

مروری بر طراحی، شبیه‌سازی و آنالیز فنی و اقتصادی تولید سوخت زیستی بوتانول

مهسا دهقان ضاد

گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

مرضیه شفیعی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

کیخسرو کریمی⁺*

گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: در حال حاضر استفاده از بوتانول زیستی، به عنوان یک جایگزین مناسب برای سوخت‌های فسیلی مورد توجه قرار گرفته است. برخی از ویژگی‌های مهم بوتانول مانند قابلیت اختلاط پذیری با بنزین با هر نسبت، ارزش گرمایی بالا و غیرقابل حل بودن در آب، باعث برتری آن نسبت به سایر سوخت‌های زیستی مانند اتانول شده است. بوتانول زیستی تاکنون تنها در مقیاس آزمایشگاهی تولید شده و رقابت پذیری آن در مقیاس صنعتی، هنوز با چالش‌های بسیاری روبه‌رو است. در این مطالعه، تازه‌ترین پژوهش‌های صورت گرفته در راستای طراحی و شبیه‌سازی بخش‌های گوناگون فرایند تولید بوتانول بررسی شده و آنالیز فنی و اقتصادی آن‌ها ارائه شده است. پژوهش‌های گسترده‌ای در راستای تولید بوتانول از مواد لیگنوسلولوزی به عنوان یک ماده اولیه‌ی ارزان، که رقیبی هم برای منابع غذایی محسوب نمی‌شوند، انجام شده و ادامه دارد. نتیجه‌های ارائه شده نشان می‌دهد، هزینه‌ی تولید بوتانول از مواد اولیه غیرلیگنوسلولوزی کم‌تر از مواد لیگنوسلولوزی می‌باشد؛ همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با بهبود پارامترهای مؤثر بر فرایند همچون شرایط پیش‌فراوری، روش تخمیر، تغییر در عملکرد باکتری، میزان بازیابی بوتانول از محیط تخمیر و چگونگی خالص‌سازی فراورده، می‌توان اقتصاد تولید بوتانول از مواد لیگنوسلولوزی را بهبود بخشید.

واژه‌های کلیدی: بوتانول زیستی؛ مواد لیگنوسلولوزی؛ شبیه‌سازی؛ آنالیز فنی و اقتصادی، سوخت زیستی.

KEYWORDS: Butanol, Lignocellulosic materials, Simulation, Techno-economic analysis, Biofuel.

+ E-mail: karimi@cc.iut.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

مقدمه

امروزه استفاده از سوخت‌های تجدیدپذیر به عنوان راه حلی برای کاهش مشکل‌های مربوط به استفاده از سوخت‌های فسیلی پیشنهاد شده است. از جمله‌ی این مشکل‌ها می‌توان به گرمایش کره‌ی زمین، تغییرات اقلیمی، محدود بودن منابع سوخت‌های فسیلی و محدودیت‌های قانونی مربوط به استفاده از منابع انرژی فسیلی اشاره نمود. انرژی خورشیدی، انرژی بادی و سوخت‌های به‌دست‌آمده از زیست‌توده، از جمله سوخت‌های تجدیدپذیر هستند. برای بخش حمل و نقل، سوخت‌هایی مانند اتانول، بیودیزل و بوتانول زیستی، جایگزین‌های مناسبی برای تقاضای رو به رشد انرژی شناخته شده‌اند [۵-۱]. امروزه بیش از ۹۵٪ اتانول در جهان، به روش زیستی تولید می‌شود. این سوخت تجدیدپذیر در کشورهای اروپایی، آمریکا و برزیل به دو صورت مکمل سوخت با نسبت ۵ تا ۳۰٪ با بنزین و یا به عنوان جایگزین سوخت با خلوص ۸۵٪ عرضه می‌شود. خودروهایی که از اتانول ۸۵٪ استفاده می‌کنند، نیاز به موتورهای اصلاح شده دارند؛ ولی هنگامی که از اتانول به عنوان مکمل افزایش‌دهنده عدد اکتان استفاده می‌شود (با نسبت ۳۰-۵٪) موتور بنزینی معمولی قابل استفاده است [۶]. بوتانول در مقایسه با اتانول دارای برتری‌های زیادی است که می‌توان آن را با روش‌های شیمیایی و یا روش زیستی (تخمیری) تولید کرد [۷]. از مهم‌ترین برتری‌های بوتانول، قابلیت اختلاط‌پذیری آن با هر درصدی از بنزین، خواص فیزیکی و شیمیایی نزدیک‌تر به بنزین و محتوی انرژی بالای آن است. همچنین استفاده از بوتانول به تقریب خالص، بر خلاف اتانول ۸۵٪، نیاز به تغییرات در موتور وسیله نقلیه ندارد. همچنین بوتانول نسبت به اتانول فشار بخار کم‌تری داشته و رطوبت کم‌تری را جذب می‌کند، بنابراین حمل و نقل آن آسان‌تر است [۸]. با وجود این برتری‌ها، پیش از آن که بتوان بوتانول زیستی را به عنوان سوخت جایگزین در لیست سوخت‌های مصرفی کنونی قرارداد، باید بتوان آن را به صورتی به صرفه تولید نمود. در فرایند تولید بوتانول زیستی، استون و اتانول فرآورده‌های جانبی تخمیر هستند؛ به همین دلیل این فرایند تولید استون - بوتانول - اتانول (ABE) نام‌گذاری شده است. این فرایند، یکی از بزرگ‌ترین صنایع تخمیری جهان تا پیش از سال ۱۹۵۰ میلادی بوده، که در آن زمان از فرآورده‌های تولید شده برای تولید مهمات و رنگ‌های لاک استفاده می‌شد. با ظهور فرآورده‌های پتروشیمی، بوتانول تخمیری توانایی رقابت با بوتانول پتروشیمی را از دست داد [۹]. به طور کلی مشکل‌های عمده‌ی تولید بوتانول زیستی در مقیاس صنعتی عبارتند از ایجاد بازدارنده‌ها در زمان فرایند تولید، بازده تولید کم، بهره‌وری پایین، غلظت پایین فرآورده، وجود چند فرآورده جانبی و انرژی بر بودن بازیابی و خالص‌سازی فرآورده‌ها [۱۰]. به دلیل مشکل‌های موجود در فرایندهای زیستی، بیش‌تر مطالعه‌های انجام شده در راستای تولید ABE تاکنون در مقیاس آزمایشگاهی بوده است. برای پیش‌بینی امکان

عملی شدن تولید انبوه سوخت زیستی بوتانول در آینده، نیاز به آنالیز فنی و اقتصادی می‌باشد. آنالیز فنی و اقتصادی، ابزاری برای تحلیل نقطه‌های قوت و ضعف فرایندهای صنعتی در مرحله طراحی است، که با استفاده از آن می‌توان، توجه‌پذیری اقتصادی فرایند را مشخص نمود [۱۱]. نتیجه‌های آنالیزهای فنی و اقتصادی بیانگر این است که برای تولید بوتانول در مقیاس صنعتی، بیش از هر چیز انتخاب ماده‌ی اولیه ارزان، دارای اهمیت است. بیش‌تر سوخت‌های زیستی تاکنون از مواد اولیه‌ای همچون ذرت، نیشکر، سیب‌زمینی و روغن سویا تهیه شده‌اند که به عنوان سوخت‌های زیستی نسل اول شناخته می‌شوند. تولید فرآورده با این مواد اولیه، همواره با مشکل‌هایی همراه بوده است؛ از جمله این که استفاده از مواد غذایی قابل مصرف به عنوان سوستر، مشکل‌های رقابت با منابع غذایی را به وجود می‌آورد [۱۲]. تولید سوخت‌های زیستی از مواد لیگنوسلولزی به عنوان سوخت‌های نسل دوم، در پاسخ به مشکل‌های سوخت‌های نسل اول پیشنهاد شده است. هدف از تولید سوخت‌های زیستی نسل دوم، استفاده از مواد اولیه ارزان‌قیمت و غیرخوراکی است که در مقیاس فراوان موجود می‌باشد [۱۳، ۱۲]. به طوری کلی تولید بوتانول از مواد لیگنوسلولزی، دارای تعداد واحدها و گلوگاه‌های فرایندی بیش‌تری نسبت به روند تولید از طریق مواد غیرلیگنوسلولزی می‌باشد. در این پژوهش، نخست روند کلی فرایند تولید بوتانول از مواد غیرلیگنوسلولزی شرح، و سپس به بررسی طراحی‌ها و آنالیزهای فنی و اقتصادی انجام شده در راستای تولید بوتانول از مواد غیرلیگنوسلولزی و لیگنوسلولزی، پرداخته شده است. سرانجام با مقایسه‌ی روش‌ها، مشکل‌های تولید در مقیاس صنعتی مطرح و راهکارهای لازم برای کاهش هزینه‌های تولید بوتانول و رفع گلوگاه‌های فرایند، ارائه شده است.

مرحله‌های تولید بوتانول از مواد لیگنوسلولزی

مواد لیگنوسلولزی همچون باگاس ذرت، کاه گندم، کاه برنج و پسماندهای زراعتی به عنوان منبع غنی از قندهای قابل تخمیر؛ گزینه‌ای مناسب برای تخمیر ABE می‌باشند [۱۴]. مواد لیگنوسلولزی از سه جزء اصلی سلولز، همی‌سلولز، و لیگنین تشکیل شده‌اند؛ که با توجه به ساختار پیچیده‌ای که دارند، نمی‌توانند به طور مستقیم توسط میکروارگانیسم‌ها تخمیر شوند [۱۵]. به طور کلی فرایند تولید تخمیری ABE، در زمانی که خوراک یک ماده لیگنوسلولزی باشد، به سه بخش بالادستی فرایند، تخمیر و بخش پایین‌دستی فرایند تقسیم می‌شود. مرحله‌های اصلی این بخش‌ها عبارتند از: پیش‌فرآوری فیزیکی، پیش‌فرآوری شیمیایی، تخمیر، جداسازی و بازیابی بوتانول و استفاده از پسماند فرایند [۱۶]. در ادامه به شرح و اهمیت هر یک از این مرحله‌ها پرداخته شده است.

مرحله‌های بالادستی فرایند**پیش‌فرآوری فیزیکی و شیمیایی**

پیش‌فرآوری فیزیکی با هدف همگن‌سازی و افزایش سطح ذره‌های زیست‌توده انجام می‌شود. ذره‌های خرد و ریز (حدود ۲-۵ میلی‌متر) شده، و سپس وارد مرحله‌ی پیش‌فرآوری شیمیایی می‌شوند [۱۷، ۱۵]. هدف از پیش‌فرآوری شیمیایی، حذف لیگنین و همی‌سلولز، کاهش بلورینگی سلولز و افزایش سطح قابل دسترس سوبسترا برای آنزیم در مرحله‌ی هیدرولیز آنزیمی می‌باشد. روش‌های گوناگون پیش‌فرآوری از جهت‌های گوناگونی با یکدیگر متفاوت هستند. به طور کلی یک پیش‌فرآوری مؤثر باید دارای شرایط زیر باشد: بازیابی بالای همه‌ی هیدروکربن‌های موجود در سوبسترا، تجزیه‌ی بالای سلولز و اجتناب از تشکیل فرآورده‌های جانبی بازدارنده همچون فوران‌ها (به دست آمده از تجزیه لیگنین و قندها). انواع پیش‌فرآوری‌های شیمیایی توسط مواد گوناگون اسیدی مانند سولفوریک‌اسید و فسفریک‌اسید و یا مواد بازی مانند سدیم‌هیدروکسید، پتاسیم‌هیدروکسید، سدیم‌کربنات و کلسیم‌کربنات انجام می‌شود. در این پیش‌فرآوری‌ها زمان، دما، غلظت مواد اسیدی یا بازی متفاوت است. همچنین به جز پیش‌فرآوری شیمیایی از پیش‌فرآوری‌هایی بدون استفاده از مواد شیمیایی مانند انفجار با بخار، استفاده از امواج فراصوت و پیش‌فرآوری بیولوژیکی نیز می‌توان نام برد. اگر چه به لحاظ آزمایشگاهی بسیاری از این روش‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند ولی نتیجه‌های آزمایشگاهی تنها راندمان نظری تولید بوتانول را ارایه می‌دهد؛ بنابراین محاسبه هزینه‌های فرایندهایی که از انواع پیش‌فرآوری استفاده نمودند، نیاز به آنالیز فنی و اقتصادی جامع و کامل دارد؛ زیرا این پیش‌فرآوری‌ها اثرهای اقتصادی بر کل فرایند تحمیل می‌کنند برای نمونه پیش‌فرآوری با اسید رقیق که به‌طور معمول با سولفوریک‌اسید انجام می‌شود، باعث افزایش نسبی راندمان هیدرولیز تا حدود ۹۰-۸۰٪ شده، ولی از سوی دیگر بازدارنده‌هایی مانند فورفورال و هیدروکسی متیل فورفورال را برای فرایند تخمیر ایجاد می‌کند. از بین بردن این بازدارنده‌ها، مستلزم صرف هزینه و از دست رفتن بخشی از قندهای قابل تخمیر است. از طرف دیگر بسته به نوع پیش‌فرآوری غلظت مواد جامد (نسبت جامد به مایع) پیش‌فرآوری شده و زمان انجام این فرایند متفاوت است، که باعث تأثیر مستقیم بر اندازه راکتور می‌شود. در پیش‌فرآوری‌هایی که درصد بارگذاری جامد کم و زمان ماند بالایی دارند، نیاز به هزینه سرمایه‌گذاری زیادی برای راکتور پیش‌فرآوری می‌باشند، که این افزایش هزینه، باعث کاهش سودآوری فرایند می‌شود. همچنین پیش‌فرآوری‌هایی که در آن‌ها از مواد شیمیایی گران استفاده می‌شود، هزینه‌های عملیاتی بالایی دارند. برای نمونه هزینه عملیاتی استفاده از سدیم‌هیدروکسید از سولفوریک‌اسید بالاتر است؛ زیرا هم غلظت و هم قیمت سدیم‌هیدروکسید بیش‌تر از اسید است. بنابراین اثر پیش‌فرآوری بر هزینه‌های فرایند نیاز به بررسی همه‌جانبه و کلی

فرایند دارد. تعدادی از مطالعه‌های فنی - اقتصادی به مقایسه‌ی اثرات اقتصادی انواع پیش‌فرآوری برای تولید اتانول پرداخته‌اند، ولی برای بوتانول چنین مطالعه‌هایی در دسترس نبوده است [۲۰-۱۸].

هیدرولیز

هیدرولیز کربوهیدرات‌ها، دومین مرحله از تبدیل مواد لیگنوسلولزی به بوتانول می‌باشد، که در طی آن قندهای قابل تخمیر مانند گلوکز و زایلوز تولید می‌شوند. روش‌های گوناگونی برای هیدرولیز وجود دارد که می‌تواند توسط اسید رقیق، اسید غلیظ و همچنین آنزیم‌ها صورت گیرد [۲۱]. هزینه‌ی تجهیزها برای هیدرولیز آنزیمی در مقایسه با هیدرولیز اسیدی و بازی کم‌تر است، زیرا هیدرولیز آنزیمی به‌طور معمول در شرایط معتدل اسیدی (pH=۴/۸) و دمای (۵۰-۴۵ درجه سلسیوس) صورت می‌گیرد [۲۰]. هیدرولیز اسیدی در مقایسه با هیدرولیز آنزیمی در دمای به‌نسبت بالا (۱۸۰ الی ۲۰۰ درجه سلسیوس) و زمان کوتاه‌تر انجام می‌گیرد. همچنین هیدرولیز اسیدی بازدارنده‌های بیش‌تری تولید می‌کند. به طوری که یک فرایند سم‌زدایی برای بین بردن بازدارنده‌های فرایند تخمیر، مورد نیاز است که به‌طور معمول هزینه بر و نیاز به تجهیزها دارد. فرمیک‌اسید، استیک‌اسید و لوولینیک‌اسید از جمله اسیدهای تشکیل شده حین هیدرولیز اسیدی با سولفوریک‌اسید هستند، که باید برای مرحله تخمیر حذف شوند [۲۴-۲۲]. پس از پیش‌فرآوری و هیدرولیز، مرحله‌ی تخمیر به وسیله رشته‌های باکتری‌های گوناگون انجام می‌شود. معروف‌ترین باکتری‌ها در این زمینه باکتری‌های گروه کلاستریدیم هستند، که می‌توان به کلاستریدیم / استوبوتیلیکوم، کلاستریدیم بیجریکتی، کلاستریدیم کربوکسیدپورانس، کلاستریدیم ساکاربوتیلیکوم اشاره کرد. در این میان، باکتری کلاستریدیم / استوبوتیلیکوم یکی از بهترین سویه‌های میکروبی شناخته شده است، که قادر به متابولیسم کردن طیف گسترده‌ای از کربوهیدرات‌ها مانند گلوکز، لاکتوز، پنتوز و هگزوز به بوتانول همراه با مخلوط استون، اتانول، دی‌اکسیدکربن، هیدروژن و سایر مواد شیمیایی می‌باشد [۲۷-۲۵]. تخمیر ABE توسط کلاستریدیم / استوبوتیلیکوم طی دو فاز جداگانه صورت می‌گیرد، فاز تولید اسید و فاز تولید حلال. در فاز تولید اسید، سلول‌ها به صورت نمایی رشد کرده و مقادیر زیادی استیک‌اسید، بوتیریک‌اسید تولید می‌کنند؛ که به دنبال آن pH محیط کاهش می‌یابد. پس از فاز تولید اسید، سلول‌ها وارد فاز سکون خود می‌شوند و متابولیسم سلول‌ها به سمت تولید حلال تغییر می‌یابد. در این مرحله اسیدهای آلی تولید شده، تجزیه و ABE تولید می‌شود. این فرایند به غلظت بوتانول بالاتر از ۲۰ گرم در لیتر و مواد بازدارنده مانند ترکیب‌های فنولیک و تانن‌دار بسیار حساس است، به طوری که غلظت بالای این مواد باعث توقف تخمیر می‌شود [۳۰-۲۸، ۱۳]. استوکیومتری واکنش‌های تخمیر با استفاده از گلوکز به صورت واکنش‌های (۱) تا (۵) نشان داده شده است [۳۱]:

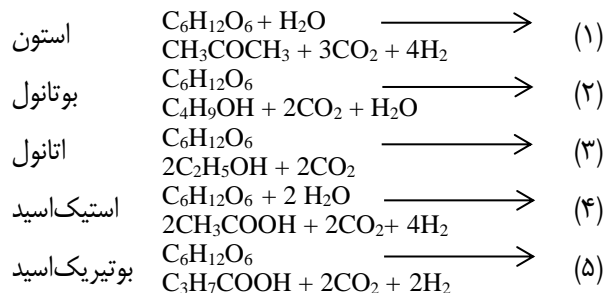
به کار رود، مگر این که یکی از روش‌های نوین تخمیر، هم‌زمان با بازیابی حلال به کار گرفته شود. *Qureshi* و همکاران [۴۰] در سال ۱۹۹۲ میلادی روش تخمیر نیمه‌پیوسته را همراه با خوراک آب‌پنیر در غلظت ۳۵۰ گرم در لیتر و با استفاده از باکتری *کلاستریدیوم استوبوتیلیکوم* برای تولید بوتانول به کار بردند. در این فرایند سه روش گوناگون جداسازی بوتانول شامل تراوش استخراجی^۱، عریان‌سازی با گاز^۲ و تراوش تبخیری^۳ مقایسه شدند. در سه فرایند بالا به ترتیب ۵۷/۸، ۶۹/۱ و ۴۲ گرم در لیتر حلال تولید شد.

فرایند تخمیر پیوسته به دلیل کاهش فاز تاخیر رشد میکروارگانیسم و فرآورده‌های بیش‌تر در واحد زمان و حجم راکتور، نسبت به تخمیر ناپیوسته و نیمه‌پیوسته برتری دارد [۳۲]. عدم پایداری در مدت زمان زیاد، مشکل جدی است که در محیط کشت‌های پیوسته وجود دارد و حتی این امکان وجود دارد که با گذشت زمان با کاهش تولید حلال‌ها روبه‌رو شویم، که همراه با افزایش تولید اسیدها می‌باشد. در روش تخمیر پیوسته ممکن است فرآورده‌های بالا باشد، ولی به هر حال غلظت پایین فرآورده‌های در مقایسه با تخمیر ناپیوسته از نظر هزینه چشمگیر می‌باشد. به منظور کاهش مشکل‌های استفاده از این نوع تخمیر، سامانه تخمیر پیوسته‌ی دو و یا چند مرحله‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. *Bahl* و همکاران [۴۱] مقدار غلظت حلال تولیدی را در یک سامانه دو مرحله‌ای با استفاده از باکتری *کلاستریدیوم استوبوتیلیکوم*، ۱۸/۱ گرم در لیتر گزارش داده‌اند؛ که با غلظت حلال‌های تولیدی در یک راکتور ناپیوسته چشمگیر می‌باشد. *Marlatt* و همکاران [۴۲] نیز داده‌های عملکرد پیوسته را توسط *کلاستریدیوم بهبود یافته ATCC 4259* انجام داده و به ۱۶-۱۴ گرم در لیتر ABE با بهره‌وری ۱/۵-۱/۳ گرم بر لیتر بر ساعت رسیده‌اند.

مرحله‌های پایین دستی فرایند

جداسازی و بازیابی فرآورده

پس از مرحله‌ی تخمیر، به مرحله جداسازی و بازیابی فرآورده می‌رسیم، که این مرحله تأثیر چشمگیر بر صرفه اقتصادی فرایند تولید در مقیاس صنعتی دارد. از تکنیک‌های جداسازی بوتانول می‌توان به جذب، استخراج مایع - مایع، تراوش تبخیری، اسمز معکوس، عریان‌سازی گاز و عریان‌سازی در خلأ اشاره کرد. با توجه به غلظت کم حلال‌های تولید شده در محیط تخمیر، تخمیر و جداسازی هم‌زمان در به صرفه بودن طرح، نقش مؤثری را می‌تواند بازی کند. پس از تخمیر و جداسازی هم‌زمان



انواع فرایند تخمیر

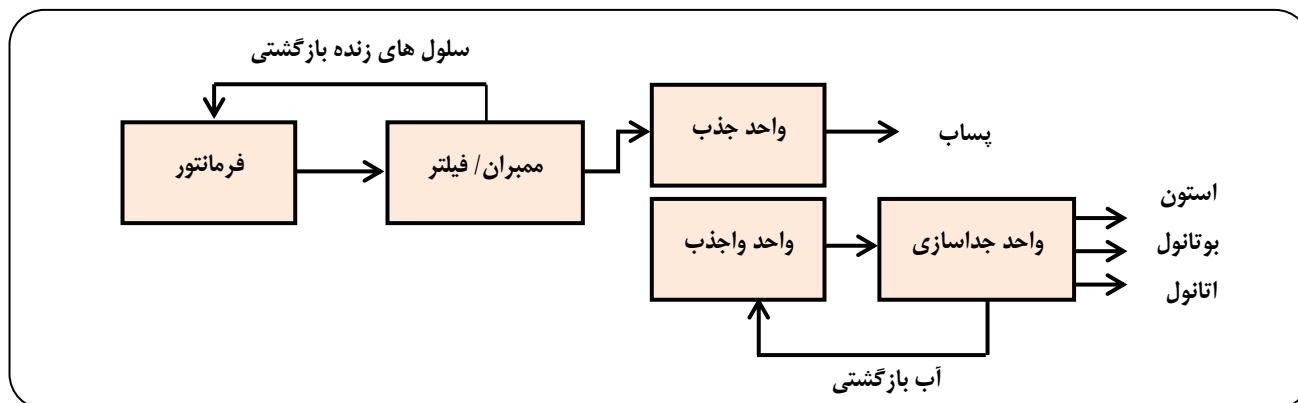
فرایند تخمیر می‌تواند به صورت ناپیوسته، نیمه‌پیوسته و پیوسته انجام شود. در فرایند تخمیر ناپیوسته زمان معمول تخمیر ۷۲-۴۸ ساعت می‌باشد. با استفاده از گونه باکتری *کلاستریدیوم بیجرینیکی BAI01*، که یک گونه بهبود یافته است، می‌توان بوتانول را در بیش‌ترین غلظت خود، یعنی حدود ۳۳ گرم در لیتر، تولید کرد [۳۴]. به طور کلی در فرایند ناپیوسته، غلظت حلال‌های تولیدی در محیط کشت حدود ۱۸ تا ۳۳ گرم بر لیتر، بازده حدود ۰/۴۴-۰/۴۰ گرم حلال بر گرم قند و بهره‌وری حدود ۰/۴۶-۰/۳۴ گرم بر لیتر بر ساعت می‌باشد [۳۵-۳۷]. پژوهش‌های زیادی برای افزایش بازدهی فرآورده در فرایند تخمیر ناپیوسته صورت گرفته است. پژوهش‌ها نشان داده است که هیدرولیز هم‌زمان سوبسترا به قند و تبدیل آن به بوتانول در فرایند ABE به عنوان یک گزینه مناسب، به عنوان جایگزین استفاده از قند خالص، گزارش شده است [۳۸].

فرایند تخمیر نیمه‌پیوسته به دلیل امکان افزایش مصرف سوبسترا در واحد زمان و حجم راکتور و در نتیجه تولید بیش‌تر فرآورده، مورد توجه صنعت قرار گرفته است. به طور کلی روش تخمیر نیمه‌پیوسته برای فرایندهایی به کار می‌رود که غلظت بالای خوراک اثرهای سمی برای محیط کشت داشته باشد. انجام فرایند بدین صورت می‌باشد که خوراک با غلظت حدود ۶۰-۱۰۰ گرم در لیتر، وارد حجم کمی از محیط تخمیر که به‌طور معمول کم‌تر از نصف حجم فرماتور است، می‌شود. با مصرف خوراک توسط باکتری، خوراک غلیظ‌تری با نرخ پایین به راکتور تزریق می‌شود و مرحله به مرحله این عمل تکرار می‌شود. به این ترتیب در طول زمان تخمیر، غلظت خوراک در فرماتور کم‌تر از مقدار سمی باقی می‌ماند [۳۹]. زمانی که از این روش استفاده می‌شود، حجم محیط کشت با گذشت زمان افزایش می‌یابد، هنگامی که حجم محیط کشت به حدود ۷۵ درصد حجم فرماتور برسد، خوراک دهی قطع می‌شود. از آن‌جا که بوتانول برای سلول‌های باکتری‌های *کلاستریدیوم استوبوتیلیکوم* و *کلاستریدیوم بیجرینیکی* سمی هستند، روش تخمیر نیمه‌پیوسته در این مورد نمی‌تواند

(۱) Perstraction

(۳) Pervaporation

(۲) Gas stripping



شکل ۱- تخمیر و بازیابی فرآورده با روش جذب به صورت هم‌زمان [۴۶].

در میزان بهره‌وری داشته است [۴۸]. مانع واقعی این فناوری انتخاب استخراج‌کننده مناسبی است که نه تنها باید انتخاب‌پذیری بالایی برای بوتانول داشته باشد بلکه نیابستی اثر بازدارنده برای تخمیر داشته باشد [۴۷]. به عنوان نمونه در استخراج مایع - مایع و تخمیر هم‌زمان بوتانول، از یک آرای استفاده کرد [۴۹، ۵۰]. اگر چه گزینه‌های مناسب برای حلال استخراج‌کننده وجود دارد، ولی هزینه‌ی کلی جداسازی با استخراج به دلیل نیاز به فرایند بازیابی و استفاده دوباره از ماده‌ی استخراج‌کننده هنوز هم بالاتر از بقیه‌ی روش‌های جداسازی است. به‌تازگی تلاش برای بهبود تخمیر استخراجی با معرفی غشای نفوذپذیر در میان محلول‌های تخمیر و حلال‌های استخراج‌کننده نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در این حالت زمانی که حلال‌ها استون و بوتانول باشند، می‌توانند از غشاء نفوذ کنند و خیلی تند در مایع استخراج‌کننده حل شوند [۵۱، ۵۲].

عریان‌سازی گاز

مطالعه‌های بسیاری روش عریان‌سازی گاز را به عنوان بهترین فناوری، برای بازیابی بوتانول پیشنهاد می‌کنند [۵۳]. این پیشنهاد به دلیل برتری‌های فراوانی چون استفاده‌نکردن از ترکیب‌های مضر برای تخمیر، نیازنداشتن به غشاهای گران‌قیمت و مضر و حذف نکرده مواد مغذی و واسطه‌های واکنش در طول عریان‌سازی می‌باشد [۳۹]. در این فناوری، گازهای به دست آمده از تخمیر (H_2 و CO_2) از بالای فرمانتور خارج شده و سپس در یک کندانسور سرد می‌شوند. درصد زیادی از بوتانول و دیگر حلال‌ها در کندانسور به مایع تبدیل شده و در یک جداکننده دو فاز از فاز گاز جدا می‌شوند. سپس گازهای باقی‌مانده (H_2 و CO_2) برای جداکردن حلال‌های بیشتر به فرمانتور باز می‌گردند. این عمل به بالا بردن غلظت بوتانول در فرمانتور کمک می‌کند [۵۴].

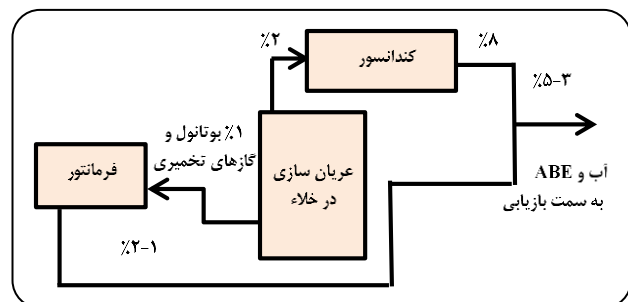
یک واحد بازیابی فرآورده برای تصفیه بوتانول و فرآورده‌های جانبی در خلوص بالا استفاده می‌شود که، معمولاً شامل چندین برج تقطیر، برج‌های استخراج، و دکانتور است [۴۵-۴۳]. در ادامه به توضیح هر یک از این فناوری‌ها پرداخته شده است.

جذب

بوتانول در محلول تخمیر می‌تواند توسط جاذب، جذب شده و سپس توسط عملیات گرمایی از جاذب جداسازی شود. در میان مواد گوناگون سیلیکات، پلی وینیل پیریدین و زغال اکتیو معروف‌ترین جاذب‌ها هستند [۴۶، ۴۷]. استفاده مستقیم از جاذب بدون حذف توده‌ی سلولی از محیط تخمیر، می‌تواند باعث ایجاد رسوب در جاذب شود. به منظور غلبه بر این مشکل، یک غشای میکروفیلتراسیون یا اولترافیلتراسیون بین ستون جذب و فرمانتور قرار می‌گیرد تا توده‌ی سلولی از ABE جدا، و دوباره به فرمانتور بازگردانده شود. کیورث و همکاران [۴۶] سامانه ارایه شده در شکل ۱، را برای تولید بوتانول مورد بررسی قرار دادند. در این سامانه عملکرد واحد‌های جذب و واجذب به طور متوالی با یک‌دیگر تعویض می‌شود؛ بنابراین سامانه‌ی که در حال جذب است پس از چند دقیقه اشباع شده و وارد مرحله واجذب می‌شود. سامانه‌ای هم که در مرحله واجذب است بدون حلال شده و مواد خروجی فرمانتور برای جذب شدن استون، بوتانول و اتانول به آن وارد می‌شوند. این پژوهشگران نشان دادند که اگرچه وجود غشا باعث افزایش هزینه‌ها می‌شود، ولی با استفاده از روش جذب، بوتانول ورودی به بخش بازیابی، می‌تواند بیش‌ترین غلظت را نسبت به حالتی که از صافی استفاده نشود، داشته باشد بنابراین با وجود افزایش هزینه تجهیزات جذب افزایش غلظت حلال‌ها در ورود به بخش تقطیر باعث کاهش هزینه برج‌های تقطیر می‌شود.

استخراج مایع - مایع

در بیش‌تر مطالعه‌های روش استخراج مایع - مایع افزایش ناچیزی



شکل ۲- مرحله‌ی تخمیر و جداسازی هم‌زمان بوتانول [۳۱].

کم‌تر از تولید نسبت به روند پتروشیمیایی است؛ ولی در عوض هزینه‌های سرمایه‌گذاری برای کارخانه‌ی تولید بوتانول به روش زیستی بسیار بیش‌تر از تولید به روند پتروشیمیایی است. این پژوهشگران حساسیت اقتصادی به قیمت مواد اولیه را یکی از عامل‌های مهم برای سرمایه‌گذاری نکردن برای تولید بوتانول به روش زیستی شناخته‌اند، ولی با این وجود قیمت مواد خام و فرآورده‌ها را تا حد زیادی وابسته به تقاضا و بازارهای آینده برای این حلال‌ها دانستند. به طور کلی شرایط بازار، عرضه و تقاضا، فاکتورهای مهمی در توسعه‌ی روند تولید بوتانول، به روش زیستی هستند. *Tao* و همکاران [۳۱] نیز به طراحی و ارزیابی اقتصادی تولید بوتانول زیستی از بخش دانه ذرت در کشور آمریکا و در سال ۲۰۰۷ میلادی پرداختند. در این فرایند نخست دانه ذرت خرد و سپس طی فرایند قندسازی به فاز مایع تبدیل می‌شود. در این فرایند نیازی به مرحله‌ی پیش‌فرآوری نیست. پس از مایع‌سازی، یک میکروارگانیزم از گونه‌ی کلستریدیوم برای تخمیر قندهای مونومر به ABE افزوده می‌شود. میانگین زمان اقامت در تخمیر ۷۲ ساعت (۳ روز) و فرایند تخمیر به صورت ناپیوسته انجام می‌شود، ولی بقیه‌ی فرایند به طور پیوسته عمل می‌کند. درصد تبدیل قند به استون، بوتانول و اتانول در مرحله‌ی تخمیر به ترتیب ۲۷٪، ۵۴٪ و ۴/۵٪ گزارش شده است. پس از تخمیر برای بازیابی بوتانول نیز از روش عریان‌سازی در خلا به عنوان ارزان‌ترین راه برای کاهش سرمایه‌گذاری استفاده شده است. نسبت بالای بوتانول متراکم شده در کندانسور بخش عریان‌سازی و بازگشت جریان گازهای تخمیری به فرماتور، باعث می‌شود تا جریان بوتانول از ۲٪ وزنی بیش‌تر نشود. این غلظت، بیشینه حد قابل تحمل برای باکتری در محیط آبی است. پس از زمان اقامت ۷۲ ساعته، محلول آبی تخمیر با جریانی که از عریان‌سازی در خلا می‌آید، مخلوط و منجر به تولید ۵-۳٪ وزنی بوتانول می‌شود و این جریان به محل تقطیر ارسال می‌شود تا ABE خالص شده برای فروش آماده شود [۵۵]. شایان ذکر است در فرایند توصیف شده (شکل ۲)، تخمیر و جداسازی بوتانول از محیط تخمیر به طور هم‌زمان طراحی شده تا از سمی شدن محیط، جلوگیری شود.

تراوش تبخیری

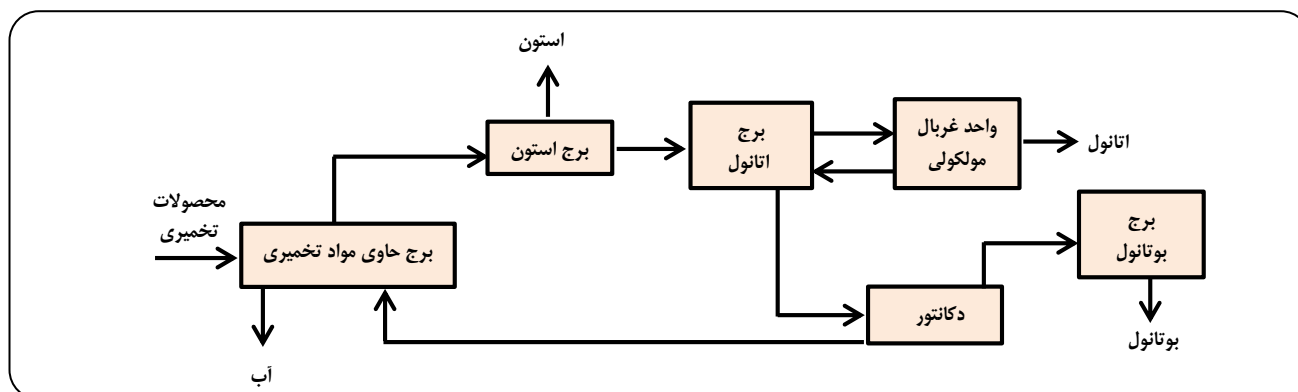
برای جداسازی و خالص‌سازی حلال‌ها از مخلوط آزتوتروپ، فرایند تراوش تبخیری جذابیت بیش‌تری نسبت به تقطیر دارد. دلیل این امر نیاز به انرژی بالا در فرایند تقطیر آزتوتروپیک است، این در حالی است که تراوش تبخیری قادر به جداسازی این مخلوط‌ها با انرژی نسبی کم‌تری است. در فرایند تراوش تبخیری از غشاهای پلیمری، سرامیکی و مایع برای بازیابی حلال‌ها استفاده می‌شود. از این فناوری در فرایند تخمیر برای بهبود عملکرد تخمیر، با حذف هم‌زمان بوتانول از محیط تخمیر، استفاده می‌شود. با این وجود هزینه سرمایه‌گذاری زیاد سامانه‌های غشائی تاکنون بزرگ‌ترین مانع برای استفاده از این گزینه است. این هزینه حدود ۵،۶ برابر سامانه تقطیر ساده است [۵۵-۵۸].

بخش بهره بردای از پسماند

پس از تخمیر و بازیابی، استفاده از پسماند بخش مهمی در اقتصادی کردن طرح است. پسماند سلولزی به‌طور عمده شامل قندهای غیرقابل استفاده و لیگنین است. مواد پسماند برای تخمیر ABE، به علت غلظت کم قندهای باقی مانده در آن، یک ماده اولیه مناسب نیست. با این حال می‌توان از انرژی موجود مواد جامد باقی مانده، برای احتراق مستقیم و از انرژی مواد مایع باقیمانده برای تولید بیوگاز، با هضم بی‌هواری باکتری‌ها، استفاده نمود [۵۹]. تاکنون، مرحله‌های فرایند تولید ABE شرح داده شد. اکنون به بررسی شبیه‌سازی‌های انجام شده از مواد اولیه غیرلیگنوسولوزی و لیگنوسولوزی در مقیاس صنعتی پرداخته شده، تا عامل‌های تأثیرگذار در اقتصاد فرایند، مشخص و بررسی شوند.

مرور مطالعه‌های فناوری - اقتصادی تولید بوتانول از مواد اولیه غیرلیگنوسولوزی

به طور کلی تفاوت روند تولید بوتانول از مواد اولیه غیرلیگنوسولوزی در مقایسه با مواد لیگنوسولوزی، در بخش بالادستی فرایند می‌باشد. بررسی انجام شده توسط *Marlatt* و همکاران [۴۹] در زمره اولین پژوهش‌های صورت گرفته در راستای برآورد اقتصادی تولید بوتانول زیستی است. این پژوهشگران به مقایسه‌ی هزینه‌ی تولید بوتانول زیستی از دانه ذره‌های با بوتانولی که از پروپیلن روی کاتالیست رودیوم در فرایندهای پتروشیمیایی تولید می‌شد، پرداختند. ارزیابی اقتصادی، بر مبنای قیمت دانه ذرت که در آن زمان ۱۲/۰ دلار بر هر کیلوگرم و پروپیلن که ۱۹ یورو بر هر پوند بوده، انجام شده است. این پژوهش نشان داد تفاوت بارزی بین هزینه‌ی تولید و هزینه‌های سرمایه‌گذاری در این دو روش تولید بوتانول وجود دارد. هزینه‌ی تولید طی فرایند زیستی به میزان چشمگیری



شکل ۳- بخش پایین دستی فرایند تولید بوتانول از دانه ذرت [۳۱].

تا ۳۰٪ از هزینه‌های تولید بوتانول را به خود اختصاص می‌دهد که با فروش فراورده‌های جانبی می‌توان بیش از ۳۶٪ از این هزینه را، جبران کرد.

Manish Kumar و همکاران [۶۰] در سال ۲۰۱۱ میلادی پژوهش‌های خود را در کشور هند بر مبنای تحلیل اقتصادی مقایسه‌ای بین خوراک لیگنوسلولزی (باگاس ذرت، کاه جو، کاه گندم) و خوراک غیرلیگنوسلولزی (گلوکز، نیشکر، ذرت) که به طور گسترده و ارزان در کشور هند وجود دارد، انجام داده‌اند. طراحی کارخانه برای تولید ۱۰ هزار تن در سال بوتانول، در یک دوره عملیاتی ۳۳۰ روزه در سال انجام شده است. نتیجه‌ها نشان داده که هزینه‌ی تولید با استفاده از گلوکز به عنوان ماده اولیه چهار برابر بیش‌تر از سایر مواد اولیه است، و بهای تمام شده‌ی هر کیلوگرم بوتانول از نیشکر و مواد سلولزی به عنوان ماده اولیه ارزان‌تر به ترتیب ۰/۵۹ تا ۰/۷۵ دلار می‌باشد. سرانجام این پژوهشگران پارامترهای طراحی و فرایندی تأثیر گذار برای تولید اقتصادی بوتانول از نیشکر و مواد سلولزی را ارایه نمودند. مهم‌ترین پارامترها اندازه فرمانتور، ظرفیت کارخانه و عملکرد تولید برآورد شده، که بهینه‌سازی آن‌ها باعث کاهش چشمگیری در هزینه تولید بوتانول به ترتیب به میزان ۵۳٪، ۱۹٪ و ۳۱٪ می‌شود.

مرور مطالعه‌های فنی - اقتصادی تولید بوتانول از مواد اولیه

لیگنوسلولزی

در فرایند تولید بوتانول از مواد اولیه لیگنوسلولزی، یک واحد پیش‌فراوری به فرایند تولید بوتانول از مواد نشاسته‌ای اضافه می‌شود. در واقع پیش‌فراوری کلید اصلی کاهش هزینه‌های تولید در فرایندهایی است که در آن‌ها از مواد اولیه لیگنوسلولزی استفاده می‌شود [۶۱، ۱۸]. بدون استفاده از پیش‌فراوری، راندمان هیدرولیز به شدت کاهش می‌یابد و موجب نبود

در واحد خالص‌سازی ABE، همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده، فراورده تخمیری بدون گاز (شامل تمام حلال‌ها و آب) به واحد جداسازی ارسال می‌شود. خوراک برج اول دارای مواد تخمیری است، که برای حذف حدود ۹۰٪ آب و جامدات از حلال‌ها به کار می‌رود. آب به عنوان فراورده پایینی برج خارج شده، و می‌تواند دوباره در فرایند به کار گرفته شود. آب باقی‌مانده در فراورده بالایی این برج به طور چشمگیری بر عملکرد جریان پایین دستی تأثیر می‌گذارد. این جریان که دارای ABE تغلیظ شده است به سمت برج خالص‌سازی استون، ارسال می‌شود. در این برج استون از بالای برج جداسازی شده و از پایین برج مخلوط اتانول، آب، بوتانول و مقدار کمی از استون خارج می‌شوند. این جریان به برج خالص‌سازی اتانول فرستاده می‌شود. اتانول از بالای برج اتانول جداسازی شده و سایر مواد به یک دکانتور فرستاده می‌شوند. جریان غنی از آب خروجی از دکانتور به برج مواد تخمیری برگشت داده می‌شود و جریان غنی از بوتانول به سمت برج خالص‌سازی بوتانول فرستاده می‌شود [۳۱]. در برج اتانول اثر جریان بازبایی اتانول و غلظت آن برای عملکرد این برج و واحد غربال مولکولی بسیار مهم است. بهینه‌سازی غلظت اتانول، عملکرد واحد غربال مولکولی را برای به دست آوردن خلوص ۹۹/۵٪ فراورده اتانول و کمینه کردن اندازه بسترهای غربال مولکولی را تضمین می‌کند. در واحد غربال مولکولی اتانول می‌تواند با خلوص بالا تولید شود.

در پژوهش Tao و همکاران [۳۱]، تعداد روزهای عملیاتی ۳۵۰ روز معادل ۸۴۱۰ ساعت در سال در نظر گرفته شده که از هر ۷۰۰ هزار تن در سال دانه ذرت بر مبنای خشک، ۱۴۰ هزار تن بر سال بوتانول تولید شده است. این مقدار از بوتانول، معادل ۳۸ میلیون گالن بنزین است. در این فرایند سالیانه، ۵۶ هزار و ۳۸ هزار تن در سال به ترتیب استون و اتانول نیز تولید شده است. در این پژوهش، مواد اولیه

ولی از سوئی ماده آمونیاک هزینه بیش تری نسبت به کلسیم هیدروکسید دارد [۱۰]. در این شبیه سازی پس از سم زدایی، مواد موجود، به راکتور تخمیر هدایت می شوند، این در حالی است که هیدرولیز آنزیمی و تخمیر به طور هم زمان صورت می گیرد. حدود ۷۲ ساعت برای هیدرولیز سلولز و همی سلولز و ۴۴ ساعت برای استفاده کامل از گلوکز تحت تخمیر، مورد نیاز است [۱۰]. پس از تخمیر، مخلوط ABE تولید شده و آب از طریق مبدل گرمایی به واحد بازیابی هدایت می شوند. در واحد بازیابی برای جدا کردن ABE به سه سامانه برج تقطیر و دکانتور نیاز است. در برج تقطیر اول استون و در برج دوم پس از این که اتانول در یک غربال مولکولی آب زدایی شد، خالص سازی می شود. پس از جداسازی اتانول، مایع باقی مانده به دکانتور هدایت می شود. در دکانتور بخش کمی از آب، استون و اتانول باقی مانده از جریان مواد سبک و عمده ی بوتانول و آب از جریان پایین دکانتور خارج می شود. جریان پایین دکانتور به سمت برج تقطیر نهایی می رود و بوتانول از بقیه مواد جداسازی می شود. همه ABE جدا شده در پالایشگاه زیستی ذخیره شده و مطابق با نیاز می تواند به بازار عرضه شود [۱۰].

در بخش بهره برداری از پسماند، نخست جامد و مایع با استفاده از صافی فشرده، از هم جدا می شوند. سپس پسماند مایع برای اولین بار به هاضم بی هوازی، جایی که بیش تر قندها و مواد شیمیایی استفاده نشده به بیوگاز تبدیل می شوند، هدایت و جامد باقیمانده به بویلر برای تولید بخار ارسال می شود. از این بخار می توان با استفاده از توربین، برق تولید کرد. پس از تصفیه پسماند با استفاده از مواد شیمیایی و مجموعه ای از فرایندها مانند اکسیداسیون زیستی، جداسازی با غشا، اسمز معکوس و تبخیر می توان بیش از ۹۹٪ آب خالص تصفیه شده به دست آورد [۱۰].

ارزیابی اقتصادی ارایه شده توسط Baral و همکاران [۱۰]، مربوط به سال ۲۰۱۵ میلادی می باشد. در این پژوهش ۵٪ از کل هزینه ی تولید بوتانول برای آماده سازی خوراک، ۱۱٪ برای مرحله ی پیش فراوری، هیدرولیز و تخمیر، ۱٪ برای فرایند سم زدایی، ۱۰٪ هزینه ها برای بازیابی و جداسازی و ۲۲٪ در قسمت استفاده از پسماند، صرف شده است.

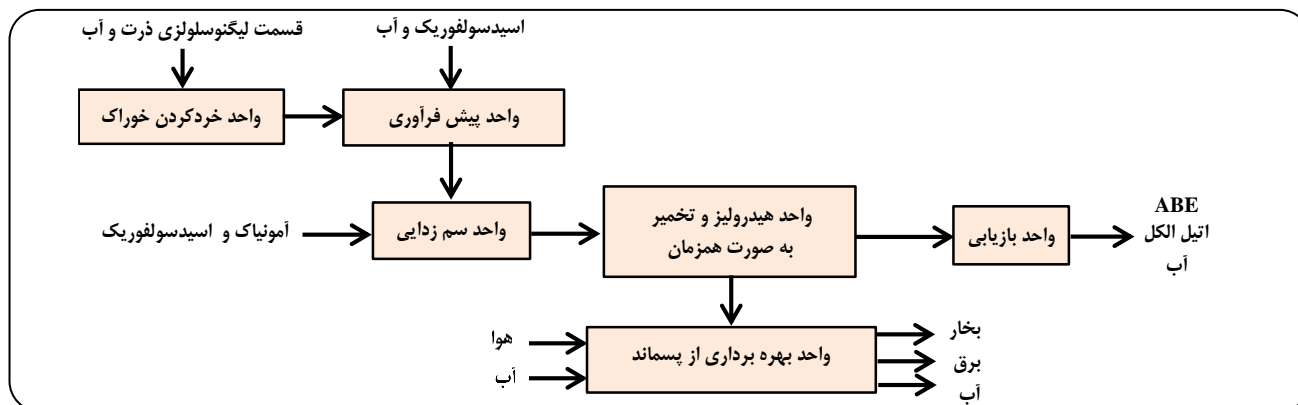
فرایند تولید بوتانول از باگاس ذرت با سامانه بازیابی تراوش تبخیری و چهار برج تقطیر

Malmierca و همکاران [۶۲] نیز به بررسی تولید بوتانول از بخش لیگنوسلولزی گیاه ذرت پرداخته اند. این فرایند همانند فرایندهای پیشین با ریز کردن ذره های زیست توده آغاز می شود (شکل ۵). سپس زیست توده با یک محلول ۰/۵٪ سولفوریک اسید و آب به منظور ایجاد نسبت جامد

صرفه اقتصادی فرایند می شود. تفاوت بارز دیگر فرایند تولید بوتانول از مواد نشاسته ای، مانند ذرت و مواد لیگنوسلولزی مانند کاه ذرت، فرایند هیدرولیز آنزیمی است. بخش عمده ای از دانه ذرت دارای مواد نشاسته ای است که برای هیدرولیز نیاز به آنزیم های *آلفا آمیلاز* و *گلوکو آمیلاز* دارد. این آنزیم ها در مقیاس صنعتی و با قیمت کمی تولید می شوند و به همین دلیل است که تولید اتانول از دانه ذرت در کشور آمریکا در مقیاس صنعتی مقرون به صرفه است. ولی فرایند هیدرولیز بخش لیگنوسلولزی نیاز به آنزیم های سلولاز و بتاگلوکوسیداز دارد. این آنزیم ها بسیار گران تر از آنزیم های مورد نیاز برای هیدرولیز نشاسته هستند. همچنین برای انجام هیدرولیز بخش لیگنوسلولزی نیاز به زمان ماند حدود ۳ روز می باشد. هزینه فرماتورها و هزینه آنزیم برای تولید بوتانول از مواد لیگنوسلولزی از جمله هزینه های چشمگیر این فرایند هستند [۱۳]. در ادامه برخی از فرایندهای طراحی شده برای تولید بوتانول از مواد لیگنوسلولزی بررسی شده اند.

فرایند تولید بوتانول از باگاس ذرت با سامانه بازیابی سه برجی و غربال مولکولی

شکل ۴ یک نمای کلی از شبیه سازی فرایند طراحی شده از بخش لیگنوسلولزی گیاه ذرت، توسط Baral و همکاران [۱۰] را نشان می دهد. تبدیل قسمت های لیگنوسلولزی گیاه ذرت به ABE در این فرایند نیز شامل کاهش سایز ذره های خوراک، پیش فراوری، سم زدایی، تخمیر، بازیابی فراورده و استفاده از پسماند فرایند است. در میان روش های موجود برای پیش فراوری، پیش فراوری با اسید رقیق، مرسوم ترین روش پیش فراوری است، که در این شبیه سازی به کار گرفته شده است [۵۹]. پیش فراوری با استفاده از مخلوط آب و سولفوریک اسید ۰/۱٪ که نسبت بارگذاری جامد ۳۰٪ وزنی است، آغاز می شود. به طور معمول در پیش فراوری با اسید رقیق، میزان اسید از ۰/۵ تا ۲٪ وزنی است. در حالی که با غلظت سولفوریک اسید از ۰/۵ تا ۲٪ وزنی ممکن است به مقدار زیادی بر هزینه تولید بوتانول تأثیر نگذارد، ولی تأثیر اصلی آن بر هزینه تجهیزات خواهد بود، زیرا با افزایش غلظت سولفوریک اسید، نیاز به مقاومت بالاتر تجهیزات در برابر خوردگی اسید نیاز است. پس از پیش فراوری از یک ماده قلیایی مانند کلسیم هیدروکسید برای خنثی سازی و کاهش pH و حذف بازدارنده ها استفاده می شود. به هنگام استفاده از کلسیم هیدروکسید یک فرایند جداسازی نمک نیز لازم است. ولی این جداسازی منجر به از دست دادن قند زیادی تا ۱۳٪ وزنی می شود. برخی از فرایندها، استفاده از آمونیاک را به جای کلسیم هیدروکسید توصیه می کنند. استفاده از این ماده برای سم زدایی اتلاف قند کمتری دارد،



شکل ۴- شبیه‌سازی فرایند تولید ABE از بخش لیگنوسولوزی گیاه ذرت توسط Baral و همکاران [۱۰].

بوده که به برج‌های تبخیر فرستاده می‌شود. جریان دیگر برای بازیابی دوباره در فرماتور، در HX-04 تا دمای ۳۴ درجه سلسیوس خنک می‌شود. با توجه به ضریب‌های استوکیومتری در واکنش بالا، در این فرایند هدف تولید استون و بوتانول بوده است. بنابراین جداسازی مخلوط بوتانول و استون با برج تقطیر TC-01 که دارای ۲۰ سینی است، آغاز می‌شود. این برج در فشار ۱ بار عمل، و خوراک در سینی دوم وارد می‌شود. بخش چشمگیری از جریان ورودی برج، آب است و در مرحله اول آب تا حد ممکن حذف می‌شود. دمای ریویلر به تقریب در ۱۰۰ درجه سلسیوس ثابت می‌شود تا آب موجود به خلوص بالا برسد. از جریان بالای برج TC-01 آزنوتروپ بوتانول، آب و استون به دست می‌آید. این جریان پس از کندانس شدن وارد جداساز PS-01 مایع-مایع می‌شود. پس از آن فاز آبی به سینی اول برج TC-01 به عنوان بازروانی بازگردانده و فاز آلی به برج تقطیر دوم یعنی برج TC-02 منتقل می‌شود. برج TC-02 دارای ۱۵ سینی است؛ جریان به سینی هفتم که فشار ۰/۵ بار و دما ۶۲ درجه سلسیوس است، هدایت می‌شود. از بالای برج، استون با درصد خلوص ۹۹٪ خالص‌سازی می‌شود و از پایین برج، آب و بوتانول در دمای ۷۴/۸ درجه سلسیوس خارج می‌شود. سرانجام مخلوط آب و بوتانول به عنوان تنها فاز آلی به برج TC-03 ارسال می‌شود. برج TC-03 شامل ۲۰ سینی است که در فشار ۱ بار عمل می‌کند. بوتانول خالص از پایین برج و آزنوتروپ بوتانول و آب از بالای آن خارج می‌شود. ماده آلی جدا شده از جداساز مایع-مایع PS-02 به برج TC-03 بازگردانده می‌شود و از سوی دیگر فاز آبی به برج آخر TC-04 وارد می‌شود، تا در آن آب خالص از پایین برج خارج شود. برج TC-04 دارای ۱۵ سینی است که در فشار ۱ بار عمل می‌کند و خوراک در سینی دوم وارد می‌شود [۶۲]. شکل ۵ روند توصیف شده در این بخش را نشان می‌دهد.

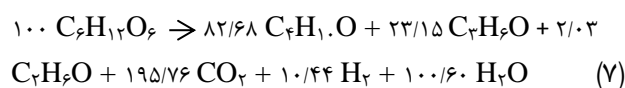
به مایع ۱۰٪ برای پیش‌فراوری، مخلوط می‌شود. در داخل راکتور R-01 در شرایط دمایی ۱۲۱ درجه سلسیوس و فشار ۲/۱ بار، ساختار همی‌سلولز به‌طور کامل تخریب و به قندهای قابل تخمیر، به‌طور عمده پنتوز و آرابینوز تبدیل می‌شود. ترکیبات دیگر به صورت استیک‌اسید، HMF و گلوکز نیز به وجود می‌آیند. به طور کلی گرمای واکنش برای همه واکنش‌های شیمیایی از جمله واکنش پیش‌فراوری از رابطه (۱) محاسبه می‌شود [۶۲]:

$$\Delta H = \dot{H}_{\text{محلول ورودی}} + \dot{H}_{\text{زیست‌توده ورودی}} - \dot{H}_{\text{خروجی}} = \text{گرمای واکنش} \quad (1)$$

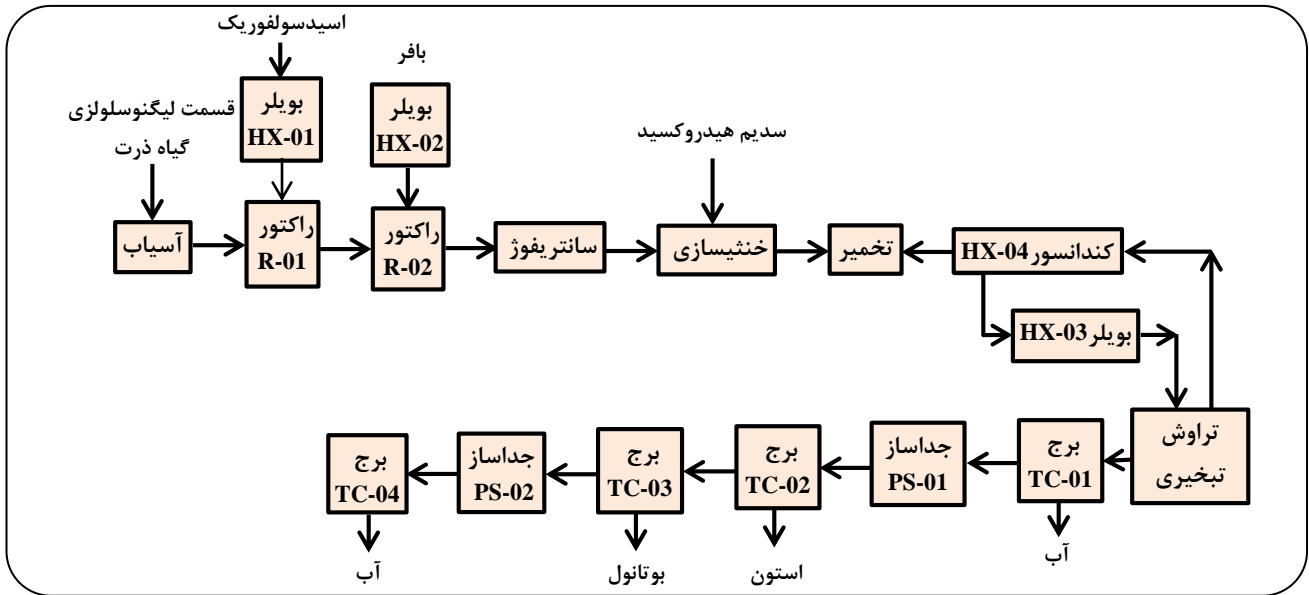
در راکتور R-02 نیز هیدرولیز در دمای ۵۰ درجه سلسیوس انجام و جریان خروجی از این راکتور، به سانتریفیوژ تغذیه می‌شود تا زیست‌توده جامد باقی مانده، حذف و جریان غنی از قندها به دست آید. پیش از تخمیر، جریان اصلی باید خنثی شود؛ بدین منظور هیدروکسید کلسیم برای خنثی کردن سولفوریک‌اسید افزوده می‌شود. واکنش شیمیایی خنثی شدن اسید در واکنش (۶) نشان داده شده است [۶۲].



سرانجام، جریان خنثی شده که حاوی قند است تا دمای ۳۴ درجه سلسیوس خنک می‌شود، تا دما برای گونه‌های کلسترییدیوم اس پی پی که تحت شرایط بی‌هوازی کار می‌کنند، دلخواه شود [۶۲]. در مرحله‌ی تخمیر، واکنش (۷) انجام می‌شود:



پس از تولید ABE، جریان تخمیر شده پیش از ورود به واحد بازیابی تراوش تبخیری تا دمای ۷۰ درجه سلسیوس در HX-03 گرم می‌شوند (شکل ۵). یکی از جریان‌های تراوش تبخیری شامل ABE



شکل ۵- فرایند تولید بوتانول از قسمت لیگنوسولوزی گیاه ذرت توسط *Malmierca* و همکاران [۶۲].

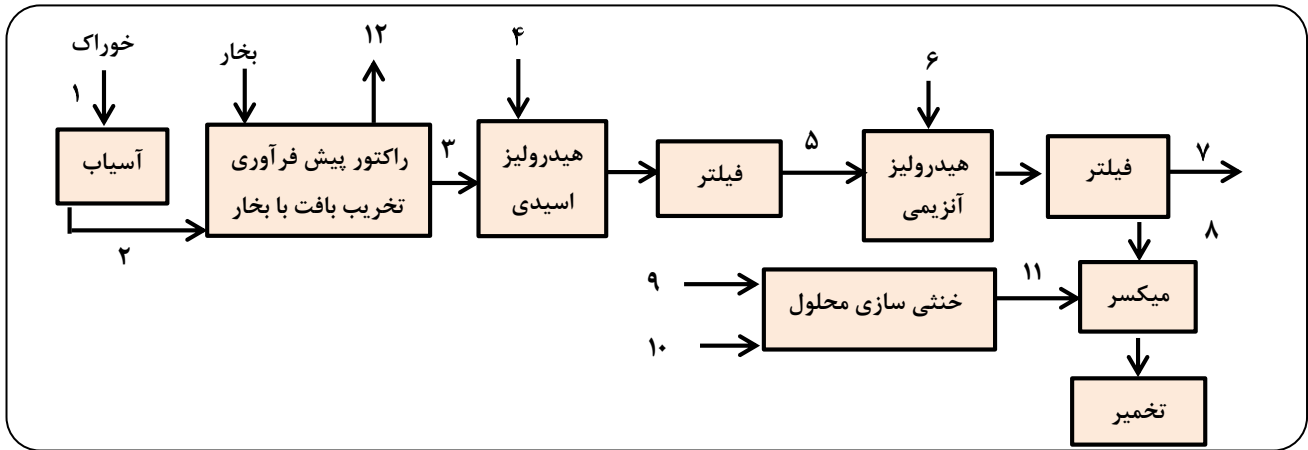
در شکل ۶ نمودار بلوکی مرحله‌های بالادستی فرایند تولید بوتانول که توسط *Alessandra* و همکاران [۱۶] طراحی شده است را نشان می‌دهد. در این فرایند پس از این که قسمت لیگنوسولوزی ذرت در سایز دلخواه آسیاب شده، تحت جریان ۲ به سمت راکتور پیش‌فراوری با بخار هدایت می‌شوند. جریان بخار اشباع شده به منظور پیش‌فراوری با روش تخریب با بخار آب، در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس وارد راکتور شده و بخار اضافی پس از پیش‌فراوری از جریان ۱۲ تخلیه می‌شود. در مرحله‌ی پیش‌فراوری، ترکیبات لیگنوسولوزی تحت عملیات با بخار اشباع قرار گرفته، و ناگهان فشار از روی آن‌ها برداشته می‌شود. این تغییر ناگهانی خود نوعی مزیت به شمار می‌آید، چرا که مواد بازدارنده‌ای (ترکیبات فنولی، وانیلین، اسید فرولیک و فورفورال) که طی روش‌های دیگر پیش‌فراوری تولید می‌شوند، به دلیل سرعت بالای عملیات در این روش، تشکیل نمی‌شوند. به طور کلی روش پیش‌فراوری تخریب با بخار آب، روش شناخته شده‌ای می‌باشد. این روش در مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته است.

سوسپانسیون زیست‌توده‌ی پیش‌فراوری شده (جریان ۳) به یک فرایند هیدرولیز دو مرحله‌ای ارسال می‌شود. جریان ۴ حاوی اسید HCL با سوسپانسیون جریان ۳ مخلوط می‌شود تا اولین هیدرولیز که هیدرولیز اسیدی است، انجام شود. جریان ۵، سوسپانسیون غنی از سلولز و لیگنین با جریان ۶ غنی از آنزیم برای ارایه‌ی هیدرولیز دوم که هیدرولیز آنزیمی است، مخلوط می‌شود.

جدول ۱- میزان مصرفی مواد اولیه بر حسب کیلوگرم بر کیلوگرم زیست‌توده [۶۲].

مواد خام	مقدار
سولفوریک‌اسید	۰/۰۸۳
کلسیم‌هیدروکسید	۰/۰۱۰
آنزیم‌ها	۰/۶۱۹
آب مقطر	۲۴/۰۰۰
بافرستریک‌اسید	۰/۲۱۶
سدیم‌هیدروکسید	۰/۰۸۴
باکتری	۰/۵۰۰

ارزیابی اقتصادی این فرایند در سال ۲۰۱۴ میلادی انجام شده است. در این آنالیز فنی - اقتصادی ظرفیت زیست‌توده‌ی ورودی به کارخانه ۱۲۶ هزار تن در سال می‌باشد. در این فرایند به ازای هر کیلوگرم زیست‌توده مصرفی بقیه‌ی مواد به میزانی که در جدول ۱ گزارش شده، مصرف می‌شوند. بازده فراورده‌های به‌دست آمده در واحد کیلوگرم بر کیلوگرم زیست‌توده این فرایند به ترتیب ۰/۲۱ برای بوتانول، ۰/۰۴۵ برای استون و ۰/۲۰ برای زیست‌توده باقیمانده است؛ که از ۱۲۶ هزار تن در سال زیست‌توده ورودی، میزان ۲۵۲۰۰ تن در سال از زیست‌توده به عنوان باقیمانده فرایند، برای مصرف‌های گوناگون از جمله سوخت کاربرد دارد. این میزان بازدهی گزارش شده باعث تولید بوتانول و استون به ترتیب به مقدار ۲۶۷۰۰ و ۵۷۰۰ تن در سال می‌شود، که بهای تمام شده‌ی هر کیلوگرم بوتانول را در حدود ۱/۴۵ دلار محاسبه کرده‌اند. این پژوهشگران نشان دادند برای این ظرفیت تولید، میزان سرمایه‌گذاری ۲۴۷ میلیون دلار نیاز است [۶۲].



شکل ۶- شبیه‌سازی مرحله‌های بالادستی و تخمیر فرایند تولید ABE توسط Alessandra و همکاران [۱۶].

Tao و همکاران [۳۱] در سال ۲۰۰۷ میلادی، افزون بر بررسی تولید بوتانول از دانه ذرت به بررسی تولید بوتانول از بخش لیگنوسلولزی گیاه ذرت پرداختند. در این فرایند تنها جریان بالادستی فرایند نسبت به فرایند بخش پیشین متفاوت است و بازیابی بوتانول در این حالت بسیار شبیه به تولید بوتانول از خود دانه ذرت است. تفاوت عمده‌ی این دو حالت در ترکیب جریان مواد و مناطق همگرایی انرژی است. در پژوهش از روش تخریب با بخار آب همراه با اسید رقیق برای پیش‌فراوری استفاده شده است.

حذف بازدارنده‌ها پس از پیش‌فراوری، یک گام ضروری پیش از مرحله‌ی هیدرولیز آنزیمی و تخمیر است. اثر این بازدارنده‌ها در صورت حذف نشدن در مرحله‌ی تخمیر قند به بوتانول بسیار پر رنگ است. به همین دلیل در پژوهش، از ستون‌های تبادل یونی برای حذف بازدارنده‌ها و برای حذف تمام نمک‌ها و اسیدهای آلی استفاده کردند. پس از حذف بازدارنده‌ها، هیدرولیز آنزیمی در یک راکتور پیوسته با استفاده از آنزیم سلولاز آغاز می‌شود. سپس مخلوط هیدرولیز شده تا دمای ۳۰ درجه سلسیوس خنک می‌شود. این مخلوط به سامانه راکتورهای زیستی بی‌هوازی موازی هدایت شده و گونه‌ی کلستریدیوم/استوبوتیلیکم برای تخمیر به راکتور برای تخمیر تزریق می‌شود. زمان اقامت هیدرولیز آنزیمی ۳/۵ روز، درحالی‌که برای تخمیر ۳ روز تخمین زده شده و فرض بر این است که ۹۲٪ گلوکز و ۹۲٪ زایلوز برای تبدیل تخمیر می‌شود. بازده‌ی فراورده‌های از قند ۸۵٪ است، درحالی‌که بقیه قند به جرم سلولی، بوتیریک‌اسید و استیک‌اسید تبدیل می‌شود. تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر بازده بیش از ۸۵٪ از هر دو قند زایلوز و گلوکز به بوتانول در ۳ روز ارائه نشده است. درصد تبدیل گلوکز به استون، بوتانول و اتانول به ترتیب ۲۷٪، ۵۴٪ و ۴/۵٪ گزارش شده که تنها ۲٪ گلوکز

جریان ۷ سوسپانسیون دارای لیگنین، از جریان ۸ که غنی از قند است، با یک فیلتر جدا می‌شود. جریان مایع ۹ دارای مخلوط قند از هیدرولیز همی‌سلولز، به منظور خنثی‌سازی بعد از هیدرولیز اسیدی با جریان ۱۰ که حاوی محلول آبی NaOH است، مخلوط می‌شود. جریان ۱۱ نیز غنی از قند با قندهای جریان ۸ با یکدیگر مخلوط و به بخش تخمیر ارسال می‌شود. واحد تخمیر شامل یک راکتور بستر ثابت فیلم زیستی است. حجم راکتور بیوفیلم با تعیین این فرضیات محاسبه می‌شود:

۱- تبدیل قند با درصد تبدیل ۹۰٪ محاسبه شود

۲- بهره‌وری بوتانول در حد ۴/۵ گرم بر لیتر بر ساعت است [۱۶]. کلستریدیوم/استوبوتیلیکم به عنوان فعال فرایند تخمیر ABE انتخاب شده است، زیرا قادر به تبدیل هگروزها و پنتوزهایی است که در طی هیدرولیز سلولز و همی‌سلولز آزاد می‌شوند [۱۶].

آنالیز فنی و اقتصادی فرایند ارائه شده توسط Alessandra و همکاران [۱۶] مربوط به سال ۲۰۱۱ می‌باشد. در این فرایند هزینه تولید بوتانول ۸/۱۰ دلار بر هر کیلوگرم تخمین زده شده، که برای نرخ تولید سالانه ۲۱۰۰ تن در سال، هزینه‌ی سرمایه‌گذاری کل ۳ میلیون دلار پیش‌بینی شده است [۱۶]. بررسی صرفه اقتصادی این فرایند طی یک محاسبه سرانگشتی بر اساس پتانسیل اقتصادی، نرخ استهلاک و سرمایه ثابت اصلی انجام شده است. در این پژوهش پتانسیل اقتصادی (EP) از رابطه (۲) محاسبه شده است:

$$EP = \text{هزینه مواد اولیه} - \text{ارزش فراورده} \quad (2)$$

در این شبیه‌سازی پتانسیل اقتصادی (EP) برای فرایند پیشنهاد شده حدود ۱۶۵۸۰۰۰ دلار در سال و نرخ استهلاک از سرمایه اصلی ثابت حدود ۵۵۵ هزار دلار در سال است. مقایسه بین پتانسیل اقتصادی نشان می‌دهد که امکان اقتصادی شدن طرح وجود دارد [۱۶].

با توجه به جدول ۲ و مقایسه‌ی پژوهش‌های گوناگون می‌توان نتیجه گرفت که بهای تمام شده بوتانول از ذرت نسبت به مواد لیگنوسلولزی می‌تواند کم‌تر یا بیش‌تر باشد و این امر تنها به قیمت ماده اولیه بستگی ندارد.

در پژوهش *Tao* و همکاران [۳۱]، بررسی شده که اقتصاد فرایند تولید از خوراک لیگنوسلولزی، به دو پارامتر درصد تبدیل قند به فراورده‌ها و نسبت مولی فراورده‌ها بستگی دارد. اگر درصد تبدیل قند به بوتانول تنها از ۸۵٪ به ۶۰٪ کاهش یابد، هنگامی که نسبت مولی ABE به صورت ۱:۳:۶ باشد، هزینه‌ی تولید از ۱/۰۸ دلار بر کیلوگرم به ۱/۷۰ دلار بر کیلوگرم افزایش می‌یابد.

پارامتر حساس دوم نسبت مولی فراورده‌ها می‌باشد؛ که با توجه به این که بیش‌تر، نسبت مولی تولید ABE در پژوهش‌ها ۱:۳:۶ است، می‌توان با توسعه‌ی پژوهش‌های بر عملکرد گونه‌های کلوستریدیوم، نسبت تولید بوتانول به اتانول و استون را به طور چشمگیری افزایش داد. افزایش عملکرد تولید ABE به نسبت مولی ۵:۰:۹، هزینه‌ی تولید را به ۱ دلار بر کیلوگرم کاهش می‌دهد. با این حال، کم‌ترین هزینه‌ی تولید را می‌توان با نسبت مولی ۱:۸:۱۸ ABE به دست آورد.

در بررسی *Baral* و همکاران [۱۰] بهای تمام شده هر کیلوگرم بوتانول بدون حساب کردن ارزش فراورده‌های جانبی ۲/۲ دلار و با حساب کردن ارزش فراورده‌های جانبی ۱/۸۰ دلار تخمین زده شده است. آن‌ها بررسی کرده‌اند چنانچه برخی از پارامترهای عملیاتی که در اقتصاد فرایند مؤثرند، مانند چگونگی بازیابی بوتانول بهبود بخشیده شود، بهای تمام شده هر کیلوگرم بوتانول می‌تواند تا ۰/۷۴ دلار کاهش پیدا کند که در این صورت به‌طور کامل می‌تواند به رقابت با بنزین فعلی بپردازد. در بررسی *Malmierca* و همکاران [۶۱]، هزینه‌ی تولید بوتانول از مواد لیگنوسلولزی کم‌تر از سایر پژوهش‌ها به دست آمده و معادل ۱/۴۵ دلار بر کیلوگرم می‌باشد. این کاهش بها با توجه به ظرفیت بسیار پایین‌تر تولید بوتانول در این پژوهش می‌باشد.

به طور کلی پارامترهای حساسی که در اقتصاد فرایند تولید بوتانول از خوراک لیگنوسلولزی تأثیر به‌سزایی دارند عبارتند از: هزینه‌ی مواد اولیه، چگونگی پیش‌فرآوری، نرخ استفاده از قند یا از دست رفتن آن، زمان اقامت در راکتورها، میزان بازیابی و جداسازی بوتانول، بازده بویلر و توربین در صورت تولید برق هنگام بهره‌برداری از پسماندها.

بررسی‌ها نشان می‌دهد هنگامی که بازیابی بوتانول از ۹۵ به ۹۰٪ درصد وزنی کاهش می‌یابد، هزینه‌ی تولید بوتانول تا حدود ۷٪ افزایش می‌یابد [۱۰]. همچنین همان‌گونه که در بخش پیش‌فرآوری مواد لیگنوسلولزی توضیح داده شد، پیش‌فرآوری یک مرحله‌ی تأثیرگذار

به دلیل رشد جرم سلولی کلوستریدیوم از دست رفته است. همچنین درصد تبدیل زایلوز به استون، بوتانول و اتانول به ترتیب ۲۷٪، ۵۴٪ و ۴/۵٪ می‌باشد.

در این پژوهش به دلیل استفاده از راکتور بیوفیلمی بازده تبدیل گلوکز به فراورده‌ها بسیار بالا است. مواد تخمیر شده شامل بوتانول، استون، اتانول، بوتیریک‌اسید، استیک‌اسید و سایر قندهای باقیمانده و مواد جامد پس از تخمیر به واحد بازیابی فراورده ارسال می‌شوند. در این فرایند به ازای هر ۷۰۰ هزار تن در سال زیست‌توده بر مبنای خشک، بازده بوتانول ۷۶ هزار تن بر سال که معادل ۲۱ میلیون گالن بنزین است، می‌باشد. به دنبال آن تولید سالیانه استون و اتانول نیز به ترتیب ۲۹ هزار و ۲۰ هزار تن در سال گزارش شده است. در این فرایند فرض می‌شود که ۸۵٪ از گلوکز و زایلوز به ABE تبدیل و باقی‌مانده آن به جرم سلولی یا فراورده‌هایی که ارزش چندانی ندارند، تبدیل می‌شود.

نتیجه‌ها و بحث

تعداد پژوهش‌های انجام شده برای تولید سوخت‌های زیستی از سوسترهای غیر لیگنوسلولزی نسبت به سوسترهای لیگنوسلولزی بسیار بیش‌تر است. تولید سوخت‌های زیستی از مواد لیگنوسلولزی یک فن‌آوری در حال توسعه است و همچنان با چالش‌های بسیاری مواجه است.

به طور کلی هزینه‌های فرایند تولید بوتانول شامل هزینه‌های عملیاتی (هزینه مواد خام، یوتیلیتی و فراورده‌های تولیدی)، هزینه‌های ثابت (کارگر، تدارکات و...)، استهلاک سرمایه و مالیات بر درآمد متوسط است، که در همه‌ی پژوهش‌ها حساب شده است. در هر حال هزینه‌ی تولید بوتانول به دست آمده می‌تواند با بهبود پارامترهای حساس کاهش یابد.

در جدول ۲ به مقایسه پژوهش‌های موردبررسی، پرداخته شده است. فرایند تولید بوتانول از مواد لیگنوسلولزی از طرفی از برتری داشتن خوراک ارزان قیمت برخوردار است، اما از طرف دیگر هزینه‌های تولید و سرمایه‌گذاری بیش‌تری دارد. بسته به نوع فرایند، طراحی تجهیزات و فرضیات، اثر یکی از موارد ذکر شده پررنگ‌تر بوده و تأثیر خود را بر قیمت تمام شده و اقتصاد فرایند نشان می‌دهد. برای نمونه در پژوهشی که توسط *Kumar* و همکاران [۶۰] انجام شده، بهای تمام شده بوتانول از بخش لیگنوسلولزی به تقریب نصف قیمت بوتانول از ذرت بوده و برابر ۰/۶ دلار به ازای هر کیلوگرم می‌باشد؛ ولی در پژوهش انجام شده توسط *Tao* و همکاران [۳۱] بهای تمام شده تولید بوتانول از ذرت ۴۶٪ بهای تمام شده تولید با ماده اولیه لیگنوسلولزی و برابر با ۰/۷۵ دلار به ازای هر کیلوگرم برآورد شده است.

جدول ۲- مقایسه‌ی هزینه‌های تولید بوتانول زیستی در آنالیزهای فنی و اقتصادی

خوراک	میزان خوراک ورودی (هزار تن در سال)	قیمت خوراک (دلار بر تن)	ظرفیت تولید بوتانول (هزار تن در سال)	سرمایه‌گذاری کل (میلیون دلار)	هزینه تولید بوتانول (دلار بر کیلوگرم)	سال بررسی	مرجع
دانه ذرت	-	۱۱۸	۹۱۰۰۰	۱۱۹	-	۱۹۸۴	Marlatt و همکاران [۴۲]
دانه ذرت	-	۱۹۰	۱۰۰۰۰	۳۱	۱/۳۰	۲۰۱۱	Manish Kumar و همکاران [۶۰]
دانه ذرت	۷۰۰	۱۳۷	۱۴۱۰۰۰	۳۱۱	۰/۷۵	۲۰۰۷	Tao و همکاران [۳۱]
بخش لیگنوسلولزی ذرت	-	۳۳	۱۰۰۰۰	۲۴	۰/۶۰	۲۰۱۱	Manish Kumar و همکاران [۶۰]
بخش لیگنوسلولزی ذرت	۷۰۰	۵۸/۵۰	۷۶۰۰۰	۴۴۳	۱/۰۸	۲۰۰۷	Tao و همکاران [۳۱]
بخش لیگنوسلولزی ذرت	۹۱۲۰۰۰	۱۱۰/۵۰	۹۲۰۰۰	۴۱۰	۱/۸۰	۲۰۱۵	Baral و همکاران [۱۰]
بخش لیگنوسلولزی ذرت	۱۲۶	۴۶/۸۰	۲۶۷۰۰	۲۴۷	۱/۴۵	۲۰۱۴	Malmierca و همکاران [۶۱]

بالاتر مواد اولیه نشاسته‌ای و قندی و کمبود منابع مواد غذایی برای خوراک انسان‌ها، استفاده از سوبستراهای ارزان‌تر و جایگزین کردن زیست توده‌ی لیگنوسلولزی به جای سوبستراهایی که رقیب منابع غذایی هستند، یکی از راهکارهای پیش‌رو می‌باشد. همچنین تلاش برای بهبود و کاهش هزینه‌های فرایند تولید بوتانول از خوراک‌های لیگنوسلولزی از دیگر راهکارها می‌باشد. در این راستا یافتن سویه‌های مؤثرتر، بهبود پیش‌فرآوری مواد لیگنوسلولزی، آزادسازی قند و تخمیر با راندمان بالاتر منجر به افزایش عملکرد و بهره‌وری و در نتیجه سودآوری بیش‌تر می‌شود. این پژوهش نشان می‌دهد که آنالیز فنی و اقتصادی فرایند تولید بوتانول ابزار مناسبی برای شناخت گلوگاه‌ها و پارامترهای مؤثر بر روی هزینه‌ها و شناسایی فناوری‌های کم‌هزینه به منظور دستیابی به فرایند سودآور در مقیاس صنعتی و تولید فراورده با قابلیت رقابت با بنزین است. این آنالیز نشان می‌دهد که شرایط پیش‌فرآوری، روش تخمیر، عملکرد باکتری، میزان بازیابی بوتانول از محیط تخمیر و چگونگی خالص‌سازی فراورده پارامترهای مؤثر بر اقتصاد فرایند هستند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۲۲ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۲۵

بر اقتصاد فرایند می‌باشد. کاهش میزان بارگذاری جامد (نسبت جامد به مایع) به هنگام پیش‌فرآوری، می‌تواند تعداد راکتورها و نیاز به مبدل گرمایی، گرمایش یا سرمایش را به دلیل حجم زیاد آب مورد نیاز، افزایش دهد. پارامترهای گوناگون فرایند پیش‌فرآوری به ویژه زمان پیش‌فرآوری، دما و غلظت ماده‌ای که برای پیش‌فرآوری استفاده شده است، نیز برای دستیابی به میزان بالاتری از قند، بهینه‌سازی و کاهش بازدارنده‌های میکروبی که منجر به افزایش تبدیل زیست‌توده به قند و عملکرد بالاتر بوتانول می‌شود، بر هزینه‌ی تولید بوتانول تأثیرگذار است. انتخاب محل کارخانه و به تبع آن هزینه‌ی حمل و نقل مواد اولیه تا پالایشگاه زیستی نیز در بهینه‌سازی این هزینه‌ها دخیل هستند.

نتیجه‌گیری

بوتانول زیستی به عنوان نسل جدید سوخت‌های زیستی دارای برتری‌های زیادی از جمله دانسیته انرژی بالا، فراریت کم و قابلیت اختلاط با دیگر سوخت‌ها می‌باشد. با این وجود مانع‌های تولید اقتصادی این سوخت زیستی باعث شده تلاش‌ها برای بهبود فرایند تولید، ادامه داشته باشد. به جز در شرایط خاص، نتایج بیشتر پژوهش‌های نشان داده است که هزینه‌ی تولید هر کیلوگرم بوتانول از منابع نشاسته‌ای و قندی مانند ذرت و ملاس کمتر از هنگامی است که از خوراک لیگنوسلولزی استفاده شود. با این حال با توجه به بهای

مراجع

- [۱] پاکدل، علی؛ جعفری نصر، محمدرضا، شبیه‌سازی و بررسی پارامتری چرخه تجمیعی متمرکز کننده‌های سهموی خورشیدی و چرخه آلی رانکین برای تولید توان الکتریکی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۳: ۶۵ تا ۸۳ (۱۳۹۳).

- [2] Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K., Dalai A.K., [Production of First and Second Generation Biofuels: A Comprehensive Review](#), *Renew. Sust. Energy Rev*, **14**: 578–97 (2010).
- [۳] نجفی، بهمن؛ [مدل‌سازی سینتیک شیمیایی تولید سوخت بیودیزل از روغن پسماند رستوران](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۰: ۳۵ تا ۳۳ (۱۳۹۰).
- [۴] شکرکار، هانیه؛ [ابراهیمی، سیروس، زمانی، مهدی؛ بررسی تجربی و مدل‌سازی هیدرولیز آنزیمی ریز جلبک به منظور تولید اتانول با استفاده از شبکه عصبی](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۶: ۱۹۱ تا ۱۸۱ (۱۳۹۶).
- [5] Saeed Khan S., [Novel Pretreatment Methods to Improve Enzymatic Saccharification of Sugarcane Bagasse: A Report](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **37**(5): 224-234 (2018).
- [6] Green E.M., [Fermentative Production of Butanol- the Industrial Perspective](#), *Curr. Opin. Biotechnol*, **22**: 337–343 (2011).
- [7] Eyidogan M., Ozsezen A. N., Canakci M., Turkcan A., [Impact of Alcohol Gasoline Fuel Blends on the Performance and Combustion Characteristics of an SI Engine](#), *Fuel*, **89**(10): 2713–2720 (2010).
- [8] Karimi K., Tabatabaei M., Horváth IS., Kumar R., [Recent Trends in Acetone, Butanol, and Ethanol \(ABE\) Production](#), *Biofuel Research Journal*, **2**(4): 301-308 (2015).
- [9] Chiao J.S., Sun Z.-H., [Histoournalry of the Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation Industry in China: Development of Continuous Production Technology](#), *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, **13**(1-3): 12-14 (2007).
- [10] Raj Baral N. Shah A., [Techno-Economic Analysis of Cellulosic Butanol Production from Corn Stover through Acetone-Butanol-Ethanol \(ABE\) Fermentation](#), *Energy & Fuels*, **30**(7): 5779-5790 (2016).
- [11] Shafiei M., Kabir M.M., Zilouei H., Horváth I.S., Karimi K., [Techno-Economical Study of Biogas Production Improved by Steam Explosion Pretreatment](#), *Biofuel Technologies* **148**: 53-60 (2013).
- [12] Menon V., Rao M., [Trends in Bioconversion of Lignocellulose: Biofuels, Platform Chemicals and Biorefinery Concept](#), *Progress in Energy and Combustion Science*, **38**: 522-550 (2012).
- [13] Amiri H., Karimi K., Bankar S., Granström T., " [Biobutanol from Lignocellulosic Wastes](#)". in "lignocellulose-Based Bioproducts", 289-324, Springer (2015)
- [14] Kumar J., Saini R., Tewari L., [Lignocellulosic Agriculture Wastes as Biomass Feedstocks for Second-Generation Bioethanol Production: Concepts and Recent Developments](#), *Biotech*, **5**(4): 337-353(2015).
- [15] Karimi K., Shafiei M., Kumar R., [Progress in Physical and Chemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass](#), *Biofuel Technologies*, 53-96 (2013).
- [16] Procentesea A., Guidaa T., Raganatia F., Olivieri G., Salatino P., Marzocchella A.N., [Process Simulation of Biobutanol Production from Lignocellulosic Feedstocks](#), *Chemical Engineering Transactions*, **38**: 343-348 (2014).

- [17] Karimi K., Amiri H., Zilouei H., [Organosolv Pretreatment of Rice Straw for Efficient Acetone, Butanol, and Ethanol Production](#), *Bioresource Technology*, **152**: 450-456 (2014).
- [18] Shafiei M., ["Techno-Economic Aspects of Biogas Plants"](#), Springer (2018).
- [19] Galbe M., Zacchi G., [Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production](#), 41-65 (2017).
- [20] Sun Y., Cheng J., [Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review](#), *Bioresource Technology*, 1-11 (2002).
- [21] Galbe M., Zacchi G., [A Review of the Production of Ethanol from Softwood](#), *Applied Microbiology and Biotechnology*, **59**: 618-628(2002).
- [22] Fatehi P., [Recent Advancements in Various Steps of Ethanol, Butanol, and Isobutanol Productions from Woody Materials](#), *Biotechnology Progress*, 297-310 (2013).
- [23] Farmanbordar S., Karimi K., Amiri H., [Simultaneous Organosolv Pretreatment and Detoxification of Municipal Solid Waste for Efficient Biobutanol Production](#), *Bioresource Technology*, **270**: 236-244.
- [24] Larsson S., Palmqvist E., [The Generation of Fermentation Inhibitors During Dilute Acid Hydrolysis of Softwood](#), *Enzyme and Microbial Technology*, **24**: 151-159 (1999).
- [25] Keis S., Shaheen R., Jones D.T., [Emended Descriptions of Clostridium Acetobutylicum and Clostridium Beijerinckii, and Descriptions of Clostridium Saccharoperbutylaceticum Sp. Nov. and Clostridium Saccharobutylicum Sp. Nov.](#), *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **51**: 2095-2103 (2001).
- [26] Ezeji T.C., Qureshi N., Blaschek H.P., [Continuous Butanol Fermentation and Feed Starch Retrogradation: Butanol Fermentation Sustainability Using Clostridium Beijerinckii BA101](#), *J. Biotechnol.*, **115**(2):179-187 (2005).
- [27] Asadollahi M.A., Rismani-Yazdi H., [The Use of Non-Treated Starch for Butanol Production by Clostridium Acetobutylicum](#), *Biological Journal of Microorganism*, **4** (14): 1-8.
- [28] Mirfakhar M., Asadollahi M.A., Amiri H., Karimi K. [Phenolic Compounds Removal from Sweet Sorghum Grain for Efficient Biobutanol Production Without Nutrient Supplementation](#), *Ind. Crop. Prod.* **108**: 225-231(2017).
- [29] Kheyrandish M., Asadollahi M.A., Jeihanipour A., Doostmohammadi M., Rismani-Yazdi H., Karimi K., [Direct Production of Acetone–Butanol–Ethanol from Waste Starch by Free and Immobilized Clostridium Acetobutylicum](#), *Fuel*, **142**(15): 129-133 (2015).
- [30] Gonçálves B.J., Crena E., Windmüller D., [Activated Carbon-Loaded Polydimethylsiloxane Membranes for the Pervaporation of 1-Butanol from Aqueous Solutions](#), *Materials Research*, **22**(1): (2019).
- [31] Tao L., He X., Tan Eric C. D., Zhang M., Aden A., [Comparative Techno-Economic Analysis and Reviews of N-Butanol Production from Corn Grain and Corn Stover](#), *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **8**(3): 342-361 (2014).

- [32] Lee S.Y., Park J.H., Jang S.H., Nielsen L.K., Kim J., Jung K.S., [Fermentative Butanol Production by Clostridia](#), *Biotechnology and Bioengineering*, **101**: 209-228 (2008).
- [33] Qureshi N., Blaschek H.P., [Butanol production from agricultural biomass](#), *Food Biotechnology*, 525-551 (2005).
- [34] Chen C.K., Blaschek H., [Acetate Enhances Solvent Production and Prevents Degeneration in Clostridium Beijerinckii BA101](#), *Applied Microbiology and Biotechnology*, **52**: 170-173 (1999).
- [35] Qureshi N., Lolas A., Blaschek H.P., [Soy Molasses as Fermentation Substrate for Production of Butanol Using Clostridium Beijerinckii BA101](#), *J. Ind. Microbiol. Biot.*, **26**(5): 290-295 (2001).
- [36] Parekh M., Formanek J., and Blaschek H.P., [Pilot-Scale Production of Butanol by Clostridium Beijerinckii BA101 Using a Lowcost Fermentation Medium Based on Corn Steep Water](#), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **51**:152-157 (1999).
- [37] Mariano A.P., Costa CBB., de Angelis D.D., Maugeri F., Atala D.I.P., Maciel M.R.W. Maciel R., [Optimisation of a Continuous Flash Fermentation for Butanol Production Using the Response Surface Methodology](#), *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**(5-6A): 562-571(2010).
- [38] Marchal R., Rebeller M., Vandecasteele J.P., [Direct Bioconversion of Alkali-Pretreated Straw Using Simultaneous Enzymatic Hydrolysis and Acetonebutanol Fermentation](#), *Biotechnology Letters*, **6**(8): 523-528(1984).
- [39] Ezeji T.C., Qureshi N., Blaschek, H.P., [Acetone Butanol Ethanol \(ABE\) Production from Concentrated Substrate: Reduction in Substrate Inhibition by Fed-Batch Technique and Product Inhibition by Gas Stripping](#), *Applied Microbiology and Biotechnology*, **63**: 653-658 (2004).
- [40] Qureshi N., Maddox I.S., [Application of Novel Technology to the ABE Fermentation Process](#), *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **34**: 441-448 (1992).
- [41] Bahl H., Andersch W., Gottschalk G., [Continuous Production of Acetone and Butanol by Clostridium Acetobutylicum in a Two-Stage Phosphate Limited Chemostat](#), *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, **15**(4): 201-205 (1982).
- [42] Marlatt J.A., Datta R., [Acetone-Butanol Fermentation Process-Development and Economic Evaluation](#), 23-28 (1986).
- [43] Qureshi N., Saha B.C., Hector R.E., Hughes S.R., Cotta M.A., [Butanol Production from Wheat Straw by Simultaneous Saccharification and Fermentation Using Clostridium Beijerinckii: Part I - Batch Fermentation](#), *Biomass Bioenerg* **32**(2): 168-175 (2008).
- [44] Zheng Y.N., Li L.Z., Xian M., Ma Y.J., Yang J.M., Xu X., He DZ., [Problems with the Microbial Production of Butanol](#), *J. Ind. Microbiol. Biot.*, **36**(9): 1127-1138 (2009).
- [45] Kumar M, Gayen K., [Developments in Biobutanol Production: New Insights](#), *Appl. Energ.* **88**(6): 1999-2012 (2011).
- [46] Qureshi N., Hughes S., Maddox IS., Cotta M.A., [Energyefficient Recovery of Butanol from Model Solutions and Fermentation Broth by Adsorption](#), *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **27**(4): 215-222 (2005).

- [47] Ezeji T., Qureshi N, Blaschek H.P., [Butanol Production from Agricultural Residues: Impact of Degradation Products on Clostridium Beijerinckii Growth and Butanol Fermentation](#), *Biotechnol Bioeng*, **97**(6): 1460-1469 (2007).
- [48] Ishii S., Taya M., Kobayashi T., [Production of Butanol by Clostridium-Acetobutylicum in Extractive Fermentation System](#), *J. Chem. Eng. Japan*, **18**(2):125-130 (1985).
- [49] Weinhhammer C., Blass E., [Continuous Fermentation with Product Recovery by in-Situ Extraction](#). *Chem. Eng. Technol.*, **17**(6): 365-373 (1994).
- [50] Honda H., Toyama Y., Takahashi H., Nakazeko T., Kobayashi T., [Effective Lactic-Acid Production by 2-Stage Extraction Fermentation](#), *J Ferment. Bioeng.*, **79**(6): 589-593 (1995).
- [51] Grobber N.G., Eggink G., Cuperus F.P., Huizing H.J., [Production of Acetone, Butanol and Ethanol \(Abe\) from Potato Wastes - Fermentation with Integrated Membrane Extraction](#), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **39**(4-5): 494-498 (1993).
- [52] Qureshi N., Maddox I.S., [Reduction in Butanol Inhibition by Perstraction: Utilization of Concentrated Lactose/Whey Permeate by Clostridium Acetobutylicum to Enhance Butanol Fermentation Economics](#), *Food Bioprod Process* **83**(C1): 43-52 (2005).
- [53] Qureshi N., Blaschek H.P., [Recovery of Butanol from Fermentation Broth by Gas Stripping](#), *Renew. Energ.*, **22**(4): 557-564 (2001).
- [54] Qureshi N., Ezeji T.C., [Butanol, 'A Superior Biofuel' Production from Agricultural Residues \(Renewable Biomass\): Recent Progress in Technology](#), *Biofuels Bioprod Bioref*, **2**(4): 319-330 (2008).
- [55] Feng X.S., Huang R.Y.M., [Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review](#), *Ind. Eng. Chem. Res*, **36**(4): 1048-1066 (1997).
- [56] Vrana D.L., Meagher M.M., Hutkins R.W., Duffield B., [Pervaporation of Model Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation Product Solutions Using Polytetrafluoroethylene Membranes](#), *Sep. Sci. Technol.*, **28**(13-14): 2167-2178 (1993).
- [57] Huang J.C., Meagher M.M., [Pervaporative Recovery of N-Butanol from Aqueous Solutions and ABE Fermentation Broth Using Thin-Film Silicalite-Filled Silicone Composite Membranes](#), *J Membrane Sci*, **192**(1-2):231-242 (2001).
- [58] Thongsukmak A., Sirkar K.K., [Pervaporation Membranes Highly Selective for Solvents Present in Fermentation Broths](#), *J. Membrane Sci.*, **302**:45-58 (2007).
- [59] National Renewable Energy Laboratory (NREL), ["Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbons: Dilute-Acid and Enzymatic Deconstruction of Biomass to Sugars and Catalytic Conversion of Sugars to Hydrocarbons"](#) (2015).
- [60] Kumar M., Gayen K., Saini S., [Economic Assessment of ABE \(Acetone-Butanol-Ethanol\) Fermentation for Cellulosic and Non-Cellulosic Feedstocks](#), *Applied Energy*, **93**: 193-204 (2011).
- [61] Karimi K., ["Lignocellulose-Based Bioproducts"](#), Springer (2015)

- [62] Malmierca S., Díez-Antolínez R., Isabel Paniagua A, Martín M., [Techno Economic Study of AB Biobutanol Production: Part 2: Process Design](#), *Ind. Eng. Chem. Res.* **56(6)**: 1525-1533 (2017).