

Buthanol

Biobutanol

부탄올은 석유기반 가솔린을 대체할 대체연료로서 에탄올보다 우수한 특성을 가지는데, 낮은 기화압력, 높은 에너지 농축도, 가솔린과 비슷한 옥탄가로 인해 훨씬 더 높은 비율로 가솔린과 혼합이 가능할 뿐만 아니라 가솔린과 동일한 소수성을 가지고 있어서 기존의 가솔린 유통체계 인프라를 변경하지 않고도 곧바로 실용화가 가능하다는 장점을 가진다. 문제는 부탄올의 이러한 장점에도 불구하고 과연 에탄올에 비해 저렴하고 용이하게 대량생산이 가능한가 하는 점이다.

AB (Aceton Buthanol) fermentation

비록 발효를 통한 부탄올 생산기술이 에탄올에 비해 그 기술개발의 역사가 짧긴 하지만 *Clostridium acetobutylicum*을 이용한 Acetone-butanol 발효공정이 산업적 수준에서 운영되고 있으며 이러한 공정을 통해 전분, 설탕, 그리고 셀룰루스로 부터 아세톤, 부탄올, 그리고 에탄올을 생산하는 실용화 기술이 대규모로 적용되고 있다. 현재 세계적으로 산업적 수준에서 AB공정을 이용한 부탄올 생산이 이루어지고 있는 나라는 중국이 유일한데, 이를 통해 중국 국내수요의 50%를 공급하고 있다.

최근 들어 부탄올을 생산하는 발효미생물인 Solventogenic Clostridia가 hexose, pentose, 그리고 cellulolytic 효소 등과 같은 다양한 종류의 기질체를 대사 분해할 수 있다는 점이 알려지면서 에탄올에 비해 부탄올의 생산공정이 훨씬 단순하고 경제적이라는 인식이 확산되고 있다. 뿐만 아니라 부탄올은 복잡한 추가 공정을 통하지 않고도 쉽게 산업용 용제나 접착제, 혹은 페인트 재료로 활용될 수 있고, 이들 제품의 단위 시장가격이 리터당 1내지 2달러로서 에탄올을 통해 얻을 수 있는 시장가격을 훨씬 넘어선다는 점에서 경제적 장점을 가지고 있다.

History

- Production of industrial butanol and acetone via fermentation, using *Clostridia acetobutylicum*, started in 1916, during World War I.
- Chime Wizemann, a student of Louis Pasteur, isolated the microbe that made acetone.
- Up until the 1920s acetone was the product sought, but for every pound of acetone fermented, two pounds of butanol were formed.
- A growing automotive paint industry turned the market around, and by 1927 butanol was primary and acetone became the byproduct.
- The production of butanol by fermentation declined from the 1940s through the 1950s, mainly because the price of petrochemicals dropped below that of starch and sugar substrates such as corn and molasses.
- Fermentation-derived acetone and butanol production ceased in the late 1950s.

Company involved

시장 역시 바이오부탄올의 이러한 가능성에 주목하고 있다. 예를 들어 BP, Dupont, 그리고 바이오에탄올 생산시설을 운영하던 British Sugar는 사탕무우로부터 바이오부탄올을 생산할 계획이라고 발표했다. 또한 에탄올 생산을 진행하고 있던 Amyris Biotechnologies 역시 기존의 시설을 활용한 부탄올 생산을 준비하고 있다. 이외에도 벤처기업인 Gevo, Metabolic Explorer, Green Biologies, Advanced Biofuels, Cobalt등이 바이오 부탄올 관련 기술Danced 연구하고 있다.

특히 BP와 Dupont는 세계 최초로 바이오부탄올만 생산할 수 있는 균주를 개발하였고 2009년 초 관련 PilotPlant를 완성할 예정이며 영국의 GreenBiologics 등에서 부탄올의 수율 및 분리비용 개선을 진행중이다. 중국에서는 Tongliao Zhongke-Tianyuan, Jinmaoyuan biochemical Co. Ltd, JiAn Biochemical Co.Ltd,등의 기업이 연간 약 111,000톤의 butanol을 생산하고 있으며 향후 연간 687,000톤의 butanol이 추가로 생산될 예정이며 Clostridium acetobutylicum을 모델로 하여 부탄올 생산을 증가시킨 균주산소에 노출되어도 일시적으로 생존 할 수 있는 균주 등을 개발하고 있고 Switch grass, Molasse 등 다양한 lignocellulosebiomass로부터 부탄올을 생산하는 기술이 개발 중이다.

Buthanol productivity

현재까지 상업적 규모의 부탄올 발효에 사용되는 탄수화물은 사탕수수유래 당 및 감자유래 전분 등이 있으며 최종 부탄올 농도 10g/l, 생산성 0.5g/l/hr 수준이다. 이러한 부탄올 농도 10g/l은 효모미생물에 의하여 생산되는 바이오에탄올에 비해 현저히 낮은 수준이다(에탄올 최종농도 100g/l, 생산성 2g/l/hr). 따라서 바이오 에탄올과 같은 수준으로 최종 농도 및 생산성이 증가되어야 가솔린을 대체 할 수 있는 연료가 될 수 있을 것이다. 이와 관련 부탄올 내성균주 개발이 가장 중요한 기술적 과제로 제시되고 있다.

Buthanol microorganism tolerance

대개 바이오부탄올 생산에 사용되고 있는 *Clostridium*속 미생물의 경우 부탄올을 포함하여 유기용매 화합물의 농도가 20g/l를 상회하면 주요한 세포대사 활동이 정지된다고 알려져 있다. 따라서 20g/l 이상이 생산되지 않도록 탄소원을 주입해야 하는데 결과적으로 이러한 저 농도탄소원의 주입이 부탄올의 낮은 생산성의 원인이 된다.

이러한 발효저해 현상을 저감시키기 위한 여러 가지 생물 공학적 연구가 진행되고 있다. 특히 발효균주의 돌연변이나 특정 유전자를 조작하여 부탄올 내성균주를 개발하고 있다. 특히 잘 알려진 부탄올 내성균주는 *Clostridium beijerinckii* NCIMB 8052가 있으며, 이 균주의 경우 화학적 돌연변이 약품에 의하여 만들어졌다.

Biomass for buthanol

부탄올 내성으로 인한 생산성 증가의 어려움 외에도 또 한 가지 주목할 점은 바이오 부탄올의 생산에 있어서 기질의 가격이 미치는 영향이 아주 결정적인 요소이기에 사탕수수나 감자전분 등 값비싼 기질로부터 농업 및 임산업 부산물을 이용한 부탄올 생산 방법이 개발될 필요가 있다는 점이다. 하지만 목질계 바이오매스를 활용한 부탄올 생산의 경우 에탄올 생산균주와는 달리 리그닌에서 유래하는 페놀계 화합물에 대하여 상당히 민감한 것으로 나타났으며, 에탄올 생산을 저해하는 furfural계열의 화합물의 경우는 부탄올의 경우 그 저해효과가 크지 않은 것으로 나타났다. 이와 관련 저해물질을 제거하는 방식으로는 흡착제를 사용하는 방법과 효소를 생산하는 방법이 개발되고 있다.

ABE fermentation

- Acetone butanol ethanol (ABE) fermentation by *Clostridium acetobutylicum* is one of the oldest known industrial fermentations. It was ranked second only to ethanol fermentation by yeast in its scale of production, and is one of the largest biotechnological processes ever known.
- The actual fermentation, however, has been quite complicated and difficult to control. ABE fermentation has declined continuously since the 1950s, and almost all butanol is now produced via petrochemical routes .
- Butanol is an important industrial solvent and potentially a better fuel extender than ethanol. Current butanol prices as a chemical are at \$3.75 per gallon, with a worldwide market of 370 million gallons per year. The market demand is expected to increase dramatically if green butanol can be produced economically from low cost biomass.

ABE fermentation

- In a typical ABE fermentation, butyric, propionic, lactic and acetic acids are first produced by *C. acetobutylicum*, the culture pH drops and undergoes a metabolic “butterfly” shift, and butanol, acetone, isopropanol and ethanol are formed.
- In conventional ABE fermentations, the butanol yield from glucose is low, typically around 15 percent and rarely exceeding 25 percent.
- The production of butanol was limited by severe product inhibition. Butanol at a concentration of 1 percent can significantly inhibit cell growth and the fermentation process. Consequently, butanol concentration in conventional ABE fermentations is usually lower than 1.3 percent.

C. Acetobutylicum fermentation

TABLE 1. *C. acetobutylicum* fermentation balances

Product(s)	mol/l mol of glucose fermented		
	Total fermentation ^a	Acidogenic fermentation phase ^b	Solventogenic fermentation phase ^b
H ₂	1.35	2.5	1.4
CO ₂	2.21	2.0	2.3
Acetate	0.14	0.5	
Butyrate	0.04	0.75	
Acetone	0.22		0.3
Butanol	0.56		0.65
Ethanol	0.07		0.1
ATP/glucose		3.25	2.0
Solvent yield (%)	32		36.7

Improvements

- In the past 20+ years, there have been numerous engineering attempts to improve butanol production in ABE fermentation, including cell recycling and cell immobilization to increase cell density and reactor productivity and using extractive fermentation to minimize product inhibition.
- Despite many efforts, the best results ever obtained for ABE fermentations to date are still less than 2 percent in butanol concentration, 4.46 g/L/h productivity, and a yield of less than 25 percent from glucose. Optimizing the ABE fermentation process has long been a goal of the industry.
- With that in mind, a new process has been developed using continuous immobilized cultures of *Clostridium tyrobutyricum* and *Clostridium acetobutylicum* to produce an optimal butanol productivity of 4.64 g/L/h and yield of 42 percent.

- Compared to conventional ABE fermentation, this new process eliminates acetic, lactic and propionic acids, acetone, isopropanol and ethanol production.
- The fermentation only produces hydrogen, butyric acid, butanol and carbon dioxide, and doubles the yield of butanol from a bushel of corn from 1.3 to 2.5 gallons per bushel.
- That matches ethanol's track record -- and ethanol fermentations do not yield hydrogen.

Future

- Butanol is a pure alcohol with an energy content similar to that of gasoline. It does not have to be stored in high pressure vessels like natural gas, and can be but does not have to be blended (10 to 100 percent) with any fossil fuel.
- Butanol can also be transported through existing pipelines for distribution. Butanol can help solve the hydrogen distribution infrastructure problems faced with fuel cell development.
- The employment of fuel-cell technology is held up by the safety issues associated with hydrogen distribution, but butanol can be very easily reformed for its hydrogen content and can be distributed through existing gas stations in the purity required for either fuel cells or vehicles.
- Growing consumer acceptance and name recognition for butanol, incentives to agriculture and industry, falling production costs, increasing prices and taxes for fossil fuels, and the desire for cleaner-burning sources of energy should drive an increase in butanol production.