

XỬ LÝ LIGNOCELLULOSE CHO SẢN XUẤT ETHANOL SINH HỌC THỂ HỆ HAI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

Trần Thị Hồng Ngân, Lê Thanh Đạt và Nguyễn Trọng Anh*
Trường Đại học Lạc Hồng, Số 10 Huỳnh Văn Nghệ, Bửu Long, Biên Hòa, Đồng Nai, Việt Nam
* Tác giả liên hệ: tronganhmt2008@gmail.com

THÔNG TIN BÀI BÁO

Received: 2/4/2023

Revised: 5/6/2023

Accepted: 17/6/2023

Published: 25/9/2023

TỪ KHÓA

Bioethanol, lignocellulose;
pretreatment, hydrolysis;
detoxification.

TÓM TẮT

Việc sử dụng sinh khối lignocellulose thải để sản xuất ethanol sinh học thể hệ hai giúp giảm áp lực lên nguồn nhiên liệu hóa thạch đang cạn kiệt, giảm nguồn lignocellulose thải và góp phần giảm phát thải khí nhà kính. Trong sản xuất ethanol từ lignocellulose bằng con đường đường hóa, một trong những quan tâm đầu tiên là việc xử lý vật liệu lignocellulose để thu nhận các đường cho quá trình lên men. Trong số các phương pháp xử lý, hóa học là phương pháp được nghiên cứu nhiều do ưu điểm về hiệu quả và thời gian. Do đó, để hệ thống xử lý vật liệu lignocellulose bằng phương pháp hóa học, bài viết này sẽ trình bày phương pháp hóa học dùng trong công đoạn tiền xử lý, thủy phân và khử độc để thu nhận đường từ vật liệu lignocellulose cho quá trình sản xuất ethanol thể hệ hai.

LIGNOCELLULOSE TREATING FOR SECOND-GENERATION BIOETHANOL PRODUCTION BY CHEMICAL METHODS

Tran Thi Hong Ngan, Le Thanh Dat and Nguyen Trong Anh*
Lac Hong University, No. 10 Huynh Van Nghe, Bui Long Ward, Bien Hoa, Dong Nai, Vietnam
* Corresponding Author: tronganhmt2008@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: Apr 2nd, 2023

Revised: May 6th, 2023

Accepted: Jun 17th, 2023

Published: Sep 25th, 2023

KEYWORDS

Bioethanol, lignocellulose;
pretreatment, hydrolysis;
detoxification.

ABSTRACT

Using lignocellulosic waste for second-generation bioethanol producing reduces pressure on exhausted fossil fuels, reducing lignocellulosic waste and greenhouse gas emission. In bioethanol producing from lignocellulose via saccharification, one of the most important task is treating of lignocellulosic materials to obtain sugars for fermentation. Among treatment methods, chemical treating is usually studied because of effective and time advantages. Therefore, to figure out the techniques of chemical treating, this paper will focus on chemical pretreatment, hydrolysis, and detoxification to obtain sugars from lignocellulose for producing second-generation bioethanol.

Available online at: <https://js.lhu.edu.vn/index.php/lachong>

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, việc sử dụng ngày càng tăng nhiên liệu hóa thạch hữu hạn dẫn đến biến động giá dầu trên toàn thế giới [1-3]. Theo báo cáo, nhu cầu về nhiên liệu hóa thạch sẽ tăng lên 105 Mb/ngày vào năm 2030 và ngày càng tăng cao; trong khi số lượng phương tiện tham gia giao thông sẽ tăng nhanh lên 1,3 tỷ vào năm 2030 và lên 2 tỷ vào năm 2050 [4]. Do đó, nhiên liệu hóa thạch không thể đáp ứng được nhu cầu năng lượng ước tính vào năm 2040-2050 [5]. Cho đến nay, nhiều loại nhiên liệu sinh học đã được nghiên cứu, chẳng hạn như ethanol sinh học, diesel sinh học, hydro sinh học và dầu sinh học [6]. Trong số các loại nhiên liệu sinh học khác nhau, ethanol sinh học đã được chấp nhận trên toàn cầu như một chất thay thế với tiềm năng to lớn để thay thế nhiên liệu lỏng từ dầu mỏ [7]. Nhiều biện pháp đã được thực hiện để tăng cường sản xuất ethanol sinh học. Tuy nhiên, nhiên liệu sinh học thế hệ đầu tiên sử dụng lương thực làm nguyên liệu, chúng cạnh tranh trực tiếp với chuỗi thức ăn và gây ra mối đe dọa đối với an ninh lương thực. Do đó, các nghiên cứu gần đây đang tập trung vào việc sử dụng sinh khối lignocellulose để sản xuất ethanol thế hệ thứ hai. Sự xuất hiện của sinh khối lignocellulose như một nguồn tài nguyên tái tạo đã nhận được sự chấp nhận lớn do tính sẵn có, rẻ tiền và khả năng sản xuất các sản phẩm có giá trị bao gồm nhiên liệu sinh học một cách bền vững [8, 9].

Để sản xuất ethanol sinh học thế hệ hai qua con đường đường hóa vật liệu lignocellulose, việc quan trọng đầu tiên đó là phải xử lý vật liệu lignocellulose để thu nhận các đường (chủ yếu là glucose và xylose) cho quá trình lên men ethanol. Việc xử lý này có thể thực hiện bằng phương pháp vật lý, hóa học, sinh học hoặc kết hợp các phương pháp với nhau. Trong thực tế, phương pháp hóa học được nhiều nghiên cứu quan tâm và áp dụng hơn so với các phương pháp còn lại. Bài viết này sẽ thảo luận về xử lý vật liệu lignocellulose bằng phương pháp hóa học một cách chi tiết và hệ thống.

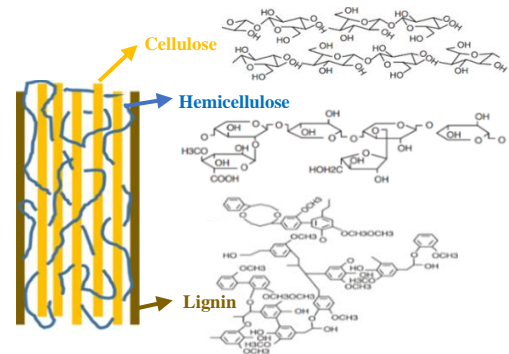
2. Nội dung

2.1 Quy trình sản xuất ethanol thế hệ hai từ lignocellulose

2.1.1 Vật liệu lignocellulose

Lignocellulose có thể là sản phẩm phụ của nông nghiệp hoặc các ngành liên quan của nó, chẳng hạn như thân bông, bã mía, lúa mì và rom rạ, lõi ngô, vỏ dừa, sợi đay và trấu hoặc phần hữu cơ của chất thải rắn đô thị hoặc chất thải lâm nghiệp bao gồm dăm gỗ, mùn cưa và vỏ cây [10]. Thành phần hóa học của vật liệu lignocellulose là yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu quả sản xuất nhiên liệu sinh học trong quá trình chuyển đổi. Lignocellulose là các polyme dựa trên carbohydrate được lưu trữ trong thành tế bào thực vật, bao gồm các vật liệu liên kết nhiều lớp, đàn hồi của ba polyme, đó là cellulose (40-60%), hemicellulose (20-40%) và lignin (10-25%) (hình 1) giúp chúng có khả năng chống lại sự tấn công của vi sinh vật [11, 12]. Cellulose bao gồm các chuỗi dài đơn phân β -glucose đóng gói thành các bó microfibril. Hemicellulose có trọng lượng phân tử thấp hơn cellulose và được cấu tạo chủ yếu từ các pentose (như xylose và arabinose) và hexoses (như mannose, glucose và galactose). Phần thứ ba của lignocellulose là lignin. Lignin là các hợp chất phenol được tạo thành bằng cách trùng hợp ba loại monome (rượu p-coumaryl, coniferyl và synapyl), có trách nhiệm cung cấp độ cứng cho thành tế bào thực vật và khả năng chống lại sự tấn công của vi sinh vật [13]. Do đặc tính của các monome và sự tương tác giữa các polyme, cấu trúc

này thể hiện tính bền sinh học, hóa học và cơ học cản trở việc phân tách và phục hồi ba thành phần chính của nó [14].

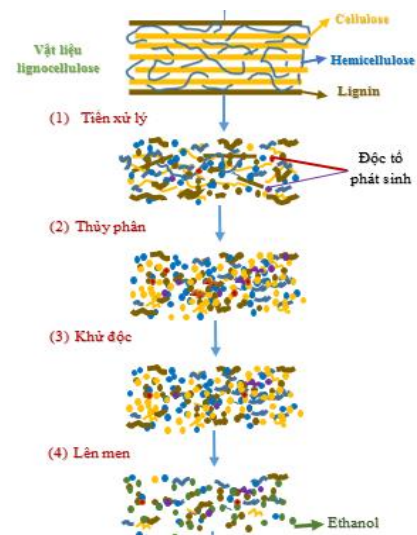


Hình 1. Cấu trúc của sinh khối lignocellulose [11]

2.1.2 Quy trình sản xuất ethanol từ lignocellulose

Việc sản xuất ethanol sinh học thế hệ thứ hai bắt đầu bằng việc thu thập nguyên liệu thô lignocellulose từ môi trường tự nhiên, sau đó được làm sạch, làm khô và nghiền nhỏ để tiện bảo quản và tạo thuận lợi cho các công đoạn chính của quá trình sản xuất. Do cấu trúc bền vững của lignocellulose (hình 1), việc sản xuất ethanol sinh học từ sinh khối lignocellulose cần trải qua các giai đoạn chính như hình 2.

Giai đoạn đầu tiên của sản xuất ethanol từ lignocellulose là tiền xử lý để loại bỏ các tạp chất hoặc các chất/cấu trúc bảo vệ cellulose (và hemicellulose). Giai đoạn hai của quy trình này là thủy phân cellulose (và hemicellulose) để thu nhận các đường cho quá trình lên men. Giai đoạn tiếp theo của quy trình là khử độc để loại bỏ các chất ức chế vi sinh vật được sinh ra từ quá trình thủy phân (nếu có) để chuẩn bị cho quá trình lên men. Giai đoạn lên men sẽ chuyển các đường thành ethanol bằng tác nhân vi sinh vật.



Hình 2. Quy trình sản xuất ethanol từ lignocellulose [11]

Như vậy, để thu nhận đường cho quá trình lên men, lignocellulose phải trải qua quá trình xử lý vật liệu quan trọng và phức tạp. Trong số các phương pháp xử lý vật liệu lignocellulose, phương pháp hóa học được nhiều nghiên cứu quan tâm và áp dụng vì hiệu quả xử lý cao và thời gian ngắn [11, 12]. Cũng chính vì vậy, xử lý vật liệu lignocellulose bằng phương pháp hóa học cần được trình bày một cách rõ ràng và hệ thống.

2.2 Xử lý lignocellulose bằng phương pháp hóa học

2.2.1 Tiền xử lý (pretreatment)

Tiền xử lý là khâu quan trọng đầu tiên trong xử lý vật liệu lignocellulose để thu nhận đường. Đối với cách sản xuất ethanol thể hệ hai trước đây, thường lên men ethanol từ đường glucose. Do đó, tiền xử lý sẽ loại bỏ cả lignin và hemicellulose. Tuy nhiên, gần đây, để sử dụng hiệu quả hơn nguyên vật liệu lignocellulose, việc sản xuất ethanol thể hệ hai từ cả đường glucose và xylose được quan tâm. Một số hóa chất hay sử dụng và ưu nhược điểm của chúng được tóm tắt trong bảng 1.

Bảng 1. Các phương pháp tiền xử lý lignocellulose [15, 16]

Tác nhân	Ưu điểm	Nhược điểm
Tách chiết bằng kiềm (Ca(OH) ₂ , NaOH, NH ₄ OH)	Thời gian ngắn	Ăn mòn thiết bị Hemicellulose cũng bị phân hủy
	Hiệu quả cao	Tạo độc tố
Tách chiết bằng acid (H ₂ CO ₃ , HCl, HNO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄)	Thời gian ngắn	Ăn mòn thiết bị Hemicellulose cũng bị phân hủy
	Hiệu quả cao	Tạo độc tố
Nô ammonia	Thời gian ngắn	Phân hủy hầu hết hemicellulose
	Ít tạo độc tố Có thể thu hồi ammonia và lignin	Phân hủy không hoàn toàn lignin
Chất oxy hóa (ozone, oxy, hóa ướt)	Thời gian ngắn	Chi phí cao
	Hiệu quả cao Ít độc tố	Thích hợp cho lignicellulose có ít lignin
Dung môi hữu cơ	Thời gian ngắn	Dễ cháy, nổ
	Hiệu quả cao Ít độc tố	
Chất lỏng ion protic (PIL)	Thời gian ngắn	
	Hiệu quả cao Ít tạo độc tố Có thể thu hồi lignin	Hiệu quả loại bỏ lignin cao Phân hủy một phần hemicellulose

Tiền xử lý hóa học thường dùng các hóa chất như acid (H₂CO₃, HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄) hay bazơ (Ca(OH)₂, NaOH, NH₄OH), dung môi hay dung dịch ion để phá hủy cấu trúc lignin. Ưu điểm của các phương pháp này là hiệu quả cao và ít tốn thời gian. Tuy nhiên, chúng gây ăn mòn thiết bị và gây thất thoát hemicellulose (xylose) nếu tách bỏ hay rửa hỗn hợp tiền xử lý [17].

Một trong những phương pháp tiền xử lý truyền thống được ưa chuộng nhất đối với lignocellulose là acid vì khả năng loại bỏ lignin và sự phân hủy của hemicellulose [18]. Bên cạnh những ưu điểm của nó, điều quan trọng là acid là

chất oxy hóa mạnh. Các nghiên cứu cho thấy rằng nồng độ acid cao hơn cũng có thể gây ra thiệt hại nghiêm trọng cho các thiết bị. Canilha và cộng sự [19] đã thực hiện tiền xử lý bằng acid sulfuric của bã mía ở nhiệt độ, nồng độ và thời gian phản ứng khác nhau, trong đó phạm vi nhiệt độ là 112,5-157,5°C, nồng độ thay đổi từ 0-3%, và thời gian phản ứng là 5-35 phút. Kết quả thực nghiệm cho thấy nhiệt độ là yếu tố ảnh hưởng nhiều nhất, tiếp đến là nồng độ acid. Trong các thí nghiệm này, hiệu suất thu hồi đường xylose cao nhất là 61,8%. Tiền xử lý bằng kiềm của lignocellulose bao gồm quá trình solvat hóa và saponin phản ứng cation trong quá trình thủy phân. Phương pháp xử lý này giúp tăng độ trương nở của cấu trúc sinh khối và giảm độ kết tinh [15]. Do đó, quá trình tiền xử lý bằng kiềm giúp cải thiện hiệu suất của quá trình thủy phân và lên men sinh khối. Tiền xử lý bằng natri hydroxit (NaOH) có thể làm tăng khả năng tiếp xúc của cấu trúc tế bào bên trong bằng cách phân cắt thành tế bào bên ngoài của lignocellulose. Cuối cùng, nó làm tăng diện tích bề mặt bên ngoài cho quá trình thủy phân, giảm độ kết tinh và thay đổi cấu trúc hình thái của cellulose [20].

Tiền xử lý oxy hóa là một phương pháp tiền xử lý phổ biến trong ngành công nghiệp giấy để loại bỏ lignin khỏi nguyên liệu thô [21]. Trong quá trình này, hemicellulose chỉ bị hòa tan sau khi tách khỏi sinh khối, còn cellulose tinh thể không bao giờ bị hòa tan. Perocit hoặc dung dịch perocit được sử dụng trong phương pháp này để hòa tan lignin và cellulose vô định hình [22]. Chất lỏng ion (IL) gần đây đã nổi lên có tầm quan trọng đáng kể do các đặc tính độc đáo của chúng như điểm nóng chảy thấp (dưới 100°C), áp suất hơi không đáng kể, dải chất lỏng rộng, ổn định nhiệt và hóa học cao, phân cực cao và đặc tính hòa tan tốt [23]. Vì các cấu trúc sinh khối khác nhau có các đặc tính hóa lý khác nhau, nên sẽ không có một phương pháp riêng cho tất cả sinh khối, thay vào đó là phương pháp tiền xử lý và các điều kiện của nó thay đổi tùy thuộc vào bản chất của sinh khối. Hơn nữa, cũng cần lưu ý rằng các phương pháp tiền xử lý nhất định ảnh hưởng đáng kể đến các bước chuyển đổi tiếp theo của sinh khối liên quan đến khả năng tiêu hóa cellulose, tạo ra các hợp chất độc hại, nhu cầu năng lượng trong quá trình hạ nguồn và nhu cầu xử lý nước thải.

2.2.2 Thủy phân

Thủy phân hóa học liên quan đến việc tiếp xúc của vật liệu lignocellulose với hóa chất trong một khoảng thời gian ở nhiệt độ cụ thể và dẫn đến các monome đường từ polyme cellulose và hemicellulose. Acid được ứng dụng chủ yếu trong quá trình thủy phân hóa học [24]. Trong thủy phân hóa học, tiền xử lý và thủy phân có thể được thực hiện kết hợp. Các vấn đề chính đối với quá trình thủy phân bằng acid là các yêu cầu thu hồi hoặc trung hòa acid trước khi tiến hành lên men và tạo ra một lượng lớn chất thải.

2.2.2.1 Thủy phân bằng acid đặc

Quá trình này bao gồm tiền xử lý bằng acid (loãng hoặc đặc) để giải phóng đường hemicellulose trong khi giai đoạn tiếp theo yêu cầu sinh khối được làm khô sau đó bổ sung acid sulfuric đậm đặc (70-90%) [25]. Nồng độ acid được sử dụng trong quá trình cô đặc nằm trong khoảng 10-30% [26]. Thời gian phản ứng thường lâu hơn nhiều so với quá trình acid loãng. Quá trình này giúp chuyển đổi hoàn toàn và nhanh chóng cellulose thành glucose và hemicellulose thành đường 5 carbon mà ít bị phân hủy. Một số quy trình điển hình đã được phát triển và cấp bằng sáng chế cho quá trình thủy phân vật liệu lignocellulose bằng acid đậm đặc (CAH) được trình

bày trong Bảng 2. Tuy nhiên, không có tiến bộ đáng kể nào về công nghệ thủy phân trong những thập kỷ gần đây. Các yếu tố quan trọng cần thiết để làm cho phương pháp này có hiệu quả kinh tế là tối ưu hóa việc thu hồi đường và chi phí hiệu quả thu hồi acid để tái chế [27].

Quá trình CAH cho thấy một số ưu điểm so với quá trình thủy phân bằng acid loãng (DAH). CAH có thể được thực hiện ở nhiệt độ thấp với sản lượng đường cao (thường là 90% lý thuyết) và ít bị phân hủy đường [28]. Tuy nhiên, tính ăn mòn cao của acid đậm đặc đòi hỏi phải có hợp kim đắt tiền hoặc các cấu kiện phi kim loại chuyên dụng như lớp lót bằng gốm hoặc gạch carbon. Hạn chế chính của quá trình thủy phân cellulose bằng acid là yêu cầu nhiệt độ cao và nguy cơ cao tạo ra chất ức chế thông qua sự phân hủy đường. Quá trình thu hồi acid cũng là một quá trình tiêu tốn nhiều năng lượng. Hơn nữa, một lượng lớn thạch cao được tạo ra khi dùng vôi sống để trung hòa H₂SO₄. Trong những thập kỷ qua, do độ thu hồi acid đã được cải thiện đáng kể từ 80% lên 97% [29], chi phí CAH đã giảm đáng kể và quy trình CAH đã thu lại lợi nhuận cho việc sản xuất nhiên liệu sinh học và hóa chất trên lignocellulose.

Bảng 2. Một số nghiên cứu thủy phân lignocellulose bằng axit đậm đặc

Vật liệu	Hóa chất	Hiệu suất	Mô tả quá trình	Tham khảo
Gỗ vụn	H ₂ SO ₄	83-85% (Y)	Tiền thủy phân với 0,25M H ₂ SO ₄ ở 140–150 °C tiếp theo là 90% H ₂ SO ₄ xử lý ở nhiệt độ phòng trong 30s và sau thủy phân ở 100°C. Màng lọc dùng để ngăn cách acid và đường, 80% H ₂ SO ₄ được phục hồi.	[30]
Gỗ vụn	H ₂ SO ₄	75,5-80,2% (Y)	Sinh khối thô được xử lý sơ bộ trong 65–85% H ₂ SO ₄ ở 30–70°C, tiếp theo là đường hóa với 20–60% H ₂ SO ₄ ở 40–100°C. Một thiết bị phun/ trộn H ₂ SO ₄ được sử dụng để cải thiện quá trình thủy phân.	[31]
Lõi bắp	H ₃ PO ₄	99% (Y)	Trước hết sinh khối được xử lý bằng bazơ để thu được chất rắn được làm giàu polysaccharide. Chất rắn tiếp tục được giải kết tinh với 70–100% H ₂ SO ₄ hoặc hỗn hợp đậm đặc H ₂ SO ₄ và H ₃ PO ₄ ở 20–30°C tiếp theo là thủy phân acid loãng ở 60 100°C	[32]
Gỗ vụn	HCl	40% (C)	Gỗ được thủy phân bằng HCl 40% và dung dịch acid-đường được tái chế để thủy phân dăm gỗ tươi. Dung dịch sau đó được chưng cất ở 36°C ở áp suất giảm để thu hồi 80% HCl dưới dạng khí. Đường được làm khô phun để loại bỏ HCl còn lại.	[30]

2.2.2.2 Thủy phân bằng acid loãng (DAH)

Thủy phân bằng acid loãng là công nghệ lâu đời nhất để chuyển hóa sinh khối cellulose thành cồn sinh học. Quá trình này được thực hiện dưới nhiệt độ và áp suất cao và có thời gian phản ứng trong khoảng vài giây hoặc vài phút, tạo điều

kiện cho quá trình xử lý liên tục. Như được liệt kê trong Bảng 3, quá trình thủy phân hàng loạt có thể được vận hành trong một phạm vi nhiệt độ rộng với sản lượng đường khác nhau. Thủy phân bằng acid loãng (DAH) có triển vọng hơn thủy phân bằng acid đậm đặc do lượng acid tiêu thụ thấp hơn. Nói chung, chất thủy phân thu được bằng DAH có thể được sử dụng trực tiếp sau khi trung hòa bằng vôi, tránh sử dụng các quá trình khác nhau để tách acid và đường. DAH đã được nghiên cứu trong nhiều năm và nhiều tiến bộ đã đạt được đối với DAH của sinh khối lignocellulosic về tối ưu hóa quy trình, phát triển lò phản ứng, động học, cơ chế và đánh giá kinh tế.

Bảng 3. Một số công trình được báo cáo gần đây về sự thủy phân bằng acid loãng của các sinh khối lignocellulosic khác nhau trong các điều kiện khác nhau

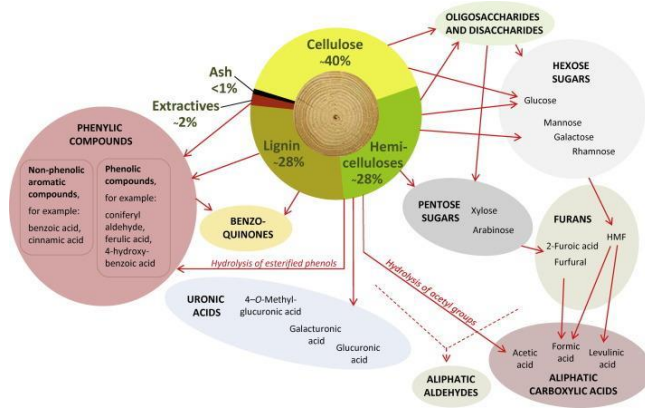
Nguyên liệu	Nhiệt độ	Acid và nồng độ	Thời gian lưu (phút)	Kết quả glucose	Kết quả xylose	Tham khảo
Rơm rạ	256	H ₂ SO ₄ 0,5%	10	107,5g / kg	53,3g / kg	[33]
Gỗ vụn sam	200	H ₂ SO ₄ 0,5%	40	946g/k g	95g/k g	[34]
Cỏ	180	H ₂ SO ₄ 1 %	20	12,5g/ 100 g	5,5g/ 100g	[35]
Gỗ phế thái	200	H ₃ PO ₄ 5%	10	10g/10 0g	2g/10 0g	[36]

DAH của sinh khối lignocellulosic thường được tiến hành với 0,1–5% axit ở mức cao nhất là 210°C. Các axit khoáng như H₂SO₄, HCl và H₃PO₄ có thể được sử dụng và H₂SO₄ là loại axit được sử dụng phổ biến nhất [37]. Sản lượng đường phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ, nồng độ axit cũng như thời gian kháng. Tuy nhiên, một nhược điểm chính của DAH là sự phân hủy đường để tạo thành các sản phẩm phụ khác nhau, không chỉ làm giảm năng suất đường mà còn ức chế sự phát triển của vi sinh vật trong quá trình lên men tiếp theo. Tùy thuộc vào mức độ nghiêm trọng của phản ứng, đường được tạo thành chất ức chế chủ yếu bao gồm furfural từ xylose, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) tạo thành hexose, và các axit hữu cơ như axit formic và axit levulinic từ việc chuyển đổi thêm furfural và HMF [38].

Trong nghiên cứu của Girio và cộng sự năm 2010, nồng độ H₂SO₄ và nhiệt độ trong quá trình thủy phân bằng acid loãng nằm trong khoảng từ 0,5% đến 1,5% và 120–160°C [39]. Giai đoạn đầu tiên ở nhiệt độ thấp (ví dụ 0,7% H₂SO₄, 190°C), để thủy phân hemicellulose và tạo đường 5 cacbon. Giai đoạn thứ hai xảy ra ở nhiệt độ cao hơn (215°C, nhưng nồng độ acid thấp hơn) để thu hồi đường sáu carbon [40].

2.2.3 Khử độc

Nhiều chất ức chế được tạo ra trong quá trình tiền xử lý sinh khối lignocellulose, có thể có ảnh hưởng tiêu cực đến sản xuất ethanol. Các chất ức chế tạo ra môi trường hóa chất đậm đặc, làm suy yếu hoạt tính lên men của vi sinh vật hoặc gây chết chúng [41]. Chúng làm tăng độ dài của pha trễ, gây mất mật độ tế bào và giảm tốc độ phát triển của vi khuẩn lên men, làm giảm sản lượng ethanol [42]. Các chất ức chế bao gồm các hợp chất khác nhau, chủ yếu là các dẫn xuất furan như 5 hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) và 2-furaldehyde (furfural), các acid hữu cơ yếu (acid formic, acetic và levulinic) và các hợp chất phenolic được hình thành từ công đoạn tiền xử lý và thủy phân như hình 3 [43].



Hình 3. Các chất ức chế được tạo ra từ sự phân hủy của các hợp chất khác nhau trong LCBs sau khi xử lý trước trong điều kiện acid. Các mũi tên chỉ ra các con đường hình thành dự kiến [44]

Các hợp chất phenolic can thiệp vào chức năng và tính toàn vẹn của màng tế bào. Các vi sinh vật bị ảnh hưởng bởi các dẫn xuất furan được phát hiện có năng suất khối lượng tế bào thấp hơn, tốc độ tăng trưởng cụ thể thấp hơn và năng suất ethanol thể tích thấp hơn. Do đó muốn tăng năng suất của ethanol thì cần phải loại bỏ các chất ức chế. Hiệu quả của phương pháp khử độc phụ thuộc vào loại chất ức chế có trong dịch thủy phân và vi sinh vật được sử dụng để lên men dịch thủy phân [45]. Một số phương pháp khử độc (vật lý, hóa học và sinh học) đã được sử dụng để chuyển đổi các hợp chất ức chế thành vật liệu trợ hoạt để giảm nồng độ của chúng. Trong số các phương pháp vật lý, bay hơi loại bỏ các hợp chất dễ bay hơi như acid acetic, furfural và vanilin [46]. Một số phương pháp khử độc hóa học như vô hiệu hóa, phủ lên canxi hydroxit, sử dụng nhựa trao đổi ion, than hoạt tính hoặc oxit thiếc. Việc khử độc không những tốn chi phí mà phương pháp nào cũng làm thất thoát một lượng các đường khi loại bỏ độc chất nên cần phải cân nhắc có nên tiến hành khử độc hay không. Vì vậy, lựa chọn phương pháp tiền xử lý, thủy phân ít tạo ra chất cản trở, ít làm thất thoát các loại đường là điều quan trọng trong sản xuất ethanol từ lignocellulose.

3. Kết luận

Việc sản xuất cồn sinh học từ lignocellulose liên quan đến nhiều vấn đề, đặc biệt là công đoạn xử lý nguyên vật liệu. Tuy nhiên, những nghiên cứu cải tiến vẫn đang được thực hiện, những rào cản kỹ thuật này có thể sẽ được vượt qua trong tương lai gần. Do đó, việc sản xuất ethanol sinh học thế hệ hai từ lignocellulose để giảm áp lực lên nguồn nhiên liệu hóa thạch đang cạn kiệt, giảm nguồn lignocellulose thải và góp phần giảm phát thải khí nhà kính là hướng đi rất triển vọng và mang nhiều ý nghĩa.

4. Tài liệu tham khảo

- Vu, H.P., et al., *A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks*. *Sci Total Environ*, 2020. **743**: p. 140630.
- Li, B., et al., *Co-generation of liquid biofuels from lignocellulose by integrated biochemical and hydrothermal liquefaction process*. *Energy*, 2020. **200**.
- Chen, Z., W.D. Reznicek, and C. Wan, *Deep eutectic solvent pretreatment enabling full utilization of switchgrass*. *Bioresour Technol*, 2018. **263**: p. 40-48.
- Balat, M., *Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review*. *Energy Conversion and Management*, 2011. **52**(2): p. 858-875.
- Baeyens, J., et al., *Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2015. **47**: p. 60-88.
- Pragya, N., K.K. Pandey, and P.K. Sahoo, *A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013. **24**: p. 159-171.
- Huang, C., et al., *Maximizing enzymatic hydrolysis efficiency of bamboo with a mild ethanol-assistant alkaline peroxide pretreatment*. *Bioresour Technol*, 2020. **299**: p. 122568.
- Toor, M., et al., *An overview on bioethanol production from lignocellulosic feedstocks*. *Chemosphere*, 2020. **242**: p. 125080.
- Luo, H., et al., *Efficient bio-butanol production from lignocellulosic waste by elucidating the mechanisms of *Clostridium acetobutylicum* response to phenolic inhibitors*. *Sci Total Environ*, 2020. **710**: p. 136399.
- Kang, Q., et al., *Bioethanol from lignocellulosic biomass: current findings determine research priorities*. *ScientificWorldJournal*, 2014. **2014**: p. 298153.
- Phạm, P.T., et al., *Sự chuyển đổi sinh khối lignocellulose: Từ phế thải đến nguyên liệu tiềm năng cho sản xuất ethanol sinh học thế hệ hai tại Việt Nam*. *Tạp chí Khoa học Lạc Hồng*, 2017(Số đặc biệt).
- Pham, P.T., et al., *Lignocellulose-derived monosugars: a review of biomass pre-treating techniques and post-methods to produce sustainable biohydrogen*. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020: p. 1-15.
- Brodeur, G., et al., *Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: a review*. *Enzyme Res*, 2011. **2011**: p. 787532.
- Lorenci Woiciechowski, A., et al., *Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance - Conventional processing and recent advances*. *Bioresour Technol*, 2020. **304**: p. 122848.
- P. Kumar, D.M.B., M. J. Delwiche, P. Stroeve, *Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2009. **48** (8): p. 3713-3729.
- Conde-Mejía, C., A. Jiménez-Gutiérrez, and M. El-Halwagi, *A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2012. **90**(3): p. 189-202.
- Robak, K. and M. Balcerak, *Review of Second Generation Bioethanol Production from Residual Biomass*. *Food Technol Biotechnol*, 2018. **56**(2): p. 174-187.
- Hendriks, A.T. and G. Zeeman, *Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass*. *Bioresour Technol*, 2009. **100**(1): p. 10-8.
- Canilha, L., et al., *A study on the pretreatment of a sugarcane bagasse sample with dilute sulfuric acid*. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2011. **38**(9): p. 1467-75.
- Ibrahim, M.M., et al., *Comparison of alkaline pulping with steam explosion for glucose production from rice straw*. *Carbohydrate Polymers*, 2011. **83**(2): p. 720-726.
- Den, W., et al., *Lignocellulosic Biomass Transformations via Greener Oxidative Pretreatment Processes: Access to Energy and Value-Added Chemicals*. *Front Chem*, 2018. **6**: p. 141.
- Ozmihci, S. and F. Kargi, *Effects of feed sugar concentration on continuous ethanol fermentation of cheese whey powder solution (CWP)*. *Enzyme and Microbial Technology*, 2007. **41**(6-7): p. 876-880.
- Behera, S., et al., *Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014. **36**: p. 91-106.
- Bajpai, P., *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass, in Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*. 2016. p. 17-70.

25. Hayes, D.J., *An examination of biorefining processes, catalysts and challenges*. Catalysis Today, 2009. **145**(1-2): p. 138-151.
26. Christoforidis, K.C. and P. Fornasiero, *Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply*. ChemCatChem, 2017. **9**(9): p. 1523-1544.
27. Demirbas, A., *The Importance of Bioethanol and Biodiesel from Biomass*. Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy, 2008. **3**(2): p. 177-185.
28. Wijaya, Y.P., et al., *Comparative study on two-step concentrated acid hydrolysis for the extraction of sugars from lignocellulosic biomass*. Bioresour Technol, 2014. **164**: p. 221-31.
29. Hamelinck, C.N., G.v. Hooijdonk, and A.P.C. Faaij, *Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term*. Biomass and Bioenergy, 2005. **28**(4): p. 384-410.
30. O'Neil DJ, C.A., Bery M, *Design, fabrication and operation of a biomass fermentation facility*. Technical progress report No., vol. 2. Atlanta (USA): Georgia Inst. of Tech.; 1979. Engineering Experiment Station; 1979., 1979.
31. Hoshino C., Y.T., Taneda D., Nagata Y., Fujii T., Mase T, *Method for producing monosaccharides from biomass and monosaccharide production device*. US Patent Application, 2007.
32. Taherzadeh MJ, K.K., *Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review*. BioResources, 2007. **2**: p. 472-99.
33. Karimi, K., S. Kheradmandinia, and M.J. Taherzadeh, *Conversion of rice straw to sugars by dilute-acid hydrolysis*. Biomass and Bioenergy, 2006. **30**(3): p. 247-253.
34. Świątek, K., et al., *Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Sugars and Furfurals Formation*. Catalysts, 2020. **10**(4).
35. Shi, J., M.A. Ebrik, and C.E. Wyman, *Sugar yields from dilute sulfuric acid and sulfur dioxide pretreatments and subsequent enzymatic hydrolysis of switchgrass*. Bioresour Technol, 2011. **102**(19): p. 8930-8.
36. Orozco, A.M., et al., *Dilute phosphoric acid-catalysed hydrolysis of municipal bio-waste wood shavings using autoclave parr reactor system*. Bioresour Technol, 2011. **102**(19): p. 9076-82.
37. Xu, Z. and F. Huang, *Pretreatment methods for bioethanol production*. Appl Biochem Biotechnol, 2014. **174**(1): p. 43-62.
38. Maki-Arvela, P., et al., *Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses--a review*. Chem Rev, 2011. **111**(9): p. 5638-66.
39. Girio, F.M., et al., *Hemicelluloses for fuel ethanol: A review*. Bioresour Technol, 2010. **101**(13): p. 4775-800.
40. Hamelinck CN, V.H.G., Faaij APC, *Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term*. Biomass Bioenergy, 2005. **28**: p. 384-410.
41. Li, H., et al., *Evaluation of industrial Saccharomyces cerevisiae strains as the chassis cell for second-generation bioethanol production*. Microb Biotechnol, 2015. **8**(2): p. 266-74.
42. Albers, E. and C. Larsson, *A comparison of stress tolerance in YPD and industrial lignocellulose-based medium among industrial and laboratory yeast strains*. J Ind Microbiol Biotechnol, 2009. **36**(8): p. 1085-91.
43. Palmqvist E, H.-H.B., *Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition*. Bioresour Technol, 2000. **74**(1): p. 25-33.
44. Jonsson, L.J. and C. Martin, *Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects*. Bioresour Technol, 2016. **199**: p. 103-112.
45. Yu, Y., et al., *Onsite bio-detoxification of steam-exploded corn stover for cellulosic ethanol production*. Bioresour Technol, 2011. **102**(8): p. 5123-8.
46. Mussatto, S.I. and I.C. Roberto, *Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolysates for use in fermentative processes: a review*. Bioresour Technol, 2004. **93**(1): p. 1-10.