



Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 6ο Εξάμηνο, Μάθημα Επιστήμης και
Τεχνολογίας Περιβάλλοντος

Ομάδα 10: Αργυρόπουλος Αριστοτέλης, Γιαννάτος Διονύσιος,
Γιαννίτσης Βιδιάνος, Πόταρη Θεοφανώ-Αντωνία

Έτος 2022
Υπεύθυνη Διδάσκουσα: Ευαγγελία Παυλάτου

Περίληψη

Η παραγωγή αιθανόλης από βιομάζα είναι μια σύγχρονη τεχνική με μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, εφόσον αγροτικά, δασικά, αστικά ή και βιομηχανικά βιοαπόβλητα μπορούν να αξιοποιηθούν, προσφέροντας μια μέθοδο διαχείρισης τους φιλική προς το περιβάλλον. Η αιθανόλη που παράγεται είναι ουσία με μεγάλη βιομηχανική αλλά και ενεργειακή σημασία, εφόσον μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης σε διεργασίες και καύσιμο για κίνηση. Αυτή η εργασία επικεντρώνεται στις διεργασίες και τεχνικές παραγωγής βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινικές πηγές, εξετάζεται η εφαρμογή παραγωγής βιοαιθανόλης από απόβλητα βιομηχανιών, και αναλύεται η περαιτέρω εκμετάλλευση των ρευμάτων του βιοδιυλιστήριου.

Λέξεις Κλειδιά: Βιοαιθανόλη, Διεργασίες, Διαχείριση Βιοαποβλήτων, Βιομάζα, Βιοκαύσιμα, Βιοδιυλιστήρια, 1G Βιοαιθανόλη, 2G Βιοαιθανόλη

Abstract

The production of bioethanol from biomass is a modern technique with great scientific interest, since agricultural, forest, urban and industrial waste may be utilized, offering an environmentally friendly method for their disposal. The ethanol produced is a substance of importance in both the industrial and energy sectors, as it is used both as solvent and fuel. This paper focuses on the unit operations and techniques required to produce bioethanol, examining applications of bioethanol from industrial waste, and analysing further utilization of biorefinery streams.

Keywords: Bioethanol, Unit Operations, Waste Management, Biomass, Biofuels, Biorefineries, 1G Bioethanol, 2G Bioethanol.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
Abstract.....	1
Εισαγωγή.....	3
Παραγωγή Βιοαιθανόλης.....	3
Γενικά Στάδια Επεξεργασίας Λιγνοκυτταρινικών Αποβλήτων.....	5
Προεπεξεργασία (Pretreatment).....	6
Απαιτήσεις.....	7
Μηχανικές Μέθοδοι.....	7
Θερμοχημικές Μέθοδοι.....	9
Βιολογική Προεπεξεργασία.....	11
Χημική Προεπεξεργασία.....	13
Ενζυμική Υδρόλυση – Σακχαροποίηση.....	17
Ζύμωση.....	18
Ξεχωριστή Υδρόλυση και Ζύμωση (SHF).....	18
Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (SSF).....	19
Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Συν-Ζύμωση (SSCF).....	19
Ενοποιημένη Βιοεπεξεργασία (CBP).....	19
Απόσταξη.....	20
Ειδικές Εφαρμογές Παραγωγής Βιοαιθανόλης.....	21
Παραγωγή Δεύτερης Γενιάς.....	21
Απόβλητα Φαγητού.....	21
Απόβλητα Τρανσεστεροποίησης Βιοντίζελ.....	21
Παραγωγή Τρίτης Γενιάς.....	22
Απόβλητα Παραγωγής Βιοντίζελ.....	22
Απόβλητα Παραγωγής Άγαρ.....	22
Βιοδιυλιστήρια για μείωση κόστους παραγωγής αιθανόλης.....	22
Εκμετάλλευση των διάφορων ρευμάτων ενός βιοδιυλιστηρίου.....	24
Κυτταρίνη & Ημικυτταρίνη.....	24
Χρήσιμα προϊόντα από το Sugar Platform ενός βιοδιυλιστηρίου.....	25

Λιγνίνη.....	26
Συμπεράσματα.....	27
Βιβλιογραφία.....	29

Εισαγωγή

Η ανθρωπότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα ορυκτά καύσιμα, και ως πηγή χημικών ουσιών, αλλά πιο σημαντικά, ως πηγή ενέργειας [1-4]. Από τα ορυκτά καύσιμα παράγεται η βενζίνη και το diesel, τα οποία χρησιμοποιούνται ως πηγές ενέργειας για την αυτοκίνηση [1,2,4]. Όμως, η χρήση ορυκτών καυσίμων έχει δυσμενείς συνέπειες στο περιβάλλον, εφόσον απελευθερώνονται μεγάλα ποσά διοξειδίου του άνθρακα και άλλων ρύπων στο περιβάλλον, όπως το διοξείδιο του θείου [1-3].

Η βιοαιθανόλη είναι μία αρκετά χρήσιμη χημική ουσία η οποία εξετάζεται τα τελευταία χρόνια ως βιοκαύσιμο. Καθώς παράγεται από ζύμωση και απόσταξη σακχάρων, είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και μπορεί να αντικαταστήσει τα συμβατικά καύσιμα με καλύτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα [1,5,6]. Η αιθανόλη χρησιμοποιούμενη ως καύσιμο περιέχει λιγότερη ενέργεια σε σύγκριση με τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα, αλλά έχει καλύτερο αριθμό οκτανίων και μικρότερη εκπομπή ποσών αερίων των θερμοκηπίων και ατμοσφαιρικών ρύπων [1,3]. Εφόσον η καθαρή αιθανόλη δεν περιέχει θείο, δεν παράγονται ρύποι όπως οξείδια του θείου, που ευθύνονται σε μεγάλο βαθμό για την αστική ρύπανση που προέρχεται από τα καύσιμα [1].

Παραγωγή Βιοαιθανόλης

Βέβαια, η παραγωγή βιοαιθανόλης έχει κάποια προβλήματα που την εμποδίζουν από το να παραχθεί σε μεγάλη κλίμακα. Οι βασικοί τρόποι σύνθεσης της βιοαιθανόλης είναι η βιοαιθανόλη πρώτης (1G), δεύτερης (2G) και τρίτης (3G) γενιάς. Η 1G παραγωγή είναι παραγωγή βιοαιθανόλης από τα σάκχαρα και το άμυλο καρπών φυτών, η 2G παραγωγή βασίζεται στην χρήση

αγροτικών και βιομηχανικών αποβλήτων, κυρίως λιγνοκυτταρινικών, όπως ξυλεία και άχυρο, ενώ η 3G βασίζεται στην χρήση βιομάζας από άλγη. Σε όλες τις τεχνικές, η βιοαιθανόλη παράγεται τελικά με ζύμωση των σακχάρων που απελευθερώνονται [1,6].

Η βιοαιθανόλη πρώτης γενιάς έχει ορισμένα προβλήματα όπως ότι δεν είναι τόσο άφθονη όσο οι ενεργειακές απαιτήσεις του κόσμου και παράγεται στο ίδιο περιβάλλον με τις πρώτες ύλες των τροφίμων "ανταγωνίζοντας" έτσι τα τρόφιμα [5]. Αυτό δεν είναι καλό και για αυτό θεωρείται πως δεν μπορεί να παραχθεί στην κλίμακα που θα χρειαζόταν για να γίνει βασικό καύσιμο. Όμως, η παραγωγή της είναι αρκετά απλή και έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε πολλές βιομηχανίες σε όποια κλίμακα μπορούσαν.

Από την άλλη, οι πηγές αιθανόλης δεύτερης γενιάς, που είναι λιγνοκυτταρινική βιομάζα (LCB) από απόβλητα είναι μία πάρα πολύ εύκολα διαθέσιμη και φθηνή πρώτη ύλη [7,8]. Δεν έχει κανένα από τα προβλήματα της πρωτογενούς και βοηθάει στην διαχείριση αποβλήτων συντελώντας στην κυκλική οικονομία και βιώσιμη ανάπτυξη, κάτι πάρα πολύ σημαντικό για τα επόμενα χρόνια λόγω των περιβαλλοντικών κρίσεων που υπάρχουν στον κόσμο τα τελευταία χρόνια [5]. Όμως, για να μπορέσει να γίνει αποτελεσματική ζύμωση των προϊόντων αυτών και να παραχθεί βιοαιθανόλη απαιτείται κάποια κατεργασία στην πρώτη ύλη η οποία είναι ακριβή. Έτσι, η παραγωγή αυτή της βιοαιθανόλης δεν μπορεί να γίνει σε τόσο μεγάλη κλίμακα λόγω του μεγάλου παραγωγικού κόστους [1,2,6].

Η βιοαιθανόλη τρίτης γενιάς έχει και αυτή κάποια πλεονεκτήματα βέβαια όπως ότι μπορεί να γίνει πολύ εύκολα σε πολλά σώματα νερού, δεν έχει πολλές απαιτήσεις τροφής, γρήγορη ανάπτυξη, χωρίς να ανταγωνίζονται όχι μόνο φαγητό αλλά και χωρίς να καταλαμβάνουν έκταση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για καλλιέργεια φαγητού. Κατά αυτό τον τρόπο δίνει μια απάντηση στη διαφωνία που θέτει η αιθανόλη πρώτης γενιάς, το φαγητό ή καύσιμο, food vs. fuel, που είναι μια εναλλακτική μέθοδος. Επίσης σε αντίθεση με τα βιοαπόβλητα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αιθανόλης

δεύτερης γενιάς, η άλγη έχει χαμηλά ποσοστά σε λιγνίνη και ημικυτταρίνη που καθιστά την επεξεργασία της στο στάδιο της υδρόλυσης εύκολη. Παράλληλα η καλλιέργεια άλγης υποβοηθά σε άλλα περιβαλλοντικά ζητήματα, πέρα από την παραγωγή πράσινης ενέργειας αλλά κιόλας στην απορρόφηση CO_2 , επειδή σαν άλγη μπορεί να φωτοσυνθέσει κατά τη διάρκεια του κύκλου της καταναλώνοντας έτσι διοξείδιο του άνθρακα και εκπέμποντας οξυγόνο. Βέβαια, η κατεργασίες που απαιτούνται για την καλλιέργεια και επεξεργασία της άλγης είναι αρκετά κοστοβόρες [9-11].

Γενικά Στάδια Επεξεργασίας Λιγνοκυτταρινικών Αποβλήτων

Η λιγνοκυτταρίνη της βιομάζας περιέχει λιγνίνη, πηκτίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη. Τα τελευταία είναι πολυμερή σακχάρων, τα οποία μπορούν να υδρολυθούν και να ζυμωθούν για την παραγωγή αιθανόλης. Κύριο ενδιαφέρον είναι η κυτταρίνη, η οποία έχει ημικρυσταλλική μορφή, με κύριο δομικό στοιχείο την γλυκόζη, το κύριο σάκχαρο που θα ζυμωθεί για να παραχθεί αιθανόλη [1,2,8].

Η επεξεργασία των λιγνοκυτταρινικών αποβλήτων, αποτελείται από 4 στάδια για την κατεργασία της βιομάζας, κάτι που ανεβάζει σημαντικά το κόστος της. Το πρώτο στάδιο είναι αυτό της προεπεξεργασίας, κατά το οποίο η βιομάζα τροποποιείται μέσω διαφόρων μεθόδων για την μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και την απομάκρυνση ανεπιθύμητων συστατικών όπως την λιγνίνη [2,3], η οποία προσροφά τα υδρολυτικά ένζυμα [8]. Το δεύτερο στάδιο είναι η υδρόλυση για την απελευθέρωση των σακχάρων από την κυτταρίνη, επίσης γνωστό ως σακχαροποίηση της κυτταρίνης, το οποίο ακολουθείται από το στάδιο της ζύμωσης για την παραγωγή της αιθανόλης και τελικά το στάδιο της απόσταξης για την παραλαβή της. Η απαίτηση τεσσάρων διαφορετικών σταδίων για την παραγωγή βιοαιθανόλης από βιομάζα που περιέχει κυτταρίνη αυξάνει σημαντικά τα κόστη, ειδικά το στάδιο της προεπεξεργασίας, το οποίο υπολογίζεται πως απαιτεί την περισσότερη ενέργεια. Η απαίτηση για τέσσερα

διαφορετικά στάδια, άρα και τέσσερεις διαφορετικές διεργασίες, αυξάνουν το κόστος σημαντικά [2].

Τα στάδια τα ίδια περιέχουν διάφορα προβλήματα που επηρεάζουν το κόστος. Το στάδιο της προεπεξεργασίας ενέχει τον κίνδυνο παραγωγής ενώσεων τοξικών ή ανασταλτικών ως προς τους μικροοργανισμούς όπως η φουρφουράλη, προϊόν αφυδάτωσης σακχάρων, επηρεάζοντας την διαδικασία ζύμωσης σημαντικά, καθιστώντας αναγκαία την απομάκρυνση τους από την επεξεργασμένη βιομάζα, καθιστώντας αναγκαία άλλη μία διεργασία, αυξάνοντας τα κόστη της βιοαιθανόλης [1,2].

Αξίζει να σημειωθεί πως έντονη προεπεξεργασία απαιτείται λόγω της πολυπλοκότητας του υλικού, αποτελούμενο από μια μήτρα κυτταρίνης και λιγνίνης συνδεδεμένο μέσω ημικυτταρίνης. Για την σακχαροποίηση απαιτείται η διαταραχή της δομής αυτής μέσω της προεπεξεργασίας [3,8].

Παράλληλα, το στάδιο της υδρόλυσης στηρίζεται σε τουλάχιστον τρία διαφορετικά ένζυμα, την ενδογλυκανάση, την εξωγλυκανάση, και την β-γλυκοζιδάση, το κόστος των οποίων αυξάνει το κόστος παραγωγής βιοαιθανόλης [1]. Για την υδρόλυση της ημικυτταρίνης απαιτείται μια οικογένεια τουλάχιστον 8 ενζύμων, αυξάνοντας σημαντικά το κόστος [2,4,8].

Τέλος, το στάδιο της ζύμωσης επηρεάζεται από την παρουσία πεντόζων και εξόζων, με τις πεντόζες να είναι τα συστατικά της ημικυτταρίνης και οι εξόζες τα συστατικά της κυτταρίνης. Το πρόβλημα ανάγεται πως οι πεντόζες αναστέλλουν τα ένζυμα για την ζύμωση εξόζων και αντίστροφα, οι εξόζες αναστέλλουν την λειτουργία των ενζύμων ζύμωσης των πεντόζων. Παράλληλα, οι οργανισμοί που είναι ικανοί να ζυμώνουν και πεντόζες και εξόζες παρουσιάζουν χαμηλές αποδόσεις, καθιστώντας αναγκαία την εύρεση ή δημιουργία οργανισμών που μπορούν να ζυμώνουν αποδοτικά και τα δύο είδη σακχάρων [4].

Παρακάτω μελετώνται με περισσότερη λεπτομέρεια τα στάδια.

Προεπεξεργασία (Pretreatment)

Όπως προαναφέρθηκε, η βιομάζα των φυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή σακχάρων που θα μετατραπούν μέσω ζύμωσης σε αιθανόλη, μέσω της διάσπασης της κυτταρίνης ή της ημικυτταρίνης στα σάκχαρα από τα οποία αποτελούνται [2,3]. Η χρήση της κυτταρίνης ως πηγή σακχάρων απαιτεί την υδρόλυση της κυτταρίνης σε γλυκόζη, μια διαδικασία η οποία πραγματοποιείται είτε φυσικά, μέσω της προεπεξεργασίας, ή ενζυμικά μέσω τριών ενζύμων: την ενδογλυκανάση, την εξωγλυκανάση και την β-γλυκοζιδάση. Αυτά τα ένζυμα απαιτούν την κυτταρίνη να είναι άμορφη για να δράσουν αποδοτικά, έναντι της φυσικής της μορφής, που βρίσκεται σε κρυσταλλική μορφή.

Παράλληλα, οι φυτικοί ιστοί περιέχουν και άλλες ουσίες, όπως λιγνίνη, ημικυτταρίνη και πηκτίνη, οι οποίες μπορούν να παρεμβάλουν στην διαδικασία υδρόλυσης, όπως με την μη αντιστρεπτή προσρόφηση των προαναφερόμενων ενζύμων στην λιγνίνη. Επιπρόσθετα, πολλά ένζυμα αναστέλλονται από τα προϊόντα τους, όπως η κελλοβιόζη η οποία αναστέλλει την κελλοβιουδρολάση [3], ή από άλλες ουσίες που βρίσκονται, όπως τα ένζυμα για την ζύμωση πεντόζων να αναστέλλονται από εξόζες και αντίστροφα. Για την αποδοτική παραγωγή αιθανόλης από απόβλητα που περιέχουν λιγνοκυτταρίνη, απαιτείται ένα στάδιο προεπεξεργασίας, το οποίο τυπικά είναι και το πιο ενεργοβόρο στάδιο παραγωγής.

Απαιτήσεις

Για το στάδιο της προεπεξεργασίας να είναι επιτυχές, υπάρχουν ορισμένες απαιτήσεις από την διαδικασία της προεπεξεργασίας. Αρχικά, πρέπει το στάδιο της προεπεξεργασίας να σχηματίζει σάκχαρα μέσω της διάσπασης της κυτταρίνης ή να διευκολύνει την διαδικασία της υδρόλυσης και σακχαροποίησης της βιομάζας, μέσω διαφόρων μηχανισμών όπως αύξησης του πορώδους ή μείωσης της κρυσταλλικότητας [2-4,8,12]. Έπειτα, πρέπει να μην αποδομεί τα σάκχαρα, να μην σχηματίζει ανασταλτικούς παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την διαδικασία της ζύμωσης, και να μεγιστοποιεί το

κέρδος της διεργασίας, τυπικά μέσω της μείωσης της ολικά απαιτούμενης ενέργειας [2,3,8,12].

Οι τεχνικές προεπεξεργασίας μπορούν να διαχωριστούν σε μηχανικές, χημικές, θερμοχημικές και βιολογικές, και τυπικά χρησιμοποιείται συνδυασμός μεθόδων για την επίτευξη των στόχων, εφόσον δεν υπάρχει μια τεχνική που να ικανοποιεί όλους τους στόχους [2,4,8,12].

Μηχανικές Μέθοδοι

Οι μηχανικές μέθοδοι τυπικά αποτελούν το πρώτο στάδιο επεξεργασίας της βιομάζας που προορίζεται να γίνει αιθανόλη, ώστε να μειωθεί το μέγεθος της βιομάζας και να αυξηθεί η αποδοτικότητα των επόμενων διεργασιών [2-4]. Η μηχανικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μόνες τους ως στάδιο προεπεξεργασίας

1. **Μηχανική Μείωση Μεγέθους:** Για την μηχανική μείωση του μεγέθους, τυπικά χρησιμοποιούνται τεχνικές υγρού ή ξηρού φρεζαρίσματος, φρεζαρίσματος μέσω χρήσης δονούμενων σφαιρών ή μέσω συμπίεσης. Αυτό επιτυγχάνει μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης, κάνοντας την πιο προσβάσιμη σε ένζυμα [4,7,8,12,13]. Τα αρνητικά αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη απαίτηση σε ενέργεια, η οποία εξαρτάται από το ποσοστό υγρασίας της βιομάζας, την φύση της βιομάζας και το αρχικό και τελικό μέγεθος των σωματιδίων [2-4]. Παράλληλα, αξίζει να σημειωθεί πως δεν είναι επιθυμητό το μικρό μέγεθος των σωματιδίων λόγω της δημιουργίας συστάδων, οι οποίες δημιουργούν προβλήματα στους αντιδραστήρες [3,4] αλλά και την δαπάνη μεγάλων ποσών ενέργειας για την δημιουργία σωματιδίων μικρού μεγέθους [4,14].

Παράλληλα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί τεχνική της εξώθησης, όπου η βιομάζα, αφού έχει υποστεί ύγρανση και έχει θερμανθεί, συμπιέζεται και αναγκάζεται να περάσει από έναν κοχλία, οδηγώντας στην μείωση του μεγέθους της βιομάζας [7, 8, 12, 13]. Αναλόγως με την ταχύτητα του

κοχλία, η μέθοδος της εξώθησης οδηγεί σε αύξηση της προσβασιμότητας των ενζύμων μέσω διαταραχής της φυσικής δομής και μείωση του μεγέθους των ινών [8,14].

2. **Πυρόλυση:** Κατά την πυρόλυση, η βιομάζα θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες, τυπικά ανώτερες των 300 βαθμών Κελσίου [2], ώστε να απανθρακωθεί η βιομάζα, παράγοντας αέρια όπως υδρογόνο. Η απανθρακωμένη βιομάζα μπορεί να εκπλυθεί από την γλυκόζη που παράγεται κατά την απανθράκωση, χρησιμοποιώντας το έκπλυμα για παραγωγή αιθανόλης [2].
3. **Χρήση Υπερήχων:** Για την διάσπαση της βιομάζας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπέρηχοι ώστε να δημιουργηθεί το φαινόμενο της σπηλαίωσης μέσα στη βιομάζα, οδηγώντας στην διαταραχή της δομής της κυτταρίνης [7] και στην αύξηση της σακχαροποίησης [8].
4. **Χρήση Μικροκυμάτων:** Η μηχανική προεπεξεργασία μέσω της χρήσης μικροκυμάτων χρησιμοποιεί την ικανότητα των μικροκυμάτων να θερμαίνουν ενώσεις, δημιουργώντας ένα θερμό σημείο στο υλικό, το οποίο οδηγεί σε διάρρηξη της δομής της βιομάζας λόγω της μη ομογένειας της [2,12]. Παράλληλα, απελευθερώνεται οξικό οξύ από την κυτταρίνη, οδηγώντας στην όξυνση της βιομάζας, διευκολύνοντας την υδρόλυση [2]. Ενεργειακά, η χρήση μικροκυμάτων είναι αποδοτική, και προσφέρει ευκολία ελέγχου στην διεργασία [7].

Θερμοχημικές Μέθοδοι

Σε σύγκριση με τις μηχανικές μεθόδους, οι θερμοχημικές μέθοδοι θεωρούνται πιο αποδοτικές, εφόσον συνδυάζουν την μηχανική μείωση μεγέθους με χημικές αντιδράσεις όπως υδρόλυση και διαλυτοποίηση μη επιθυμητών ενώσεων [3]. Οι θερμοχημικές μέθοδοι μπορούν να χαρακτηριστούν ως υδρόθερμες, όπου χρησιμοποιείται το νερό, ή χημικές, που χρησιμοποιείται άλλη ένωση, όπως αμμωνία [4].

1. **Έκρηξη Ατμού-Αυτουδρόλυση:** Κατά την τεχνική έκρηξης ατμού, τη βιομάζα, έχοντας πρώτα υποβληθεί σε μηχανική μείωση μεγέθους, υποβάλλεται σε κατεργασία με ατμό σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, και έπειτα αποσυμπιέζεται ακαριαία, οδηγώντας στην δημιουργία μιας “έκρηξης ατμού”, η οποία οδηγεί στον διαχωρισμό των ινών [3,12]. Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς καταλύτη, και οδηγεί σε διαχωρισμό της βιομάζας σε οξέα και αλκοόλες λόγω της υδρόλυσης τους [2,3,12,14], με τα οξέα να προέρχονται από τις ακετυλομάδες της ημικυτταρίνης [8]. Η μέθοδος έκρηξης ατμού θεωρείται οικονομικά αποδοτική εφόσον υπάρχει ανάκτηση ξυλόζης σε μεγάλο βαθμό [2,4,8] και γενικά προτιμάται για μαλακά ξύλα χωρίς λιγνίνη, εφόσον η έκρηξη ατμού δεν αφαιρεί ικανοποιητικά την λιγνίνη από τη βιομάζα [7]. Παράλληλα, η προσθήκη χημικών όπως θειικό οξύ και διοξείδιο θείου αυξάνει την αποδοτικότητα της διεργασίας [4,14], και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κομμάτια βιομάζας μεγάλου μεγέθους, μειώνοντας το κόστος ενέργειας της μηχανικής προκατεργασίας [8,14].
2. **Μέθοδος Θερμού Νερού:** Η μέθοδος θερμού νερού χρησιμοποιεί υπόψυκτο ή κορεσμένο νερό σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες, για παράδειγμα 5 MPa και 170-230 C για 20 λεπτά [2,4], για να διαλυτοποιήσει και υδρολύσει την ημικυτταρίνη, οδηγώντας σε απελευθέρωση των ολιγομερών σακχάρων της [4,8]. Είναι μια αποδοτική μέθοδος, εφόσον ανακτάται η ξυλόζη σε μεγάλο βαθμό, και θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον εφόσον δεν χρησιμοποιεί οξέα ή άλλες ουσίες ως καταλύτες [2,3,14]. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι η απελευθέρωση μικρών ποσών ανασταλτικών παραγόντων όπως η φουρφουράλη και οργανικά οξέα, που παρεμποδίζουν την διαδικασία της ζύμωσης [2], αλλά τα ποσά αυτά θεωρούνται σχεδόν αμελητέα [3-4,7]. Για την αύξηση της απόδοσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί νερό με υδροξείδιο νατρίου.

3. **Υγρή Οξείδωση:** Η μέθοδος της υγρής οξείδωσης χρησιμοποιεί οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, περίπου 170-200 βαθμούς κελσίου σε πίεση 10-12 bar [8], για την δημιουργία ριζών [7] και οξέων [8] στην βιομάζα, οξειδώνοντας και διασπώντας την βιομάζα προς τα σάκχαρα. Η μέθοδος της υγρής οξείδωσης είναι μια εξώθερμη διεργασία, μειώνοντας τα ποσά ενέργειας που απαιτούνται [8], ενώ παράγει συγκριτικά λιγότερους αναστολείς της ζύμωσης [7,8,12,14]. Η μέθοδος αυτή οδηγεί σε διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, και τυπικά χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με την ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF) [8]. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου υγρής οξείδωσης αποτελούν το υψηλό κόστος του οξυγόνου και του βασικού καταλύτη που απαιτείται [8].
4. **Έκρηξη Αμμωνίας:** Η έκρηξη αμμωνίας είναι παρόμοια με την μέθοδο της έκρηξης ατμού, με την μόνη διαφορά είναι η χρήση αμμωνίας έναντι νερού ως το μέσο προεπεξεργασίας. Η χρήση αμμωνίας έναντι του ατμού έχει πλεονεκτήματα, εφόσον έχει μικρό χρόνο διεργασίας [2], δεν απαιτεί μικρό μέγεθος σωματιδίων [2,4] και δεν δημιουργούνται ανασταλτικές ουσίες [4], αλλά τα μειονεκτήματα είναι πως διαλυτοποιεί πολύ μικρό βαθμό στερεών, πως δεν οδηγεί άμεσα στην απελευθέρωση σακχάρων, αλλά αυξάνει την επιφάνεια για ενζυμική διαλυτοποίηση, και πως δεν έχει καλές αποδώσεις για βιομάζα με μεγάλα ποσά λιγνίνης [2,4,8], καθιστώντας την χρήση έκρηξης αμμωνίας βέλτιστη για ινώδη υλικά, όπως υπολείμματα ζαχαροκάλαμου [12].
- Ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι η χρήση της ίδιας της αμμωνίας, λόγω του κόστους της, απαιτώντας αποδοτικά συστήματα ανάκτησης της αμμωνίας, τα οποία αυξάνουν το κόστος εξοπλισμού και το λειτουργικό κόστος της διεργασίας [2,8].
5. **Έκρηξη Διοξειδίου του Άνθρακα:** Η μέθοδος έκρηξης διοξειδίου του άνθρακα είναι παρόμοια με τις μεθόδους έκρηξης αμμωνίας και έκρηξης

ατμού. Χρησιμοποιείται υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, οδηγώντας στην εισχώρηση μέσα στους πόρους, διαταράσσοντας την δομή μέσω της αποσυμπίεσης [7,8,14]. Η έκρηξη διοξειδίου του άνθρακα είναι αποδοτική τεχνική για την αφαίρεση της λιγνίνης [8]. Έχει μεγάλη αποδοτικότητα σε σύγκριση με την μέθοδο έκρηξης ατμού, με πλεονέκτημα το μικρό κόστος του διοξειδίου του άνθρακα και την έλλειψη δημιουργίας ανασταλτικών παραγόντων λόγω του ήπιου περιβάλλοντος, σε αντίθεση με την προκατεργασία με έκρηξη ατμού [2,12]. Παράλληλα, η χρήση διοξειδίου του άνθρακα βοηθά στην υδρόλυση της κυτταρίνης μέσω της δημιουργίας οξέων [8].

Βιολογική Προεπεξεργασία

Η βιολογική προεπεξεργασία χρησιμοποιεί μικροοργανισμούς και τους ενζυμικούς μηχανισμούς τους για τη διάσπαση της λιγνίνης και την αλλαγή των δομών της βιομάζας. Μερικοί από τους πιο συνηθείς μικροοργανισμούς που χρησιμοποιούνται είναι οι μηχανισμοί αποδόμησης ξύλου, συμπεριλαμβανομένων μυκήτων λευκής, καφέ, μαλακής σήψης και βακτηρίων για την τροποποίηση της χημικής σύνθεσης ή της δομής της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας έτσι ώστε η τροποποιημένη βιομάζα να είναι πιο δεκτική στην ενζυμική πέψη [15-17].

Οι μύκητες έχουν διακριτά χαρακτηριστικά αποδόμησης στη βιομάζα. Οι καφέ και οι μαλακές σήψεις προσβάλλουν κυρίως την κυτταρίνη και προσδίδουν μικρές τροποποιήσεις στη λιγνίνη, ωστόσο, αυτοί οι μύκητες δεν αποικοδομούνται με τροποποιημένη λιγνίνη μέσω απομεθυλίωσης. Οι μύκητες της λευκής σήψης, κάποιοι εκ των οποίων είναι οι *Phenerochaete chrysosporium*, *Ceruriopsis subvermispora*, *Phlebia subserialis* και *Pleurotus ostreatus*, αποδομούν πιο ενεργά το συστατικό της λιγνίνης [18]

Οι βιολογικές προεπεξεργασίες που χρησιμοποιούν μύκητες λευκής σήψης έχουν ως επί το πλείστον πραγματοποιηθεί με βλάστηση στερεάς κατάστασης (SSF). Στην SSF, η παραγωγή λιγνινολυτικών ενζύμων έχει αποδειχθεί ότι είναι

υψηλότερη από ό,τι στην υποβρύχια ζύμωση (SF) [19]. Η ενζυμική δραστηριότητα και η αποικοδόμηση της λιγνίνης επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες όπως η κηλίδα των μυκήτων, η σύνθεση θρεπτικών συστατικών (άζωτο, Mn^{2+} και Cu^{2+}), η περιεκτικότητα σε υγρασία, pH και θερμοκρασία [20]. Ο έλεγχος αυτών των παραγόντων οδηγεί σε μια βέλτιστη κατάσταση στη διαδικασία προεπεξεργασίας που έχει ως αποτέλεσμα την καλή απόδοση των μυκήτων λευκής σήψης.

Η βιολογική προεπεξεργασία έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με μη βιολογικές διαδικασίες, κάποια από τα οποία είναι η απουσία χημικών απαιτήσεων, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, ήπιες συνθήκες λειτουργίας, ο φιλικός προς το περιβάλλον τρόπος εργασίας [21] και το χαμηλότερο κόστος για την εναπόθεση απορριμμάτων [22,23]. Παρόλα αυτά έχει και κάποια μειονεκτήματα, καθώς η βιολογική προεπεξεργασία είναι πολύ αργή, απαιτεί προσεκτικό έλεγχο των συνθηκών ανάπτυξης και μεγάλο χώρο για την εκτέλεση της τεχνικής [24]. Επιπλέον, οι περισσότεροι λιγνολυτικοί μικροοργανισμοί διαλυτοποιούν και καταναλώνουν όχι μόνο λιγνίνη, αλλά και ημικυτταρίνη και κυτταρίνη [16-18, 25]. Συνεπώς, η βιολογική προεπεξεργασία αντιμετωπίζει τεchnοοικονομικές προκλήσεις και είναι λιγότερο ελκυστική σε εμπορικό επίπεδο.

Χημική Προεπεξεργασία

Η χημική προεπεξεργασία περιλαμβάνει επεξεργασία με οξύ (ισχυρό και αραιό), αλκαλική επεξεργασία, υγρή οξείδωση, ιοντικά υγρά, οξειδωτική απολίγνωση και επεξεργασία Organosolv. Το κύριο μειονέκτημα της χημικής προεπεξεργασίας είναι ο σχηματισμός αναστολέων για τις διάφορες διεργασίες και η ρύθμιση του pH πριν από την υδρόλυση όταν χρησιμοποιείται όξινη επεξεργασία.

1. **Όξινη Προεπεξεργασία** Η όξινη προεπεξεργασία συνήθως περιλαμβάνει την προσθήκη συμπυκνωμένων ή αραιωμένων οξέων στη βιομάζα και συνεχή ανάμιξη στους 130 °C έως 210 °C. Η υδρόλυση

αραιού οξέος πραγματοποιείται σε δύο διαφορετικές συνθήκες, δηλαδή υψηλή θερμοκρασία ($T > 160\text{ }^{\circ}\text{C}$) σε συνεχή λειτουργία για χαμηλή φόρτιση στερεών και χαμηλότερη θερμοκρασία ($T \approx 160\text{ }^{\circ}\text{C}$) σε λειτουργία batch για υψηλή φόρτιση στερεών [26]. Στην υδρόλυση ισχυρού οξέος, χρησιμοποιούνται πυκνά ισχυρά οξέα όπως H_2SO_4 και HCl χωρίς μετέπειτα ενζυματική υδρόλυση. Αυτή η αντίδραση πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας με διαφορετικούς τύπους πρώτης ύλης και υψηλή απόδοση σακχάρων [27]. Στην υδρόλυση αραιού οξέος, η σταθερή δομή των λιγνοκυτταρινικών υλικών σπάει, ακολουθούμενη από την απομάκρυνση των ημικυτταρινών, η οποία αυξάνει το πορώδες και την ενζυμική πεπτικότητα της βιομάζας [28]. Τα οργανικά άλατα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε επεξεργασία με αραιό οξύ [29]. Το βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η υψηλή διαλυτότητα της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης σε οξύ, με υψηλή απόδοση γλυκόζης χωρίς την ανάγκη για επακόλουθη ενζυματική υδρόλυση [30]. Ωστόσο, η ανάκτηση των οξέων που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διαδικασία είναι δαπανηρή και ο ανθεκτικός στη διάβρωση εξοπλισμός είναι δαπανηρός [31]. Επιπλέον, οι αναστολείς της ζύμωσης όπως η υδροξυλομεθυλοφουρφουράλη παράγονται σε υψηλή συγκέντρωση, μειώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου [21]. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη επειδή η λιγνίνη δεν μπορεί να αφαιρεθεί από τη βιομάζα. Επιπλέον, η βέλτιστη κατάσταση της προεπεξεργασίας με οξύ είναι εξαιρετικά σημαντική. Όμως, η επεξεργασία αυτή δεν είναι τόσο οικονομική και ούτε φιλική προς το περιβάλλον. Επίσης η παραγωγή παραπροϊόντων αυξάνει το κόστος εξοπλισμού και επεξεργασίας της βιομάζας. Συνήθως αυτό αντιμετωπίζεται διεκπεραιώνοντας την διεργασία της υδρόλυσης με χρήση οξέος σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όμως αυτό επιβαρύνει οικονομικά περεταίρω την διεργασία. Αντίθετα, η χρήση αλκαλικού

περιβάλλοντος για τη διάσπαση των πολυσακχαρικών αλυσιδών αποτρέπει την δημιουργία άλλων ουσιών [10].

2. **Αλκαλική Προεπεξεργασία** Σε αυτή τη μέθοδο, η βιομάζα εμποτίζεται σε αλκαλικά διαλύματα, όπως υδροξείδιο ασβεστίου, καλίου, νατρίου και αμμωνίου και στη συνέχεια αναμιγνύεται σε κατάλληλη θερμοκρασία για ορισμένο χρονικό διάστημα. Με αυτή την διαδικασία αλλάζει η δομή της λιγνίνης και πραγματοποιείται μερική αποκρυστάλλωση της κυτταρίνης και μερική διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης [32]. Η λιγνίνη διαχωρίζεται από τους αναστολείς μέσω εξουδετέρωσης. Η αλκαλική διαδικασία απαιτεί λιγότερα έντονες συνθήκες, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους προεπεξεργασίας. Η προεπεξεργασία με αλκαλικά διαλύματα είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στο καλαμπόκι, το χόρτο, το σιτάρι, το άχυρο ρυζιού, το σκληρό ξύλο και το μαλακό ξύλο. Σε αυτή τη μέθοδο, η λιγνίνη αφαιρείται αποτελεσματικά, η δομή της μεταβάλλεται, μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορες βιομάζες και η δυνατότητα απόδοσης ζάχαρης είναι υψηλή. Παρόλα αυτά έχει υψηλό λειτουργικό κόστος [27], οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι ακριβοί και σε αυτή τη διαδικασία σχηματίζονται μικρότερες ποσότητες αναστολέων.

- a. Καταλυτική αλκαλική προεπεξεργασία Μία ομάδα ερευνητών μελέτησε και την χρήση στερεών καταλυτών με βασικούς υποδοχείς. Η χρήση τους ταιριάζει με την ομογενή αλκαλική υδρόλυση που αναφέρεται παραπάνω. Το θετικό της τεχνικής είναι πως οι καταλύτες αυτοί είναι φυσικής προέλευσης, όπως φυτά ή μέρη φυτών, που έχουν απλά επεξεργαστεί από άλλες βιομηχανίες δηλαδή αποτελούν τα βιοαπόβλητα, συνεπώς πρόκειται για φτηνούς και ανανεώσιμους καταλύτες και οι συγκεκριμένοι δεν παρουσιάζουν τοξικότητα προς το περιβάλλον. Κατά τη διεκπεραίωση πειραμάτων βρέθηκε ότι η χρήση τέτοιων καταλυτών αποφέρει συγκρίσιμα ή και καλύτερα

αποτελέσματα από μεθόδους χρήσης οξέων, καθιστώντας έτσι την χρήση τους ως μια πράσινη και οικονομική εναλλακτική [10].

3. **Ιοντικά Υγρά** Τα ιοντικά υγρά μπορούν να διαλύσουν βιομάζα με διαφορετική σκληρότητα [36] και χρησιμοποιούνται ως εκλεκτικοί διαλύτες λιγνίνης και κυτταρίνης. Κατά την διαδικασία αυτή, η βιομάζα διαλυτοποιείται σε διαλύτη στους 90 °C έως 130 °C σε πίεση περιβάλλοντος, και στη συνέχεια προστίθεται νερό για την καθίζηση της βιομάζας. Η διαδικασία ολοκληρώνεται από με πλύσιμο του ιζήματος. Η δομή της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης είναι αναλλοίωτη μετά την επεξεργασία με ιοντικά υγρά, επιτρέποντας την επιλεκτική εκχύλιση αμετάβλητης λιγνίνης [37], διότι η λιγνίνη είναι εξαιρετικά διαλυτή σε διαλύτες ενώ η κυτταρίνη παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό της λιγνίνης και τη βελτίωση της προσβασιμότητας της κυτταρίνης υπό θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος χωρίς την χρήση αλκαλικών ή όξινων αντιδραστηρίων και σχηματισμός αναστολέων. Οι διαλύτες είναι ακριβοί, όμως το κόστος ανάκτησής τους δεν είναι υψηλό λόγω της χαμηλής τους τάσης ατμών. Ωστόσο, το ένζυμο κυτταρινάση απενεργοποιείται μη αναστρέψιμα σε ιοντικούς υγρούς διαλύτες [38], γεγονός που μειώνει την απόδοση μετατροπής της βιομάζας και αυξάνει το συνολικό κόστος.
4. **Οξειδωτική απολίγνωση** Η οξειδωτική απολίγνωση είναι η επεξεργασία της βιομάζας με οξειδωτικά μέσα, όπως το όζον, το υπεροξείδιο του υδρογόνου ή το οξυγόνο. Οι οξειδωτικοί παράγοντες με αρωματικούς δακτυλίους μετατρέπουν το πολυμερές λιγνίνης σε καρβοξυλικά οξέα, τα οποία δρουν ως αναστολείς μικροοργανισμών. Παρόλα αυτά, μέρος του κλάσματος ημικυτταρίνης της βιομάζας μπορεί να ανοικοδομηθεί. Στην οζονόλυση, η αποικοδόμηση περιορίζεται στη λιγνίνη, ενώ η ημικυτταρίνη και η κυτταρίνη δεν αποικοδομούνται [39]. Ο ρυθμός ενζυματικής υδρόλυσης της επεξεργασμένης με όζον βιομάζας

αυξάνεται λόγω της απομάκρυνσης της λιγνίνης μέσω της προεπεξεργασίας. Οι οξειδώσεις της οζονόλυσης διεξάγονται πιο αποτελεσματικά σε ενυδατωμένη σταθερή κλίνη από ότι σε υδατικό εναιώρημα. Το όζον είναι ακριβό. Ωστόσο, μπορεί εύκολα να αποσυντεθεί και μπορεί να ελαχιστοποιήσει τη ρύπανση του περιβάλλοντος.

5. **Organosolv** Σε αυτή τη μέθοδο, οργανικοί διαλύτες όπως η αιθανόλη, η μεθανόλη, η ακετόνη και η αιθυλενογλυκόλη ή το μείγμα τους με νερό χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της λιγνίνης και την υδρόλυση της ημικυτταρίνης, οδηγώντας σε βελτιωμένη ενζυμική αποικοδόμηση της κυτταρίνης [40]. Ωστόσο, οι διαλύτες θα πρέπει να αφαιρούνται πριν από τη ζύμωση, η οποία είναι μια δαπανηρή διαδικασία. Η θερμοκρασία που εκτελείται η διεργασία είναι περίπου 200 °C ή μικρότερη, ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας και του καταλύτη. Λιγνίνη υψηλής ποιότητας μπορεί να παραχθεί με προεπεξεργασία οργανικού διαλύματος, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή χημικών ουσιών. Σε αυτή τη μέθοδο, ο σχηματισμός αναστολέων της ζύμωσης είναι πολύ χαμηλός, παρόλα αυτά, η μέθοδος εφαρμόζεται σε διάφορες βιομάζες με δυνατότητα υψηλής απόδοσης σακχάρων [27].

Ενζυμική Υδρόλυση – Σακχαροποίηση

Η σακχαροποίηση της βιομάζας μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, είτε μέσω φυσικών και φυσικοχημικών μεθόδων, όπως είναι η έκρηξη ατμού ή μέσω προεπεξεργασίας σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον. Όμως, αυτές οι μέθοδοι έχουν μειονεκτήματα, απαιτώντας μεγάλα ποσά ενέργειας και ακραίες συνθήκες, οι οποίες είναι επιβλαβείς και για ζωντανούς οργανισμούς, αλλά και για τον εξοπλισμό, όπως στην περίπτωση της χημικής προεπεξεργασίας με οξύ ή βάση, που οδηγούν σε διάβρωση του εξοπλισμού [2,13].

Ένας απλούστερος τρόπος είναι η χρήση υδρολυτικών ενζύμων για την διάσπαση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης σε απλά σάκχαρα. Έναντι της

όξινης και της αλκαλικής υδρόλυσης, η ενζυμική υδρόλυση χρησιμοποιεί ήπιες συνθήκες, περίπου 40 με 50 βαθμούς κελσίου και pH 4-5 [2,4]. Η ενζυμική υδρόλυση προτιμάται εφόσον καταναλώνει ελάχιστη ενέργεια και δεν δημιουργεί ανασταλτικά παραπροϊόντα. Τα μειονεκτήματα της ενζυμικής υδρόλυσης είναι η υψηλή εξειδίκευση των ενζύμων ως προς το υπόστρωμα [2].

Αναλόγως το υπόστρωμα που διασπούν, τα ένζυμα μπορούν να διακριθούν σε κυτταρινάσες ή ημικυτταρινάσες. Οι κυτταρινάσες περιέχουν τρία ένζυμα, τις ενδογλυκανάσες, τις εξωγλυκανάσες και τις β-γλυκοζιδάσες, ενώ η ημικυτταρίνη, λόγω της περιεκτικότητας σε διάφορες πεντόζες, διασπάται ενζυμικά από μια οικογένεια τουλάχιστον οκτώ ενζύμων [2,4,13].

Ζύμωση

Το επόμενο στάδιο παραγωγής βιοαιθανόλης είναι η ζύμωση των σακχάρων που προκύπτουν από την σακχαροποίηση ή την προεπεξεργασία, μέσω της χρήσης μικροοργανισμών. Το αποτέλεσμα της σακχαροποίησης της βιομάζας είναι ένα μίγμα που περιέχει και εξόζες όπως γλυκόζη, αλλά και πεντόζες όπως ξυλόζη. Άρα, ο ιδανικός μικροοργανισμός μπορεί να ζυμώνει και τις πεντόζες και τις εξόζες, να μπορεί να αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες, πιέσεις και περιεκτικότητες αιθανόλης, και να έχει μεγάλη απόδοση [2]. Υπάρχουν προσπάθειες για την δημιουργία μικροοργανισμού που να καλύπτει αυτές τις ανάγκες μέσω γενετικής τροποποίησης. Τυπικά χρησιμοποιούνται δύο μικροοργανισμοί: Η ζύμη *Saccharomyces Cerevisiae* και το βακτήριο *Zymomonas Mobilis* [2], όμως το μειονέκτημα τους είναι η αδυναμία τους να ζυμώσουν πεντόζες [4]. Η εύρεση ή δημιουργία ενός μικροοργανισμού που να ζυμώνει και πεντόζες και εξόζες είναι μια από τις προκλήσεις της παραγωγής βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινικές πηγές [4].

Για την ζύμωση χρησιμοποιούνται διάφορες στρατηγικές, όπως η Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (SSF), η Ξεχωριστή Υδρόλυση και Ζύμωση (SHF), η Ενοποιημένη Βιοεπεξεργασία (CBP) και η Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Συν-Ζύμωση (SSCF) [2].

Ξεχωριστή Υδρόλυση και Ζύμωση (SHF)

Η Ξεχωριστή Υδρόλυση και Ζύμωση (Separate Hydrolysis and Fermentation, SHF) είναι η κοινώς χρησιμοποιούμενη τεχνική όπου η υδρόλυση και η ζύμωση γίνονται σε ξεχωριστά στάδια [2,3]. Το θετικό της ξεχωριστής υδρόλυσης και ζύμωσης είναι πως το κάθε στάδιο μπορεί να πραγματοποιηθεί στις βέλτιστες συνθήκες, εφόσον χρησιμοποιούνται διαφορετικοί αντιδραστήρες υπό διαφορετικές συνθήκες [3,12]. Η μέθοδος Ξεχωριστής Υδρόλυσης και Ζύμωσης πρώτα πραγματοποιεί ζύμωση ενός είδους σακχάρου σε αιθανόλη με ένα είδος μικροοργανισμού, απόσταξη της αιθανόλης και στείρωση, και ύστερη ζύμωση του δεύτερου είδους σακχάρων [12].

Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (SSF)

Η Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (Simultaneous Saccharification and Fermentation, SSF) χρησιμοποιεί τις κυτταρινάσες για την σακχαροποίηση και ταυτόχρονα προσθέτει τους οργανισμούς που ζυμώνουν την βιομάζα, οδηγώντας σε ταυτόχρονη παραγωγή και κατανάλωση των σακχάρων για την παραγωγή αιθανόλης [2,3]. Θεωρείται καλύτερη μέθοδος από την SHF με μεγαλύτερες παραγωγές σε πιο ήπιες συνθήκες, απαιτώντας λιγότερη ενέργεια, εφόσον η γλυκόζη που αναστέλλει τα υδρολυτικά ένζυμα αφαιρείται αμέσως από τους οργανισμούς που πραγματοποιούν την ζύμωση, οδηγώντας σε μεγαλύτερες παραγωγές [2,3,12]. Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η διαφορά των βέλτιστων συνθηκών των υδρολυτικών ενζύμων και των μικροοργανισμών που πραγματοποιούν την ζύμωση [3].

Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Συν-Ζύμωση (SSCF)

Η Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Συν-Ζύμωση (Simultaneous Saccharification and Co-Fermentation, SSCF) χρησιμοποιεί τα υδρολυτικά ένζυμα για την σακχαροποίηση του υποστρώματος, αλλά ταυτόχρονα χρησιμοποιεί δύο είδη μικροοργανισμών, ένα ικανό για την ζύμωση πεντόζων και έναν ικανό για την ζύμωση εξόζων, οδηγώντας σε μία συνεχής διεργασία χωρίς την ανάγκη δύο αποστάξεων και αποστηρώσεων, μειώνοντας το κόστος εξοπλισμού και

λειτουργίας [12]. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί επιτυχώς στην παραγωγή βιοαιθανόλης από αστικά απόβλητα και υπολείμματα ζαχαροκάλαμου και καλαμποκιού [12].

Ενοποιημένη Βιοεπεξεργασία (CBP)

Η Ενοποιημένη Βιοεπεξεργασία (Consolidated Bioprocessing, CBP) μπορεί να θεωρηθεί ως το τελικό βήμα των προηγούμενων μεθόδων, εφόσον συμπεριλαμβάνει την παραγωγή κυτταρολυτικών ενζύμων, σακχαροποίηση του υποστρώματος και ζύμωση πεντόζων και εξόζων σε ένα βήμα, αφήνοντας μόνο την απόσταξη της αιθανόλης ως το απαιτούμενο βήμα. Θεωρείται πιο οικονομική και αποδοτική μέθοδος από την SHF εφόσον δεν απαιτείται αγορά των ενζύμων, απαιτεί λιγότερη ενέργεια και καλύτερη απόδοση [12]. Για την μέθοδο της Ενοποιημένης Βιοεπεξεργασίας, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μικροοργανισμός που να καλύπτει τις παραπάνω απαιτήσεις, συνήθως το προϊόν γενετικής τροποποίησης, αλλά έχει βρεθεί πως ο μύκητας *Trichoderma Reesei* πληρεί τα χαρακτηριστικά [12]. Αδυναμίες της μεθόδου αποτελεί ο αργός ρυθμός παραγωγής και χαμηλή απόδοση αιθανόλης [12].

Απόσταξη

Το τελευταίο και πιο δύσκολο στάδιο είναι ο διαχωρισμός της αιθανόλης από τον ζωμό ζύμωσης για την παραγωγή καθαρής βιοαιθανόλης. Λόγω της παρουσίας ενός αζεότροπου, ο διαχωρισμός της αιθανόλης από το μείγμα αιθανόλης-νερού απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Υπάρχουν τρεις συμβατικές μέθοδοι: η αζεοτροπική απόσταξη, η υγρή-υγρή εκχύλιση και η απόσταξη με εκχύλιση [41]. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι η απόσταξη με εκχύλιση, η οποία χρησιμοποιείται για εργασίες μεγάλης κλίμακας [42]. Ο διαχωριστικός διαλύτης που χρησιμοποιείται έχει συγκεκριμένες ιδιότητες: μη πτητικό, δηλαδή έχει υψηλό σημείο βρασμού και είναι αναμίξιμο με το μείγμα. Στο αζεοτροπικό μίγμα προστίθεται ένας διαχωριστικός παράγοντας για να αλλάξει η σχετική πτητικότητα του βασικού συστατικού χωρίς πρόσθετο σχηματισμό αζεότροπου. Όταν αυτοί οι διαλύτες προστίθενται στο μείγμα, προκαλείται η αλλαγή στις πτητικότητες των συστατικών. Στην τεχνική της

εκχυλιστικής απόσταξης, ένα διαλυμένο άλας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράγοντας διαχωρισμού για το μείγμα αιθανόλης-νερού. Η εκχυλιστική απόσταξη λειτουργεί σε δύο μεταβλητές, τη διαλυτότητα του διαλύτη και τη διαφορά στο σημείο βρασμού των συστατικών, ενώ στην απόσταξη υγρού-υγρού η διαδικασία βασίζεται στις διαλυτότητες της αιθανόλης σε μια οργανική φάση, επιτρέποντας τη σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης αιθανόλης που προκύπτει για να μειωθεί η κατανάλωση ενέργειας.

Ειδικές Εφαρμογές Παραγωγής Βιοαιθανόλης

Παραγωγή Δεύτερης Γενιάς

Απόβλητα Φαγητού

Απόβλητα, όχι μόνο από τις καλλιέργειες αλλά και από βιομηχανίες παραγωγής τροφίμων, νοικοκυριά και εστιατόρια είναι πλούσια σε υδατάνθρακες που μπορούν να αξιοποιηθούν για παραγωγή αιθανόλης. Όμως αντιμετωπίζονται κάποια προβλήματα με αυτά. Αρχικά τα απόβλητα αυτά είναι σκορπισμένα σε μεγάλη έκταση γης, άρα υπάρχει δυσκολία στη συλλογή τους. Ύστερα πρέπει να γίνει σωστός διαχωρισμός ώστε να επιτευχθεί βέλτιστη παραγωγή ενέργειας επειδή κάθε είδος φαγητού χρειάζεται και διαφορετική επεξεργασία. Για παράδειγμα, ζαχαρούχα φαγητά δεν χρειάζονται κάποια επεξεργασία και μπορούν να περάσουν στο στάδιο της ζύμωσης αμέσως, ενώ φαγητά πλούσια σε λιπίδια αρχικά χρησιμοποιούνται στη παραγωγή βιοντίζελ και μετά τα απόβλητά τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή βιοαιθανόλης. Φαγητά πλούσια σε υδατάνθρακες και φυτικές ίνες όπως λαχανικά ή απομεινάρια φρούτων από βιομηχανίες χρειάζονται προκατεργασία για διάσπαση των πολυσακχαρικών αλυσιδών σε απλά σάκχαρα ώστε στην συνέχεια να μπορούν να ζυμωθούν και να παραχθεί βιοαιθανόλη [43].

Απόβλητα Τρανσεστεροποίησης Βιοντίζελ

Από τη παραγωγή βιοντίζελ υπάρχει ένα κύριο παραπροϊόν το οποίο θεωρούνταν μέχρι πρόσφατα απόβλητο, η γλυκερόλη. Αυτό ίσχυε μέχρι να βρεθεί τρόπος να επεξεργαστεί αυτή με ζύμωση και να παραχθεί αιθανόλη.

Αποτέλεσμα αυτής της επεξεργασίας είναι η παραγωγή αιθανόλης με χρήση πολλών μικροοργανισμών, με υψηλότερα ποσοστά απόδοσης από τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής αιθανόλης και μάλιστα σε πολύ πιο οικονομική επεξεργασία. Κατά αυτό το τρόπο στηρίζεται η παραγωγή bio diesel και αιθανόλης καθώς μέχρι και τα απόβλητα τους μπορούν να συνεισφέρουν στη παραγωγή ενέργειας, αλλά στηρίζεται κιόλας έμμεσα η καλλιέργεια άλγης [44].

Παραγωγή Τρίτης Γενιάς

Απόβλητα Παραγωγής Βιοντίζελ

Για την παραγωγή βιοντίζελ μπορεί να χρησιμοποιηθεί βιομάζα άλγης από την οποία απομονώνονται και χρησιμοποιούνται τα λιπίδια της. Ύστερα η εναπομείνουσα βιομάζα θεωρείται απόβλητο σε αυτή τη βιομηχανία εφόσον δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω στη παραγωγή βιοντίζελ, ακόμη και αν είναι πλούσια σε υδατάνθρακες πρωτεΐνες και άλατα.

Αυτό το είδος αποβλήτων μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για τη παραγωγή βιοαιθανόλης τρίτης γενιάς, εφόσον χρησιμοποιείται ως βιομάζα η άλγη, όμως για τη παραγωγή επιβάλλεται κάποιου είδους προκατεργασίας με οξύ ή βάση ή ένζυμο ή και υδρόλυση από καταλύτες με στόχο τη διάσπαση των μεγάλων πολυσακχαρικών αλυσιδών που καθιστούν αδύνατη την διάσπαση του και μετατροπή του σε αιθανόλη στο στάδιο της ζύμωσης από ένα συγκεκριμένο σκέλος μικροοργανισμού *Saccharomyces Cerevisiae* [10].

Απόβλητα Παραγωγής Άγαρ

Το άγαρ είναι ένας συνδυασμός πολυσακχαρικών μορίων, αγαρόζη και αγαροπηκτίνη, και χρησιμοποιείται άλγη που έχει αυτές τις ουσίες. Συνεπώς αφού απομονωθούν αυτές οι πολυσακχαρικές ενώσεις, η βιομηχανία αυτή δεν αξιοποιεί περαιτέρω την βιομάζα άλγης. Όμως η βιομάζα άλγης παραμένει το κύριο συστατικό της παραγωγής βιοαιθανόλης τρίτης γενιάς οπότε μελετήθηκε η χρήση της χρησιμοποιημένης άλγης. Η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή των αποβλήτων από βιοντίζελ, προεπεξεργάστηκε με υδρόλυση από οξύ και

ύστερα υποστεί ζύμωση από τον μικροοργανισμό *Saccharomyces Cerevisiae*. Παράλληλα μελετήθηκαν τα απόβλητα της υδρόλυσης με οξύ για χρήση ως βιοκαύσιμο [11].

Βιοδιυλιστήρια για μείωση κόστους παραγωγής αιθανόλης

Όπως μελετήθηκε παραπάνω, η βιοαιθανόλη δεύτερης γενιάς είναι μία πηγή καυσίμου "ιδανική" από περιβαλλοντικής άποψης. Για αυτό υπάρχουν στην βιβλιογραφία πάρα πολλές μελέτες που προσπαθούν να κάνουν την παραγωγή της βιοαιθανόλης πιο οικονομικά βιώσιμη. Οι δύο συχνότερες τεχνικές που έχουν μελετηθεί για να γίνει πιο οικονομική η διεργασία είναι η ενσωμάτωση της παραγωγής 2G αιθανόλης σε υπάρχοντα εργοστάσια παραγωγής 1G αιθανόλης τα οποία έχουν ήδη πολύ από την υποδομή που απαιτείται [5,45]. Αυτή είναι μία καλή λύση για το κοντινό μέλλον καθώς κάνει την μετάβαση πολύ εύκολη και φθηνή αλλά θα οδηγήσει σε πιο διαδεδομένα eco-friendly καύσιμα. Βέβαια, αυτό είναι ένα μεταβατικό κυρίως στάδιο για να μπορέσει να ξεκινήσει η μαζική παραγωγή της βιοαιθανόλης. Ο τελικός σκοπός της έρευνας που γίνεται πρέπει να είναι η παραγωγή αρκετής αιθανόλης για τις ενεργειακές ανάγκες του κόσμου, από ανανεώσιμες πρώτες ύλες με αρκετή αφθονία (όπως για παράδειγμα απόβλητα) με έναν οικονομικά βιώσιμο τρόπο. Ο βασικός τρόπος που εξετάζεται για να επιτευχθεί κάτι τέτοιο είναι τα λιγνοκυτταρινικά βιοδιυλιστήρια (LBRs). Αυτά είναι εργοστάσια που παίρνουν LCBs και εκμεταλλεύονται όλη την τροφοδοσία τους καθώς και τα παραπροϊόντα τους για την παραγωγή πολλών προϊόντων αυξημένης αξίας (VAPs) συμπεριλαμβανομένου της βιοαιθανόλης [5,6, 46-49].

Αυτή η λογική έχει πολλά πλεονεκτήματα. Αρχικά, ο σχεδιασμός μίας τέτοιας διεργασίας είναι αρκετά φιλικός προς το περιβάλλον καθώς αποσκοπεί στην χρήση αποβλήτων και μάλιστα όλων των συστατικών που περιέχονται σε αυτά. Αυτό την κάνει μία αρκετά φιλική προς το περιβάλλον διεργασία η οποία είναι σύμφωνη με τα πρότυπα της κυκλικής οικονομίας και της βιώσιμης ανάπτυξης. Μάλιστα, τα βιοδιυλιστήρια άρχισαν να σχεδιάζονται με σκοπό την πιο ευρεία

υιοθέτηση της κυκλικής οικονομίας [46]. Η κυκλική οικονομία είναι ένα μοντέλο οικονομίας σχεδιασμένο πάνω στην εκμετάλλευση προϊόντων στο τέλος του κύκλου ζωής τους με οποιονδήποτε τρόπο θεωρούμε καλύτερο. Σύμφωνα με το Ellen MacArthur Foundation, ένα ηγετικό κίνημα πάνω στην κυκλική οικονομία, ο σκοπός της κυκλικής οικονομίας είναι η διατήρηση προϊόντων, συστατικών και υλικών στη μέγιστη δυνατή λειτουργικότητα και αξία κάθε στιγμή για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα [50]. Έτσι, μπορεί ο κόσμος να σταματήσει να χρησιμοποιεί το υπάρχων γραμμικό μοντέλο οικονομίας που είναι υπεύθυνο για πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα.

Βέβαια, πέρα από τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα που έχει ένα τέτοιο εργοστάσιο από ένα συμβατικό εργοστάσιο παραγωγής αιθανόλης, ένα από τα σημαντικότερα τους πλεονεκτήματα είναι πόσο βοηθούν στην οικονομία. Καθώς παράγουν πολλά προϊόντα αυξημένης αξίας από φθηνές πρώτες ύλες είναι εύκολο να διαπιστώσει κανείς πόσο κερδοφόρο μπορεί να είναι ένα τέτοιο εργοστάσιο [5,47]. Παρόλο που το κόστος της προκατεργασίας των αποβλήτων για να είναι χρήσιμα είναι υψηλό, αυτό γίνεται μία φορά για όλα τα απόβλητα τα οποία έχουν πολλαπλές πηγές κέρδους.

Εκμετάλλευση των διάφορων ρευμάτων ενός βιοδιυλιστηρίου

Όπως προαναφέρθηκε, ο σκοπός ενός βιοδιυλιστηρίου είναι η εκμετάλλευση όλων των ρευμάτων της πρώτης ύλης για χρήσιμα προϊόντα. Αυτό γίνεται κατόπιν διαχωρισμού του κάθε ρεύματος με κάποια από τις τεχνικές προεπεξεργασίας που αναφέρθηκαν. Παρακάτω ακολουθεί ο τρόπος εκμετάλλευσης του κάθε ρεύματος, δηλαδή των ρευμάτων κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης.

Κυτταρίνη & Ημικυτταρίνη

Οι δύο αυτές ουσίες κατεργάζονται ξεχωριστά αλλά καταλήγουν στην ίδια παραγωγική γραμμή για αυτό εξετάζονται μαζί.

Περίπου η μισή ποσότητα της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας που δρα ως τροφοδοσία του συστήματος αποτελείται από κυτταρίνη. Η κυτταρίνη είναι ένα πολυμερές της D-γλυκόζης και είναι ίσως και το πιο άφθονο φυσικό πολυμερές στον πλανήτη. Στα πλαίσια ενός βιοδιυλιστηρίου, η κυτταρίνη τυπικά υδρολύεται προς παραγωγή γλυκόζης, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πολλών υλικών, τα οποία θα αναλυθούν παρακάτω.

Η ημικυτταρίνη είναι το δεύτερο συστατικό της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας και ένα ακόμη αρκετά άφθονο πολυμερές. Διασπάται σε ένα σύνολο πεντόζων με βασικά συστατικά την ξυλόζη, την μαννόζη, την γαλακτόζη και την αραβινόζη οι οποίες είναι γνωστές και ως ημικυτταρινικές ζάχαρες [48] . Αυτές οι ζάχαρες μαζί με την γλυκόζη, συντελούν το "Sugar Platform" σε ένα βιοδιυλιστήριο, το οποίο είναι ένα από τα δύο "κέντρα" του διυλιστηρίου στο οποίο παράγονται πολλά προϊόντα [5] .

Χρήσιμα προϊόντα από το Sugar Platform ενός βιοδιυλιστηρίου

Στο sugar platform ενός βιοδιυλιστηρίου, παράγονται πάρα πολλά χρήσιμα προϊόντα. Αυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 3 μεγάλες κατηγορίες [51], τα προϊόντα που υπάρχουν ήδη στην αγορά από πετρελαϊκές πηγές, τα καινούργια προϊόντα που παράγονται μόνο από βιομάζα και τα "chemical building blocks" δηλαδή τα προϊόντα τα οποία δεν είναι τόσο χρήσιμα αυτά καθαυτά, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση για την παραγωγή πάρα πολλών χρήσιμων προϊόντων τα οποία έπειτα εντάσσονται σε μία από τις άλλες 2 κατηγορίες. Κατά κύριο λόγο, ένα βιοδιυλιστήριο παράγει τέτοια υλικά και τα μετατρέπει μετά στα παραπάνω. Όμως υπάρχουν και κάποιες εξαιρέσεις.

Για παράδειγμα, η βιοαιθανόλη στην οποία έχει επικεντρωθεί αυτή η εργασία, είναι πάρα πολύ περιορισμένη ως "building block" αλλά είναι ένα από τα κατεξοχήν βιοκαύσιμα το οποίο προβλέπεται πως μπορεί να παραχθεί αποτελεσματικά σε ένα βιοδιυλιστήριο και να αντικαταστήσει τα πετρελαϊκά καύσιμα. Επίσης, υπάρχουν και άλλα τελικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται ευρέως και παράγονται από πετρελαϊκές πηγές μπορούν να παραχθούν

απευθείας σε ένα βιοδιυλιστήριο. Τέτοια παραδείγματα είναι η αιθυλενογλυκόλη, η ακετόνη ή η βουτανόλη ή από πολυμερή υλικά το bio-PET ή το bio-PE που είναι αντίστοιχα των πετρελαϊκών πολυμερών αλλά παράγονται από βιομάζα [51] . Οι εφαρμογές τέτοιων υλικών είναι πάρα πολλές και όλα παράγονται σε μεγάλες ποσότητες άρα αν μπορεί να υποκατασταθεί έστω και ένα μέρος της παραγωγής από βιομάζα θα ήταν αρκετά καλό για το περιβάλλον.

Από "καινούργια" υλικά που παράγονται μόνο από βιομάζα δύο αξιοσημείωτα παραδείγματα στον τομέα των πολυμερών είναι το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) και τα πόλυ-(υδρόξυ αλκανοϊκά) (PHAs). Το PLA δεν παράγεται κατευθείαν από βιομάζα αλλά από το γαλακτικό οξύ, το οποίο βέβαια είναι ένα βασικό προϊόν του sugar platform, ενώ τα PHAs παράγονται κατευθείαν από ζύμωση βιομάζας με διάφορα βακτήρια όπως για παράδειγμα τα *Pseudomonas* [5,48]. Αυτά τα υλικά είναι βιοδιασπώμενα πλαστικά με αρκετές επιθυμητές ιδιότητες. Το PLA έχει γίνει το κατεξοχήν βιοπολυμερές της βιομηχανίας με πολλές να έχουν αρχίσει να το χρησιμοποιούν ευρέως σε εφαρμογές για φιλικά προς το περιβάλλον προϊόντα λόγω των αρκετά καλών του μηχανικών ιδιοτήτων [5, 51-53]. Τα PHAs είναι μία ομάδα πολυμερών με πολύ καλή βιοαποδομησιμότητα σε διάφορες συνθήκες τα οποία προβλέπεται πως θα μπορούσαν να υιοθετηθούν σε πολλές εφαρμογές, πχ συσκευασία. Όμως, έχουν παρόμοιο πρόβλημα με την παραγωγή 2G αιθανόλης το οποίο είναι η αυξημένη τιμή τους. Για αυτόν τον λόγο είναι πάρα πολύ σημαντικό να μπορούν να παραχθούν σε ένα βιοδιυλιστήριο όπου το κόστος της επεξεργασίας των πρώτων υλών θα γίνει μία φορά και θα οδηγήσει στην σύνθεση πολλών προϊόντων [48,54]

Τέλος, αξίζει να αναφερθούν τα προϊόντα που θεωρούνται τα σημαντικότερα ίσως "chemical building blocks". Σύμφωνα με το Ινστιτούτο Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών [51] τα 12 σημαντικότερα "chemical building blocks" είναι τα 1-4 διοξέα με 4 άνθρακες (ηλεκτρικό, φουμαρικό και μηλικό οξύ), το φουρανικό δικαρβοξυλικό οξύ (FDCA), το 3-υδρόξυ προπιονικό οξύ, τα

ασπαρτικό, γλυκαρικό, γλουταμικό, ιτακωνικό και λεβουλινικό οξύ, η 3 υδρόξυ-βουτυρολακτόνη, η γλυκερόλη, η σορβιτόλη και οι ξυλιτόλη και αραβιτόλη. Αυτά έχουν πάρα πολλές πρακτικές εφαρμογές στην παραγωγή πρώτων υλών για πολλές βιομηχανίες, όπως πχ διαλύτες, μονομερή για πολλά είδη βιοπολυμερών, πρόσθετα για δημιουργία συνθέτων και πολλά άλλα. Καθώς όλα αυτά παράγονται από βιομάζα βοηθούν στην αντικατάσταση παρόμοιων υλικών που παράγονται από πετρελαϊκές πηγές.

Λιγνίνη

Το τρίτο και τελευταίο συστατικό της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας είναι η λιγνίνη. Είναι το χαμηλότερο σε περιεκτικότητα (τυπικά 15-20 %) αλλά η αξιοποίηση της μπορεί να επιφέρει πολλά χρήσιμα προϊόντα. Ο κλασικός τρόπος αξιοποίησης της λιγνίνης είναι η καύση της για παραγωγή ενέργειας. Παρόλο που αυτό δεν είναι κακό, η ενέργεια που παράγει η λιγνίνη δεν είναι αρκετή για να κάνει self-sustainable το διυλιστήριο. Αν μπορούσε να παράξει αρκετή ενέργεια για να "τρέξει" όλο το διυλιστήριο θα άξιζε, αλλά λόγω του περιορισμού αυτού, πολλοί έχουν εξετάσει άλλες εφαρμογές της [5,6].

Η λιγνίνη είναι δομικά ένα αρωματικό πολυμερές το οποίο έχει φαινολική φύση. Η πυρόλυση της, ανάλογα με ποια άλλη τεχνική θα συνδυαστεί, μπορεί να έχει ως προϊόντα syngas το οποίο είναι ένα μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοκαύσιμο αλλά έχει και εφαρμογή ως building block για μικρές αλκοόλες και καρβοξυλικά οξέα (πχ μεθανόλη), διάφορα παράγοντα του άνθρακα όπως ενεργό άνθρακα ή μαύρο του άνθρακα, κυκλικούς υδρογονάνθρακες (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλένιο) ή φαινόλες. Όλες αυτές οι ενώσεις είναι περιζήτητες και έχουν πολλές εφαρμογές σε διάφορες βιομηχανίες (πχ φαρμακοβιομηχανία) [5] .

Όμως, έχει και πολλές εφαρμογές σαν καθαρό υλικό. Καθώς είναι πολυμερές φαινολικής φύσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιολογικό υποκατάστατο ρετσινιών φαινόλης-φορμαλδεΰδης ή ως η πολυόλη κατά την σύνθεση πολυουρεθανών. Ακόμη μπορεί να παράξει υδρογέλεις. Τέλος, είναι ένα

πολυμερές το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο σε άλλα πολυμερή (συνήθως σε μικρές περιεκτικότητες, επειδή αλλιώς μπορεί να υποτιμηθούν οι μηχανικές του ιδιότητες) για να μειώσει το κόστος τους και να βελτιώσει την προστασία τους σε υπεριώδη ακτινοβολία και φωτιά. Επίσης, βελτιώνει τις αντιστοιχιστικές ιδιότητες του υλικού [5,48,52].

Συμπεράσματα

Η παραγωγή αιθανόλης από βιομάζα είναι μια φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος, αλλά ακόμα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο, καθιστώντας αναγκαία περεταίρω έρευνα για την μείωση των υψηλών εξόδων παραγωγής. Παρόλα αυτά, η παραγωγή βιοαιθανόλης είναι μια διεργασία με πολλές προοπτικές και δυνατότητες εξέλιξης, ειδικά στα πλαίσια ενός βιοδιυλιστηρίου, όπου υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής πολλών χρήσιμων προϊόντων από κοινές πρώτες ύλες και με μεγάλη οικονομική απόδοση. Αυτό συμβάλει στην δημιουργία μιας κυκλικής οικονομίας, η οποία καθιστά την διεργασία βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον, εφόσον οι πρώτες ύλες θα προέρχονται από απόβλητα. Μια πιθανή μελλοντική εξέλιξη είναι η πλήρης αντικατάσταση των πετρελαϊκών πρώτων υλών μέσω της ανάπτυξης βιοδιυλιστηρίων, τα οποία θα παράγουν τις αντίστοιχες πρώτες ύλες από βιομάζα. Η παραγωγή βιοαιθανόλης από βιομάζα θα συντελέσει στην επίτευξη στόχων μείωσης εκπομπών ρυπών και αέριων θερμοκηπίου, οδηγώντας στη βιώσιμη ανάπτυξη της ανθρωπότητας.

Βιβλιογραφία

- (1) Nigam, P. S.; Singh, A. Production of Liquid Biofuels from Renewable Resources. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, *37*(1), 52–68.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.01.003>.
- (2) Sarkar, N.; Ghosh, S. K.; Bannerjee, S.; Aikat, K. Bioethanol Production from Agricultural Wastes: An Overview. *Renew. Energy* **2012**, *37*(1), 19–27.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.045>.
- (3) Sánchez, Ó. J.; Cardona, C. A. Trends in Biotechnological Production of Fuel Ethanol from Different Feedstocks. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*(13), 5270–5295. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.013>.
- (4) Talebnia, F.; Karakashev, D.; Angelidaki, I. Production of Bioethanol from Wheat Straw: An Overview on Pretreatment, Hydrolysis and Fermentation. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*(13), 4744–4753.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.080>.
- (5) Susmozas, A.; Martín-Sampedro, R.; Ibarra, D.; Eugenio, M. E.; Iglesias, R.; Manzanares, P.; Moreno, A. D. Process Strategies for the Transition of 1G to Advanced Bioethanol Production. *Processes* **2020**, *8*(10), 1–45.
<https://doi.org/10.3390/pr8101310>.
- (6) Raj, T.; Chandrasekhar, K.; Naresh Kumar, A.; Rajesh Banu, J.; Yoon, J.-J.; Kant Bhatia, S.; Yang, Y.-H.; Varjani, S.; Kim, S.-H. Recent Advances in Commercial Biorefineries for Lignocellulosic Ethanol Production: Current Status, Challenges and Future Perspectives. *Bioresour. Technology* **2022**, *344*, 126292.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126292>.
- (7) Ravindran, R.; Jaiswal, A. K. A Comprehensive Review on Pre-Treatment Strategy for Lignocellulosic Food Industry Waste: Challenges and Opportunities. *Bioresour. Technol.* **2016**, *199*, 92–102.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.106>.
- (8) Alvira, P.; Tomás-Pejó, E.; Ballesteros, M.; Negro, M. J. Pretreatment Technologies for an Efficient Bioethanol Production Process Based on Enzymatic Hydrolysis: A Review. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*(13), 4851–4861.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.093>.
- (9) Jambo, S. A.; Abdulla, R.; Mohd Azhar, S. H.; Marbawi, H.; Gansau, J. A.; Ravindra, P. A Review on Third Generation Bioethanol Feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *65*, 756–769.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.064>.
- (10) Gohain, M.; Hasin, M.; Eldiehy, K. S. H.; Bardhan, P.; Laskar, K.; Phukon, H.; Mandal, M.; Kalita, D.; Deka, D. Bio-Ethanol Production: A Route to Sustainability

of Fuels Using Bio-Based Heterogeneous Catalyst Derived from Waste. *Process Safety and Environmental Protection* 2021, 146, 190–200.

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.046>.

(11) Alfonsín, V.; Maceiras, R.; Gutiérrez, C. Bioethanol Production from Industrial Algae Waste. *Waste Management* 2019, 87, 791–797.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.019>.

(12) Aditiya, H. B.; Mahlia, T. M. I.; Chong, W. T.; Nur, H.; Sebayang, A. H. Second Generation Bioethanol Production: A Critical Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, 66, 631–653. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.015>.

(13) Saini, J. K.; Saini, R.; Tewari, L. Lignocellulosic Agriculture Wastes as Biomass Feedstocks for Second-Generation Bioethanol Production: Concepts and Recent Developments. *3 Biotech* **2015**, 5(4), 337–353. <https://doi.org/10.1007/s13205-014-0246-5>.

(14) Haghighi Mood, S.; Hossein Golfeshan, A.; Tabatabaei, M.; Salehi Jouzani, G.; Najafi, G. H.; Gholami, M.; Ardjmand, M. Lignocellulosic Biomass to Bioethanol, a Comprehensive Review with a Focus on Pretreatment. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 27, 77–93. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.033>.

(15) Kurakake, M.; Ide, N.; Komaki, T. Biological Pretreatment with Two Bacterial Strains for Enzymatic Hydrolysis of Office Paper. *Curr Microbiol* **2007**, 54(6), 424–428. <https://doi.org/10.1007/s00284-006-0568-6>.

(16) Lee, J.-W.; Gwak, K.-S.; Park, J.-Y.; Park, M.-J.; Choi, D.-H.; Kwon, M.; Choi, I.-G. Biological Pretreatment of Softwood *Pinus densiflora* by Three White Rot Fungi. *J Microbiol* **2007**, 45(6), 485–491.

(17) Singh, P.; Suman, A.; Tiwari, P.; Arya, N.; Gaur, A.; Shrivastava, A. K. Biological Pretreatment of Sugarcane Trash for Its Conversion to Fermentable Sugars. *World J Microbiol Biotechnol* **2008**, 24(5), 667–673. <https://doi.org/10.1007/s11274-007-9522-4>.

(18) Schurz. (1978). *Bioconversion of Cellulosic Substances into Energy Chemicals and Microbial Protein*. Delhi: Ghose.

(19) Chen, H.; Xu, F.; Li, Z. Solid-State Production of Biopulp by *Phanerochaete chrysosporium* Using Steam-Exploded Wheat Straw as Substrate. *Bioresource Technology* **2002**, 81(3), 261–263. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00137-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00137-7).

(20) Kaal, E. E. J.; Field, J. A.; Joyce, T. W. Increasing Ligninolytic Enzyme Activities in Several White-Rot Basidiomycetes by Nitrogen-Sufficient Media. *Bioresource Technology* **1995**, 53(2), 133–139. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00066-N](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00066-N).

- (21) Sun, Y.; Cheng, J. Dilute Acid Pretreatment of Rye Straw and Bermudagrass for Ethanol Production. *Bioresource Technology* **2005**, *96* (14), 1599–1606. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.022>.
- (22) Zhong, W.; Zhang, Z.; Luo, Y.; Sun, S.; Qiao, W.; Xiao, M. Effect of Biological Pretreatments in Enhancing Corn Straw Biogas Production. *Bioresource Technology* **2011**, *102* (24), 11177–11182. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.077>.
- (23) Zimbardi, F.; Viggiano, D.; Nanna, F.; Demichele, M.; Cuna, D.; Cardinale, G. Steam Explosion of Straw in Batch and Continuous Systems. *ABAB* **1999**, *77* (1–3), 117–126. <https://doi.org/10.1385/ABAB:77:1-3:117>.
- (24) Chandra, R. P.; Bura, R.; Mabee, W. E.; Berlin, A.; Pan, X.; Saddler, J. N. Substrate Pretreatment: The Key to Effective Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosics? In *Biofuels*; Olsson, L., Ed.; Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; Vol. 108, pp 67–93. https://doi.org/10.1007/10_2007_064.
- (25) Shi, J.; Chinn, M.; Sharmashivappa, R. Microbial Pretreatment of Cotton Stalks by Solid State Cultivation of *Phanerochaete Chrysosporium*. *Bioresource Technology* **2008**, *99* (14), 6556–6564. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.069>.
- (26) Naseeruddin, S.; Srilekha Yadav, K.; Sateesh, L.; Manikyam, A.; Desai, S.; Venkateswar Rao, L. Selection of the Best Chemical Pretreatment for Lignocellulosic Substrate *Prosopis Juliflora*. *Bioresource Technology* **2013**, *136*, 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.053>.
- (27) Harmsen, P.; Huijgen, W.; Bermudez, L.; Bakker, R. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. **2010**, 54.
- (28) Li, X.; Mupondwa, E.; Panigrahi, S.; Tabil, L.; Sokhansanj, S.; Stumborg, M. A Review of Agricultural Crop Residue Supply in Canada for Cellulosic Ethanol Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16* (5), 2954–2965. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.013>.
- (29) Kootstra, A. M. J.; Beeftink, H. H.; Scott, E. L.; Sanders, J. P. M. Comparison of Dilute Mineral and Organic Acid Pretreatment for Enzymatic Hydrolysis of Wheat Straw. *Biochemical Engineering Journal* **2009**, *46* (2), 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2009.04.020>.
- (30) Kumar, P.; Barrett, D. M.; Delwiche, M. J.; Stroeve, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48* (8), 3713–3729. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>.

- (31) Saha, B. C.; Iten, L. B.; Cotta, M. A.; Wu, Y. V. Dilute Acid Pretreatment, Enzymatic Saccharification, and Fermentation of Rice Hulls to Ethanol. *Biotechnol Progress* **2008**, *21* (3), 816–822. <https://doi.org/10.1021/bp049564n>.
- (32) Ibrahim, M. M.; El-Zawawy, W. K.; Abdel-Fattah, Y. R.; Soliman, N. A.; Agblevor, F. A. Comparison of Alkaline Pulping with Steam Explosion for Glucose Production from Rice Straw. *Carbohydrate Polymers* **2011**, *83* (2), 720–726. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.046>.
- (33) Pedersen, M.; Meyer, A. S. Influence of Substrate Particle Size and Wet Oxidation on Physical Surface Structures and Enzymatic Hydrolysis of Wheat Straw. *Biotechnol Progress* **2009**, *25* (2), 399–408. <https://doi.org/10.1002/btpr.141>.
- (34) Banerjee, S.; Sen, R.; Pandey, R. A.; Chakrabarti, T.; Satpute, D.; Giri, B. S.; Mudliar, S. Evaluation of Wet Air Oxidation as a Pretreatment Strategy for Bioethanol Production from Rice Husk and Process Optimization. *Biomass and Bioenergy* **2009**, *33* (12), 1680–1686. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.001>.
- (35) Qiang, Z.; Thomsen, A. B. Effect of Different Wet Oxidation Pretreatment Conditions on Ethanol Fermentation from Corn Stover. In *Information Technology and Agricultural Engineering*; Zhu, E., Sambath, S., Eds.; Advances in Intelligent and Soft Computing; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; Vol. 134, pp 953–958. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27537-1_113.
- (36) Cao, Y.; Li, H.; Zhang, Y.; Zhang, J.; He, J. Structure and Properties of Novel Regenerated Cellulose Films Prepared from Cornhusk Cellulose in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116* (1), 547–554. <https://doi.org/10.1002/app.31273>.
- (37) Wyman, C. E.; Dale, B. E.; Elander, R. T.; Holtzapple, M.; Ladisch, M. R.; Lee, Y. Y.; Mitchinson, C.; Saddler, J. N. Comparative Sugar Recovery and Fermentation Data Following Pretreatment of Poplar Wood by Leading Technologies. *Biotechnol Progress* **2009**, *25* (2), 333–339. <https://doi.org/10.1002/btpr.142>.
- (38) Zhi, S.; Liu, Y.; Yu, X.; Wang, X.; Lu, X. Enzymatic Hydrolysis of Cellulose after Pretreated by Ionic Liquids: Focus on One-Pot Process. *Energy Procedia* **2012**, *14*, 1741–1747. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.12.1161>.
- (39) Sun, F.; Chen, H. Evaluation of Enzymatic Hydrolysis of Wheat Straw Pretreated by Atmospheric Glycerol Autocatalysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82* (11), 1039–1044. <https://doi.org/10.1002/jctb.1764>.
- (40) Limayem, A.; Ricke, S. C. Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production: Current Perspectives, Potential Issues and Future Prospects. *Progress in Energy and Combustion Science* **2012**, *38* (4), 449–467. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.002>.

- (41) Nitsche, M.; Gbadamosi, R. *Practical Column Design Guide*; Springer International Publishing: Cham, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-51688-2>.
- (42) Ravagnani, M. A. S. S.; Reis, M. H. M.; Filho, R. M.; Wolf-Maciel, M. R. Anhydrous Ethanol Production by Extractive Distillation: A Solvent Case Study. *Process Safety and Environmental Protection* **2010**, *88*(1), 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2009.11.005>.
- (43) Kazemi Shariat Panahi, H.; Dehghani, M.; Guillemin, G. J.; Gupta, V. K.; Lam, S. S.; Aghbashlo, M.; Tabatabaei, M. Bioethanol Production from Food Wastes Rich in Carbohydrates. *Current Opinion in Food Science* **2022**, *43*, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2021.11.001>.
- (44) Yazdani, S. S.; Gonzalez, R. Anaerobic Fermentation of Glycerol: A Path to Economic Viability for the Biofuels Industry. *Current Opinion in Biotechnology* **2007**, *18* (3), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2007.05.002>.
- (45) Gnansounou, E.; Vaskan, P.; Pachón, E. R. Comparative Techno-Economic Assessment and LCA of Selected Integrated Sugarcane-Based Biorefineries. *Bioresource Technology* **2015**, *196*, 364–375. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.072>.
- (46) Chandel, A. K.; Garlapati, V. K.; Jeevan Kumar, S. P.; Hans, M.; Singh, A. K.; Kumar, S. The Role of Renewable Chemicals and Biofuels in Building a Bioeconomy. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2020**, *14* (4), 830–844. <https://doi.org/10.1002/bbb.2104>.
- (47) Ioannidou, S. M.; Pateraki, C.; Ladakis, D.; Papapostolou, H.; Tsakona, M.; Vlysidis, A.; Kookos, I. K.; Koutinas, A. Sustainable Production of Bio-Based Chemicals and Polymers via Integrated Biomass Refining and Bioprocessing in a Circular Bioeconomy Context. *Bioresource Technology* **2020**, *307*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123093>.
- (48) Adeleye, A. T.; Odoh, C. K.; Enudi, O. C.; Banjoko, O. O.; Osiboye, O. O.; Toluwalope Odediran, E.; Louis, H. Sustainable Synthesis and Applications of Polyhydroxyalkanoates (PHAs) from Biomass. *Process Biochemistry* **2020**, *96*, 174–193. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.05.032>.
- (49) Ayodele, B. V.; Alsaffar, M. A.; Mustapa, S. I. An Overview of Integration Opportunities for Sustainable Bioethanol Production from First- and Second-Generation Sugar-Based Feedstocks. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *245*, 118857. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118857>.
- (50) Ellen MacArthur Foundation. *Towards a circular economy: Business rationale for an accelerated transition*. <https://ellenmacarthurfoundation.org/towards-a-circular-economy-business-rationale-for-an-accelerated-transition> (accessed 2022-05-22).

- (51) Werpy, T.; Petersen, G. *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*; DOE/GO-102004-1992, 15008859; 2004; p DOE/GO-102004-1992, 15008859. <https://doi.org/10.2172/15008859>.
- (52) Mandala, R.; Bannoth, A. P.; Akella, S.; Rangari, V. K.; Kodali, D. A Short Review on Fused Deposition Modeling 3D Printing of Bio-Based Polymer Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **2022**, *139*(14), 51904. <https://doi.org/10.1002/app.51904>.
- (53) Whiteman, N.; Auchter, A.; Christie, A.; Prue, M. Rethinking the Paper Cup — Beginning with Extrusion Process Optimization for Compostability and Recyclability. *Tappi Journal* **2021**, *20*(6), 353–362. <https://doi.org/10.32964/TJ20.6.353>.
- (54) Bugnicourt, E.; Cinelli, P.; Lazzeri, A.; Alvarez, V. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of Synthesis, Characteristics, Processing and Potential Applications in Packaging. *Express Polymer Letters* **2014**, *8*(11), 791–808. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.82>.