

Biobutanol – produkcja i zastosowanie w silnikach Diesla

Barbara SMERKOWSKA – Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 6, 549-556

Wprowadzenie

Unia Europejska uznała energię pozyskiwaną ze źródeł odnawialnych za kluczowy element przyszłego niskoemisyjnego sektora energetycznego. Wśród celów sektorowych jest osiągnięcie we wszystkich państwach członkowskich 10% udziału energii ze źródeł odnawialnych w transporcie w 2020 r. Z polityką unijną, oraz innych krajów świata, związana jest obserwowana w ostatnich latach intensywne ekspansja rynku biopaliw. Na szeroką skalę, jako substytuty paliw kopalnych, są obecnie stosowane bioetanol oraz estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME). Szacuje się, że biopaliwa pierwszej generacji będą dominować na rynkach do 2020 r. Jednocześnie poszukuje się nowych produktów, które będzie można uzyskać z taniego i dostępnego surowca (w tym odpadowego) przy zastosowaniu opłacalnej i możliwie prostej technologii. Szeroko zakrojone badania nad paliwami alternatywnymi, w tym drugiej generacji, prowadzą zarówno ośrodki naukowe, jak i przedsiębiorstwa z branży paliwowej.

Wśród potencjalnych następców etanolu, ze względu na specyficzne właściwości fizykochemiczne, wymieniany jest butanol. Alkohol ten może być wytwarzany zarówno w procesach petrochemicznych, jak i na drodze fermentacji biomasy, a zatem ze źródeł odnawialnych (biobutanol). Sukcesywnie rosnące zainteresowanie wzbudza, ze względu na otwierające się nowe perspektywy przemysłowej produkcji butanolu, w procesach biochemicznych. Niniejszy artykuł ma na celu omówienie zagadnień związanych z technologią produkcji oraz późniejszym wykorzystaniem biobutanolu jako potencjalnego komponentu paliwa stosowanego w silnikach o zapłonie samoczynnym.

Właściwości butanolu

Butanol występuje w postaci czterech izomerów: n-butanolu, sec-butanolu, izobutanolu oraz tert-butanolu, różniących się od siebie zarówno położeniem grupy hydroksylowej jak i strukturą łańcucha węglowodorowego (prosty bądź rozgałęziony). Ze względu na różnice w budowie, izomery te wykazują pewne zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych (m.in. temp. wrzenia czy zapłonu). Izobutanol, ze względu na dość wysoką wartość liczby oktanowej, jest składnikiem benzyn (wymagania normatywne dopuszczają jego zawartość w benzynie do 10 % v/v). Tert-butanol stosowany jest jako dodatek do benzyn, zwiększający liczbę oktanową. N-butanol stosowany jest jako półprodukt do syntez organicznych, dodatek do olejów, surowiec do produkcji rozpuszczalników i współrozpuszczalników. Izomer ten jest również najczęściej używany do badań nad zastosowaniem w silnikach Diesla.

Butanol jest dobrym rozpuszczalnikiem dla paliw ropopochodnych. Jednocześnie słabo rozpuszcza się w wodzie i wykazuje znacznie mniejszą higroskopijność niż etanol, co przekłada się na większą stabilność mieszanek, również podczas magazynowania (mniejsza podatność na oddzielanie od benzyny, czy oleju napędowego, w obecności wody). Kolejną zaletą butanolu jest możliwość stosowania mieszanek z paliwami ropopochodnymi o wyższej (do 40%) zawartości alkoholu, bez modyfikacji silnika [1, 2] oraz transportu i magazynowania w ramach istniejącej infrastruktury. N-butanol charakteryzuje się wyższą niż etanol wartością opałową (33 MJ/kg), wyższą liczbą cetanową, mniejszą korozyjnością oraz niskim ciepłem parowania (lepszy zapłon w niskich temperaturach).

Zawartość tlenu w butanolu wynosi 21,6%. Obecność związków tlenowych w oleju napędowym polepsza procesy spalania, zmniejszając emisje cząstek stałych, tlenku węgla (CO) i tlenków azotu (NO_x). Jednocześnie mieszanka paliwowo-powietrzna musi być bogatsza w paliwo niż w przypadku paliw węglowodorowych.

Jako potencjalne wady butanolu wymienia się jego zwiększoną, w stosunku do etanolu, toksyczność i charakterystyczny, nieprzyjemny zapach. Tak jak inne alkohole, butanol wykazuje właściwości „oczyszczania” układu paliwowego poprzez rozpuszczanie i odrywanie depozytów. Stosowanie zawierającej go mieszanki w samochodach zasilanych uprzednio paliwami konwencjonalnymi może skutkować zatykaniem filtra.

Butanol, jako rozpuszczalnik, może nie być obojętny dla niektórych elementów układu paliwowego (np. uszczeltek), i powodować ich rozmiękanie bądź rozpuszczanie. Badania nad oddziaływaniem butanolu, i jego mieszanek z olejem napędowym, na elastomery prowadzi np. DuPont Performance Elastomers [3].

Produkcja biobutanolu

Zdecydowana większość butanolu jest obecnie uzyskiwana z ropy naftowej w procesach petrochemicznych. Jednak zmiany na rynkach paliw kopalnych (wzrost cen, kurczące się zasoby) oraz nacisk na rozwój technologii produkcji paliw ze źródeł odnawialnych spowodowały, że intensywne badania nad fermentacyjnymi procesami otrzymywania butanolu prowadzi coraz większa liczba firm, łączących branżę biotechnologiczną i paliwową. Jeden z liderów na rynku paliw konwencjonalnych, koncern British Petroleum (BP), wraz z firmą DuPont, utworzył spółkę Butamax, zajmującą się opracowaniem nowych technologii fermentacji biobutanolowej, również z użyciem surowców lignocelulozowych. Butamax szacuje, że demonstracyjna fabryka w Hull w Wielkiej Brytanii powinna pracować w skali komercyjnej już w 2012 lub 2013 r. [4].

Prowadzone są prace zmierzające do skutecznej modyfikacji najstarszego procesu fermentacji acetonobutanolowej, tzw. fermentacji ABE (aceton, n-butanol i etanol jako główne produkty, otrzymywane w stosunku ilościowym 3:6:1). Znany od początków XX w. proces ABE, prowadzony przez anaerobowe, gram-dodatnie bakterie z rodzaju *Clostridia* (głównie *Clostridium acetobutylicum*, ale również *C. beijerinckii*, *C. butylicum* i inne [5, 6]), jest nieopłacalny, ze względu na niską wydajność (spowodowaną wysoką wrażliwością bakterii *Clostridia* na butanol, inhibujący proces już przy niewielkim stężeniu, ok. 20 g/dm³) i słabą selektywność (wysokie koszty rozdziału produktów) [7, 8]. W celu usprawnienia procesu i poprawienia jego ekonomiki prowadzone są wielokierunkowe prace badawcze.

Jeden z kierunków obejmuje zagadnienia z zakresu inżynierii metabolicznej, m.in. modyfikację szlaków metabolicznych w kierunku zwiększenia odporności bakterii *Clostridia* na wyższe stężenia produktów fermentacji oraz lepszej wydajności i selektywności procesu [9]. Jednakże sposoby regulacji szlaków metabolicznych *Clostridia* nie są do końca poznane [8]. Możliwe jest również uzyskanie syntetycznej ścieżki syntezy butanolu w mikroorganizmach niewykazujących naturalnej zdolności w tym kierunku. Dobierane są one pod kątem zwiększonych możliwości modyfikacji genetycznej, szybkości wzrostu czy spodziewanej odporności na toksyczne działanie butanolu. Szczepy fermentacyjne, takie jak: *Escherichia coli* [10], *Saccharomyces cerevisiae*

(drożdże odpowiedzialne za fermentację etanolową) i *Ralstonia eutropha* [9, 11] adaptuje się poprzez wszczepienie do ich komórek genów *Clostridia* kodujących enzymy odpowiedzialne za syntezę butanolową. Zmodyfikowane mikroorganizmy produkują pożądane produkty z efektywnością, jakiej nie są w stanie uzyskać organizmy niemodyfikowane. Dobór odpowiednich szczepów wpływa również na uzyskanie pożądanych izomerów, np. *E. coli* wytwarza n-butanol jako produkt główny oraz izobutanol jako produkt uboczny [1].

Niska wydajność fermentacyjnej syntezy butanolu wymaga badań nad sposobami jego wyodrębnienia spośród produktów fermentacji. Opisano wiele technik separacji produktów fermentacji, np. ekstrakcja produktów za pomocą rozpuszczalników lub jej udoskonalona wersja z użyciem membrany, oddzielającej ekstrahent od mieszaniny pofermentacyjnej (ang. *perstraction*) [12 ÷ 15], separacja membranowa z odprowadzeniem permeatu w formie gazowej (ang. *pervaporation*) połączona z immobilizacją komórek bakterii [16 ÷ 18], adsorpcja [19] czy odwrócona osmoza [20]. Szacuje się, że opracowanie skutecznych rozwiązań może przyczynić się do wzrostu opłacalności produkcji biobutanolu, nawet o 40-50% [9].

Autorzy pracy [21] opisali zastosowanie FAME jako ekstrahenta butanolu w procesie ABE, a następnie wykorzystanie uzyskanej mieszanki jako paliwa. FAME selektywnie ekstrahowało ok. 40–50% otrzymywanego butanolu i nieco zwiększało wydajność jego otrzymywania w procesie. Otrzymane paliwo charakteryzowało się m.in. wysoką wartością liczby cetanowej i niską temperaturą zapłonu.

Substraty stosowane do fermentacji determinują dobór szczepów i warunków procesu. Wpływają także na jego koszty. Obok znanych technologii z użyciem surowców na bazie skrobi (zboża, ziemniaki, kukurydza) i sacharozy (trzcina cukrowa, buraki cukrowe), rozwijają się procesy z użyciem surowców celulozowych i lignocelulozowych, w tym z upraw celowych roślin energetycznych, czy odpadów z produkcji rolnej oraz przemysłu (biopaliwa drugiej generacji).

Wiąże się to m.in. z opracowaniem procesów wieloetapowych z użyciem odpowiednich mikroorganizmów, ponieważ obecnie stosowane bakterie nie są w stanie przetwarzać bezpośrednio lignocelulozy.

Procesy fermentacyjne są jednym z innowacyjnych sposobów zagospodarowania gliceryny, obecnego na rynkach w nadmiarze produktu ubocznego procesów produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych [22]. Firma Green Biologics rozwija produkcję biobutanolu z gliceryny oraz innych odpadów z przemysłu i rolnictwa, za pomocą zmodyfikowanych genetycznie termofilnych bakterii z rodzaju *Geobacillus* i sprzedaje uzyskane paliwo pod nazwą Butafuel [23].

Biobutanol można otrzymywać na drodze fermentacji z analogicznego jak etanol surowca oraz w instalacjach przeznaczonych do produkcji etanolu po ich odpowiednim dostosowaniu. Takie rozwiązanie obniża koszty inwestycji w nową instalację. Zastosowała je firma Gevo uruchamiając fabrykę w Luverne, USA, obecnie produkującą biobutanol z substratów zawierających sacharozę, a w przyszłości – celulozowych. Gevo jest dostawcą izobutanolu dla koncernu Total [24]. Również inne firmy planują konwersję istniejących instalacji do produkcji etanolu w kierunku wytwarzania biobutanolu, oraz budowę instalacji do jego otrzymywania przy zakładach, których odpady będą służyć jako wsad produkcyjny.

Obecnie wydajna produkcja biobutanolu w procesach fermentacyjnych prowadzona jest tylko w skali pilotażowej.

N-butanol jako komponent paliw stosowanych w silnikach o zapłonie samoczynnym

O zainteresowaniu zastosowaniem n-butanolu jako komponentu w mieszankach z olejem napędowym bądź innymi paliwami w silnikach Diesla, decyduje kilka istotnych czynników. Rozwój technologii produkcji butanolu poprzez fermentację biomasy pozwala oczekiwać w najbliższych latach jego zwiększonej dostępności i korzystniejszej ceny. Możliwość uzyskania butanolu z surowców odnawialnych kwalifikuje ten alkohol jako komponent „bio”, szczególnie pożądany w dobie

wyśrubowanych światowych i unijnych wymagań dotyczących zwiększenia udziału biopaliw w rynku energii. Restrykcyjne normy środowiskowe motywują do nieustannych poszukiwań nowych rozwiązań, zarówno w zakresie konstrukcji silników jak i składu paliwa, by ograniczyć szkodliwe emisje.

Alkohole, ze względu na swój tlenowy charakter, w mieszankach z olejem napędowym przyczyniają się do redukcji emisji szczególnie niebezpiecznych cząstek stałych oraz w mniejszym stopniu, innych składników spalin. Stąd zainteresowanie i próby zastosowania w tego typu mieszankach bioetanolu, jako powszechnie dostępnego biokomponentu. Jednak właściwości bioetanolu (wysoka polarność i słaba mieszalność z paliwami węglowodorowymi przy wysokim powinowactwie do wody, bardzo niska wartość liczby cetanowej (ok. 8), wysokie ciepło parowania, niska lepkość i słabe właściwości smarne, silne oddziaływanie korozyjne, bardzo niska temperatura zapłonu), znacząco odbiegają od właściwości oleju napędowego, co jest powodem licznych trudności aplikacyjnych. Butanol, jako wyższy alkohol, wykazuje w tym względzie znacznie korzystniejsze parametry.

Wybrane właściwości fizykochemiczne n-butanolu i oleju napędowego przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Wybrane właściwości fizykochemiczne n-butanolu i oleju napędowego [2]

	Temp. wrzenia, °C	Temp. zapłonu, °C	Gęstość 20°C, kg/m ³	Lepkość kinemat, 40°C mm ² /s	Liczba cetanowa	Zawartość tlenu, % m/m	Wartość opałowa, MJ/kg
n-butanol	116-118	34	811	3,6*	~25	21,6	33
Olej napędowy	180-360	>55	837	2-4,5	50	0	43

* mierzona w 20 °C

Ze względu na obecność dłuższego łańcucha węglowodorowego w cząsteczce i zmniejszoną polarność, n-butanol wykazuje niewielką rozpuszczalność w wodzie (77 g/l) i jest znacznie lepszym rozpuszczalnikiem dla węglowodorów. Właściwość ta przekłada się bezpośrednio na kluczowy parametr paliw – stabilność.

Wstępne badania wykazują dobrą mieszalność i stabilność mieszanek n-butanolu z olejem napędowym w temperaturze pokojowej i w badanym zakresie (do 40% v/v alkoholu), bez rozdziału faz również w dłuższym okresie [2]. Niezbędne są jednak kompleksowe badania zachowania mieszanek, również w niskich temperaturach.

Dodatek butanolu do oleju napędowego powoduje spadek gęstości, temperatury zapłonu, lepkości kinematycznej i liczby cetanowej uzyskanego paliwa. Lepkość wpływa na atomizację paliwa podczas wtrysku, a jej obniżenie może powodować przecieki paliwa na wtryskiwaczach i pompie paliwowej. Temperatura zapłonu określa najniższą temperaturę, w której nastąpi zapłon pod wpływem zewnętrznego źródła i jest wskaźnikiem bezpieczeństwa tankowania, transportu i magazynowania paliwa. Wartość liczby cetanowej wpływa na rozruch silnika oraz na parametry jego pracy.

W teście cyklu jazdy miejskiej i zamiejskiej (*Drive Cycle Test*) przeprowadzonym z użyciem 20% i 40% mieszanek n-butanolu z olejem napędowym, zastosowanie n-butanolu w ilości do 20% w mieszance nie powodowało zakłóceń pracy silnika podczas testów [25]. Podobne wyniki uzyskano w pracy [2] dla mieszanek do 24% n-butanolu. Dla mieszanki z 40% udziałem n-butanolu, zaobserwowano m.in. trudności podczas zimnego zapłonu [25] i ogólne pogorszenie parametrów pracy silnika. Jakkolwiek podejmowane są próby stosowania biobutanolu jako samoistnego paliwa w silnikach o zapłonie iskrowym, zwiększenie procentowego udziału biobutanolu (do 40% i więcej) w paliwach do zasilania silników Diesla wymagałoby ich zmian konstrukcyjnych.

Testy silnikowe przeprowadzane na różnych silnikach z zapłonem samoczynnym [2, 24, 26], dla różnych paliw (olej napędowy oraz mie-

szanki olej napędowy – n-butanol w różnych proporcjach), pracujących pod różnymi obciążeniami i przy różnych prędkościach obrotowych, pozwoliły wyliczyć parametry umożliwiające określenie, a następnie porównanie charakterystyki pracy silnika (jednostkowe zużycie paliwa oraz sprawność ogólna silnika). Testy dostarczyły również informację o emisjach (w tym zawartości cząstek stałych, tlenków azotu, tlenku węgla i całkowitej zawartości węglowodorów – THC).

Jednostkowe zużycie paliwa dla mieszanek z butanolem jest nieco większe (kilka procent) niż dla procesu spalania czystego oleju napędowego i zwiększa się wraz ze wzrostem udziału n-butanolu w paliwie. Jest to spodziewany efekt zmniejszenia wartości opałowej mieszanki, a dla mniejszych obciążeń również niecałkowitego spalania paliwa [2].

Sprawność ogólna silnika (zależna od jednostkowego zużycia paliwa oraz wartości opałowej mieszanki) jest nieco większa w przypadku obecności butanolu w mieszance. Podobny efekt obserwuje się w mieszankach paliwowych zawierających inne związki tlenowe (np. z biotetanolem).

Butanol wykazuje pożądane właściwości w zakresie redukcji emisji cząstek stałych (PM), uznawanych, obok tlenków azotu, za najbardziej niebezpieczne składniki spalin. Znaczące zmniejszenie ilości PM, będące efektem pełniejszego spalania wskutek obecności w odparowywanym paliwie związanego tlenu, obserwuje się zwłaszcza przy dużych obciążeniach silnika. Efekt redukcji emisji cząstek stałych zwiększa się wraz ze wzrostem procentowej zawartości butanolu w mieszance.

Obecność butanolu w paliwie powoduje zauważalny wzrost emisji niespalonych węglowodorów THC, proporcjonalny do procentowej zawartości butanolu w mieszance. Ten sam efekt obserwuje się dla mieszanek etanol-diesel. Mechanizmy tego oddziaływania nie są jeszcze dokładnie zbadane. Najwyższe emisje THC występują podczas pracy silnika na biegu jałowym i zmniejszają się wraz ze zwiększaniem obciążenia do 50-75% [27].

Nieobecność siarki w butanole obniża jej procentową zawartość w mieszance z olejem napędowym, powodując proporcjonalne do zawartości zmniejszenie emisji ditlenku siarki.

Zmiany w emisji tlenków azotu (NO_x) oraz tlenku węgla (CO) są niewielkie, a czynniki je warunkujące złożone i nie do końca poznane.

W teście cyklu jazdy miejskiej i zamiejskiej (Drive Cycle Test) [25] przeprowadzonym z użyciem 20% i 40% mieszanek butanolu z olejem napędowym, emisje CO i THC w cyklu miejskim wzrastały, natomiast emisja tlenków azotu malała wraz ze zwiększeniem udziału butanolu w mieszance. W cyklu zamiejskim obecność butanolu nie wykazała szczególnego wpływu na emisje THC i CO, natomiast spowodowała wzrost emisji tlenków azotu.

Aby zneutralizować niekorzystne oddziaływanie n-butanolu w mieszankach z olejem napędowym na wartości niektórych parametrów, proponuje się między innymi wprowadzenie do mieszanki n-butanol-ON dodatkowego komponentu: estrów kwasów tłuszczowych (FAE). Obecność FAE w mieszance i odpowiednie dobranie stosunku ilościowego komponentów reguluje takie właściwości, jak: gęstość, lepkość, wartość opałowa i liczba cetanowa, do poziomów zbliżonych do właściwości czystego oleju napędowego [28]. Natomiast wpływ FAE na temperaturę zapłonu jest minimalny. Zarówno dla mieszanek n-butanol-olej napędowy, jak i mieszanek n-butanol-olej napędowy-FAE, dominujący wpływ na ten parametr ma n-butanol. Jego obecność w mieszance powoduje obniżenie temperatury zapłonu poniżej 55 °C (określonej przez normę PN-EN 590), co skutkuje zmianą klasyfikacji klasy palności: z trzeciej (>55°C do 100°C) na drugą (>21°C do 55°C) i zwiększeniem wymagań w zakresie środków bezpieczeństwa.

Niska temperatura płynięcia n-butanolu nie poprawia znacząco właściwości niskotemperaturowych mieszanek z ON, ani z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych (FAME) [29]. W badaniach stabilności układu trójskładnikowego: n-butanol-olej napędowy-FAME oraz stabilności długoterminowej (90 dni), w szerokim zakresie stę-

żeń stwierdzono obecność jednej ciekłej fazy, w niskiej temperaturze (10°C) wykazującej skłonność do mętnienia, prawdopodobnie na skutek wytrącania mono- i diglicerydów [28].

Prowadzone są również badania dla układu trójskładnikowego: olej napędowy-n-butanol-olej roślinny. N-butanol dodawany jest w celu zwiększenia stabilności mieszanek, jako czynnik obniżający lepkość, poprawiający charakterystykę spalania i zmniejszający emisje sadzy [27, 30].

Nieliczne do tej pory wyniki badań dotyczących wykorzystania biobutanolu jako komponentu paliw stosowanych w silnikach o zapłonie samoczynnym potwierdzają jego zalety. Autorzy pracy [2] oceniają n-butanol jako bezpieczny komponent paliwa spalane w silnikach o zapłonie samoczynnym, zarówno w aspekcie efektywności energetycznej jak i emisyjności, oraz uważają, że stosowanie dodatków zwiększających liczbę cetanową bądź emulgatora nie jest konieczne.

Jednak ostateczna ocena możliwości i bezpieczeństwa stosowania biobutanolu w silnikach o zapłonie samoczynnym, wymaga przeprowadzenia kompleksowych badań. Powinny one uwzględnić właściwości fizykochemiczne uzyskanych mieszanek i ewentualne zastosowanie odpowiednich dodatków, charakterystykę pracy silnika, emisje, badania materiałowe oraz zagadnienia związane z magazynowaniem i transportem.

Podsumowanie

Implementacja biobutanolu w transporcie jako alternatywnego paliwa wymaga czasu, dalszych badań oraz szerokiej dostępności tego produktu na rynku. Z pewnością istotnymi zaletami tego alkoholu są dość wysoka wartość energetyczna, dobra rozpuszczalność w paliwach węglowodorowych i zmniejszone oddziaływanie korozyjne, jak również możliwość stosowania jako komponentu, zarówno do benzyny jak i oleju napędowego.

Zapotrzebowanie na paliwa transportowe pozyskiwane w sposób zrównoważony będzie ciągle rosło. Biobutanol może być produkowany zarówno z obecnie dostępnych surowców, jak i z celowych upraw energetycznych albo odpadów rolnych w przyszłości. Biobutanol oferuje również producentom etanolu możliwość transformacji w kierunku otrzymywania produktu o wyższej wartości dodanej.

Międzynarodowa Agencja Energii szacuje, że zapotrzebowanie na biopaliwa wzrośnie z 60 mln t w 2008 r. do 690 mln t w 2050 r. Światowy rynek butanolu oceniany jest na ok. 2,8 mln t rocznie. Przewidywany rozwój tego rynku, to 3,2% rocznie do 2025 r. [31]. Wraz z polepszeniem ekonomiki procesu produkcji biobutanolu można się spodziewać znacznego przyspieszenia wzrostu. Aby to nastąpiło niezbędna jest komercjalizacja wypracowanych technologii opartych na procesach fermentacji.

Literatura

1. Demain A.: *Biosolutions to the energy problem*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 2009, **36**, 319–332.
2. Rakopoulos D.C., Rakopoulos C.D., Giakoumis E.G., Dimaratos A.M., Kyritsis D.C.: *Effects of butanol-diesel fuel blends on the performance and emissions of a high-speed DI diesel engine*. Energy Conversion and Management 2010, **51**, 1989–97.
3. Thomas E.: *Performance of Viton fluoroelastomers in butanol-fuel blends*. DuPont Performance Elastomers, www.dupontelastomers.com.
4. <http://www.butamax.com> (31.03.2011).
5. George H.A., Johnson J.L., Moore W.E., Holdeman L.V. et al.: *Acetone, Isopropanol, and Butanol Production by Clostridium beijerinckii (syn. Clostridium butylicum) and Clostridium aurantibutyricum*. Applied and Environmental Microbiology 1983, **45**, 3, 1160–3.
6. Dürre P.: *Biobutanol: An Attractive Biofuel*. Biotechnology Journal 2007, **2**, 12, 1525–534.
7. Lee S.Y., Park J.H., Jang S.H., Nielsen L.K., Kim J., Jung K.S.: *Fermentative butanol production by Clostridia*. Biotechnology and Bioengineering 2008, **101**, 209–28.
8. Zheng Y.N., Li L.Z., Xian M., Ma Y.J.: *Problems with the microbial production of butanol*. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 2009, **36**, 1127–1138.

9. He H., Lui H., Gan Y.R.: *Genetic modification of critical enzymes and involved genes in butanol biosynthesis from biomass*. *Biotechnology Advances* 2010, **471**, 1.
10. Atsumi S., Cann A.F., Connor M.R., Shen C.R., Smith K.M., Brynildsen M.P., Chou K.J., Hanai T., Liao J.C.: *Metabolic engineering of Escherichia coli for l-butanol production*. *Metabolic Engineering* 2007, **10**, 305–311.
11. Steen E.J., Chan Nilu R., Myers P.R., Petzold C.J., Redding A., Ouellet M., Keasling J.D.: *Metabolic engineering of Saccharomyces cerevisiae for the production of n-butanol*. *Microbial Cell Factories* 2008, **7**, 36.
12. Chukwuemeka Ezeji T., Qureshi N., Blaschek H.P.: *Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors*. *Current Opinion in Biotechnology* 2007, **18**, 220–227.
13. Sung Ho Ha, Ngoc Lan Mai, Yoon-Mo Koo: *Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid-liquid*. *Process Biochemistry* 2010, **45**, 1899–1903.
14. Ezeji T.C., Karcher P.M., Qureshi N., Blaschek H.P.: *Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from Clostridium beijerinckii fermentation*. *Bioprocess and Biosystems Engineering* 2005, **27**, 207–214.
15. Shukla R, Kang W., Sirkar K.K.: *Acetone-butanol-ethanol (ABE) production in a novel hollow fiber fermentor-extractor*. *Biotechnology and Bioengineering* 1989, **34**, 1158–1166.
16. Huang J., Meagher M.M.: *Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes*. *Journal of Membrane Science* 2001, **192**, 231–242.
17. Jitesh K., Pangarkar V.G., Niranjani K.: *Pervaporative stripping of acetone, butanol and ethanol to improve ABE Fermentation*. *Bioseparation* 2000, **9**, 145–154.
18. Qureshi N., Meagher M.M., Huang J., Hutkins R.W.: *Acetone butanol ethanol (ABE) recovery by pervaporation using silicalite-silicone composite membrane from fed-batch reactor of Clostridium acetobutylicum*. *Journal of Membrane Science* 2001, **187**, 93–102.
19. Milestone N.B., Bibby D.M.: *Concentration of alcohols by adsorption on silicalite*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1981, **31**, 732–736.
20. Garcia A., Lannotti E.L., Fischer J.L.: *Butanol fermentation liquor production and separation by reverse osmosis*. *Biotechnology Bioengineering* 1986, **28**, 785–791.
21. Crabbe E., Nolasco-Hipolito C., Kobayashi G., Sonomoto K., Ishizaki A.: *Biodiesel production of crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties*. *Process Biochemistry* 2001, **37**, 65–71.
22. Taconi K.A., Venkataramanan K.P., Johnson D.T.: *Growth and solvent production by Clostridium pasteurianum (ATCC, 6013) utilizing biodiesel-derived crude glycerol as the sole carbon source*. *AIChE, Environ Prog Sustain Energy* 2009, **28**, 100–110.
23. <http://www.greenbiologics.com> (31.03.2011).
24. Gevo launches biobutanol plant. *Focus Catalysts Volume: 2010, Issue 3, March 2010*.
25. Miers SA, McConnell S., Wallner T., Ng H.K., Carlson R.W., LeFeber J.: *Drive Cycle Analysis of Butanol/Diesel Blends In a Light-Duty Vehicle 2008*. *SAE 2008-01-2381*.
26. Rakopoulos C.D., Rakopoulos R.G., Papagiannakis D.C., Kyritsis D.C.: *Combustion heat release analysis of ethanol or n-butanol diesel fuel blends*. *Fuel* 2011, **90**, 1855–1867.
27. Lujaji F., Kristóf L., Bereczky A., Mbarawa M.: *Experimental investigation of fuel properties, engine performance, combustion and emissions of blends containing croton oil, butanol, and diesel on a CI engine*. *Fuel* 2011, **90**, 505–510.
28. Chotwichien A., Luengnaruemitchai A., Jai-In S.: *Utilization of palm oil alkyl esters as an additive in ethanol-diesel and butanol-diesel blends*. *Fuel* 2009, **88**, 1618–1624.
29. Joshi H., Moser B.R., Toler J., Smith W.F., Walker T.: *Effects of blending alcohols with poultry fat methyl esters on cold flow properties*. *Renewable Energy* 2010, **35**, 2207–2210.
30. Sitnik L.: *New ecofuel for diesel engine*. *Journal of Polish CIMAC* 2009, ISSN 1231-3998, 155–159.
31. TCE (formerly The Chemical Engineer) Mar 2010, **825**, 36–39.

Konkurs

„Akademicki Mistrz Innowacyjności”

Polska Agencja Rozwoju Przedsiębiorczości zaprasza studentów i absolwentów uczelni wyższych do udziału w II edycji konkursu Akademicki Mistrz Innowacyjności. Nabór prac do II edycji konkursu Polskiej Agencji Rozwoju Przedsiębiorczości „Akademicki Mistrz Innowacyjności” rozpoczęty! Termin nadsyłania zgłoszeń upływa 11 lipca 2011 r. Celem konkursu jest wyłonienie i promocja najlepszych prac magisterskich obejmujących następujące zagadnienia: ekoinnowacje, innowacje w sektorze usług, popytowe podejście do tworzenia innowacji oraz nowe podejście do zamówień publicznych. Do konkursu mogą być zgłaszane prace magisterskie obronione między 30 czerwca 2009 a 10 lipca 2011 r. na ocenę minimum dobrą. Pracę może zgłosić jej autor bądź uczelnia – reprezentowana przez promotora pracy. Przewodniczącą Kapituły Konkursu jest Prezes Polskiej Agencji Rozwoju Przedsiębiorczości Pani Bożena Lublińska-Kasprzak. Zgłoszone prace po przejściu etapu oceny formalnej poddane zostaną ocenie merytorycznej przez 2. członków Kapituły. W II edycji Konkursu w szczególności premiowana będzie innowacyjność i oryginalność przedmiotu pracy oraz praktyczne możliwości wdrożenia przedstawionych rozwiązań. W Konkursie przyznawane są atrakcyjne nagrody rzeczowe: nagroda główna – sprzęt komputerowy o wartości do 3 000 PLN i wyróżnienie – sprzęt komputerowy o wartości do 1 500 PLN. Wręczenie nagród nastąpi na uroczystej gali w październiku 2011 r. Laureaci Konkursu będą mieć również okazję do prezentacji wyników swoich prac na łamach prasy, w Internecie i w trakcie konferencji i spotkań z przedsiębiorcami. Informacje można uzyskać pod adresem e-mail: kip@parp.gov.pl oraz numerem telefonu: 22 339 45 21. (<http://www.cbmm.lodz.pl/news.php>, 10.05.2011)

Mgr inż. Barbara SMERKOWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii Chemicznej na Politechnice Poznańskiej (2002). Obecnie pracuje w Przemysłowym Instytucie Motoryzacji (do 31.12.2010 roku Instytut Paliw i Energii Odnawialnej).