

Władysław KAMIŃSKI¹, Elwira TOMCZAK¹ i Andrzej GÓRAK¹

BIOBUTANOL - METODY WYTWARZANIA I OCZYSZCZANIA

BIOBUTANOL - PRODUCTION AND PURIFICATION METHODS

Abstrakt: Perspektywa wyczerpania naturalnych zasobów produktów ropopochodnych oraz rosnące ceny tych surowców skłaniają do poszukiwania paliw z odnawialnych źródeł energii, czyli biopaliw. Główna uwaga do tej pory skupiana była na bioetanolu ze względu na dostępność surowców do jego wytwarzania i dobrze opracowane metody wydzielenia i oczyszczania. Alkohol butylowy - biobutanol może być traktowany jako potencjalne biopaliwo. Biobutanol jest bardzo atrakcyjnym źródłem energii, gdyż - w przeciwieństwie do bioetanolu - jest niehigroskopijny, nie powoduje korozji i ma większą wartość opałową. Produkcja butanolu może odbywać się w procesie fermentacji zwanej ABE (od aceton, butanol, etanol), przeprowadzanej najczęściej przez bakterie *Clostridium acetobutylicum*. Podstawowy problem szerszego wykorzystania biobutanolu leży w jego wytwarzaniu z odpowiednią wydajnością, a ta z kolei jest limitowana wydzieleniem butanolu z brzojki fermentacyjnej. Proces destylacji nie jest w tym przypadku możliwy do realizacji. Klasyczna ekstrakcja wymaga zastosowania cieczy albo palnych, albo toksycznych. W celu wydzielenia i oczyszczania biobutanolu proponuje się zastosowanie cieczy jonowych IL. Wykorzystanie cieczy jonowych do ekstrakcji butanolu (usuwania ze środowiska fermentacji) może być zrealizowane albo poprzez bezpośrednie zastosowanie cieczy w bioreaktorze i oddzielenie butanolu na zewnątrz bioreaktora, albo poprzez wyprowadzenie brzojki fermentacyjnej na zewnątrz bioreaktora i oddzielenie butanolu w kontraktorze membranowym.

Słowa kluczowe: biobutanol, odnawialne źródło energii, ciecze jonowe

Butanol jest bezbarwnym, palnym alkoholem. Ma szerokie zastosowanie w przemyśle, między innymi jest wykorzystywany jako rozpuszczalnik. Wzbudza szczególne zainteresowanie ze względu na rolę, jaką może odgrywać w przyszłości jako biopaliwo. Oczekuje się, iż produkcja biobutanolu może uniezależnić przemysł samochodowy od ropy naftowej i gazu ziemnego oraz ograniczy emisję szkodliwych gazów do atmosfery [1, 2].

W przemyśle petrochemicznym wykorzystuje się alkohole, głównie etanol, jako dodatek do paliwa, podnoszący jego jakość. Badania wykazują, że wykorzystanie butanolu do tego celu jest znacznie korzystniejsze niż stosowanie etanolu. Butanol cechuje się znacznie wyższą kalorycznością, która wynosi 29,2 MJ/dm³. Ponadto ma on stosunkowo małe ciepło parowania i jest mniej korozyjny niż etanol (temperatura topnienia -89,5°C; wrzenia 117,2°C; zapłonu 36°C, samozapłonu 340°C). Wszystkie te cechy zwiększają jego przydatność zarówno jako dodatku do benzyny, jak również jako biopaliwa. Obecnie butanol stosuje się tylko jako dodatek do benzyny, ponieważ nie skonstruowano silników pracujących wyłącznie na tym związku. Prowadzi się jednak intensywne badania w tym kierunku [1-3].

Otrzymywanie biobutanolu

Butanol można otrzymywać z paliw stałych lub też jego produkcja może odbywać się w procesie fermentacji, przeprowadzanej przez bakterie z rodzaju *Clostridium*. Proces ten zachodzi w warunkach beztlenowych, a butanol powstający jako jeden z produktów zwany jest biobutanołem [1, 4].

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 215, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 08, email: kaminski@wipos.p.lodz.pl

Jednym z gatunków bakterii przeprowadzających fermentację jest *Clostridium acetobutylicum*. Fermentację taką nazwano ABE (aceton-butanol-ethanol) ze względu na nazwy głównych produktów tego procesu, przy czym typowy stosunek tych związków wynosi 3:6:1. Końcowa koncentracja butanolu wynosi ok. 3% [1, 5].

W trakcie przemysłowej produkcji biobutanolu z wykorzystaniem procesu fermentacji należy wziąć pod uwagę trzy czynniki, warunkujące opłacalność tego procesu: koszt substratów i procesów ich wstępnej obróbki, stosunkowo małą ilość uzyskanego produktu i jego znaczną toksyczność, koszt procesów odzyskiwania produktu z bulionu fermentacyjnego. *Clostridium acetobutylicum* należy do bakterii amylolytycznych, w związku z czym dobrym substratem do produkcji butanolu dla tego szczepu jest skrobia. Jednak wykorzystanie do procesu fermentacji produktów upraw, mających dużą zawartość tego związku, nie jest zbyt ekonomiczne, przede wszystkim ze względu na zbyt duże zapotrzebowanie przemysłu spożywczego na te produkty, a w związku z tym zbyt wysokie ceny. Dlatego do produkcji butanolu powszechnie stosuje się głównie odpady rolnicze, np. słomę, co jest znacznie bardziej opłacalne z ekonomicznego punktu widzenia. Poszukuje się również innych źródeł biomasy roślinnej, których produkcja nie wymagałaby dużych nakładów pracy i kosztów (np. hodowla glonów) [1, 6, 7].

Zastosowanie cieczy jonowych

Wydzielanie butanolu z brzezki fermentacyjnej jest bardzo trudnym problemem technicznym. Destylacja jest procesem energetycznie i ekonomicznie nieopłacalna, gdyż temperatura wrzenia wody jest niższa niż butanolu, a maksymalne stężenie butanolu brzezce fermentacyjnej wynosi 3% mas. Prowadzi to do małych wydajności oraz wysokich kosztów wydzielania i oczyszczania butanolu [8, 9]. Proces ekstrakcji z zastosowaniem klasycznych rozpuszczalników może być przydatny, jednakże wymaga stosowania rozpuszczalników, które są lotne, często toksyczne i niebezpieczne. Ciecze jonowe (IL - *Ionic Liquids*), które są ostatnio w centrum zainteresowań naukowców i praktyków przemysłowych, mogą stanowić rozwiązanie w tym przypadku. Ciecze jonowe są solami organicznymi występującymi w stanie ciekłym w warunkach pokojowych i w ciągu ostatnich kilku lat rośnie ich zastosowanie jako nietlotnych, przyjaznych środowisku rozpuszczalników dla różnych procesów chemicznych [10, 11].

Wnioski

1. Zastosowanie biobutanolu w przemyśle wywoła pozytywny efekt ekologiczny.
2. Biobutanol jako dodatek do paliw spowoduje redukcję emisji gazów cieplarnianych.
3. Biochemiczne metody otrzymywania biobutanolu są bardziej efektywne i mniej kosztowne.
4. Obiecującą metodą wydzielania biobutanolu z brzezki fermentacyjnej jest zastosowanie cieczy jonowych.

Literatura

- [1] Dörre P.: *Fermentative butanol production bulk chemical and biofuel*. Ann. N. Y. Acad. Sci., 2008, 1125, 353-362.
- [2] Fortman J.L., Chhabra S., Mukhopadhyay A., Chou H., Lee T.S., Steen E. i Keasling J.D.: *Biofuel alternatives to ethanol: pumping the microbial well*. Trends in Biotechnol., 2008, 26(7), 375-381.

- [3] Wackett L.P.: *Biomass to fuels via microbial transformations*. Curr. Opinion in Chem. Biol., 2008, **12**, 187-193.
- [4] Qureshi N., Saha B.C., Hector R.E., Hughes S.R. i Cotta M.A.: *Butanol production from wheat straw by simultaneous saccharification and fermentation using Clostridium beijerinckii: Part I - Batch fermentation*. Biomass and Bioener., 2008, **32**, 168-175.
- [5] Qureshi N. i Maddox I.S.: *Continuous production of acetone-butanol-ethanol using immobilized cells of Clostridium acetobutylicum and integration with product removal by liquid-liquid extraction*. J. Ferment. Bioengin., 1995, **80**(2), 185-189.
- [6] Christi Y.: *Biodiesel from microalgae beats bioethanol*. Trends Biotechnol., 2008, **26**(3), 126-131.
- [7] Christi Y.: *Biodiesel from microalgae*. Biotechnol. Advan., 2007, **25**, 294-306.
- [8] Evasn P. J. i Wang H.Y.: *Enhancement of butanol fermentation by Clostridium acetobutylicum in presence of decanol-oleyl alcohol mixed extractions*. Appl. Environ. Microbiol., 1988, **54**, 1662-1667.
- [9] Roffler S.R., Blanch H.W. i Wilke C.R.: *In situ extraction fermentation of acetone and butanol*. Biotechnol. Bioengin., 1988, **31**, 135-143.
- [10] Sangoro J.R., Serghei A., Naumov S., Galvosas P., Kärger J., Wespe C., Bordusa F. i Kremer F.: *Charge transport and mass transport in imidazolium-based ionic liquids*. Phys. Rev. E, 2008, **77**(5), art. no. 051202.
- [11] Silvester D.S., Rogers E.I., Barrosse-Antle L.E., Broder T.L. i Compton R.G.: *The electrochemistry of simple inorganic molecules in room temperature ionic liquids*. J. Braz. Chem. Soc., 2008, **19**(4), 611-620.

BIOBUTANOL - PRODUCTION AND PURIFICATION METHODS

Faculty of Process and Environmental Engineering, Technical University of Lodz

Abstract: The prospect of depletion of natural resources, petroleum products and rising prices of raw materials tend to look for fuels from renewable energy sources and biofuels. The focus so far has been on bioethanol due to the availability of raw materials for its production and well-developed methods for isolation and purification. Butyl alcohol - biobutanol can be regarded as a potential biofuel. Biobutanol is a very attractive energy source because - as opposed to the bioethanol - is non-hygroscopic, does not cause corrosion and has a higher calorific value. Production of butanol may be made by a fermentation process called ABE (from acetone, butanol, ethanol), carried out mostly by the bacterium *Clostridium acetobutylicum*. The basic problem of wider use of biobutanol lies in its production with sufficient efficiency and this in turn is limited by separation of butanol from fermentation broth. The distillation process is not applicable. The classical extraction requires the use of a flammable or toxic liquid. For separation and purification of biobutanol it is proposed to apply ionic liquids. Use of ionic liquids for the extraction of butanol (to remove from the fermentation environment) can be achieved either through direct application of the liquid in the bioreactor and separation of butanol on the outside of bioreactor or through directing fermentation broth outside the bioreactor and separation of butanol in the membrane contractor.

Keywords: biobutanol, renewable energy sources, ionic liquids