینوز را تخمیر کنند. این امر منجر به تحقیق و توسعه گسترده میکروارگانیسم‌های جدید با ظرفیت تبدیل هگزوز و پنتوز به اتانول شده است. به‌همین سبب یا باید مخمرهای سنتی را توسعه داد یا از چند گونه مخمر استفاده کرد مانند مخمرهایی نظیر: Pichia stipites – Pachysolen tannophilus – Candida shehatae – Kluyveromyces marxianus (Dahnum *et al.*, ۲۰۱۵).در تخمیر قند به بیواتانول معمولاً دو روش تخمیر و هیدرولیز جداگانه (SHF) و روش همزمان ساکاره‌سازی (SSF) و تخمیر (SSCF) مورد توجه است. در روش اول (SHF) هیدرولیز مواد لیگنوسلولزی به‌صورت مجزا از فرایند تخمیر صورت می‌گیرد (Canilha *et al.*, ۲۰۱۲). در این حالت آنزیم می‌تواند در دمای بالاتر بهتر کار کند و مخمر نیز در دمای معمولی به‌صورت جداگانه به تخمیر قند می‌پردازد. زمان فرایند همزمان SSF و SSCF کوتاه‌تر است؛ زیرا هیدرولیز و تخمیر به‌صورت هم‌زمان در یک مخزن انجام می‌شود (Chandel *et al.*, ۲۰۰۷). همزمانی دو فرایند SSF و SSCF نسبت به SHF ارجحیت دارد؛ زیرا عملیات را می‌توان در یک مخزن انجام داد. همچنین بازده تولید بیو-اتانول بیشتر و زمان فرایند کوتاه‌تر است (Thatoi *et al.*, ۲۰۱٦). تخمیر بیواتانول را می‌توان به‌صورت پیوسته، نیمه-پیوسته و ناپیوسته انجام داد. سیستم ناپیوسته به‌عنوان

سیستم آسان و انعطاف‌پذیر با شرایط کنترلی راحت تلقی می‌شود. با این‌حال این سیستم بیشتر در کارهای آزمایشگاهی و تحقیقاتی کاربرد دارد و در مقیاس صنعتی بهره‌وری پایینی دارد (Asif *et al.*, ۲۰۱۹). حالت نیمه-پیوسته حالتی میانی است. حجم کشت در فرایندهای نیمه-پیوسته به‌طور گسترده‌ای می‌تواند متفاوت باشد؛ اما بایستی به‌درستی و سرعت معینی مواد اولیه و مخمر با همدیگر مخلوط شوند. برای بهره‌وری بیشتر فرایند نیمه پیوسته می‌توان غلظت کم سوبسترا را حفظ کرد تا امکان تبدیل قندهای قابل تخمیر به بیواتانول، افزایش یابد (Cheng *et al.*, ۲۰۰۹). این مسیر دارای بهره‌وری بالاتر، اکسیژن محلول بیشتر در محیط، زمان تخمیر کوتاه‌تر و اثرات جانبی کمتری برای محیط ایجاد می‌کند (Lee *et al.*, ۲۰۱۷). با این‌حال میزان بهره‌وری بیواتانول در حالت نیمه‌پیوسته وابسته به دبی خوراک و غلظت مخمر است (Ivanova *et al.*, ۲۰۱۱). عملیات پیوسته با افزودن مداوم بسترها، محیط‌کشت و موادمغذی به بیوراکتور حاوی میکروارگانیسم‌های فعال انجام می‌شود. مخمرها به‌طور مداوم باید از محیط کشت به بیوراکتور وارد و از جریان خروجی بیوراکتور پس گرفته و به بیوراکتور مجددا تزریق شوند (Khandaker *et al.*, ۲۰۱۸). از مزایای سیستم پیوسته نسبت به سیستم ناپیوسته و نیمه‌پیوسته می‌توان به بهره‌وری بالاتر، حجم کمتر بیوراکتور و هزینه‌های سرمایه-گذاری و عملیاتی کمتر اشاره کرد (Mahboubi *et al.*, ۲۰۱۷). بدلیل سرعت بالای فرایند، بهره‌وری تولید اتانول افزایش می‌یابد ولی به‌دلیل مصرف ناقص قند توسط مخمرها، راندمان تولید بیواتانول نسبت به دو روش قبلی کاهش می‌یابد. علاوه بر این، توانایی مخمر برای تولید بیو-اتانول در فرآیند مداوم به‌دلیل زمان طولانی کشت، کاهش می‌یابد (Cot *et al.*, ۲۰۰۷).

- پارامترهای مؤثر در فرایند تخمیر

از عوامل متعدد تأثیرگذار بر تولید بیواتانول می‌توان به دما، غلظت قند، pH، زمان تخمیر، سرعت‌همزن و میزان‌تلقیح اشاره کرد (Zabed *et al.*, ۲۰۱۴). سرعت رشد مخمرها مستقیما تحت تاثیر دما است. دمای بالا یک عامل نامطلوب برای رشد مخمرها می‌باشد (Liu *et al.*, ۲۰۰۸). دمای ایده آل مطلوب برای تخمیر در بازه ۲۰ الی ۳۵ درجه سانتی‌گراد است. مخمر ساکارومایسس سرویزیه دارای دمای بهینه نزدیک به ۳۰ درجه سانتی‌گراد هستند (Phisalaphong *et al.*, ۲۰۰۶). علاوه‌براین، آنزیم‌هایی که فعالیت میکروبی و فرآیند تخمیر را تنظیم می‌کنند، به دمای بالا حساس هستند که این دمای بالا می‌تواند موجب از بین‌بردن ساختار آن‌ها شود (Awg-Adeni *et al.*, ۲۰۱۳). بنابراین دما یک فاکتور کلیدی در فرایند تخمیر است و باید به‌دقت کنترل شود.

افزایش غلظت‌قند تا یک حد معین باعث افزایش سرعت تخمیر می‌شود. با این‌حال، افزایش بیش‌ازحد غلظت‌قند باعث ثابت‌شدن سرعت تخمیر می‌شود؛ این امر زمانی اتفاق می‌افتد که غلظت‌قند مصرفی فراتر از ظرفیت جذب مخمرها است که سبب کاهش بهره‌وری تولید بیواتانول می‌شود (Azhar *et al.*, ۲۰۱۷). به‌طورکلی، حداکثر سرعت تولید بیواتانول در غلظت‌قند ۱۵۰ گرم‌درلیتر حاصل می‌شود؛ بنابراین غلظت اولیه قند نیز یک فاکتور مهم و کلیدی در تولید بیواتانول به‌شمار می‌آید و بایستی مقدار آن کنترل شود تا حداکثر بهره‌وری در طول فرایند به‌دست آید (Shuai *et al.*, ۲۰۱۰).

تولید اتانول تحت‌تأثیر مستقیم pH مخلوط است؛ زیرا بر آلودگی باکتریایی، رشدمخمر، سرعت‌تخمیر و بازدهی نهایی تولید بیواتانول موثر است. علت این همه تاثیرگذاری، می-تواند به نفوذپذیری برخی از موادمغذی ضروری موردنیاز برای مخمرها، به غلظت H^+ دانست (Lin *et al.*, ۲۰۱۲). علاوه‌براین رشد و بقای مخمرها باید در محدوده pH ۲/۷۵ الی ۴/۲۵ باشد. در فرایند تخمیر با مخمر ساکارومایسس سرویزیه محدود pH بهینه در حدود ۵-۴ است (Staniszewski *et al.*, ۲۰۰۹). هنگامی که pH کمتر از ۴ باشد، دوره انکوباسیون طولانی‌تری مورد نیاز است؛ اما غلظت بیواتانول به‌طور قابل‌توجهی کاهش نمی‌یابد. با این-حال هنگامی که pH بالاتر از ۵ باشد غلظت بیواتانول تولیدی کاهش محسوسی خواهد یافت (El-Mekkawi *et al.*, ۲۰۱۹). زمان تخمیر بر روی رشد مخمرها مؤثر است. اگر زمان فرایند تخمیر کوتاه باشد به‌دلیل رشد ناکافی مخمرها باعث ناکارآمدی فرایند می‌شود. از طرفی دیگر زمان تخمیر طولانی موجب تأثیرات سمی بر روی رشد مخمر خصوصاً در فرایند ناپیوسته می‌شود (Chan *et al.*, ۲۰۱۹). تخمیر کامل را می‌توان در دمای پایین‌تر با استفاده از زمان تخمیر بهینه

به‌دست آورد و به بیشترین بازدهی اتانول رسید (Wang *et al.*, ۲۰۱۲).سرعت همزدن در نفوذپذیری مواد مغذی موجود در محلول به سطح مخمر و آزادسازی بیواتانول از سطح مخمر به محیط مؤثر است. هرچه سرعت همزدن بیشتر باشد مقدار بیواتانول تولیدشده بیشتر می‌شود. علاوه‌براین مصرف قند نیز بیشتر می‌شود (Derman *et al.*, ۲۰۲۲). سرعت هم‌زدن به طور متداول بین ۱۵۰ تا ۲۰۰ دور بر دقیقه است. با این‌حال سرعت همزدن اگر بیش از حد باشد موجب محدودیت فعالیت‌های متابولیکی مخمر می‌شود (Sriputorn *et al.*, ۲۰۲۰).غلظت تلقیح اثر قابل‌توجهی بر غلظت نهایی اتانول ندارد؛ اما بر میزان مصرف قند و بهره‌وری بیواتانول تأثیرگذار است (Rolz *et al.*, ۲۰۱۹). در تحقیقی، تولید بیواتانول با افزایش تعداد سلول‌ها از ۱۰۴ به ۱۰۷ سلول در هر میلی‌لیتر، افزایش یافت؛ اما تولید بیواتانول قابل‌توجهی بین ۱۰۷ و ۱۰۸ سلول در هر میلی‌لیتر مشاهده نشد. به‌عبارتی، افزایش غلظت مخمر در محدوده خاصی زمان تخمیر را کاهش می‌دهد؛ زیرا سلول‌ها به‌سرعت رشد می‌کنند و مستقیماً قندها را به بیواتانول تبدیل می‌کنند (Zhang *et al.*, ۲۰۱۱).عوامل مؤثر در تخمیر در جدول ۲ نشان داده شده است. مطابق جدول ۲، فرایند تخمیر اکثرا به‌کمک مخمر ساکارومایسس سرویزیه انجام می‌شود همچنین تخمیر با استفاده از Kluyveromyces marxianus در دمای ۴۲ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرد؛ بنابراین دمای ایده‌آل برای تولید بیواتانول بستگی به دمای ایده‌آل جهت فعالیت مخمر دارد. همچنین فرایند تخمیر معمولاً در ۲۴ و ۷۲ ساعت و در دور همزن ۱۲۰ الی ۱۵۰ دوردردقیقه انجام می‌شود. در پژوهش صورت‌گرفته توسط ژانگ[۱] و همکاران تلقیح مناسب جهت تولید بیواتانول، ۵ الی ۱۰ درصد است (Yan *et al.*, ۲۰۱۵). کمترین غلظت بیو-اتانول ۹/۵ گرم‌درلیتر مربوط به سنبل‌آبی است. غلظت پایین قند سنبل‌آبی عامل محدودشدن تولید بیواتانول می‌باشد (Choi *et al.*, ۲۰۱۰).

جدول ۲- مقایسه انواع مخمر و ماده اولیه و عوامل مؤثر در فرایند تخمیر(Kim *et al.*, ۲۰۱۰a)

Yeast	Feedstock	T(C)	pH	Sugar concentration (g/L)	rpm	Inoculum size %	Ethanol concentration (g/L)	Ref
Saccharomyces cerevisiae CHY۱۰۱۱	Cassava starch	۳۲	٤.٥	٥٨٥	۱۲۰	٥	۸۹.۱	(Choi *et al.*, ۲۰۱۰)
Saccharomyces cerevisiae ZU-۱۰	Corn stover	۳۰	٥.٥	۹۹	۱۲۰	٥	٤۱.۲	Derman *et al.*, ۲۰۲۲)
Saccharomyces cerevisiae K۳٥	Instant noodle waste	۳۰	-	۸٤	۲٥۰	٥	٤۱.۳	Sriputorn *et al.*, ۲۰۲۰)
Saccharomyces cerevisiae	Wood	۳۰	٥.٥	۳۷.٤۷	۱٥۰	۱۰	۱۸.٥۲	Rolz *et al.*, ۲۰۱۹)
Saccharomyces cerevisiae ATCC ۲٤۸٥۸	Reed	۳۸	٥	۱۲۳	۱٥۰	۱۰	٥٥	Zhang *et al.*, ۲۰۱۱)
Saccharomyces cerevisiae	Sweet potato	۳۰	٥.۳	۲٤۰	۱٥۰	۷	۱۲۸.٥	El-Mekkawi *et al.*, ۲۰۱۹)
Kluyveromyces marxianus K۲۱۳	Water hyacinth	٤۲	٤.۸	۲۳.۳	-	٥	۷.۳٤	Chan *et al.*, ۲۰۱۹)
Kluyveromyces marxianus CECT ۱۰۸۷٥	Wheat straw	٤۲	٥.٥	-	۱٥۰	-	۳٦.۲	Yan *et al.*, ۲۰۱٥)
Saccharomyces cerevisiae GIM-۲	Paper sludge	۳۳	-	۲۷.۸	٦۰	٦	۹.٥	Choi *et al.*, ۲۰۱۰)
Saccharomyces cerevisiae CHFY۰۳۲۱	Cassava mash	۳۳	-	۱۸۳.٥	۱۰۰	٥	۸٦.۱	Baeyens *et al.*, ۲۰۱٥)

[۱] Zhang

• تقطیر

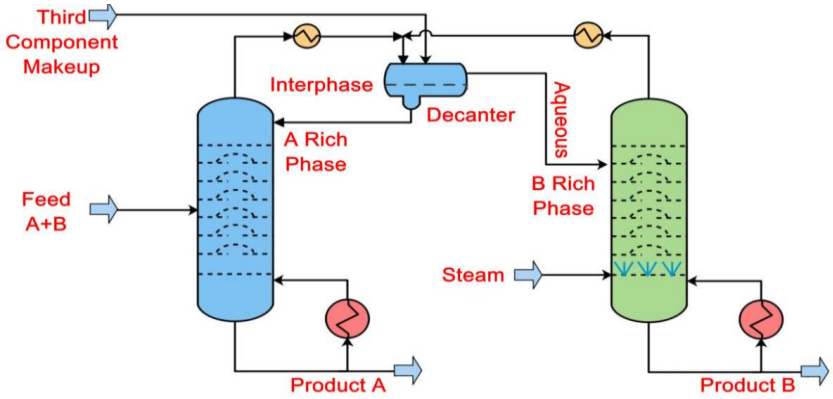
محصول اتانول حاصل از فرایند تخمیر باید تقطیر شود تا محتوای آب آن از بین برود و اتانول بی‌آب به‌دست آید (Kiss, ۲۰۱٤). به‌طورکلی حذف محتوای آب وقتی فراریت نسبی بین اجزای مخلوط وجود داشته باشد با عمل تقطیر امکان‌پذیر است. اتانول بی‌آب به‌طور گسترده برای صنایع دارویی، آرایشی و بهداشتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین از پتانسیل آن به‌عنوان سوخت نیز استفاده می‌شود. چند تکنیک تقطیر برای آبگیری از اتانول وجود دارد که عبارت‌اند از: تقطیرجذبی، تقطیرآزئوتروپیک، آبگیری-شیمیایی، تقطیرنفوذی، تقطیراستخراجی، تقطیراتمسفریک و تقطیرخلا (Wang *et al.*, ۲۰۱۵).

• تقطیرجذبی

اساس کار تقطیرجذبی تفاوت در اندازه‌های مولکولی مخلوط اتانول و آب است (Soares *et al.*, ۲۰۱۵). مولکول‌های اتانول با قطر Å ٤ از مولکول‌های آب توسط غشاهای با قطر Å ۳ جدا می‌شوند. لازم‌به‌ذکر است که مولکول‌های آب دارای قطر Å ۲/۵ هستند. در فرایند تقطیرجذبی، حداقل دو بستر از غربال‌مولکولی مورد نیاز است (Korikov *et al.*, ۲۰۰٦). یکی از بسترها در وضعیت آماده‌باش قرار دارد. بخارآب و اتانول وارد بستر اول می‌شوند. سپس مولکول‌های بخارآب در حفره‌های غربال‌مولکولی گیر می‌افتند. این عمل تا زمانی-که بستر از بخارآب اشباع شود، ادامه پیدا می‌کند. پس از اشباع بستر از مولکول‌های آب، تعویض بستر اتفاق می‌افتد. سپس احیای بستر اشباع انجام می‌شود. زئولیت یکی از جاذب‌هایی است که خاصیت استفاده مجدد را دارد (Deenanath *et al.*, ۲۰۱۲).

• تقطیرآزئوتروپیک

این نوع تقطیر می‌تواند توسط اضافه‌کردن یک ماده شیمیایی سوم صورت پذیرد (Shilton *et al.*, ۲۰۱۰). افزودن این ماده سوم می‌تواند نوسانات نسبی را اصلاح کند و از طریق تخلیه، تقطیر یا سایر روش‌های مناسب، بازیابی جهت استفاده مجدد انجام شود. مخلوط به ستون تقطیر-آزئوتروپیک ریخته می‌شود و ماده سوم از بالا وارد می‌شود؛ درحالی‌که از پایین ستون اتانول بی‌آب جمع‌آوری می‌شود. با وجود ماهیت بنزن که خاصیت سرطان‌زایی دارد، پرکاربردترین ماده مورد استفاده در این نوع تقطیر، مواد بنزن‌دار هستند (Singh *et al.*, ۲۰۱۱a). این روش هم از نقطه‌نظر هزینه و هم از منظر زیست‌محیطی نگرانی‌هایی را بدنبال دارد (Aresta *et al.*, ۲۰۰۵). شکل ٤ شماتیکی از این فرایند را نشان می‌دهد.



شکل ٤- شماتیک تقطیرآزئوتروپیک (Menetrez, ۲۰۱۲)

• آبگیری‌شیمیایی

آبگیری از طریق موادشیمیایی یکی از متداول‌ترین روش‌ها در فرایند تولید بیواتانول می‌باشد (Singh *et al.*, ۲۰۱۱b). مواد جاذب‌الرطوبه به مخلوط اتانول - آب اضافه می‌شوند و این مواد مولکول‌های آب موجود در مخلوط را جذب می‌کنند. برای آبگیری در مقیاس آزمایشگاهی، ابتدا اکسیدکلسیم یا آهک را به محلول اضافه می‌کنند تا با تشکیل هیدروکسید-کلسیم نامحلول اتانول خالص حاصل شود. معمولا برای هر لیتر آب باید حداقل ٤/۲ کیلوگرم آهک در نظر گرفته شود. با انجام فیلتراسیون، اتانول خالص تولید می‌شود. به‌کمک روش آبگیری، می‌توان اتانول با خلوص بالای ۹۷ درصد تولید کرد (Li *et al.*, ۲۰۱٤).

- **تقطیراتمسفریک**

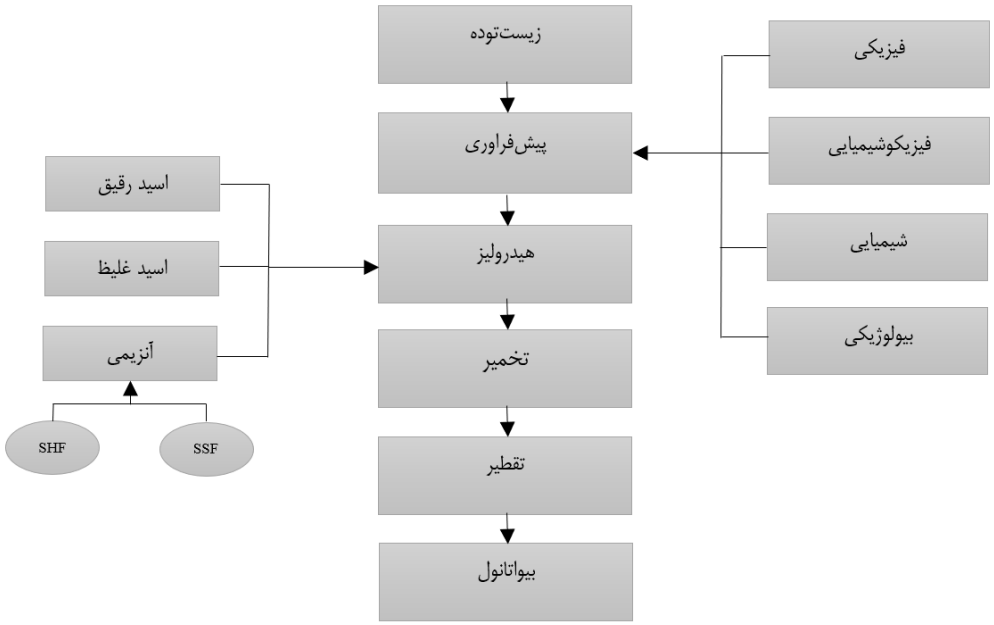
این روش تقطیر در ابتدا توسط فولارتون و شلوندر مورد مطالعه قرار گرفت (Surendhiran *et al.*, ۲۰۱۵). مخلوط قبل از دمای جوش آب تبخیر و براساس فراریت اجزا جداسازی می‌شود. با این روش که معمولا در صنعت متداول-تر است می‌توان الکل با درجه حداکثر ۹۶ تولید کرد (Wang *et al.*, ۲۰۱٤).

- **تقطیرخلا**

در این روش با کاهش فشار ستون تقطیر توسط اژکتور، شکستن نقطه آزئوتروپ اتفاق می‌افتد. بنابراین می‌توان فرایند تقطیر را با خلوص به‌مراتب بالاتر از تقطیر اتمسفریک توسعه داد. از این روش می‌توان تا خلوص بالای ۹۹ درصد هم الکل تهیه کرد. این روش هم جزو روش‌های صنعتی محسوب می‌شود (Zeitsch, ۲۰۰۰).

- **تقطیراستخراجی**

در صنایع‌شیمیایی و دارویی، تقطیراستخراجی روشی رایج برای تولید یک جزء با خلوص بالا از مخلوط با افزودن یک حلال غیرفرار است (Sirajunnisa *et al.*, ۲۰۱٦). با افزودن حلال به مخلوط، حلال اقدام به انحلال جزء غیرفرار می‌کند. در نتیجه جزء سبک در بالا و جزء سنگین در پایین ظرف قرار می‌گیرد. با جداسازی دو فاز، در ستون اول جزء سبک با خلوص بالا جدا می‌شود. در ستون دوم فرایند تقطیر سبب جداسازی حلال و جزء سنگین می‌شود (Harun *et al.*, ۲۰۱۱). به‌طور کلی، حلال مورد استفاده باید دارای چندین ویژگی مهم، از جمله قابلیت بازیافت آسان، دارای خاصیت غیرخورندگی و غیرسمی‌بودن، دارای نقطه‌جوش بالاتر از مخلوط و دارای پایداری حرارتی بالا باشد (Nahak *et al.*, ۲۰۱۱).



شکل ۱۰- فرایند تولید بیواتانول از زیست‌توده لیگنوسلولزی (Deenanath *et al.*, ۲۰۱۲)

٤- نتیجه‌گیری

بیواتانول به‌عنوان یک منبع قابل‌اتکا برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی و به‌عنوان سوختی‌سبز می‌تواند مطرح باشد. بیواتانول را از محصولات و پسماندهای کشاورزی گوناگونی نظیر غلات، ملاس، میوه، مواد لیگنوسلولزی، جلبک‌ها می‌توان تولید کرد. ملاس که قند غیرمتبلور عصاره نیشکر و چغندرقند است به‌عنوان یکی از مهمترین مواداولیه پایه قندی می‌باشد. معمولا موادقندی با مخمر ساکارومایسیس سرویزیه تخمیر و بیواتانول تولید می‌کند. مواد بر پایه نشاسته، نظیر گندم و ذرت ابتدا باید هیدرولیز-آنزیمی شوند و سپس به‌کمک فرایند تخمیر، بیواتانول حاصل شود. پسماندهای کشاورزی مانند کاه غلات، خاک‌اره و لیکورسیاه به‌عنوان مواداولیه لیگنوسلولزی به‌شمار می‌روند. از مواداولیه لیگنوسلولزی، ابتدا لیگنین‌زدایی می‌شود. سپس

فرایند هیدرولیزآنزیمی اتفاق می‌افتد و در نهایت به‌کمک تخمیر، بیواتانول حاصل می‌شود. روش‌های تولید بیواتانول عمدتاً منشأ گیاهی و غذایی دارند که همین امر سبب ایجاد چالش‌هایی جدی جهت تولید بیواتانول شده است؛ ازاین‌رو تولید بیواتانول از مواد لیگنوسلولزی، توجه محققان را به خود جلب کرده است. با این‌حال فرایند تولید بیواتانول از مواد لیگنوسلولزی پیچیده‌تر است و مشکلات بیشتری را نسبت به مواد پایه‌قندی و نشاسته‌ای به‌دنبال دارد. بنابراین توسعه استفاده از پسماندهای جامد کشاورزی و موادلیگنوسلولزی برای تولید بیواتانول، علاوه بر کاهش حجم ضایعات و مدیریت آن‌ها، سبب ایجاد ارزش‌افزوده هم می‌شود؛ لذا لازم است تا تحقیقات گسترده‌ای جهت تجاری‌سازی فرایند انجام شود.

منابع

- Achinas, S., & Euverink, G. J. W. ۲۰۱۶. Consolidated briefing of biochemical ethanol production from lignocellulosic biomass. Electronic Journal of Biotechnology, ۲۳, ٤٤-٥٣.
- Araújo, T. M., et al. ۲۰۱۸. Cachaça yeast strains: alternative starters to produce beer and bioethanol. Antonie van Leeuwenhoek, ۱۱۱(۱۰), ۱۷٤۹-۱۷٦٦.
- Aresta, M., et al. ۲۰۰٥. Utilization of macro-algae for enhanced CO۲ fixation and biofuels production: Development of a computing software for an LCA study. Fuel processing technology, **۸٦(۱٤-۱٥), ۱٦۷۹-۱٦۹۳.**
- Asif, M. B., et al. ۲۰۱۹. Applications of membrane bioreactors in biotechnology processes. In *Current trends and future developments on (bio-) membranes* (pp. ۲۲۳-۲٥۷). Elsevier.
- Awg-Adeni, D. S., et al. ۲۰۱۳. Recovery of glucose from residual starch of sago hampas for bioethanol production. BioMed Research International, ۲۰۱۳.
- Azhar, S. H. M., et al. ۲۰۱۷. Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. Biochemistry and biophysics reports, ۱۰, ٥۲-٦۱.
- Baeyens, J., et al. ۲۰۱٥. Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. Progress in Energy and Combustion Science, ٤۷, ٦۰-۸۸.
- Balat, M., et al. ۲۰۰۸. Progress in bioethanol processing. Progress in Energy and Combustion Science, ۳٤(٥), ٥٥۱-٥۷۳.
- Boerjan, W., et al. ۲۰۰۳. Lignin biosynthesis. Annual review of plant biology, ٥٤(۱), ٥۱۹-٥٤٦.
- Broda, M., et al. ۲۰۲۲. Bioethanol production from lignocellulosic biomass—challenges and solutions. Molecules, ۲۷(۲٤), ۸۷۱۷.
- Canilha, L., et al. ۲۰۱۲. Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: an overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation. BioMed Research International, ۲۰۱۲.
- Cardona, C. A., & Sánchez, Ó. J. ۲۰۰۷. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. Bioresource technology, ۹۸(۱۲), ۲٤۱٥-۲٤٥۷.
- Chan, M. Z. A., et al. ۲۰۱۹. Survival of probiotic strain Lactobacillus paracasei L۲٦ during co-fermentation with S. cerevisiae for the development of a novel beer beverage. Food microbiology, ۸۲, ٥٤۱-٥٥۰.
- Chandel, A. K., et al. ۲۰۰۷. Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal. Biotechnol Mol Biol Rev, ۲(۱), ۱٤-۳۲.
- Cheng, N. G., et al. ۲۰۰۹. Production of ethanol by fed-batch fermentation. Pertanika J Sci Technol, **۱۷(۲), ۳۹۹-٤۰۸.**
- Choi, G.-W., et al. ۲۰۱۰. Isolation and characterization of two soil derived yeasts for bioethanol production on Cassava starch. Biomass and bioenergy, ۳٤(۸), ۱۲۲۳-۱۲۳۱.
- Cot, M., et al. ۲۰۰۷. Physiological behaviour of Saccharomyces cerevisiae in aerated fed-batch fermentation for high level production of bioethanol. FEMS yeast research, ۷(۱), ۲۲-۳۲.
- Dahnum, D., et al. ۲۰۱٥. Comparison of SHF and SSF processes using enzyme and dry yeast for optimization of bioethanol production from empty fruit bunch. Energy Procedia, ٦۸, ۱۰۷-۱۱٦.
- Deenanath, E. D., et al. ۲۰۱۲. The bioethanol industry in Sub-Saharan Africa: history, challenges, and prospects. BioMed Research International, ۲۰۱۲.

- Derman, E., et al. ۲۰۲۲. Simultaneous saccharification and fermentation of empty fruit bunches of palm for bioethanol production using a microbial consortium of S. cerevisiae and T. harzianum. Fermentation, ۸(۷), ۲۹۵.
- Devi, A., et al. ۲۰۲۲. Lignocellulosic biomass valorization for bioethanol production: a circular bioeconomy approach. Bioenergy Research, ۱۵(٤), ۱۸۲۰-۱۸٤۱.
- Duque, A., et al. ۲۰۲۱. Advanced bioethanol production: From novel raw materials to integrated biorefineries. Processes, ۹(۲), ۲۰٦.
- El-Mekkawi, S. A., et al. ۲۰۱۹. Optimization of some fermentation conditions for bioethanol production from microalgae using response surface method. Bulletin of the National Research Centre, ٤۳, ۱-۸.
- Fedacko, J., et al. ۲۰۱۷. Air pollution and the global heart health: A view point of the International College of Cardiology. World Heart Journal, ۹(٤), ۲٦۹-۲۷۲.
- Ferreira, S., et al. ۲۰۰۹. Response surface optimization of enzymatic hydrolysis of Cistus ladanifer and Cytisus striatus for bioethanol production. Biochemical Engineering Journal, ٤٥(۳), ۱۹۲-۲۰۰.
- Foust, T. D., et al. ۲۰۰۹. An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes. Cellulose, ۱٦, ٥٤۷-٥٦٥.
- Frankó, B., et al. ۲۰۱٥. Influence of bark on fuel ethanol production from steam-pretreated spruce. Biotechnology for Biofuels, ۸, ۱-۱۱.
- Goh, C. S., & Lee, K. T. ۲۰۱۱. Second-generation biofuel (SGB) in Southeast Asia via lignocellulosic biorefinery: Penny-foolish but pound-wise. Renewable and Sustainable Energy Reviews, ۱٥(٦), ۲۷۱٤-۲۷۱۸.
- González-Gloria, K., et al. ۲۰۲۲. Bubble column bioreactor design and evaluation for bioethanol production using simultaneous saccharification and fermentation strategy from hydrothermally pretreated lignocellulosic biomass. Biochemical Engineering Journal, ۱۸۷, ۱۰۸٦٤٥.
- Hahn-Hägerdal, B., et al. ۲۰۰٦. Bio-ethanol–the fuel of tomorrow from the residues of today. Trends in biotechnology, ۲٤(۱۲), ٥٤۹-٥٥٦.
- Hamelinck, C. N., et al. ۲۰۰٥. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-and long-term. Biomass and bioenergy, ۲۸(٤), ۳۸٤-٤۱۰.
- Harun, R., et al. ۲۰۱۱. Exploring alkaline pre-treatment of microalgal biomass for bioethanol production. Applied Energy, ۸۸(۱۰), ۳٤٦٤-۳٤٦۷.
- Hassan, M., & Shirai, Y. ۲۰۰۳. Palm biomass utilization in Malaysia for the production of bioplastic. Biomass-Asia-workshop. Available at www. biomassasiaworkshop. jp/presentation_files/۲۱_Alihassan. pdf,
- Ivanova, V., et al. ۲۰۱۱. Application in the ethanol fermentation of immobilized yeast cells in matrix of alginate/magnetic nanoparticles, on chitosan-magnetite microparticles and cellulose-coated magnetic nanoparticles. arXiv preprint arXiv:۱۱۰٥,۰٦۱۹.
- Kang, Q., et al. ۲۰۱٤. Bioethanol from lignocellulosic biomass: current findings determine research priorities. The Scientific World Journal, ۲۰۱٤.
- Khandaker, M. M., et al. ۲۰۱۸. Bio-ethanol production from fruit and vegetable waste by using saccharomyces cerevisiae. Bioethanol Technologies, ۳۷-٥۳.
- Kim, J.-H., et al. ۲۰۱۰a. Simultaneous consumption of pentose and hexose sugars: an optimal microbial phenotype for efficient fermentation of lignocellulosic biomass. Applied microbiology and biotechnology, ۸۸(٥), ۱۰۷۷-۱۰۸٥.
- Kim, J.-H., et al. ۲۰۱۰b. Simultaneous consumption of pentose and hexose sugars: an optimal microbial phenotype for efficient fermentation of lignocellulosic biomass. Applied microbiology and biotechnology, ۸۸, ۱۰۷۷-۱۰۸٥.
- Kiss, A. A. ۲۰۱٤. Distillation technology–still young and full of breakthrough opportunities. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, ۸۹(٤), ٤۷۹-٤۹۸.
- Korikov, A., et al. ۲۰۰٦. Interfacially polymerized hydrophilic microporous thin film composite membranes on porous polypropylene hollow fibers and flat films. Journal of membrane science, **۲۷۹(۱-۲), ٥۸۸-٦۰۰.**

- Kumar, D., & Singh, V. ۲۰۱۶. Dry-grind processing using amylase corn and superior yeast to reduce the exogenous enzyme requirements in bioethanol production. Biotechnology for Biofuels, ۹(۱), ۱-۱۲.
- Kusch-Brandt, S. ۲۰۱۹. Urban Renewable Energy on the Upswing: A Spotlight on Renewable Energy in Cities in REN۲۱'s "Renewables ۲۰۱۹ Global Status Report". In: MDPI.
- Lee, S., et al. ۲۰۱۷. Semi-continuous fermentation of onion vinegar and its functional properties. Molecules, ۲۲(۸), ۱۳۱۳.
- Li, K., et al. ۲۰۱٤. An overview of algae bioethanol production. International Journal of Energy Research, ۳۸(۸), ۹٦٥-۹۷۷.
- Lin, Y., et al. ۲۰۱۲. Factors affecting ethanol fermentation using Saccharomyces cerevisiae BY٤۷٤۲. Biomass and bioenergy, ٤۷, ۳۹٥-٤۰۱.
- Liu, R., & Shen, F. ۲۰۰۸. Impacts of main factors on bioethanol fermentation from stalk juice of sweet sorghum by immobilized Saccharomyces cerevisiae (CICC ۱۳۰۸). Bioresource technology, **۹۹(٤), ۸٤۷-۸٥٤.**
- Mahboubi, A., et al. ۲۰۱۷. Continuous bioethanol fermentation from wheat straw hydrolysate with high suspended solid content using an immersed flat sheet membrane bioreactor. Bioresource technology, ۲٤۱, ۲۹٦-۳۰۸.
- Mekonnen, M. M., et al. ۲۰۱۸. Water, energy, and carbon footprints of bioethanol from the US and Brazil. Environmental science & technology, ٥۲(۲٤), ۱٤٥۰۸-۱٤٥۱۸.
- Menetrez, M. Y. ۲۰۱۲. An overview of algae biofuel production and potential environmental impact. Environmental science & technology, ٤٦(۱۳), ۷۰۷۳-۷۰۸٥.
- Minteer, S. D. ۲۰۱٦. Alcoholic fuels: An overview. Alcoholic Fuels, ۱-٤.
- Mohanty, S. K., & Swain, M. R. ۲۰۱۹. Bioethanol production from corn and wheat: food, fuel, and future. In *Bioethanol production from food crops* (pp. ٤٥-٥۹). Elsevier.
- Mosier, N. S., et al. ۲۰۰۲. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation. Biotechnology and bioengineering, ۷۹(٦), ٦۱۰-٦۱۸.
- Nahak, S., et al. ۲۰۱۱. Bioethanol from marine algae: a solution to global warming problem. J. Appl. Environ. Biol. Sci, ۱(٤), ۷٤-۸۰.
- Ndubuisi, I. A., et al. ۲۰۲۳. Non-conventional yeast strains: Unexploited resources for effective commercialization of second generation bioethanol. Biotechnology Advances, ۱۰۸۱۰۰.
- Ochoa-Chacón, A., et al. ۲۰۲۱. Xylose metabolism in bioethanol production: Saccharomyces cerevisiae vs non-Saccharomyces yeasts. Bioenergy Research, ۱-۱۹.
- Panahi, H. K. S., et al. ۲۰۲۰. Conversion of residues from agro-food industry into bioethanol in Iran: An under-valued biofuel additive to phase out MTBE in gasoline. Renewable Energy, ۱٤٥, ٦۹۹-۷۱۰.
- Patel, S. J., et al. ۲۰۰۷. Fungal pretreatment studies on rice husk and bagasse for ethanol production. Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, ٦(٤), ۱۹۲۱-۱۹۲٦.
- Paykani, A., et al. ۲۰۲۲. Synthesis gas as a fuel for internal combustion engines in transportation. Progress in Energy and Combustion Science, ۹۰, ۱۰۰۹۹٥.
- Phisalaphong, M., et al. ۲۰۰٦. Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. Biochemical Engineering Journal, ۲۸(۱), ۳٦-٤۳.
- Prasetyo, J., et al. ۲۰۱۱. Bioconversion of paper sludge to biofuel by simultaneous saccharification and fermentation using a cellulase of paper sludge origin and thermotolerant Saccharomyces cerevisiaeTJ۱٤. Biotechnology for Biofuels, ٤(۱), ۱-۱۳.
- Ragauskas, A. J., et al. ۲۰۰٦. The path forward for biofuels and biomaterials. science, ۳۱۱(٥۷٦۰), **٤۸٤-٤۸۹.**
- Refaat, A. ۲۰۱۲. Biofuels from waste materials. Comprehensive renewable energy, ٥, ۲۱۷-۲٦۱.
- Rolz, C., et al. ۲۰۱۹. Co-production of ethanol and biodiesel from sweet sorghum juice in two consecutive fermentation steps. Electronic Journal of Biotechnology, ٤۱, ۱۳-۲۱.
- Ruel, K., et al. ۲۰۱۲. Crystalline and amorphous cellulose in the secondary walls of Arabidopsis. Plant Science, ۱۹۳, ٤۸-٦۱.

- Sadik, M. W., & Halema, A. A. ۲۰۱٤. Production of ethanol from molasses and whey permeate using yeasts and bacterial strains. Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci, ۳(۳), ۸۰٤-۸۱۸.
- Saha, B. C., & Cotta, M. A. ۲۰۰۷. Enzymatic saccharification and fermentation of alkaline peroxide pretreated rice hulls to ethanol. Enzyme and Microbial Technology, ٤۱(٤), ٥۲۸-٥۳۲.
- Sanchez, O. J., & Cardona, C. A. ۲۰۰۸. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. Bioresource technology, ۹۹(۱۳), ٥۲۷۰-٥۲۹٥.
- Saygin, D., et al. ۲۰۱٥. The implications for renewable energy innovation of doubling the share of renewables in the global energy mix between ۲۰۱۰ and ۲۰۳۰. Energies, ۸(٦), ٥۸۲۸-٥۸٦٥.
- Schmitz, A., et al. ۲۰۲۰. The economic effects of COVID-۱۹ on the producers of ethanol, corn, gasoline, and oil. Journal of Agricultural & Food Industrial Organization, ۱۸(۲).
- Senthilkumar, V., & Gunasekaran, P. ۲۰۰٥. Bioethanol production from cellulosic substrates: Engineered bacteria and process integration challenges.
- Shilton, A., & Guieysse, B. ۲۰۱۰. Sustainable sunlight to biogas is via marginal organics. Current opinion in biotechnology, ۲۱(۳), ۲۸۷-۲۹۱.
- Shuai, L., et al. ۲۰۱۰. Comparative study of SPORL and dilute-acid pretreatments of spruce for cellulosic ethanol production. Bioresource technology, ۱۰۱(۹), ۳۱۰٦-۳۱۱٤.
- Silva, J., et al. ۲۰۱۷. Integrated furfural and first generation bioethanol production: process simulation and techno-economic analysis. Brazilian Journal of Chemical Engineering, ۳٤, ٦۲۳-٦۳٤.
- Singh, A., et al. ۲۰۱۱a. Mechanism and challenges in commercialisation of algal biofuels. Bioresource technology, ۱۰۲(۱), ۲٦-۳٤.
- Singh, A., et al. ۲۰۱۱b. Renewable fuels from algae: an answer to debatable land based fuels. Bioresource technology, ۱۰۲(۱), ۱۰-۱٦.
- Sirajunnisa, A. R., & Surendhiran, D. ۲۰۱٦. Algae–A quintessential and positive resource of bioethanol production: A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, ٦٦, ۲٤۸-۲٦۷.
- Soares, R., et al. ۲۰۱٥. Dehydration of ethanol with different salts in a packed distillation column. Process Safety and Environmental Protection, ۹۳, ۱٤۷-۱٥۳.
- Sriputorn, B., et al. ۲۰۲۰. Enhancement of ethanol production efficiency in repeated-batch fermentation from sweet sorghum stem juice: Effect of initial sugar, nitrogen and aeration. Electronic Journal of Biotechnology, ٤٦, ٥٥-٦٤.
- Staniszewski, M., et al. ۲۰۰۹. Semi-continuous ethanol production in bioreactor from whey with co-immobilized enzyme and yeast cells followed by pervaporative recovery of product–Kinetic model predictions considering glucose repression. Journal of food engineering, ۹۱(۲), ۲٤۰-۲٤۹.
- Surendhiran, D., et al. ۲۰۱٥. Kinetic modeling of microalgal growth and lipid synthesis for biodiesel production. ۳ Biotech, ٥, ٦٦۳-٦٦۹.
- Susmozas, A., et al. ۲۰۲۰. Process strategies for the transition of ۱G to advanced bioethanol production. Processes, ۸(۱۰), ۱۳۱۰.
- Thangavelu, S. K., et al. ۲۰۱٦. Review on bioethanol as alternative fuel for spark ignition engines. Renewable and Sustainable Energy Reviews, ٥٦, ۸۲۰-۸۳٥.
- Thatoi, H., et al. ۲۰۱٦. Bioethanol production from tuber crops using fermentation technology: a review. International Journal of Sustainable Energy, ۳٥(٥), ٤٤۳-٤٦۸.
- Thompson, W., & Meyer, S. ۲۰۱۳. Second generation biofuels and food crops: co-products or competitors? Global Food Security, ۲(۲), ۸۹-۹٦.
- Tye, Y. Y., et al. ۲۰۱٦. The world availability of non-wood lignocellulosic biomass for the production of cellulosic ethanol and potential pretreatments for the enhancement of enzymatic saccharification. Renewable and Sustainable Energy Reviews, ٦۰, ۱٥٥-۱۷۲.
- Walker, G. M. ۲۰۱۱. ۱۲٥th anniversary review: fuel alcohol: current production and future challenges. Journal of the Institute of Brewing, ۱۱۷(۱), ۳-۲۲.
- Wang, H.-T., et al. ۲۰۱٤. Identification of carbohydrates as the major carbon sink of the marine microalga Isochrysis zhangjiangensis (Haptophyta) and optimization of its productivity by nitrogen manipulation. Bioresource technology, ۱۷۱, ۲۹۸-۳۰٤.

- Wang, P., & Chung, T.-S. ۲۰۱٥. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. Journal of membrane science, ٤۷٤, ۳۹-٥٦.
- Wang, W., et al. ۲۰۱۲. High consistency enzymatic saccharification of sweet sorghum bagasse pretreated with liquid hot water. Bioresource technology, ۱۰۸, ۲٥۲-۲٥۷.
- Wilkinson, S., et al. ۲۰۱۷. Bioethanol production from brewers spent grains using a fungal consolidated bioprocessing (CBP) approach. Bioenergy Research, ۱۰, ۱٤٦-۱٥۷.
- Wingren, A., et al. ۲۰۰۳. Techno-economic evaluation of producing ethanol from softwood: Comparison of SSF and SHF and identification of bottlenecks. Biotechnology progress, ۱۹(٤), ۱۱۰۹-۱۱۱۷.
- Yan, J., et al. ۲۰۱٥. Bioethanol production from sodium hydroxide/hydrogen peroxide-pretreated water hyacinth via simultaneous saccharification and fermentation with a newly isolated thermotolerant Kluyveromyces marxianu strain. Bioresource technology, ۱۹۳, ۱۰۳-۱۰۹.
- Zabed, H., et al. ۲۰۱٤. Bioethanol production from fermentable sugar juice. The Scientific World Journal, ۲۰۱٤.
- Zabed, H., et al. ۲۰۱۷. Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. Renewable and Sustainable Energy Reviews, ۷۱, ٤۷٥-٥۰۱.
- Zeitsch, K. J. ۲۰۰۰. *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*. ElsevierDOI (Original Publication)
- Zhang, L., et al. ۲۰۱۱. Application of simultaneous saccharification and fermentation (SSF) from viscosity reducing of raw sweet potato for bioethanol production at laboratory, pilot and industrial scales. Bioresource technology, ۱۰۲(٦), ٤٥۷۳-٤٥۷۹.

A Review of the Bioethanol Production Process from Sugar and Lignocellulosic Base Materials and their Comparison

Milad Moghaddam[۱], Keivan Shayesteh[۲*], Hassan Seddighi[۱]

۱- M.sc student, Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
*۲- Associate Professor, Department of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran
*Email Address: k.shayesteh@uma.ac.ir

Abstract

The concern about limited fossil resources has led researchers to use renewable and new energies. Bioethanol is one of the most important and widely used biofuels that can replace fossil fuels. Bioethanol can be produced from various agricultural products and waste, such as grains, molasses, fruit, lignocellulosic materials, and algae. Molasses, an amorphous sugar extracted from sugar cane and sugar beet, is considered one of the most essential raw materials of sugar base. Sugars are usually produced with Saccharomyces cerevisiae yeast and bio-ethanol. Starch-based materials, such as wheat and corn, must first be enzymatically hydrolyzed, and then bioethanol is obtained with the help of the fermentation process. Agricultural wastes such as cereal straw, sawdust, and black liquor are considered lignocellulosic raw materials. Lignocellulosic raw materials are first de-ligninized. Then, the enzymatic hydrolysis process is performed, and finally, with the help of fermentation, bioethanol is obtained. This review article first deals with the production status of this biofuel in the world's leading countries. Then, it briefly mentions the bioethanol production process from sugar, starch, and lignocellulosic raw materials and the challenges of each method. It also examines the types of yeasts and compares them and the effective parameters in the fermentation, pre-treatment, hydrolysis, and distillation processes.

Introduction

Today, the bioethanol production industry is one of the most essential green business activities. The sources of natural fuels such as fossil fuels and coal are rapidly running out; Therefore, fuels such as ethanol, methane, and hydrogen have been considered by researchers and industry owners. Bioethanol can be produced from various agricultural products and waste, such as grains, molasses, fruit, whey, lignocellulosic materials, and algae. Bioethanol with the chemical formula (CH_3-CH_2-OH) is produced through a biological process. In this process, biomass is converted into ethanol through a biochemical process. Bioethanol has many advantages over traditional fuel. Premature combustion, prevention of cylinder knocking due to high octane number and high heat of vaporization, ability to mix with gasoline, and reduction of hydrocarbon and carbon monoxide emissions due to the presence of a high percentage of oxygen in the structure of bioethanol are its prominent features. Statistics show that ٤٫٢ million people die yearly due to the inhalation of gases resulting from the combustion of fossil fuels. Therefore, the idea of finding an accessible and environmentally friendly source of energy production, which is generally produced from agricultural waste, is attractive. Because despite the production of a valuable product, it creates an economic benefit from a raw material that has no use. Also, the disposal of agricultural waste is a fundamental environmental problem that can be solved mainly by starting the bioethanol production cycle. Currently, the United States and Brazil are the two countries that account for ٧٠-٨٠٪ of the world's bioethanol production.

Methodology

To review various articles about the production process of bioethanol from sugar-based and lignocellulosic materials, Google Scholar, ScienceDirect, ResearchGate, Scopus, ACS, SID, Civilica, Ganj Irandak databases with keywords Bioethanol, Lignocellulosic materials, sugar-based materials, biofuels, searched. The texts used in this article include various articles, web pages, theses, and organizational reports. Most of the articles published in the mentioned scientific databases have been used in this study.

Conclusion

Bioethanol can be a good substitute for gasoline for the following reasons: ١) It can be made from renewable raw materials. ٢) It is less toxic than other fuels. ٣) It can be used directly or mixed with gasoline in different fuel ratios. ٤) Emits fewer pollutants than fossil fuels Because the oxygen in ethanol improves combustion. However, according to the statistics of the REN٢١ international network in ٢٠١٦, the share of biofuels is

only ۳٪ of the consumed fuels in the world. Several factors can be the reason for the lack of acceptance of biofuels. Easy access to fossil fuels, lack of seriousness of policymakers, and concern about basic raw materials such as sugar and starch, which are people's food, can be the most important reasons. The cost of bioethanol production is an essential function of the raw material. Currently, about ۹۸٪ of the ethanol produced in the world is obtained through the fermentation of sugars. For this reason, success in the economic production of bioethanol and its competition with gasoline is formidable. For bioethanol production to be economical, the cost of its raw materials should be low, and easy access to raw materials should be possible. Corn is the main ingredient for bioethanol production in America, as the first leading country in the bioethanol industry. Maize is mainly used as animal feed. In the United States, about ۳۸٪ of corn is used for animal feed, ۲۹٪ for bioethanol production, and the rest for industrial use and export. As the second producer of bioethanol, sugarcane is the primary raw material in bioethanol production in Brazil. Sugarcane is mainly grown to meet the global demand for sugar, and about ۸۰٪ of the world's sugar production comes from sugarcane and the remaining ۲۰٪ from sugar beet. According to the above content, the direction of research and the bio-ethanol production industry is expected to go towards agricultural waste and cheap and abundant raw materials. In other words, the first generation of bio-ethanol production, which uses sugar and starch-based materials, should be replaced, and the second generation of bio-ethanol production, which uses lignocellulosic materials, should be returned to be able to compete economically with fossil fuels. Lignocellulosic materials can be used for biofuel production due to their abundance and availability. Lignocellulosic compounds include different types of plants, agricultural wastes, and urban solid wastes, which consist of cellulose, hemicellulose, and lignin. Lignocellulosic materials account for more than ۹۰٪ of the dry weight of plant cells. The method of producing bioethanol from lignocellulosic materials may not be as developed as that of producing bioethanol from sugar-based materials. However, due to the availability of lignocellulosic raw materials, bioethanol production has a massive potential. Lignocellulosic raw materials do not have the high cost of sugar and starch and do not threaten society's food security. The biochemical process is a standard method for bioethanol production due to selectivity and high efficiency of biomass conversion. The biochemical method includes pre-processing, enzymatic hydrolysis, fermentation, and distillation. During the biochemical process, lignocellulosic biomass must undergo chemical or physical pre-processing. In addition, there is a need for enzymes to hydrolyze polysaccharides, as well as a requirement for yeasts to ferment sugars into bioethanol. The primary purpose of pre-processing is to prepare the biomass for the next steps and make the process more efficient Because the lignocellulosic substrate has low porosity due to having three main parts: cellulose, hemicellulose, and lignin and shows resistance to enzymatic hydrolysis. This process can happen by reducing the size of lignocellulosic biomass to better access enzymes to sugars. Carrying out high-quality pre-processing increases efficiency and the availability of fermentable sugars in the following steps. If pre-processing is not done on lignocellulosic compounds, hydrolysis efficiency will reach less than ۲۰٪. In general, about ۳۳٪ of the cost of the bioethanol production process from lignocellulosic compounds is related to the pre-processing stage, which shows the importance of this stage in the efficiency of bioethanol production. In the process of producing bioethanol from lignocellulosic biomass, the hydrolysis stage is a challenging stage from the technical and economic perspective, requiring more studies and research. The hydrolysis process breaks the long chain of carbohydrates by enzyme or acid. This stage is essential in bioethanol production because it affects the quality of the fermentation process. The hydrolysis process is necessary because microorganisms are only able to digest simple sugars. Due to the high cost of enzymes, enzymatic hydrolysis is economically challenging for commercial purposes. Fermentation is one of the vital processes in bioethanol production, where ethanol is produced directly from the metabolic activity of yeast. For example, Zymomonas mobilis is a yeast that consumes glucose as "food" and excretes ethanol as a product. Several yeast species are used to convert sugars into bioethanol, But on an industrial scale, the yeast Saccharomyces cerevisiae is the most common microorganism used for bioethanol production; among the many factors affecting bioethanol production temperature, sugar concentration, pH, fermentation time, stirrer speed, and inoculation rate. As a summary of the article, bioethanol production methods are mainly of plant and food origin, which has caused severe challenges for bioethanol production. Therefore, the production of bioethanol from lignocellulosic materials has attracted the attention of researchers. However, the production process of bioethanol from lignocellulosic materials is more complicated and involves more problems than sugar and starch-based materials. Therefore, the development of agricultural solid waste and

lignocellulosic materials for bioethanol production, in addition to reducing the volume of junk and its management, also creates added value. Therefore, it is necessary to carry out extensive research to commercialize the process.

Keywords

Bioethanol; Lignocellulosic material; Sugar base material; Biofuel; Solid waste.