

Biobutanol jako pohonná hmota v dopravě

Doc. Ing. Milan Pospíšil, CSc., Ing. Jakub Šiška, Prof. Ing. Gustav Šebor, CSc.

Ústav technologie ropy a petrochemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6, tel.: 220 443 811, fax: 220 443 811, e-mail: milan.pospisil@vscht.cz

Úvod

Biopaliva se stala nedílnou součástí každodenního života moderní společnosti. Bioethanol a methylestery mastných kyselin tvoří běžnou součást produkčních benzinů a motorových naft, sice v omezeném množství, ale tlak na intenzivnější náhradu fosilních paliv bio-komponentami neustále sílí. I přes značné problémy spojené s vysokými výrobními náklady, technickými a logistickými problémy a negativním vlivem na cenu potravin v případě biopaliv tzv. 1. generace vývoj směřuje k biopalivům tzv. 2. generace, jejichž surovinovou základnu tvoří zemědělská nepotravinářská produkce a odpadní biomasa. Mezi biopaliva 2. generace je řazen i biobutanol.

Vlastnosti biobutanolu

n-Butanol (1-butanol, C_4H_9OH), 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 – ethanolem či methanolem. Přehled základních palivářských vlastností n-butanolu uvádí tab. 1.

Tab. 1: Porovnání vybraných palivářských vlastností bioethanolu, biobutanolu a komerčního bezolovnatého benzínu Natural 95

Parametr	Bioethanol	Biobutanol (1-butanol)	Natural 95
Bod varu (°C)	78	83	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
Zvýšení RVP ve směsi (kPa)			
95 % obj. Natural 95 + 5 % obj. alkohol	+5	-3	
90 % obj. Natural 95 + 10 % obj. alkohol (základ = Natural 95 bez alkoholu)	+6	-5	
Směsné oktanové číslo			
OČVM	106 – 130	94	95
OČMM	89 – 103	80 – 81	85
Obsah kyslíku (% hm.)	34,7	21,6	<2,7

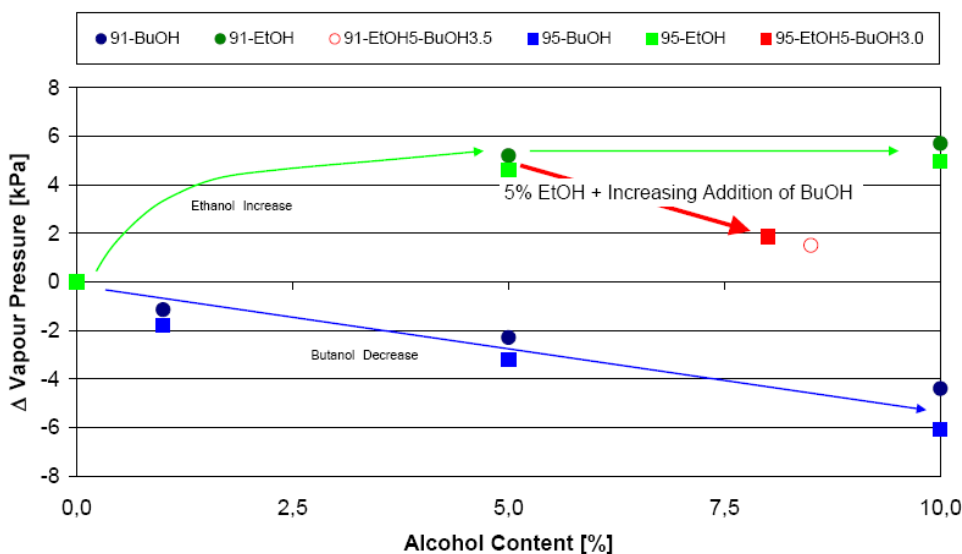
Předností biobutanolu je to, že na rozdíl od bioethanolu může být přidáván do motorových benzinů ve vyšší koncentraci, až 10 obj. %, a lze jej používat bez nutnosti modifikace motoru. Má až o 30 % vyšší energetický obsah v porovnání s bioethanolem. Vzájemné porovnání výhřevnosti směsných motorových benzinů s různým obsahem ethanolu a butanolu uvádí tabulka 2. Obsah butanolu a ethanolu v tabulce je uváděn tak, aby v obou případech výsledný benzin obsahoval stejné množství kyslíku. Provozní testy, které realizovaly firmy DuPont a BP, prokázaly, že směsné palivo s 16 % obj.

biobutanolu má z hlediska dlouhodobého provozu motorových vozidel stejné vlastnosti jako palivo s 10 % bioethanolu a v řadě parametrů toto v USA dnes již běžné směsné palivo dokonce předčí.

Tab. 2: Porovnání výhřevností směsných benzínů se stejným obsahem kyslíku, ale s různým obsahem ethanolu (EtOH) a butanolu (BuOH)

Obsah kyslíku v benzínu (% hm.)	Obsah EtOH v benzínu (% obj.)	Výhřevnost benzínu s EtOH (MJ/l)	Obsah BuOH v benzínu (% obj.)	Výhřevnost benzínu s BuOH (MJ/l)
0	0	32,9	0,0	32,9
0,4	1	32,8	1,6	32,8
1,1	3	32,5	4,8	32,6
1,8	5	32,3	8,0	32,4
3,7	10	31,7	16,0	31,9
2,7	7,3	32,0	11,7	32,2

Palivo s biobutanolem je bezpečnější díky nižší tenzi par než běžné benziny a palivo s ethanolem, méně se odpařuje zvláště v letním období. Přídavek butanolu do benzínu již obsahujícího ethanol by měl působit pozitivně z hlediska snížení tlaku par (viz obr. 1).

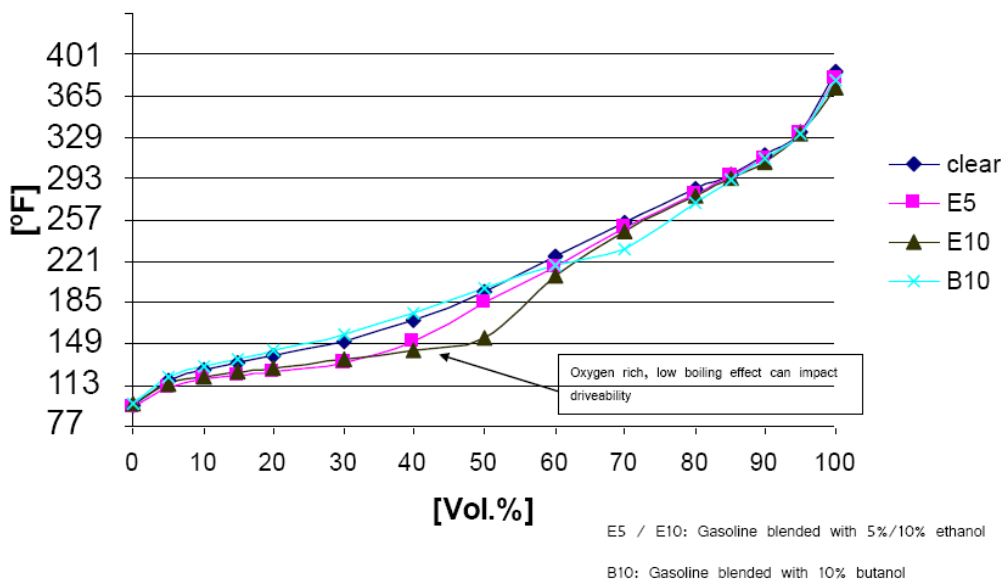


Obr. 1: Vliv obsahu ethanolu a butanolu na tlak par (DVPE) směsných benzínů
(zdroj: *1-Butanol as a Gasoline Blending Bio-component*, BP, March 28, 2007, Mobile Sources Technical Review Subcommittee)

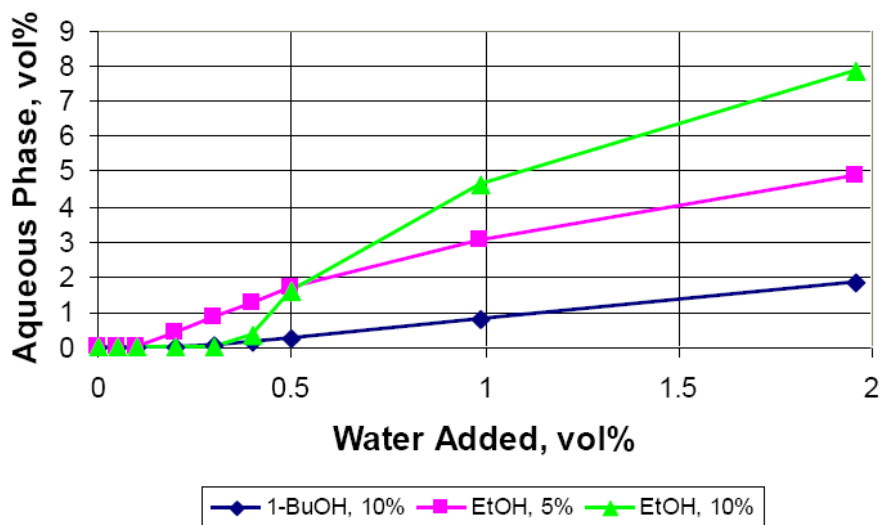
Za pozitivní lze považovat i zcela minimální vliv vysokých přídavků butanolu na profil destilační křivky. V případě ethanolu lze naopak zaznamenat na destilační křivce poměrně výrazné plato, které může negativně ovlivňovat tzv. driveability (jízdní komfort). Profil standardních destilačních křivek směsných benzínů s obsahem ethanolu a butanolu prezentuje obr. 2.

Z hlediska praktických dopadů lze za velmi pozitivní označit to, že biobutanol v porovnání s bioethanolem prakticky nepohlcuje vodu, resp. v přítomnosti vody v palivu nepřechází do vodní

vrstvy (viz obr. 3), chová se tedy obdobně jako ethery MTBE či ETBE. Benziny obsahující biobutanol by tak mohlo být reálně přepravovat stávajícími liniovými potrubními systémy.

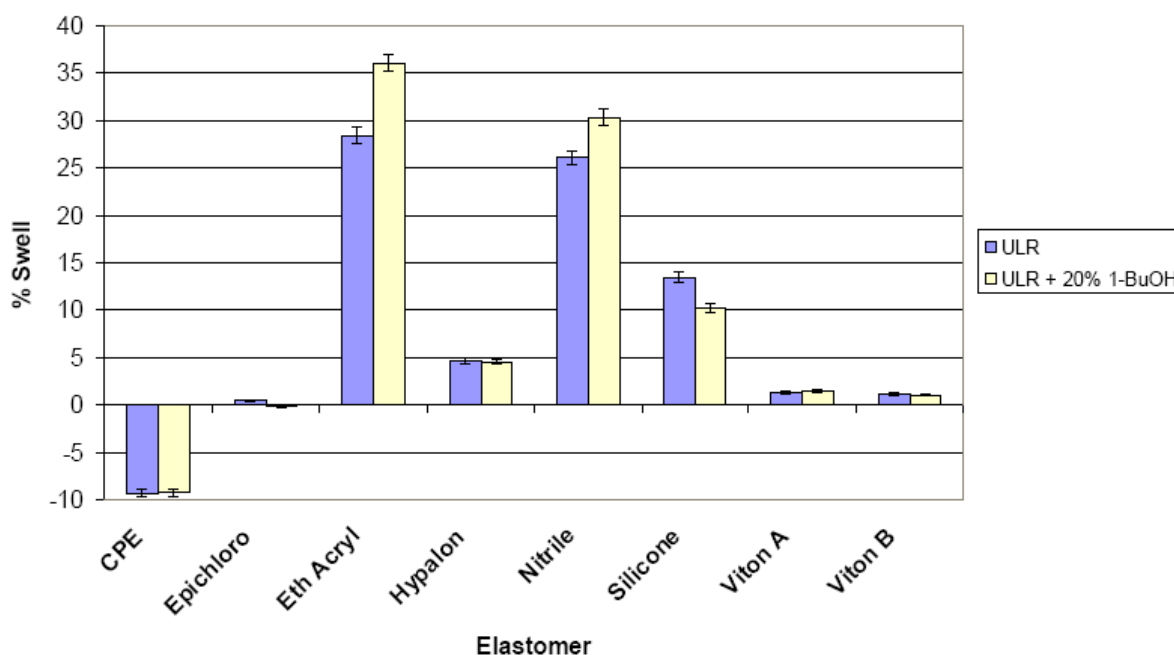


Obr. 2: Destilační křivky (ASTM D83) směsných benzínů obsahujících ethanol a butanol (zdroj: *1-Butanol as a Gasoline Blending Bio-component*, BP, March 28, 2007, Mobile Sources Technical Review Subcommittee)



Obr. 3: Afinita ethanolu a butanolu k obsahu vody v benzínu (zdroj: *1-Butanol as a Gasoline Blending Bio-component*, BP, March 28, 2007, Mobile Sources Technical Review Subcommittee)

Biobutanol je rovněž méně agresivní k většině konstrukčních materiálů, včetně plastů, než bioethanol. Výsledky testů botnání různých elastomerů ukazují, že benzín obsahující 20 % obj. ethanolu se chová obdobně jako čistě uhlovodíkové palivo (viz obr. 4)



Obr. 4: Vliv přítomnosti n-butanolu v benzínu na botnání (swell) vybraných elastomerů
(zdroj: *1-Butanol as a Gasoline Blending Bio-component*, BP, March 28, 2007, Mobile Sources Technical Review Subcommittee)

Jako látka přírodního původu je biobutanol dobře biologicky odbouratelný a nepředstavuje ohrožení půdy ani vody.

Určitou nevýhodou může být pouze menší oktanové číslo OČMM v porovnání s ethanolem, což by mohlo pro určité konfigurace rafinérských výroby vyvolat požadavek na úpravu složení benzínového poolu, především omezení přídavku olefinů a větší tlak na mísení isoalkanických frakcí s nízkou citlivostí paliva (tj. rozdílu OČVM – OČMM).

Další poněkud problematickým parametrem 1-butanolu je rel. vysoká viskozita v porovnání s uhlovodíky i nižšími alkoholy. Vyšší hodnota viskozity by se mohla projevit negativně u směsných paliv s vyšším obsahem butanolu (>10 % obj.) v zimních podmínkách s teplotami pod bodem mrazu, a to větším odporem vůči čerpání paliva a tím i větším namáháním palivového čerpadla.

Výroba biobutanolu

Butanol lze vyrobit obdobně jako ethanol, tj. fermentací přímo z kvasitelných jednoduchých cukrů, tzv. ABE (Aceton-Butanol-Ethanol) procesem, za působení mikroorganismu *Clostridium acetobutylicum*. Při klasickém ABE procesu je podíl butanolu v konečném produktu velmi nízký, většinou do 15 % obj., výjimečně kolem 25 % obj.. Směs navíc obsahuje aceton (28 %) a ethanol (14 %). Dosažení vyšší koncentrace je limitováno biologickým omezením, protože butanol i při nízké koncentraci cca 1,5 % inhibuje růst a funkci mikroorganismů a zastavuje celý fermentační proces (ethanol působí negativně na kvasné mikroorganismy ve fermentované směsi až při koncentraci 15 – 16 % obj.). Bohužel tak nelze využít velké přednosti n-butanolu spočívající v omezené mísitelnosti s vodou. Při koncentraci n-butanolu ve vodné fázi vyšší než 8 % obj. by došlo k separaci kapalného média na dvě vrstvy a surový butanol by mohl být z fermentoru jednoduše odstraňován ve vysoké koncentraci bez nutnosti energeticky náročného destilačního zahušťování zředěného roztoku. Hlavním výrobním omezením této původní technologie tedy zůstává již zmiňovaná nutnost kontinuálního odstraňování butanolu ze zpracovávaného materiálu už v průběhu výroby.

Zásadní změny v technologii výroby biobutanolu bylo dosaženo až objevem nového vhodnějšího druhu mikroorganismů, které ve fermentovaném roztoku působí nejen při vyšší koncentraci butanolu, ale zejména umožňují maximalizovat výtěžky butanolu. Jedná se o zcela nové mikroorganismy *Clostridium tyrobutyricum* a nově vyšlechtěný druh *Clostridium acetobutylicum*, které v návaznosti na sebe zajišťují optimální produkci butanolu 4,64 g/L/h a výtěžnost z glukózy 42 – 45 %. První z obou mikroorganismů maximalizuje přeměnu glukózy na kyselinu máselnou (a vodík) a druhý pak konvertuje kyselinu na žádaný butanol. Ve srovnání s původní technologií fermentace ABE tato nová technologie eliminuje tvorbu nežádoucích produktů jako je kyselina mléčná a propionová, aceton, isopropanol, ethanol a další. Schéma výrobního postupu je poměrně jednoduché. Proces je kontinuální, probíhá ve dvou fermentorech, na které navazuje zařízení pro separaci butanolu od ostatního materiálu a velké části vody (odstředivky, polopropustné membrány). Na konečnou destilaci tak přichází butanol jen s 10 %-ním obsahem vody, což je energeticky výhodné. Kromě toho v první fázi vzniká i energeticky velmi cenný vodík, který by mohl zlepšit celkovou energetickou výtěžnost procesu až o 18 %.

Zlepšení ekonomických parametrů výroby biobutanolu si tedy vyžaduje použití vhodné in-situ technologie pro kontinuální získávání butanolu integrované do vlastního fermentačního procesu. Do úvahy přichází celkem 5 alternativ, které stručně charakterizuje tab. 3, a to:

- stripování vzduchem či jiným inertním plynným médiem,
- adsorpce na vhodný polymerní materiál (XAD 8) v pevném loži,
- extrakce kapalina-kapalina pomocí vhodného média nemísitelného s vodou a netoxického vůči mikroorganismům (oktadecenol / n-dekan),
- pervaporace přes vhodnou polymerní membránu,
- rozpouštědlová extrakce přes vhodnou polymerní membránu (perstrakce)

Tab. 3: Základní charakteristiky technologických řešení pro in-situ získávání butanolu v rámci fermentačního procesu

	Stripování	Adsorpce	Extrakce	Pervaporace	Perstrakce
Kapacita	průměrná	nízká	vysoká	průměrná	nízká
Selektivita	nízká	nízká	vysoká	průměrná	vysoká
Zanášení	nízká	vysoká	průměrná	nízká	nízká
Provozní jednoduchost	vysoká	nízká	nízká	vysoká	vysoká
Energetická náročnost (MJ/kg ABE)	31	33	14	9	14

Za perspektivní způsob získávání surového butanolu je považována především pervaporace, která může být integrována přímo do fermentoru. Její význam v budoucnosti ještě více vzroste v souvislosti s vývojem nových polymerních membrán s větší odolností vůči zanášení a s nízkým odporem vůči transferu hmoty.

Výzkumní pracovníci americké univerzity UCLA provedli první sérii testů fermentace glukózy za účelem ověření produkce rozvětvených a vyšších alkoholů (isobutanolu, 2-methyl-1-butanolu, 3-methyl-1-butanolu, 2-fenylethanolu) s využitím geneticky modifikovaných bakterií *Escherichia coli*. Tyto rozvětvené alkoholy vykazují mnohem příznivější palivářské vlastnosti než jejich lineární homology.

Biobutanol se jako palivo zkoušel již delší dobu, jeho použití ve srovnání s benzinem nebo butanolem z ropy však dosud nebylo ekonomické. Firma DuPont očekává, že i bez subvencí se cena biobutanolu vyrobeného novými procesy bude pohybovat v intervalu 0,19 – 0,25 USD/l (0,14 – 0,19 €/l resp. 4 – 5 Kč/l). V porovnání se cena bioethanolu v Evropě v současnosti pohybuje na úrovni 0,5 – 0,6 €/l (14 – 16,5 Kč/l). Protože technologie výroby biobutanolu se v mnohém podobá technologii výroby biolihu, bude možno stávající kapacity na biolih provozovat bez retrofitu při výrobě biobutanolu. Kukuřice zpracovaná na biobutanol dává v konečném součtu až o 42 % více energie než v případě klasické fermentace na bioethanol (z 1 t kukuřice lze vyrobit až 230 l bioethanolu nebo až 380 l biobutanolu). DuPont a BP proto biobutanolu dávají přednost před bioethanolem a chtějí jej dostat urychleně na trh. Koncem června 2006 společnosti ve společné tiskové zprávě oznámily, že koncem roku 2007 začne BP prodávat první generaci biobutanolového paliva pro automobily, vyrobeného fermentačním procesem. Ve spolupráci s British Sugar ze skupiny Associated British Foods bude v r. 2009 ve Wisingtonu zahájen provoz první britské výrobní kapacity na 20 000 l biobutanolu ročně z cukrové řepy a další biomasy v upraveném výrobním zařízení původně určeném pro výrobu bioethanolu. Náklady na úpravu technologie se pohybují okolo 400 mil. USD.

Jako "druhá generace" biobutanolu zřejmě přijde výrobek produkovaný novým biotechnologickým procesem, s vyšším stupněm konverze na žádaný produkt pomocí biokatalyzátoru. Jejich uvedení do provozu v USA se předpokládá v roce 2010. Jako suroviny se vedle řepy, cukrové třtiny a kukuřice uvažují pšenice, kasava, sorghum a do budoucna i odpady slámy, třtiny, trávy a rychle rostoucí celulóznové zdroje.

Závěr

Z hlediska palivářských vlastností představuje biobutanol (n-butanol) vhodnější alternativu než bioethanol. Efektivní technologie jeho výroby přímou fermentací jednoduchých cukrů nebo fermentací enzymaticky či hydrolyticky upravených polysacharidů je v současnosti předmětem intenzivních výzkumných prací. Hlavní pozornost se soustřeďuje jak na hledání vhodných mikroorganismů, tak technologie pro kontinuální získávání butanolu v průběhu fermentačního procesu. Další pozornost bude muset být věnována rovněž důkladnému testování palivářských vlastností směsných motorových paliv obsahujících biobutanol především z hlediska stability palivy při dlouhodobém skladování. Zásadní otázkou zůstává použití vhodné suroviny pro výrobu biobutanolu, aby se předešlo problémům spojeným s výrobou biopaliv 1. generace.

Problematice výroby a použití biobutanolu jako alternativní složky pro výrobu motorových paliv bude věnován výzkumný projekt, který získal tým řešitelů z Ústavu kvasné chemie a bioinženýrství a z Ústavu technologie ropy a alternativních paliv, VŠCHT Praha v rámci Národní agentury pro zemědělský výzkum a jehož řešení bylo zahájeno v letošním roce.

Poděkování

Tato práce byla realizována v rámci projektu MZe NAZV č. 81323.

Literatura

1. Sladký V: Biobutanol – vhodnější náhrada benzínu, www.biom.cz, 4.7.2007.
2. www.butanol.com.
3. www.greencarcongress.com.
4. Ramey D.: Butanol, Advances in Biofuels, <http://www.lightparty.com/Energy/Butanol.html>.
5. 1-Butanol as a Gasoline Blending Bio-component, BP, March 28, 2007, Mobile Sources Technical Review Subcommittee, <http://nsdi.epa.gov/air/caaac/mstrs/March2007/Wolf.pdf>
6. Groow W.J. et al.: Technologies for Butanol Recovery Integrated with Fermentations, Process Biochemistry 27 (1992) pp. 61-75.