

Martynika Pałuchowska

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

## Biobutanol produkowany z biomasy

Artykuł stanowi przegląd literatury poświęconej badaniom nad rozwijaniem technologii produkcji biobutanolu. Biobutanol obecnie wytwarzany jest w dwóch typach procesów: poprzez fermentację oraz w termochemicznej konwersji biomasy. Technologia produkcji wykorzystuje genetycznie modyfikowane mikroorganizmy i jest ukierunkowana na wytwarzanie pożądanej ilości i jakości produktu finalnego. Przedstawiono przykłady firm zaangażowanych w wytwarzanie biobutanolu. Komercjalizacja produkcji zakłada wykorzystanie go jako biokomponentu paliw silnikowych i poprzedzona została zaawansowanymi badaniami właściwości fizykochemicznych, użytkowych i eksploatacyjnych.

Słowa kluczowe: biomasa, butanol, benzyna silnikowa.

### Biobutanol produced from biomass

The article is a review of the literature dedicated to research on the development of biobutanol production technology. Biobutanol is currently produced in two types of processes: by fermentation, and thermochemical conversion of biomass. The production technology uses genetically modified micro-organisms and is focused on the production of a desired quantity and quality of the final product. Presented, are examples of companies involved in the production of biobutanol. Commercialization of the production assumes using it as a bio-component of motor fuels and was preceded by advanced research of physicochemical, utility and performance properties.

Key words: biomass, butanol, petrol.

### Wstęp

Wzrost zapotrzebowania na paliwa ciekłe używane w transporcie, a tym samym wzrost emisji szkodliwych składników spalin do atmosfery i jednocześnie ciągle zmniejszanie się zasobów ropy naftowej wymuszają intensywne poszukiwania alternatywnych źródeł energii do wykorzystania w transporcie drogowym. Oprócz bioetanolu, eteru etylowo-tert-butyłowego i estrów metylowych oleju rzepakowego, które obecnie są już szeroko stosowane do paliw silnikowych, prowadzono badania nad możliwościami wytwarzania z biomasy, odpadów i nieżywnościowych

produktów rolnych innych biokomponentów, klasyfikowanych jako biopaliwa drugiej generacji [10, 11]. Takim biokomponentem jest biobutanol wytwarzany w procesach biotechnologicznych. Technologie te są znacznie bardziej skomplikowane niż produkcja bioetanolu. W biotechnologicznym procesie powstawania biobutanolu wykorzystywana jest zdolność niektórych szczepów bakterii do przetwarzania prawie wszystkich dostępnych surowców z biomasy (takich jak w przypadku produkcji bioetanolu) do cukrów prostych lub polisacharydów, które ulegają fermentacji.

### Biologiczne surowce do produkcji biobutanolu

Do wytwarzania biobutanolu można stosować różnego typu surowce z biomasy. Biomasa, stanowiąca surowiec do biologicznej syntezy butanolu, jest taka sama jak w przypadku etanolu. Są to rośliny energetyczne, takie jak: buraki cukrowe, trzcina cukrowa, ziarno kukurydzy, pszenicy

i maniok, jak również rolnicze i leśne produkty uboczne: słoma, lodygi kukurydzy czy odpady drzewne. Różnica w stosunku do etanolu polega na wykorzystaniu innego rodzaju mikroorganizmu. W produkcji etanolu są to przede wszystkim drożdże – jednokomórkowe grzyby wytwarzające enzymy

do rozkładu węglowodanów, a w przypadku butanolu – szczepy bakterii.

Najłatwiej jest produkować biobutanol bezpośrednio z cukrów prostych. Prowadzone obecnie programy badawcze wykorzystują szeroką gamę materiału biologicznego: od odpadów zbożowych po trawy energetyczne [5, 6]. Większą jednak wagę przywiązuje się do tych surowców, których nie wykorzystuje się na cele spożywcze, np. alg czy odpadów drzewnych. W tabelicy 1 zamieszczono przykładowe surowce do produkcji butanolu.

W styczniu 2011 r., w raporcie z badań prowadzonych na Uniwersytecie Alabama – Huntsville, poinformowano o pracach nad zastosowaniem bakterii rodzaju *Clostridium pasteurianum* do fermentacji odpadów gliceryny z produkcji biodiesla do wytworzenia n-butanolu [6]. Wiele firm koncentruje się na odpadach z przetwarzania biomasy i odpadach z zakładów przetwórstwa spożywczego do produkcji n-butanolu. Obecnie trwa pilotażowy program w zakładzie oczyszczalni ścieków w Nowym Jorku, gdzie następuje konwersja ścieków do butanolu [6].

Tablica 1. Surowce do produkcji biobutanolu [6]

Surowce	Proces fermentacji	Proces pirolizy
	Czas do komercjalizacji	
Sok z trzciny cukrowej, ziarna kukurydzy (źródło cukru)	0–2 lata	brak danych
Burak cukrowy, sorgo (kompleks cukru)	0–2 lata	brak danych
Trawa miskant, proso różgowe (technologia celulozowa)	2–4 lata	1–3 lata
Odpady drzewne, odpady z upraw, topola	2–4 lata	1–3 lata
Biomasa z alg	2–4 lata	brak danych
Odpady z przetwórstwa spożywczego, odpady z gospodarstw domowych	4–6 lat	1–3 lata

### Typy procesów wytwarzania biobutanolu z biomasy

Biobutanol jest obecnie produkowany w dwóch typach procesów [6]:

- poprzez fermentację,
- w termochemicznej konwersji.

Pierwszym procesem, w wyniku którego uzyskiwano biobutanol, była **beztlenowa fermentacja ABE** (*Aceton–butanol–etanol*) opatentowana jako U.S. patent 1315585. Wykorzystano w niej bakterie rodzaju *Clostridium acetobutylicum*, znane także jako *Weizmann Organizm*. Chaim Weizmann (University of Manchester, UK) jako pierwszy zastosował bakterie do produkcji acetonu ze skrobi w 1916 roku. W wyniku procesu powstają trzy rozpuszczalniki w proporcjach 3:6:1, odpowiednio aceton, n-butanol, etanol [20]. Instalacje do produkcji biobutanolu wg powyższej technologii pracowały w latach 1920–1964 w Terre (stan Indiana), w Peorii (stan Illinois) i w Liverpoolu (Wielka Brytania) [12], a także w Japonii, Indiach, Australii, Afryce Południowej, Chinach, Związku Radzieckim i Czechach. Ostatnie instalacje produkujące rozpuszczalniki według technologii ABE zostały zamknięte w latach 80. i 90. XX wieku [15]. Proces fermentacji ABE zachodzi w dwóch odrębnych fazach: kwasogenezy i powstawania rozpuszczalników. W pierwszej fazie następuje wzrost komórek i wytwarzanie kwasu masłowego i octowego jako głównych produktów. Faza druga rozpoczyna się, po zakwaszeniu środowiska, inicjacją procesu

sporulacji (wytwarzanie przetrwalników) oraz metabolizmu, podczas którego część powstałych kwasów wraz z cukrami jest przetwarzana do 1-butanolu i acetonu [15]. Wydzielona i zgromadzona w pierwszej fazie procesu energia jest wykorzystywana w fazie drugiej, w trakcie produkcji rozpuszczalników i w procesie sporulacji. Za ścisły związek pomiędzy wytwarzaniem rozpuszczalników a sporulacją odpowiada gen *spo0A* [15]. Początkowo do fermentacji używano substraty skrobiowe, takie jak kukurydza i ziemniaki, później preferowanym surowcem stała się melasa. Obecnie badania skupiają się na wykorzystaniu hydrolizatów lignocelulozowych. Jeżeli są one dostępne w rozsądnej cenie i odznaczają się określoną jakością (bez inhibitorów), stanowią idealny surowiec dla tego procesu, ponieważ bakteria rodzaju *Clostridium* może wykorzystać skutecznie rozcieńczone roztwory różnych heksoz, pentoz, disacharydów i oligosacharydów [15].

Biobutanol w procesie ABE wytwarzany jest w procesie fermentacji okresowej w bioreaktorach (barbotażowych) o objętości 100–200 m<sup>3</sup> [2]. Aby reakcja zachodziła, musi występować odpowiednie stężenie fermentowanego cukru, a także dodatek organicznego lub nieorganicznego źródła azotu oraz fosforanów. Ze względu na anaerobowy charakter bakterii rodzaju *Clostridium* niezwykle istotne jest przedmuchiwanie hodowli szczepu bakterii dwutlenkiem węgla oraz tworzenie nad cieczą ochronnej atmosfery CO<sub>2</sub>.

Niezbędna jest także termiczna aktywacja mikroorganizmu w temp. 100°C, natomiast sam proces prowadzony jest w temperaturze 29÷35°C. W jego wyniku uzyskuje się sumę rozpuszczalników ABE na poziomie zaledwie 3,3%. Aby podnieść wydajność, można zastosować procesy ciągle lub okresowe z zasilaniem substratem węglowym, połączone z jednoczesnym odzyskiem produktu [2]. Badania nad biotechnologią syntezy butanolu [8, 19] wykazały, że większą wydajność uzyskuje się, wykorzystując do fermentacji mikroorganizm rodzaju *Clostridium beijerinckii*.

Alkohol izobutyłowy można również otrzymywać przy użyciu genetycznie modyfikowanych bakterii. Projekt realizowany od 15.07.2010 r. do 30.04.2014 r. [7], pod nazwą *Fuel from Renewable Electricity and Bacteria (Autotrophic Synthesis of Higher Alcohols)* na University of California Los Angeles (UCLA), dotyczy zaawansowanych paliw, tzw. Electrofuels. W ramach projektu [7] pracowano nad procesem wytwarzania izobutanolu z CO<sub>2</sub> przy wykorzystaniu genetycznie zmodyfikowanych mikroorganizmów rodzaju *Ralstonia eutropha H16*. W projekcie założono użycie

odnawialnej energii słonecznej do wytworzenia energii elektrycznej potrzebnej do konwersji ditlenku węgla do kwasu mrówkowego. Substrat, jako jedyne źródło węgla, następnie ulega konwersji do izobutanolu poprzez genetycznie modyfikowany mikroorganizm. Energia elektryczna do tego procesu może pochodzić także z innych źródeł odnawialnych, takich jak wiatr. Potrzebna jest ona do konwersji ditlenku węgla do kwasu mrówkowego, który dostarcza bakterii zarówno węgla, jak i energii. Bakterie zostały genetycznie zmodyfikowane w taki sposób, aby przekształcić kwas mrówkowy w biopaliwo, w tym przypadku alkohol taki jak izobutanol.

W procesie fermentacji biomasy do izobutanolu wykorzystywane są mikroorganizmy zmodyfikowane genetycznie (GMM), zastrzeżone patentem [3]. Modyfikacja genetyczna została tak zaprojektowana, aby umożliwić konwersję cukrów do izobutanolu. Mikroorganizm uzyskany w wyniku prac inżynierii genetycznej jest jeszcze w fazie badań, jednak bezpieczeństwo stosowania go w biotechnologii przemysłowej podlegać będzie regulacji przez U.S. EPA CFR 40 Part 700, 720, 721, 723 i 725 [3].

### Przykładowe zastosowania procesów fermentacyjnych do produkcji biobutanolu

#### **Butamax™ – proces fermentacyjny (Kalifornia, Wielka Brytania)**

W roku 2006 British Petroleum (BP) i koncern chemiczny DuPont po raz pierwszy poinformowali o podjętych wspólnie badaniach nad rozwojem biobutanolu jako nowego bio-komponentu benzyny silnikowej [3]. W 2009 r. powstała firma Butamax™ Advanced Biofuels LLC z udziałem BP i Du Pont (50:50%), zajmująca się komercjalizacją technologii produkcji biobutanolu, w opracowaniu której od 2003 roku uczestniczyły obie firmy. Zamierzeniem jest wprowadzenie biobutanolu do benzyny silnikowej w stanie Kalifornia w USA. W ramach partnerstwa zgłoszono ponad 70 patentów w dziedzinie biologii, procesów fermentacji, chemii i finalnego przeznaczenia 1-butanolu, izo-butanolu i 2-butanolu. Do komercjalizacji wybrano izobutanol. Zgodnie z prawem stanu Kalifornia, warunkiem koniecznym, aby benzyna silnikowa z izobutanolem mogła pojawić się w obrocie, jest dokonanie jej oceny pod kątem właściwości fizykochemicznych i użytkowych, a także zbadanie emisji szkodliwych składników spalin i przedłożenie wyników tych działań Kalifornijskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA) [3].

Technologiczna instalacja pilotażowa została wybudowana w Hull, w North-East (Wielka Brytania). Instalację zaprojektowano dla takich surowców jak zboża (kukurydza i pszenica) i surowce cukrowe (sok z trzciny cukrowej i melasa). Cukry pochodzące z tych substancji będą poddawane fermentacji za pomocą mikroorganizmu (GMM) uzyskanego

w długoletnich badaniach przez Butamax™, a produkt przed przeznaczeniem go do finalnego zastosowania zostanie poddany odpowiedniemu oczyszczaniu. Nominalna zdolność produkcyjna tej instalacji wynosi około 19 000 litrów/rok (5000 galonów/rok) [14]. Izobutanol początkowo zostanie wytworzony z kukurydzy lub trzciny cukrowej. W dalszej perspektywie będą to surowce lignocelulozowe.

Proces produkcji izobutanolu z kukurydzy składa się z pięciu głównych etapów [3]:

- przygotowanie surowca i scukrzanie, które przekształca skrobię kukurydzianą w fermentujące cukry. Na etapie przygotowania kukurydza jest mielona na mąkę. Następnie świeża woda, mieszana z wodą z recyklingu z sekcji destylacyjnej procesu, dodawana jest do mąki razem z mieszaniną enzymów. Enzymy konwertują skrobię w kukurydzy na cukry. Tak przygotowaną mieszaninę substancji stałych, cukrów i wody poddaje się fermentacji do izobutanolu;
- fermentacja cukrów do izobutanolu przy pomocy uzyskanego własnego mikroorganizmu (GMM);
- oczyszczanie produktu z fermentacji w celu uzyskania izobutanolu;
- separacja materiału stałego od cieczy przed skierowaniem go do utylizacji;
- operacje uzdatniania wody w celu umożliwienia recyklingu wody do scukrzania i operacje zateżniania materiału stałego w celu przekazania go do procesu utylizacji.

Proces produkcji izobutanolu z trzciny cukrowej składa się z czterech głównych etapów [3]:

- przygotowanie surowca i miazdzenie trzciny cukrowej do uwolnienia soków cukrowych. Na tym etapie trzcina cukrowa jest przemywana, siekana i rozdrabniana za pomocą noży obrotowych w młynie cukrowym. Rozdrobnioną trzcinę wielokrotnie miesza się z wodą i zgniata pomiędzy walcami, uzyskując sok zawierający 10÷15% sacharozy. Sok wprowadza się do naczynia, gdzie zachodzi fermentacja do izobutanolu;
- fermentacja cukrów do izobutanolu przy pomocy własnego mikroorganizmu (GMM);
- oczyszczanie produktu z fermentacji w celu uzyskania izobutanolu;
- wytwarzanie energii elektrycznej i pary wodnej do obsługi procesu przetwarzania odpadów (wytłoczyn) powstających podczas miazdzenia trzciny cukrowej.

#### **Biorafineria I generacji dla celów produkcji n-butanolu (Brazylia)**

Jednym z produktów możliwych do uzyskania z fermentacji trzciny cukrowej jest alkohol n-butyłowy, którego potencjalne zastosowanie jako biopaliwa przyciąga uwagę firm zainteresowanych inwestowaniem w biorafinerie. W Brazylii przykładem takiej biorafinerii jest firma HC Sucroquímica wytwarzająca butanol właśnie z trzciny cukrowej [4]. Zakład wytwarza 8000 ton/rok rozpuszczalnika z soku z trzciny cukrowej i znajduje się w pobliżu destylarni etanolu i cukrowni [14]. W literaturze [4] przedstawiono symulację pracy biorafinerii I generacji wykorzystującej trzcinę cukrową do produkcji etanolu, cukru, n-butanolu oraz energii. Podstawowy wariant scenariusza przyjętego do oceny opierał się na mocy przerobowej biorafinerii na poziomie 500 ton trzciny cukrowej na godzinę oraz założeniach 25:50:25, co oznaczało, że 25% uzyskanego soku z trzciny cukrowej jest przeznaczone do produkcji cukru, 50% do wytwarzania bezwodnego etanolu i 25% – butanolu. Melasę, stężony roztwór pozostałości po krystalizacji cukru, stosuje się również do produkcji etanolu. Parę i energię uzyskuje się w wyniku spalania odpadów z trzciny cukrowej. Wsadem do wytwórni butanolu jest oczyszczony sok z trzciny cukrowej pochodzący z wytwórni etanolu. W instalacji oczyszczania piasek i włókna są usuwane za pomocą sit i hydrocyklonów. Po tych operacjach sklarowany sok zawierający około 15% mas. substancji stałych jest rozpuszczany do uzyskania stężenia cukrów 50÷60 g/l. Następnie rozcieńczony sok sterylizuje się w sposób ciągły w temperaturze 100°C i przesyła do jednostki fermentacyjnej. Proces fermentacji soku z trzciny cukrowej do ABE z wykorzystaniem bakterii rodzaju *Clostridium* składa się z fazy ciągłej produkcji komórek (fermentatorów ma-

tecznych) i drugiej okresowej fermentacji, w trakcie której otrzymuje się rozpuszczalniki.

#### **Proces fermentacyjny ABE (Chiny, Minnesota, Wielka Brytania)**

Jak wspomniano wcześniej, proces fermentacyjny *Clostridium ABE* został opracowany w Wielkiej Brytanii w 1912 roku i skomercjalizowany w czasie I wojny światowej oraz wykorzystywany w czasie II wojny światowej – głównie do produkcji acetonu [14]. Obecnie Chiny prowadzą starania, aby ponownie skomercjalizować proces fermentacji ABE. Zainwestowano ponad 200 mln \$ w budowę instalacji do produkcji rozpuszczalników o wydajności 0,21 mln ton/rok, z planami zwiększenia zdolności produkcyjnych do 1 mln ton/rok [14]. Obecnie czynnych jest sześć głównych zakładów, które produkują około 30 000 ton/rok butanolu ze skrobi kukurydzianej. Większość z nich pracuje w ruchu półciągłym, uzyskując produkty z trwającej 21 dni fermentacji.

Typowe instalacje składają się z kilku zbiorników o pojemności 300÷400 m<sup>3</sup>, połączonych ze sobą szeregowo. Świeży surowiec razem z podawaną okresową hodowlą zaszczepową przepływa kaskadowo przez fermentory w czasie, który zapewnia przemiany kwasów organicznych w rozpuszczalniki. W końcowej fazie produkcji w procesie konwencjonalnej destylacji uzyskiwany jest aceton, butanol i etanol. Większość instalacji w celu ograniczenia kosztów lokuje się przy wytwórniach etanolu. Umożliwia to wykorzystanie biogazu powstającego w procesie fermentacji beztlenowej w oczyszczalni ścieków. Biogaz ten służy do wytwarzania energii cieplnej i elektrycznej. Dodatkowo z gazów fermentacji beztlenowej można także odzyskiwać wodór.

W podsumowaniu należy zwrócić uwagę na fakt, że proces fermentacji *Clostridium ABE* jest stary i sprawdzony, co spowodowało, że wdrożono go ostatnio w Chinach. Może on być optymalizowany i rozwijany w kierunku dalszych ulepszeń zarówno drobnoustroju, jak i samego procesu fermentacji. W niedługim czasie powinno okazać się możliwe przekształcenie procesu w kierunku wykorzystywania tańszych surowców celulozowych. Ponadto proces fermentacji *Clostridium ABE* jest stosunkowo prosty i może być przeprowadzany w istniejących instalacjach produkujących cukier i etanol ze skrobi przy zastosowaniu niewielkich modyfikacji. Ten model modernizacji stanowi atrakcyjną opcję szybkiego rozwijania produkcji odnawialnego 1-butanolu w USA i Brazylii [14].

#### **Koncepcja rosyjskiej biorafinerii**

Według Jin Chao i współautorów [5] instalacja fermentacji ABE Evremovo w Rosji działa w skali produkcyjnej. Surowcem do procesu fermentacji biobutanolu są w niej hydrolizaty odpadów lignocelulozowych. Koncepcja

biorafinerii ABE została opracowana dla celów wykorzystania wszystkich produktów ubocznych wytwarzanych w czasie procesu. Koncepcję zrealizowano częściowo. Doświadczenie rosyjskie stanowi obiecującą podstawę dla rozwoju współczesnych procesów na dużą skalę, w celu zastąpienia znacznej części obecnej produkcji chemicznej dla przyszłych potrzeb w sposób zrównoważony. W czasie produkcji ABE około 50% (*m/m*) fermentowanych cukrów konwertuje do gazów CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>, a 33÷39% (*m/m*) do rozpuszczalników. W końcowej

fazie fermentacji brzeczka zawiera 6,4 g acetonu, 10,0 g butanolu i 1,5 g etanolu na litr. Przybliżony uzysk roczny z 40,5 tony surowców skrobiowych i około 90,0 ton suchej masy, częściowo zastąpionych melasą i zhydrolizowanych (z czego 80 ton poddawane jest fermentacji rozpuszczalnikowej do 15 ton), wynosi 4,14 tony acetonu, 8,55 tony butanolu, 2,31 tony etanolu i do 8,7 mln m<sup>3</sup> gazu wodorowego oraz 13,1 mln m<sup>3</sup> ditlenku węgla. Brzeczka fermentacyjna stosowana jest do produkcji 11 mln m<sup>3</sup> biogazu (zawierającego metan) i witaminy B12.

### Inne firmy zaangażowane w produkcję biobutanolu metodami fermentacji

Aktualnie w skalę demonstracyjną procesu otrzymywania izobutanolu zaangażowanych jest kilka firm. Międzynarodowa

lista firm zajmujących się produkcją biobutanolu jako odnawialnego komponentu paliw powiększa się jednak sukcesywnie.

Tablica 2. Firmy zaangażowane w produkcję biobutanolu metodami fermentacyjnymi

Gevo Inc. (USA)	Produkcja izobutanolu. Genetycznie zmodyfikowane bakterie rodzaju <i>E. coli</i> do produkcji izobutanolu. Surowiec stanowi biomasa z kukurydzy, cukru i buraków [6]. Firma otrzymała również certyfikat Agencji Ochrony Środowiska na zastosowanie izobutanolu jako komponentu paliw silnikowych [14].
Butalco (Szwajcaria)	Do produkcji butanolu z biomasy wykorzystuje zmodyfikowane mikroorganizmy. Surowiec stanowi wyłącznie lignoceluloza. Zmodyfikowane drożdże fermentują lignocelulozę do butanolu, który wymaga oczyszczenia [6].
Gourmet Butanol (USA)	Opracowuje proces, który wykorzystuje grzyby do konwersji odpadów organicznych do biobutanolu [6].
Cobalt Technologies (USA)	Produkcja n-butanolu. Ciągły proces fermentacji biomasy (pulpą drzewną i buraki cukrowe) przy zastosowaniu mikroorganizmu rodzaju <i>Clostridium</i> . Produkt – n-butanol może znaleźć zastosowanie jako komponent rozpuszczalników lub paliw. W procesie zastosowano zaawansowany system monitorowania w celu zwiększenia wydajności produkcji. Opracowano także sposób destylacji pod zwiększonym ciśnieniem w celu usuwania alkoholu z etapu fermentacji. Są plany budowy nowych zakładów produkujących n-butanol [6].
Green Biologics (Wielka Brytania)	Produkcja n-butanolu. Do efektywnej fermentacji wykorzystane zostaną bakterie rodzaju <i>Clostridia</i> i <i>Geobacillus</i> , zmodyfikowane genetycznie. Surowcami będą zarówno melasa, buraki cukrowe i kukurydza, jak i materiał celulozowy z odpadów rolniczych i leśnych [6].
Eastman Chemicals by purchasing Tetravite Bioscience (USA)	Stosuje opatentowany mikroorganizm rodzaju <i>Clostridium beijerinckii</i> w procesie konwersji biomasy do n-butanolu. Genetycznie zmodyfikowany organizm jest bardziej stabilny, charakteryzuje się wysoką selektywnością w kierunku powstawania butanolu i powoduje wzrost wydajności produktu. Fermentacja jest nakierowana na zmniejszenie śladu wodnego. Ograniczenie zużycia wody przekłada się na większą wydajność i niższe koszty [6].
Planktonix (Kanada)	Wykorzystuje inżynierię genetyczną do fotosyntezy w organizmach takich jak algi i sinice. Technologia PhytoConverters do produkcji butanolu wykorzystuje łatwo dostępne zasoby energii słonecznej, CO <sub>2</sub> (z powietrza) i wody [6].
UCLA (USA)	Badania dotyczą genetycznie modyfikowanego mikroorganizmu, który poprzez fotosyntezę, wykorzystując energię słoneczną, konwertuje ditlenek węgla do izobutyroaldehydu, który następnie jest przetwarzany do izobutanolu [6].

### Firmy zaangażowane w produkcję biobutanolu metodami termochemicznej konwersji biomasy

Russian Technologies – Russian State Owned Company (Rosja) w latach 2011–2012 zamierzała otworzyć nowe

instalacje produkcji butanolu w procesie pirolizy termicznej z wykorzystaniem odpadów drzewnych [6].

**Zachem (USA)** przetwarza biomasę w procesie termochemicznym. Powstające mniejsze cząsteczki są poddawane procesowi fermentacji przez drożdże. Wyrobem jest etanol, butanol i inne ważne komercyjne bioprodukty [6, 17, 18].

**W2 Energy (Kanada)** stosuje proces pirolizy, który konwertuje biomasę do gazu syntezowego. Proces zachodzi w niskotemperaturowym reaktorze plazmowym. Konwersja gazu syntezowego do paliw następuje z wykorzystaniem specjalnie zaprojektowanych katalizatorów. Firma stosuje także rotacyjny silnik parowy przetwarzający nadwyżki ciepła

z procesu w elektryczność, która z kolei jest wykorzystywana do zasilania urządzeń instalacji. Przyczynia się to do znacznego obniżenia kosztów produkcji [6].

**Energy Quest (Kanada)** stosuje proces pirolitycznego reformingu parowego (PyStR), podczas którego zachodzi konwersja biomasy do wodoru. System obejmuje bezpośredni kontakt między biomasą i kalcynowanym wapnem, który uwalnia czysty wodór. Prawie całe CO<sub>2</sub> jest resorbowane przez kalcynowane wapno. Biomasa stanowią pasze, wióry drzewne oraz węgiel [6].

## Uwarunkowania produkcji i wykorzystania biobutanolu

Wartość produkcji rynku chemicznego 1-butanolu jest około trzy razy większa od wartości, która mogłaby być osiągnięta na rynku biopaliw. Chemiczne zapotrzebowanie na 1-butanol wynosi około 3 mln t rocznie [14]. Jeśli biobutanol miałby całkowicie zastąpić butanol syntetyczny, wymagałoby to przekształcenia 50% rynku światowego na produkcję w procesie fermentacji *Clostridium ABE* [14].

Wejście biobutanolu jako komponentu na rynek biopaliw jest uzależnione od kosztów jego produkcji w porównaniu z etanolem, pomimo lepszych właściwości użytkowych, takich jak np. wartość opałowa, ciepło parowania, wpływ na prężność par benzyny silnikowej, tolerancja wodna [3, 4, 5, 7, 19]. Zmniejszenie kosztu surowca daje możliwość obniżenia kosztów produkcji. Bakterie rodzaju *Clostridium* szczególnie dobrze działają na cukry pochodzące z surowca celulozowego. *Clostridium* wpływa na szerokie spektrum surowców i charakteryzuje się dobrą tolerancją na obecność typowych inhibitorów w surowcach [14].

Alternatywą dla rynku biopaliw pozostaje izobutanol produkowany z wykorzystaniem syntetycznego drobnoustroju. Jednak nadal nie uzyskano zadowalającej odpowiedzi na pytania, jak stabilny i ekonomiczny jest ten proces w skali przemysłowej

i czy może wykorzystywać surowce celulozowe. Dalsze postępy, zarówno dla 1-butanolu, jak i izobutanolu, mogą podążać w kierunku rozwoju hodowli ciągłej, zwłaszcza w połączeniu z metodami ekstrakcji i odzysku rozpuszczalnika [14].

Zastosowanie osiągnięć w dziedzinie biotechnologii i inżynierii procesu fermentacji ABE pozwoli obniżyć koszty produkcji 1-butanolu. Kilka firm technologicznych chce wykorzystać tę szansę. Kluczowe znaczenie ma wybór szczepu bakterii, ponieważ determinuje on wydajność fermentacji i silnie wpływa na metody wstępnej obróbki surowca, hydrolyzy i odzysku rozpuszczalnika. Wydajność szczepu drobnoustrojów można poprawić za pomocą inżynierii genetycznej, na podstawie informacji o sekwencji genomu i dzięki wykorzystaniu narzędzi systemowych. Jednak praca ta wymaga jeszcze wielu badań i odpowiednich funduszy [14].

Z punktu widzenia wykorzystania na rynku paliwowym bardziej obiecujący jest izobutanol, ponieważ jest on mniej toksyczny niż 1-butanol. Genetyczna modyfikacja szczepów drobnoustrojów pozwala na uzyskanie organizmów, które powodują pożądaną konwersję pośrednich związków chemicznych do izobutanolu i innych alkoholi o rozgałęzionym łańcuchu: 2-metylo-1-butanolu i 3-metylo-1-butanolu [14].

## Zastosowanie biobutanolu jako komponentu paliw

Obecnie preferowane jest zastosowanie biobutanolu jako składnika mieszaniny z konwencjonalną benzyną silnikową – alternatywy dla bioetanolu. Zawartość biobutanolu w benzynie silnikowej może wynosić nawet do 30% (V/V), bez konieczności modyfikacji silnika. Ponieważ paliwo butanolowe zawiera atomy tlenu, współczynnik stechiometryczny powietrze/paliwo jest mniejszy niż dla benzyny konwencjonalnej. Zawartość tlenu może poprawiać proces spalania, w efekcie powodując mniejszą emisję CO i HC. Do magazynowania i dystrybucji biobutanolu oraz jego mieszanin z benzyną silnikową można wykorzystywać istniejący system, jak również te same środki transportu i urządzenia dystrybucyjne stacji paliw.

BP planuje komercjalizację mieszanin benzyny silnikowej z butanolem, w których zawartość izobutanolu wyniesie do 11,5% (V/V) dla rynku amerykańskiego i do 10,0% (V/V) dla rynku europejskiego [3]. Zakres udziału etanolu w benzynie silnikowej stanowi obecnie od 5 do 10% (V/V), ze względu na wymagania klasycznych silników samochodowych. W przypadku butanolu udział ten jest wyższy o 60% i wynosi od 8 do 16% (V/V).

Kompleksowe badania [1, 3, 4, 13, 16] mieszanin izobutanolu z benzyną silnikową obejmowały zawartości 11,5% (V/V) i 16,8% (V/V) izobutanolu. Benzyny te zostały poddane analizom fizykochemicznym w celu oceny wpływu butanolu na

parametry benzyny. Badania objęły także ocenę właściwości użytkowych i eksploatacyjnych, łącznie z wpływem mieszanin na emisję z silników samochodowych, emisję parowania ze zbiorników magazynowych, a także ocenę cyklu życia produktu.

W chwili obecnej nie ma jeszcze prac w zakresie specyfikacji jakościowej tego biokomponentu, jednak zapoczątkowano działania w kierunku badania jego wpływu na właściwości paliw. Pomimo braku specyfikacji jakościowej w randze normy europejskiej butanole są dopuszczone do użytku jako komponenty benzyny silnikowej dyrektywą 98/70/WE oraz znowelizowaną dyrektywą 2009/30/WE. Butanol jest potencjalną alternatywą dla powszechnie stosowanego już etanolu. Wykazuje niewielkie działanie korozyjne i rozpuszcza mniej wody niż etanol, dzięki czemu może być

transportowany z wykorzystaniem istniejących rurociągów paliwowych. Ponadto butanol ma wartość opałową większą (36,4 MJ/kg) w porównaniu z etanolem (24,8 MJ/kg), co w połączeniu z wyższym stechiometrycznym stosunkiem powietrza do paliwa pozwala na zastosowanie większych poziomów udziałów w benzynie silnikowej bez zmiany systemów kontroli silnika i sieci dystrybucji. Dodatkowo butanol charakteryzuje się niższym ciepłem parowania niż etanol, co może zmniejszyć problemy z rozpyleniem paliwa i spalaniem go w warunkach zimnego rozruchu silnika w porównaniu z typowymi paliwami etanolowymi. Analiza cyklu życia butanolu jako paliwa transportowego uzyskanego z kukurydzy wykazała, że oszczędności energii kształtują się na poziomie 39÷56% w porównaniu z benzyną silnikową, a redukcja emisji gazów cieplarnianych wynosi 32÷48%.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 7, s. 502–509

Artykuł nadesłano do Redakcji 20.11.2014 r. Zatwierdzono do druku 19.02.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badanie wpływu izomerów biobutanolu na właściwości fizykochemiczne benzyny silnikowej* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0075/TP/14, nr archiwalny: DK-4100-75/14.

## Literatura

- [1] Baustian J., Wolf L.: *Cold-Start/Warm-Up Vehicle Performance and Driveability Index for Gasolines Containing Isobutanol*. SAE International, doi 10.4271/2012-01-1741.
- [2] Bizukojc M.: *Mikrobiologiczne i biochemiczne ujęcie wytwarzania wybranych biopaliw*, 2013, <http://www.bioenergjadlaregionu.eu/pl/naukowcy-dla-lodzkiego/publikacje-uczestnikow/art8,mikrobiologiczne-i-biochemiczne-ujecie-wytwarzania-wybranych-biopaliw.html> (dostęp: marzec 2014).
- [3] *California Biobutanol Multimedia Evaluation. Tier I*. Report Prepared By Butamax™ Advanced Biofuels, LLC BP DuPont for the California Environmental Protection Agency. Multimedia Working Group, January 2010, <http://www.arb.ca.gov/fuels/multimedia/020910biobutanoltierI.pdf> (dostęp: marzec 2014).
- [4] *California Biobutanol Multimedia Evaluation. Tier II*; Report Prepared By Butamax™ Advanced Biofuels, LLC BP DuPont for the California Environmental Protection Agency. Multimedia Working Group, July 2013, <http://www.arb.ca.gov/fuels/multimedia/meetings/meetings.htm> (dostęp: marzec 2014).
- [5] Chao Jin, Mingfa Yaoc, Haifeng Liuc, Chia-fon F. Leed, Jing Ji: *Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2011, 15, p. 4080–4106, [www.elsevier.com/locate/rser](http://www.elsevier.com/locate/rser) (dostęp: styczeń 2014).
- [6] *Companies Working on Producing BioButanol*, <http://www.biobutanol.com/Biobutanol-Producers-Gevo,-Butamax,-Cobalt,.html> (dostęp: kwiecień 2014).
- [7] *Electro-Autotrophic Synthesis of Higher Alcohols*. Fuel from Renewable Electricity and Bacteria. Project U.S. Department of Energy's Advanced Research Projects Agency–Energy (ARPA-E), University of California Los Angeles (UCLA), Project Term: 07/15/2010 to 04/30/2014, [http://arpa.e.energy.gov/?q=projects/searchprojects&field\\_program\\_tid=All&field\\_project\\_state\\_value=All&term\\_node\\_tid\\_depth=All&page=10Liquid](http://arpa.e.energy.gov/?q=projects/searchprojects&field_program_tid=All&field_project_state_value=All&term_node_tid_depth=All&page=10Liquid) (dostęp: styczeń 2014).
- [8] Ezeji T., Qureshi N., Blaschek H. P.: *Production of acetone–butanol–ethanol (ABE) in a continuous flow bioreactor using degermed corn and Clostridium beijerinckii*. Process Biochemistry 2007, 42 (1), pp. 34–39.
- [9] <http://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/pokaz/122.html> (dostęp: wrzesień 2014).
- [10] Jeczminek L.: *Odpadowe oleje roślinne jako surowiec do otrzymywania biokomponentów II generacji*. Nafta-Gaz 2011, nr 10, s. 742–748.
- [11] Jeczminek L.: *Olej z Inianki siewnej (Camelina sativa) – szansa rozwoju biopaliw II generacji?* Nafta-Gaz 2010, nr 9, s. 841–848.
- [12] Kelly F. C., Bourke-White M.: *One Thing Leads to Another: The Growth of an Industry*. Houghton Mifflin, Boston: New York: Houghton Mifflin Company, 1936, [http://en.wikipedia.org/wiki/Acetone%E2%80%93butanol%E2%80%93ethanol\\_fermentation](http://en.wikipedia.org/wiki/Acetone%E2%80%93butanol%E2%80%93ethanol_fermentation) (dostęp: marzec 2014).
- [13] Kimura K., Wolf L.: *Hydrocarbon Permeation in Gasoline Vehicle Fuel Systems Using Isobutanol Blends*. SAE International, DOI 10.4271/2012-01-1582.
- [14] Green E.: *Fermentative production of butanol – the industrial perspective*. Current Opinion in Biotechnology 2011, 22, pp. 1–7, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) (dostęp: marzec 2014).
- [15] Patakova P., Maxa D., Rychtera M., Linhova M., Fribert P., Muzikova Z., Lipovsky J., Paulova L., Pospisil M., Sebor G., Melzoch K.: *Perspectives of Biobutanol Production and Use*. Biofuel's Engineering Process Technology, Dr. Marco Aurelio Dos Santos Bernardes (Ed.), ISBN 978-953-307-480-1, InTech, Chapter 11, 2011, <http://www.intechopen.com/books/biofuel-sengineering-process-technology/perspectives-of-biobutanol-production-and-use> (dostęp: listopad 2013).

- [16] Szwaia S., Naber J. D.: *Combustion of n-butanol in a spark-ignition IC engine*. Fuel 2010, 89, pp.1573–1582.
- [17] Wadrzyk M., Jakobiec J.: *Proces pirolizy mikroalg jako efektywny sposób pozyskania ciekłego biopaliwa*. Acta Agrophysica 2011, 17 (2), s. 405–419.
- [18] Wadrzyk M.: *Dobór parametrów procesu hydrotermicznego upłynniania i pirolizy mikroalg dla pozyskiwania bio-oleju*. Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza. Kraków 2015.
- [19] Wigg B.: *A study on the emissions of butanol using a spark ignition engine and their reduction using electrostatically assisted injection*. THESIS Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Mechanical Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011, [https://www.ideals.illinois.edu/bitstream/handle/2142/24172/Wigg\\_Benjamin.pdf?sequence=1](https://www.ideals.illinois.edu/bitstream/handle/2142/24172/Wigg_Benjamin.pdf?sequence=1) (dostęp: luty 2014).
- [20] Wilkins M. R., Ative H.: *Fermentation*. Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing. Nurhan Turgut Dunford (Ed.). Wiley-Blackwell, March 2012, p. 195, [http://en.wikipedia.org/wiki/Acetone%E2%80%93butanol%E2%80%93ethanol\\_fermentation](http://en.wikipedia.org/wiki/Acetone%E2%80%93butanol%E2%80%93ethanol_fermentation) (dostęp: marzec 2014).



Dr inż. Martynika PAŁUCHOWSKA  
Główny specjalista badawczo-techniczny  
w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [martynika.paluchowska@inig.pl](mailto:martynika.paluchowska@inig.pl)

## OFERTA

## ZAKŁAD PALIW I PROCESÓW KATALITYCZNYCH

Zakres działania:

- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie technologii produkcji LPG, benzyn silnikowych, paliw lotniczych, olejów napędowych, biopaliw I i II generacji oraz olejów opałowych, prowadzenie nadzoru technologicznego nad opracowanymi i wdrożonymi technologiami;
- ocena i atestacja komponentów paliwowych, w tym biokomponentów I i II generacji oraz komponentów ze źródeł alternatywnych;
- opracowywanie technologii uszlachetniania paliw i biopaliw silnikowych oraz olejów opałowych i rozpuszczalników, dobór odpowiednich dodatków uszlachetniających;
- wykonywanie badań i ekspertyz dotyczących jakości paliw i biopaliw silnikowych, olejów opałowych, rozpuszczalników i ich komponentów oraz ocena zgodności ze specyfikacją;
- ocena skażenia mikrobiologicznego paliw w systemie produkcji i dystrybucji;
- ocena właściwości niskotemperaturowych olejów napędowych i opałowych;
- badania stabilności pozostałościowych olejów opałowych i kompatybilności ich komponentów;
- opracowywanie, rozwijanie i wdrażanie nowych wodorowych procesów katalitycznych, ocena testowa i procesowa katalizatorów stosowanych w przemyśle rafineryjnym w procesach zeoformingu, hydroodsiarczania, hydrorafinacji i katalitycznego odparafinowania;
- ocena oddziaływania na środowisko paliw, biopaliw i innych produktów pochodzących z przemysłu rafineryjnego i petrochemicznego w oparciu o analizę cyklu życia produktu (LCA).



**Kierownik:** mgr inż. Jan Lubowicz  
**Adres:** ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków  
**Telefon:** 12 617-75-50  
**Faks:** 12 617-75-22  
**E-mail:** [jan.lubowicz@inig.pl](mailto:jan.lubowicz@inig.pl)

