

MOŽNOSTI PRODUKCE A VYUŽITÍ BIOBUTANOLU V PODMÍNKÁCH ČR

PATAKOVÁ P.¹, POSPÍŠIL M.², LIPOVSKÝ J.¹, FRIBERT P.¹, LINHOVÁ M.¹, TOURE S.S.M.¹, RYCHTERA M.¹, MELZUCH K.¹, ŠEBOR G.²

1. Ústav kvasné chemie a bioinženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, petra.patakova@vscht.cz
2. Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, milan.pospisil@vscht.cz

Technologie výroby biobutanolu, tj. 1-butanolu, vyráběného fermentačním způsobem s využitím bakterií rodu *Clostridium*, zaznamenala od své první průmyslové realizace (v Anglii roku 1913) vzestupy i pády. Po první světové válce se rychle rozšířila doslova po celém světě, do Kanady, USA, Ruska, Japonska a dalších zemí, a stala se, co do výrobních objemů, druhou nejvýznamnější fermentační technologií po výrobě kvasného etanolu. V bývalém Československu byl provozován 13 let menší podnik na výrobu biobutanolu z obilí, v padesátých letech minulého století, v areálu lihovaru v Rájci nad Svitavou. Se zlevňováním ropy a zdražováním hlavní suroviny – melasy z cukrové třtiny nebo řepy cukrovky však od konce padesátých let docházelo k postupnému uzavírání fermentačních provozů na výrobu butanolu v Evropě a v USA. Delší dobu fungovaly patrně pouze provozy v bývalém Sovětském svazu a Číně. Hojně dokladovaná je také činnost fermentačního závodu v Jihoafrické republice, který i díky surovinovému embargu, uvalenému na tuto zemi, fungoval až do roku 1986. Opětovný vzestup zájmu tato technologie, alespoň v oblasti výzkumu, vzbudila v sedmdesátých letech v průběhu tzv. první ropné krize, kdy se poprvé začalo uvažovat o možnosti přimíchávat butanol do kapalných paliv, poté však následoval opět útlum prostředků, směřovaných do této oblasti. Nicméně v posledních pěti až deseti letech je fermentační způsob výroby butanolu předmětem intenzivního výzkumu a na různých místech světa, v USA, Číně, Francii, Velké Británii a nejbliže nám, na Slovensku, je hlášena nebo v blízké době plánována výstavba závodů na výrobu biobutanolu jako biosložky do kapalných paliv nebo čisté chemikálie pro různé použití.

1-butanol má ve srovnání s etanolem, palivovou biosložkou využívanou v současnosti, některé výhody – má vyšší energetický obsah, je méně těkavý, hydrofobní a není korozivní; nevýhodou je naopak nižší oktanové číslo. Předností biobutanolu je to, že na rozdíl od bioetanolu může být přidáván do motorových benzínů ve vyšší koncentraci, až 10 obj. %, a lze jej používat bez nutnosti modifikace motoru. Srovnání fyzikálních vlastností butanolu, etanolu a standardního benzínu Natural 95 ukazuje Tab. 1.

Tab. 1 – Porovnání vybraných palivářských vlastností bioetanolu, biobutanolu a komerčního bezolovnatého benzínu Natural 95

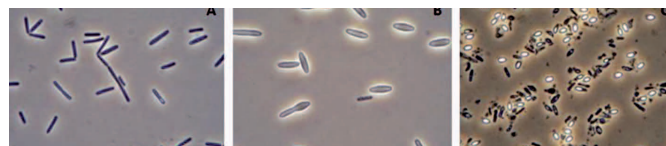
Parametr	Bioetanol	Biobutanol (1-butanol)	Natural 95
Bod varu (°C)	78	117	30–215
Hustota při 15 °C (kg/m ³)	794	814	720–775
Kinem. viskozita při 20 °C (mm ² /s)	1,52	3,64	0,4–0,8
Výhřevnost (MJ/l)	21	27	32–33
Výparné teplo (MJ/kg)	0,92	0,43	0,36
Tlak par dle Reida – RVP (kPa)	19,3	18,6	60–90
Směsné oktanové číslo			
OČVM	106–130	94	95
OČMM	89–103	80–81	85
Obsah kyslíku (% hm.)	34,7	21,6	<2,7

Aceton-butanol-etanolová fermentace

Aceton-butanol-etanolové (ABE) kvašení, prováděné bakteriemi *Clostridium acetobutylicum*, *C. beijerinckii*, případně jinými druhy rodu *Clostridium*, probíhá ve dvou fázích, úzce spjatých s životním cyklem produkčních bakterií. V kapalném prostředí bohatém na sacharidy (např. škrob nebo sacharosu) a další nezbytné živiny tzv. kultivačním médiu, nejprve dochází za anaerobních podmínek k rychlému růstu a množení bakterií (viz Obr. 1A), kdy jsou glykolytickým metabolickým pochodem ze sacharidů tvořeny kyseliny máselná a octová. Tvorba kyselin, způsobující pokles pH kultivačního média, vede k zahájení sporulace tj. vytváření bakteriálních spor,

kteří jsou neaktivní životní formou některých bakterií, umožňující přežít druhu za nepříznivých podmínek. Při přípravě na vlastní sporulaci dochází obvykle v klostridiálních buňkách k hromadění zásobního polysacharidu, granulose, a toto hromadění je pozorovatelné pod mikroskopem jako zduření buněk (viz Obr. 1B). Buňky v tomto stadiu navíc přepínají svůj metabolismus a z přítomných sacharidů, namísto kyseliny octové a máselné, začnou tvořit rozpouštědla, zejména butanol a aceton, přičemž zároveň dochází k částečné reutilizaci již vytvořených kyselin také na rozpouštědla. Rozpouštědla, butanol a aceton, jsou pro bakterie méně toxická než kyseliny, avšak po dosažení kmenové specifické koncentrace cca 12–20 g/l rozpouštědel (z toho 8–15 g/l butanolu) dochází k zastavení fermentace z důvodu toxického působení butanolu na buňky [1]. Spory (viz Obr. 1C) však po přenesení do vhodného prostředí mohou opět vyklíčit a svůj životní cyklus zopakovat. V obou produkčních fázích, kyselinotvorné i rozpouštědlotvorné se vytvářejí také plynné produkty, oxid uhličitý a vodík.

Obr. 1 – Buňky rozpouštědlotvorných bakterií rodu *Clostridium* v kyselinotvorné (A), rozpouštědlotvorné (B) a neaktivní (C) fázi životního cyklu



Zvětšení cca 2000x, pozorováno s fázovým kontrastem; menší světlostomné částice na obr. 1C jsou spory uvolněné z buněk

Tradičními surovinami pro výrobu biobutanolu jsou škrobnaté plodiny (obilí, kukuřice, brambory) a dále melasa z cukrové třtiny nebo řepy cukrovky. V úvahu však připadají i další alternativní suroviny jako syrovátka, odpadní glycerol, případně jednobuněčné řasy, kumulující ve svých buňkách škrob [2]. Velké pozitivní i negativní emoce v současnosti vyvolávají tzv. biopaliva druhé generace (zejména etanol ale i butanol), při výrobě kterých je hlavním sacharidickým zdrojem celulóza z různých materiálů, odpadů např. slámy nebo odpadního papíru a energetických plodin. Uvolnění celulózy z lignocelulosové matrice a její následné štěpení na glukosové jednotky ať už chemicky nebo enzymaticky však výchozí surovinu oproti klasickým sacharidickým zdrojům

Dokončení na další straně

prodražuje. Americká firma POET, jeden z hlavních potenciálních světových výrobců tzv. celulosového etanolu (viz www.projectliberty.com), uvádí, že výroba etanolu z lignocelulosových hydrolyzátů je nyní o cca 50 % dražší ve srovnání s výrobou etanolu z obilí. S ohledem na zemědělské suroviny, dostupné v podmínkách ČR a na předchozí výsledky [3] byly jako suroviny pro možnou výrobu biobutanolu zvoleny šťáva z řepy cukrovky v kvalitě tzv. bílého sirobu a mletá kukuřice.

Souhrnné výsledky vsádkových fermentací v laboratorním bioreaktoru, které byly prováděny s produkčními kmeny *Clostridium beijerinckii* v případě řepné šťávy a *C. acetobutylicum* v případě mleté kukuřice ukazuje Tab. 2. Tyto výsledky spadají do rozmezí běžně udávaných hodnot pro jednotlivé veličiny v odborné literatuře [1, 4]. V případě fermentace na řepné šťávě jsou hodnoty výtěžnosti a produktivity blízko maximálních hodnot, které kdy byly při vsádkové ABE fermentaci na cukerném substrátu dosaženy [4], ale celková koncentrace rozpouštědel a butanolu je nižší než maximální hodnoty o cca 25–30 % a zde se otevírá prostor pro další zlepšení optimalizací kultivačních podmínek. V patentové literatuře, mimo příklady, a v některých populárních neregistrovaných textech na internetu lze však nalézt hodnoty podstatně vyšší, kdy dosažené koncentrace butanolu někdy i přesahují jeho rozpustnost ve vodě. Maximální dosažitelná koncentrace butanolu (cca 20 g/l) je jednou z výrazných překážek snižujících ekonomickou návratnost celé technologie. Bohužel však tento problém nemá jednoduché řešení; butanol v koncentracích nad 20 g/l rozpouští biologické membrány buněk, čímž ovlivňuje buněčný transport, metabolismus sacharidů, energetické hospodaření buněk a další oblasti fungování buněk, přičemž tyto stresové mechanismy působí stejně u bakterií i kvasinek. Toxické působení butanolu ovlivňuje aktivitu až 200 genů, což znemožňuje použít stávající techniky genových manipulací a jednoduše připravit geneticky modifikovaný organismus odolný k vyšším koncentracím 1-butanolu [5].

Tab. 2 – Srovnání výsledků kultivací v laboratorním bioreaktoru na řepné šťávě a kukuřici

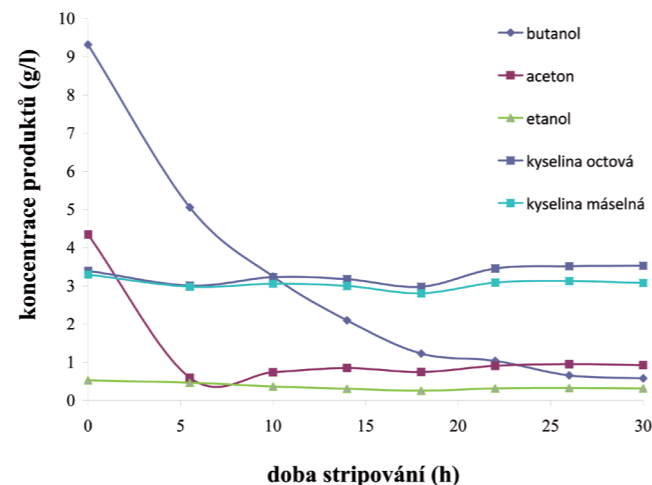
Druh mikroorganismu	<i>C. beijerinckii</i>	<i>C. acetobutylicum</i>
Substrát	řepná šťáva	kukuřice
Max. koncentrace butanolu (g/l)	10,0	9,6
Max. koncentrace ABE (g/l)	14,2	14,4
Výtěžnost ABE (%)	37	27
Produktivita tvorby ABE (g/l/h)	0,4	0,2

Separace rozpouštědel z kultivačního média stripováním plynem

Jako schůdnější možnost než snaha o získání kmene s vysokou produkcí a odolností k butanolu se v současnosti jeví spojení fermentačního procesu s průběžným odstraňováním rozpouštědel z kultivačního média např. pomocí stripování plynem (dusíkem, oxidem uhličitým, fermentačním plynem), které zejména při vsádkovém nebo přítokovaném způsobu vedení procesu omezuje inhibici produktem. Pro *in-situ* odstraňování butanolu z fermentačního média je možné uvažovat o různých membránových technikách jako je pervaporace, perstrakce nebo reverzní osmóza, dále o extrakci do kapalného prostředí a adsorpci na vhodných materiálech [6]. Výhodami stripování jsou však relativně jednoduchá provedení, tím nízké pořizovací náklady, práce bez využití membrán, které v biotechnologických procesech mají vždy tendenci se zanášet jak buňkami producenta, tak složkami kultivačního média a také skutečnost, že vlastní stripování nepoškozuje bakteriální buňky [6]. Průběh stripování fermentovaného kukuřičného média dusíkem, po skončení kultivaci, přímo v bioreaktoru, s využitím upraveného aeračního věnce jako distributoru plynu ukazuje Obr. 2. Z obrázku je zřejmé, že kyseliny máslé a octové, meziproducty fermentace,

nebyly na rozdíl od rozpouštědel, zejména butanolu a acetonu do plynu strhávány. To je pozitivní zjištění, protože tyto kyseliny mohou být společně se sacharidy dále využity pro produkci rozpouštědel, čímž se zvýší výtěžnost produkce butanolu. Aby mělo stripování smysl pro snižování inhibice produktem a vedlo k získání většího množství rozpouštědel, zvýšení produktivity procesu a prodloužení kultivace, je nutné s ním začít v době, kdy koncentrace butanolu v kultivačním médiu ještě nepřesáhla 5 g/l, tedy v době, kdy většina buněk je stále životaschopných. Rychlost odstraňování butanolu z kultivačního média mezi 5. a 10. hodinou od začátku stripování, tj. při koncentraci butanolu od 5 do 3 g/l, byla 0,36 g/l/h (viz Obr. 2). Produktivita tvorby butanolu v kukuřičném médiu však nepřekročila hodnotu 0,2 g/l/h (viz Tab. 2), což naznačuje, že při spojení obou procesů, fermentace a stripování, by mělo dojít k žádnému efektu snížení inhibice produktem.

Obr. 2 – Sledování změn koncentrací hlavních produktů při stripování fermentovaného kukuřičného kultivačního média



Podmínky stripování: stripovací plyn: dusík, průtok 3 VVM, teplota stripování: 37 °C, odstraňování těkavých látek z plynu: sorpce na aktivním uhlí

Fyzikálně-chemické vlastnosti butanol-benzinových směsí

Biobutanol (1-butanol), v pořadí čtvrtý člen homologické řady alkoholů, představuje z hlediska fyzikálně-chemických vlastností potenciální složky motorových paliv alternativu mnohem vhodnější v porovnání s nižšími polárními homology alkoholové řady – etanolem či metanolem.

Palivo s biobutanolem je bezpečnější díky nižší tenzi par než běžné benzíny a palivo s etanolem, méně se odpařuje zvláště v letním období. Přídavek butanolu do benzínu již obsahujícího etanol působí pozitivně z hlediska snížení tlaku par. Zcela minimální je vliv vysokých přídávků butanolu na profil destilační křivky.

Z hlediska praktických dopadů lze za velmi pozitivní označit to, že biobutanol v porovnání s bioetanolem prakticky nepohlcuje vodu, resp. v přítomnosti vody v palivu nepřechází do vodní vrstvy, chová se tedy obdobně jako ethery MTBE či ETBE. Během experimentálních měření bylo u benzínových směsí s obsahem biobutanolu do 10 % obj. a s různým obsahem vody zjištěno, že při postupném ochlazení nedochází k zřetelnému odloučení kapalné vodné fáze, jako je tomu u etanol-benzinových směsí. Při teplotách pod bodem mrazu dochází rovnou ke krystalizaci vody ve směsi. Pokud obsah vody v palivu nepřekročí hodnotu 0,2 % hm. vypadávání ledových krystalů při teplotách vyšších než -30°C prakticky nehrozí. Tato situace je v porovnání s etanol-benzinovými směsmi příznivější, přítomnost krystalů ledu v palivu je z hlediska negativních dopadů na distribuční systémy i pohonnou jednotku méně riziková než přítomnost oddělené etanol-vodné fáze. Benzíny obsahující biobutanol by tak mohlo být reálně přepravovat stávajícími potrubními produktovodními systémy.

Biobutanol je rovněž méně agresivní k většině konstrukčních materiálů, včetně plastů, než bioetanol. Výsledky testů botnání různých elastomerů ukazují, že benzín obsahující do 20 % obj. biobutanolu se chová obdobně jako čisté uhlovodíkové palivo.

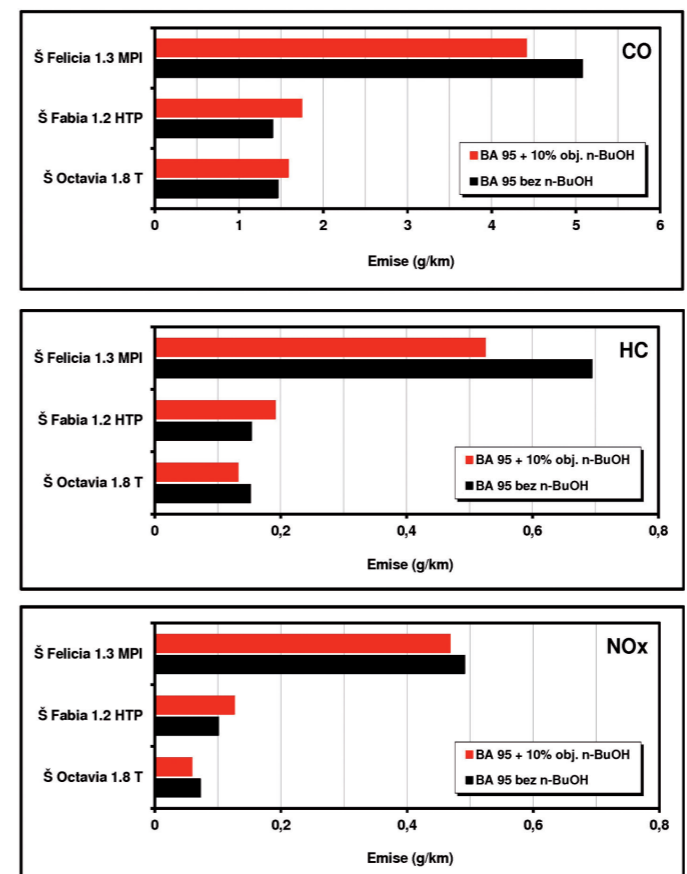
Určitou nevýhodou může být pouze menší oktanové číslo OČMM v porovnání s etanolem, což by mohlo pro určité konfigurace rafinérských výroby vyvolat požadavek na úpravu složení benzinového základu, především omezení přídatku olefinů a větší podíl vysoko-oktanových nearomatických isoalkanických frakcí.

Vliv biobutanolu na složení výfukových plynů

Bylo provedeno komplexní ověření emisních charakteristik vybrané skupiny osobních automobilů Škoda, jako typických zástupců vozového parku ČR, a to různých emisních i výkonových kategorií, spalujících bezolovnatý benzín Natural s přídatkem 10 % obj. biobutanolu. Emisní měření byla provedena při motorových zkouškách simulujících obvyklé režimy jízdy v městském a mimoměstském provozu. Byl získán ucelený soubor emisních faktorů pro alternativní motorové palivo s obsahem biobutanolu, a to jak základních (CO, HC, NO_x), tak vybraných organických (aldehydy, aromáty) složek výfukových plynů.

Lze konstatovat, že přídavek biobutanolu do motorového benzínu v množství 10 % obj. zásadním způsobem neovlivňuje emisní chování osobních automobilů, ať starší či moderní konstrukce pohonné jednotky a výfukového systému s katalytickým konvertorem výfukových plynů (viz Obr. 3). Za běžných provozních podmínek se biobutanol ve spalovacím prostoru i na katalyzátoru velmi dobře odbourává, větší koncentraci nespáleného biobutanolu ve výfukových plynech lze zaznamenat, dle očekávání, až při startu vozidla za velmi nízkých teplot (test EHK 83.05 B při teplotě -7 °C). Přídavek biobutanolu do benzínu umožňuje adekvátně snížit obsah aromátů, což se ve svém důsledku pozitivně projevuje ve snížení výfukových emisí rizikových aromatických uhlovodíků včetně benzenu.

Obr. 3 – Výfukové emise NO_x, formaldehydu a spotřeba paliva při motorové zkoušce simulující městský provoz motorových vozidel (test EHK 83.05 B – I. část, EHK 15)



Při použití benzínu s 10 % obj. n-butanolu byla zaznamenána, dle očekávání, spotřeba paliva vyšší v průměru o 3–6 %.

Závěr

V podmínkách ČR je možné vyrábět biobutanol jako potenciální biosložku benzinových paliv z dostupných obnovitelných surovin, řepy cukrovky nebo kukuřice. Z hlediska dosažených hodnot výtěžnosti a produktivity se jeví výhodné zejména možnost produkce biobutanolu z řepné šťávy. Předběžné výsledky separace hlavních produktů, 1-butanolu a acetonu, z kultivačního média pomocí stripování plynem naznačují, že plánovaná integrace fermentace se separací produktů velmi pravděpodobně povede k omezení inhibice produktem a tím k dalšímu zlepšení fermentačních parametrů.

Biobutanol není hygroskopický, je méně korozivní a jeho přídavek snižuje tlak par palivové směsi, což ho jako potenciální biosložku ve srovnání s etanolem zvyhodňuje. Při testování emisních parametrů tří typů vozidel Škoda bylo zjištěno, že přídavek biobutanolu do motorového benzínu v množství 10 % obj. neovlivňuje negativně emise CO, HC a NO_x, naopak jeho přídavek může vést ke snížení emisí aromatických uhlovodíků.

Poděkování: Tato práce byla realizována s finanční podporou MPO TIP č. projektu FR-TII/218, Mze č. projektu QH81323/2008 a MŠMT výzkumný záměr MŠM6046137305 a účelová podpora na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT č. 21/2010. Poděkování patří také firmě Cukrovary a Lihovary TTD, a.s. za poskytnutí vzorku řepné šťávy.

Literatura

- JONES D.T., WOODS, D.R. *Acetone-butanol fermentation revisited*. Microbiol. Rev. 1986, 50, s. 484–524.
- PATÁKOVÁ P., LINHOVÁ M., LIPOVSKÝ J., FRIBERT P., TOURE S.S.M., PAULOVÁ L., RYCHTERA M., MELZOCH, K. *Optimalizace produkce biobutanolu*. Sborník přednášek 19. konference APROCHEM 2010, Kouty nad Desnou 2010, s. 1388–1393, PCHE Praha 2010, ISBN 978-80-02-02214-5
- PATÁKOVÁ P., LIPOVSKÝ J., ČÍŽKOVÁ H., FOŘTOVÁ J., RYCHTERA M., MELZOCH K. *Exploitation of food feedstock and waste for production of biobutanol*. Cz. J. Food Sci. 2009, 27, s. 276–283.
- EZEJI T.C., QURESHI N., BLASCHEK H.P. *Industrially relevant fermentations*. v DÜRRE, P.: Handbook on Clostridia, CRC Press, Boca Raton 2005, s. 797–812, ISBN 0-8493-1618-9
- TOMAS C.A., BEAMISH J., PAPOUTSAKIS E.T. *Transcriptional analysis of butanol stress and tolerance in Clostridium acetobutylicum*. J. Bacteriol. 2004, 186, s. 2006–2018.
- LIPOVSKÝ J., PATÁKOVÁ P., RYCHTERA M., ČÍŽKOVÁ H., MELZOCH K. *Perspektivy produkce butanolu ze škrobnatých a celulosových materiálů*. Chem. Listy 2009, 103, s. 479–483.

Abstract

PERSPECTIVES OF BIOBUTANOL PRODUCTION AND USE IN THE CZECH REPUBLIC

Summary: Biobutanol production by acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation from sugar beet juice and milled corn using *Clostridium acetobutylicum* and *Clostridium beijerinckii* lead to competitive ABE yields and productivities 37, 27 % and 0.4, 0.2 g/l/h, respectively. Further bioprocess improvement might be achieved by integration of gas stripping with fermentation. Advantageous physico-chemical properties in comparison to ethanol predestinate 1-butanol to become superior biocomponent of motor fuel mixtures. Addition of 1-butanol to motor benzine up to 10 % vol. did not affect adversely CO, HC and NO_x fuel emissions of three types Skoda cars.

Key words: Biobutanol, 1-butanol, acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium beijerinckii*, biofuel, motor fuel mixture, biofuel emissions