

М.М. Мамбетова^{1,3*}, К. Досумов¹, Г.Е. Ергазиева^{1,2}, М.М. Тельбаева^{1,2},
Б.Б. Байжомартов¹, М. Зиятхан¹, И. Куаныш¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

²РГП НА ПХВ «Институт проблем горения», Алматы, Казахстан

³Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: mambetova_manshuk@list.ru

Биоэтанол – сырье для получения ценных химических соединений

Аннотация. В данном обзоре проведен анализ производства биоэтанола из различных источников биомассы. Были рассмотрены последние данные о производстве биоэтанола в различных странах, включая важность биоэтанола, производимого в нашей стране. Основным сырьем для получения биоэтанола являются сахарный тростник, сахарная свекла, пшеница, рис, маниока, ячмень, сладкое сорго, биомасса водоросли. В процессе получения биоэтанола основное внимание уделяется, прежде всего, природе сырья, различиям в его биохимическом составе и стоимости сырья. Крупнейшими производителями биоэтанола в мире являются США и Бразилия. В Бразилии биоэтанол производят из сахарного тростника, в США основным сырьем для производства биотоплива является кукуруза. В нашей стране биоэтанол получают в основном из пшеницы.

Кроме того, в данном обзоре на основании литературных источников анализируются способы каталитической переработки биоэтанола в ценные химические соединения, такие как ацетальдегид, 1,1-диэтоксигидрат, бутанол. Ацетальдегид, полученный из биоэтанола, является важным сырьем для производства других химических веществ, например, уксусной кислоты, уксусного ангидрида и др. 1,1-диэтоксигидрат, бутанол могут использоваться в качестве растворителей, октаноповышающей добавки к топливам. Бутанол также применяется в синтезе многих органических соединений, таких как бутилацетат, бутилакрилат и др. Если учесть, что биоэтанол может быть произведен не только из сельскохозяйственной продукции, но и из различных отходов, содержащих сахара и крахмал, то переработка биоэтанола в продукты с добавленной стоимостью является экономически эффективным и экологически целесообразным.

Ключевые слова: возобновляемое сырье, биоэтанол, катализатор, ацетальдегид, 1,1-диэтоксигидрат, бутанол.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2021-135-2-14-31>

Введение

Использование невозобновляемых источников энергии и ограниченное количество ресурсов, таких как уголь, нефть и нефтяной газ, для удовлетворения спроса на энергию приводит к истощению их запасов в будущем, что также способствует росту цен на нефть из-за растущего спроса на нефтепродукты. Ископаемые ресурсы по-прежнему являются первичными источниками энергии и химических веществ [1]. Возобновляемые источники энергии имеют ряд экологических и экономических преимуществ в отличие от невозобновляемых. Среди различных возобновляемых источников энергии биомасса приобретает высокий приоритет, поскольку ее можно использовать для одновременного управления отходами и источниками энергии [2-4]. Посредством применения различных методов (термохимические, физико-химические, биохимические) из биомассы можно получить более ценные энергоносители, такие как биогаз, биоэтанол и др.

Биоэтанол - это технический абсолютированный спирт, получаемый из источника биомассы [5-6]. Отличием от простого этанола является извлечение его из сельскохозяйственных

культур (кукуруза, рапс, рисовая шелуха, сахарный тростник, сахарная свекла, пшеница, соевое и пальмовое масло и др.) [7]. Биоэтанол благодаря технологии утилизации биомассы, широко применяется не только в качестве топлива, но и в качестве промежуточного сырья для производства химических продуктов. Однако применение биоэтанола как добавки к бензину в значительной степени ограничено, главным образом из-за его высокой гигроскопичности и возможного замерзания растворенной воды при низких температурах в холодных регионах [8].

Для производства биоэтанола используется большое разнообразие сырья. Существуют различные источники биомассы для производства биоэтанола, такие как крахмалосодержащее и сахаросодержащее сырье, лигноцеллюлозное сырье, водоросли и др. В зависимости от применения и использования сырья биоэтанол можно подразделить на 3 типа: биоэтанол первого поколения, второго поколения и третьего поколения в зависимости от источника углеводов [9]. Первое поколение сырья состоит преимущественно из богатых сахарозой (сахарный тростник), второе поколение из несъедобной лигноцеллюлозной биомассы (кукурузный стебель, пшеничная солома и травы), а третье поколение включает в себя биомассу микроводорослей (таблица 1).

Таблица 1

Виды сырья для производства биоэтанола [10]

Типы сырья	Урожай	Урожайность (т/га/год)	Этанол (л/га/год)
Первое поколение	Сахарный тростник	50-90	3500-8000
	Сладкое сорго	45-80	1750-5300
	Сахарная свекла	15-50	1350-5500
	Кормовая Свекла	100-200	4400-9350
	Пшеница	1,5-2,1	510-714
	Ячмень	1,2-2,5	300-625
	Рис	2,5-5,0	1075-2150
	Ирландский картофель	10-25	1110-2750
	Маниока	10-65	1700-11,050
	Сладкий картофель	8-50	1336-8350
Виноград	10-25	1300-3250	
Второе поколение	Пальма		2300-8000
	Маис	1,7-5,4	600-1944
	Сорго	1,0-3,7	350-1295
Третье поколение	Биомасса водорослей	730	23400

Степень превращения биомассы в биоэтанол значительно варьируется в зависимости от природы исходного сырья, прежде всего из-за различий в биохимическом составе. Также цены на сырье могут сильно повлиять на себестоимость производства биоэтанола. Использование пахотных земель для выращивания продовольственных культур при получении биоэтанола первого поколения приводит к росту цен на продукты питания. В качестве альтернативы первому поколению биоэтанол второго поколения можно получить из лесных, промышленных или коммунальных отходов, которые имеют низкую и стабильную цену и практически не требуют дополнительной земли. В некоторых странах биоэтанол второго поколения уже производится в промышленных масштабах. Кукуруза является самой распространенной культурой с третьей по величине протяженностью в мире [11]. Меласса, основной побочный продукт сахарной промышленности, служит в основном субстратом для дрожжей, биоэтанола и биохимического

производства, но она также может быть пригодна для производства кормов [12]. Зерновые культуры (например, кукуруза, ячмень, пшеница или зерновое сорго) и корнеплодные культуры (например, маниока, картофель, сладкий картофель, топинамбур) содержат большое количество крахмала [13]. Маниока содержит почти 80 % крахмала по массе и менее 1,5 % по массе белков. По сравнению с производством этанола из сахаросодержащего сырья, этанол, полученный из крахмала, улучшает применение ферментов и штаммов дрожжей с высокой толерантностью к этанолу [14]. К биоэтанолю третьего поколения относится этанол на основе наименее изученных водорослей. Для выращивания водорослей в промышленных масштабах требуется использование большого количества водных ресурсов или создание биореакторов. Кроме того, с увеличением производства биоэтанола необходимо изучение состава новых бактерий для получения эффективного сырья из водорослей. В отличие от крахмалистой биомассы, производство биоэтанола из сырья на основе сахарозы не требует стадии осахаривания, поскольку сахара уже легко доступны, что упрощает процесс производства. Сахарный тростник является лучшим сырьем, обеспечивая наибольшее сокращение выбросов парниковых газов, за ней следует сахарная свекла. Основные виды сырья на основе крахмала, используемые для производства биоэтанола, включают кукурузу, пшеницу и клубневые культуры, такие как маниока, сладкая картофель. Зерна сладкого сорго обеспечивают крахмал, а его стебли и листья – как сахарозу, так и лигноцеллюлозную биомассу для производства биоэтанола.

Производство биоэтанола за рубежом и в Казахстане. В настоящее время производство биоэтанола растет на мировом уровне. Производство биоэтанола в мире в 2018 году составило 110 млрд. литров и, как ожидается, в 2022 году достигнет 140 млрд. литров [15]. Крупнейшими производителями биоэтанола в мире являются США и Бразилия. Третье место в производстве биоэтанола после Бразилии и США занимает Китайская Народная Республика и Европейский Союз (ЕС). При производстве биоэтанола, по данным 2015 года, на США и Бразилию, которые находятся на лидирующей позиции по всему миру, приходится 89,7 % продукции, что составляет 45 % в Бразилии и 44,7 % в США. В таблице 2 показано производство биоэтанола в разных странах в период с 2014 по 2018 год.

Таблица 2

Производство биоэтанола в различных странах (млн. галлонов) [16]

Страна/Год	2014	2015	2016	2017	2018
США	14,313	14,807	15,329	15,936	16,100
Бразилия	6190	7093	7295	7060	7950
ЕС	1445	1387	1377	1415	1430
Китай	635	813	845	875	1180
Канада	510	436	436	450	480
Тайланд	310	334	322	395	390
Аргентина	160	211	264	310	330
Индия	155	211	225	280	290
Другие страны	865	391	490	465	550

В качестве сырья для производства биоэтанола в Индии обычно используется меласса сахарного тростника. В Таиланде производится биоэтанол в основном из маниоки [17]. Основным сырьем для производства биоэтанола в США является кукурузный крахмал. Производство кукурузного крахмала в США составляет более 80 % мирового рынка. Кукуруза – это источник более 95 % производства биоэтанола в США, а остальное производится из ячменя, пшеницы, сыворотки и остатков напитков [18]. ЕС лидирует по производству этанола из сахарной свеклы, где Франция до сих пор остается первым производителем, за ней следует Германия [19-20]. Недавние ограничительные меры ЕС в отношении импорта биоэтанола создали возможность для других производителей расширить свое производство и использовать свои мощности,

способствуя увеличению с 55 до 62 % использования мощностей для производства биоэтанола [21].

В Бразилии в основном используется сахарный тростник [22]. Сахарная свекла, маниока, пшеница и другое сырье первого поколения использовались в качестве сырья для производства биоэтанола на промышленном уровне в различных регионах Европы, Азии. Сахарная свекла обеспечивает более 30 % спроса на биоэтанол в Европе [23-24]. Кроме того, пять проектов используют маниоку в качестве сырья в Китае, где производство биоэтанола составляет 10,7 миллиона кубометров. Другие тропические страны рассматривают фрукты, корневища, корни, клубни и остатки как нетрадиционное сырье для производства биоэтанола. В 2007 году зерновое сырье использовалось на четырех заводах по производству этанола, и их производство составляло около 1,4 миллиона тонн, которые постепенно заменялись непродовольственными культурами, такими как маниока. Однако с точки зрения производства биомассы сельскохозяйственных культур сахарный тростник сохраняет самый высокий вклад в производство биоэтанола и наименьший потребитель воды по сравнению с кукурузой и пшеницы [25]. Это объясняется тем, что использование различных ресурсов, таких как вода, земля и продовольственный эквивалент, является основным фактором, определяющим тип биоэтанола, производимого страной. Сахарозасодержащее сырье в основном выращивают в Бразилии, Германии, Франции и Индии. Во всем мире разрабатывают собственные стратегии производства биоэтанола и создают заводы по его производству. В Бразилии более 300 заводов по производству биоэтанола. В Колумбии 5 заведений этого профиля, в Аргентине – 11 заводов. В Японии более 40 крупных фирм инвестируют разработки в области производства биоэтанола и других биотоплив, при этом упор делается на использование в качестве сырья морских водорослей. Однако первый в мире завод по производству биоэтанола из водорослей построен в штате Флорида США. Установлены 40 биореакторов для культивирования фотоавтотрофных микроводорослей из прозрачного материала. Среда культивирования – вода, насыщенная CO₂.

Выработка биоэтанола с 1 биореактора – 1000 галлонов в год, цена – менее 1 доллара за 1 галлон. Чтобы противодействовать глобальному потеплению, США планирует к 2022 году заменить не менее 20 % своего транспортного топлива возобновляемым биотопливом. Для достижения этой цели в 2016 году только в Соединенных Штатах было произведено рекордное количество возобновляемого топливного этанола – 15,25 миллиарда галлонов – совокупными усилиями 200 биорефинаторов этанола, работающих в 28 различных штатах. Современное производство этанола на основе кукурузных, крахмальных и сахарных веществ может быть нежелательным из-за их пищевой и кормовой ценности. За последние два десятилетия были проведены обширные исследования по производству этанола из лигноцеллюлозных материалов. Следовательно, производство биоэтанола может стать путем к эффективной утилизации сельскохозяйственных отходов. Рисовая солома, пшеничная солома, кукурузная солома и багасса сахарного тростника являются основными сельскохозяйственными отходами с точки зрения количества доступной биомассы.

В Казахстане функционируют два завода по производству биоэтанола в Жамбылской и Северо-Казахстанской областях. Завод «Биохим» строился специально в северной части Казахстана, на границе с Россией. Мощность производства составляет 36 тысяч тонн продукции в год. Кроме того, в Костанайской области ведется строительство завода по глубокой переработке пшеницы. Проектная мощность предприятия составляет 30 тысяч тонн продукции в год. В Таразе и Уральске находятся на стадии строительства еще два завода. Технология производства биоэтанола на этих заводах основана на минимальном выходе отходов производства, промежуточной стадии получения глютена, углекислого газа, кормовых дрожжей и отрубей, а также современных методов переработки зерна. После обработки всей продукции при получении биоэтанола оставшиеся отходы можно использовать в качестве кормов для животных и в лекарственных средствах. Технология получения биоэтанола разрабатывается на основе современных методов переработки 5 класса пшеницы, таких как: клейковина (19,2 тыс. тонн в

год), углекислый газ (5,6 тыс. тонн в год), кормовые дрожжи (24 тыс. тонн в год). Для нашей страны получение ценных химических продуктов из биоэтанола становится очень эффективным, так как сельскохозяйственные продукты и земельные ресурсы, из которых можно получить биоэтанол, являются достаточными [26]. Таким образом, производство биоэтанола является наиболее динамично развивающимся сектором биотопливной отрасли.

Более дешевым сырьем для получения биоэтанола являются целлюлозосодержащее сырье, а также отходы деревообрабатывающей промышленности – стружки, опилки. Применение биоэтанола в качестве моторного топлива затруднено в связи с необходимостью изменения конструкции двигателей и ограниченностью использования в холодных регионах. Поэтому внимание исследователей сосредоточено на создании технологических основ каталитической конверсии биоэтанола с получением углеводородов бензинового ряда, а также олефинов, ароматических углеводородов - сырья для нефтехимии.

Результаты и обсуждение

Каталитическая конверсия биоэтанола. В ходе активного развития мирового производства биоэтанола актуальным направлением в области катализа остается поиск новых эффективных катализаторов в получении экономически и экологически чистых, ценных веществ органического синтеза [27]. Биоэтанол был применен как возможное сырье в химической промышленности для получения водорода [28], бутадиена [29], 1-бутанола [30], ацетальдегида [31] и п-ксилола [32], представляющие собой альтернативный источник углеродсодержащих соединений вместо добычи нефти.

Катализаторы играют важную роль в реакционной способности полного превращения биоэтанола и необходимы для того, чтобы процесс был экономически приемлемым. Тем не менее каждый катализатор вызывает разные пути, поэтому важно выбрать подходящий катализатор для преобразования биоэтанола. Активные катализаторы повышают селективность в получении целевого продукта и уменьшают образование кокса. Также преобразование биоэтанола и его селективность сильно зависят от способа приготовления катализатора, природы носителя и модифицированных добавок. Добавляя модификаторы, можно изменять состав катализаторов и получать в результате реакции различные необходимые продукты. В качестве основного катализатора при конверсии биоэтанола чаще всего используют цеолиты и металлы, содержащие наночастицы.

В присутствии твердокислотных катализаторов этанол превращается в этилен, бутадиен, уксусную кислоту, ацетон, пропилен, изобутилен и др. Многие из этих продуктов являются востребованным сырьем для производства эластомеров, пластмасс и других ценных материалов.

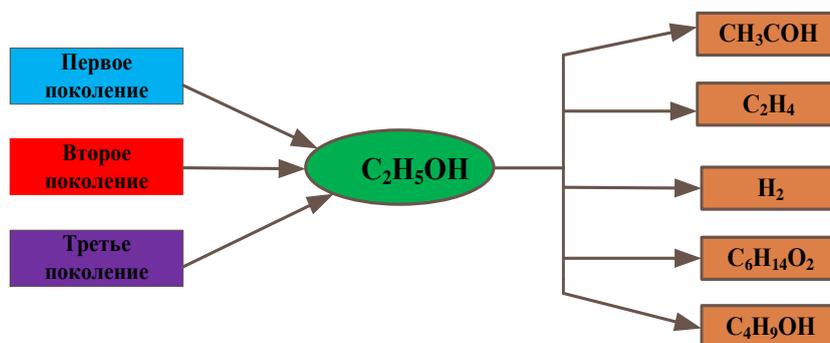


Рисунок 1. Схема превращения биоэтанола в важные химические продукты

Катализаторы на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pt и Pd) очень активны при паровом риформинге этанола, но высокая стоимость этих материалов ограничивает их применение. Среди проблем, требующих дальнейшего изучения в получении ценных продуктов из биоэтанола, является выбор оптимальных условий реакции для достижения высокой селективности и стабильности используемых катализаторов. Получение ценных веществ органического синтеза при конверсии биоэтанола является перспективным подходом на сегодняшний день.

Синтез Ацетальдегида. Ацетальдегид является важным сырьем для производства многих других ценных химических веществ. Ежегодное производство ацетальдегида в 2016 году оценивалось в 1,26 миллиарда долларов США [33]. В последние годы растет мировое производство ацетальдегида, по прогнозам, к 2022 году оно превысит 1,4 миллион тонн [34].

Ацетальдегид занимает первое место среди альдегидов по степени потребления, что связано с широким использованием в качестве исходного сырья в производстве многих ценных органических соединений, таких как уксусная кислота, уксусный ангидрид, этилацетат, бутанол, 2-этилгексанол, пентаэритрит, хлорированные ацетальдегиды, глиоксаль, алкиламины, пиридины и др. [35-36]. Он также используется в пищевой промышленности в качестве консервантов и ароматизаторов. В 2012 году основным потребителем мирового ацетальдегида стали пиридин и пиридиновое основы (16 % от общего объема производства), пентаэритрит (16 % от общего объема производства), ацетатный эфир (14 % от общего объема производства), остальное части 1,3-бутилена гликоля, кротон альдегид и синтез глиоксаля [37].

Наиболее широкое применение ацетальдегид находят в области косметической, полимерной, красящей, смазочной и фармацевтической промышленной химии. Однако эти химические вещества могут синтезироваться в зависимости от стоимости и доступности различных исходных материалов. Для получения ацетальдегида в промышленно-техническом масштабе используют такие методы, как дегидрирование или окисление этанола, добавление воды к ацетилену, частичное окисление углеводов и прямое окисление этилена [38].

До 1960-х годов ацетальдегид производился коммерчески путем гидратации ацетилен к виниловому спирту, который затем таутомеризуется в ацетальдегид [39]. Сначала ацетилен обрабатывали серной кислотой и сернокислой ртутью, а затем последовательно окисляли до уксусной кислоты молекулярным кислородом. Позже ацетальдегид получили путем гидратацией этилена до этанола с последующим дегидрированием, а также частичным окислением этанола воздухом над серебряным катализатором с получением ацетальдегида.

В настоящее время большая часть ацетальдегида производится по процессу Вакера путем прямого окисления этилена до ацетальдегида, на катализаторе $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ в присутствии воздуха или других окислителей. Однако этот метод имеет некоторые недостатки, такие как: использование трубопроводов реактора с драгоценным титаном коррозионностойких материалов, побочные продукты, приводящие к необходимости очистки основного продукта и в основном выделение высокотоксичных веществ [40]. Более привлекательным способом для получения прямого синтеза ацетальдегида является дегидрирование этанола в присутствии кислорода (1) или без него (2) [41]:



Дегидрирование этанола до ацетальдегида считается перспективной альтернативой процессу Вакера [42]. К тому же отсутствие выделения токсичных отходов при конверсии этанола, мягкие условия проведения реакции и получение водорода вместе с ацетальдегидом показывают эффективность по сравнению с другими процессами.

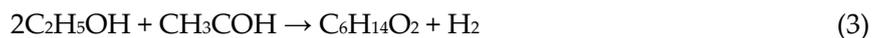
Процесс был проведен на различных типах катализаторов и испытан в широком диапазоне температур от 150 до 350 °С. Для получения ацетальдегида путем дегидрирования этанола исследованы ряд гетерогенных катализаторов, в том числе ванадий, медь, серебро, кобальт и сплавы - золото-медные катализаторы [43]. Среди этих катализаторов особое внимание было уделено катализаторам на основе меди из-за его низкой цены и высоких каталитических характеристик. Они проявляют высокую активность и селективность при неокислительном дегидрировании этанола в ацетальдегид [44]. Однако он подвержен дезактивации при спекании [45]. Для повышения стабильности катализаторов на основе Cu были исследованы различные вспомогательные материалы [46-47].

В каталитическом окислении этанола над оксидом серебра в качестве катализатора при температуре 480 °С были достигнуты уровни конверсии 74-82 % и селективность к ацетальдегиду около 80 % [48]. Из-за некоторых недостатков, а именно, высокой цены катализатора и высокой температуры реакции, было исследовано много альтернативных каталитических систем, причем большинство из них были сосредоточены на окислении этанола или на дегидрировании этанола. Для активности катализатора также важны носители [49-50]. Чаще всего в исследованиях в качестве носителей приводятся SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZSM-5, MCM-41, HT (гидроталькиты). Модифицирующие добавки металл - металлоксидные катализаторы оказывают положительное влияние на каталитическую активность и селективность реакций [51]. Были исследованы катализаторы на основе Cu с добавлением модификации различного содержания никеля при температуре реакции 260 °С и давлении 0,5 МПа, селективность по ацетальдегиду составила 99 % [52].

Таким образом, для получения ацетальдегида из этанола широко используются оксидные катализаторы на основе переходных элементов. Среди изученных катализаторов наиболее активны медьсодержащие катализаторы, однако их основным недостатком является быстрое зауглероживание. В целом, создание новых катализаторов длительного действия с высокой активностью и высокой селективностью в процессе получения целевого продукта ацетальдегида из биоэтанола является одним из основных задач катализа в будущем.

Синтез 1,1-диэтоксигтана. 1,1-диэтоксигтан (ДЭЭ), также называемый диэтилацеталем, является важным химическим промежуточным продуктом с универсальным применением. Он имеет температуру кипения 103,7 °С, обладает более высокой теплотой сгорания и используется в качестве оксигенатной добавки к автомобильным топливам, обеспечивающей фазовую стабильность при длительном контакте с водой и повышающей детонационную стойкость автомобильных топлив [53]. Помимо перспективных топливных присадок, ДЭЭ является растворителем и ароматизатором в парфюмерии и пищевой промышленности, в медицине – добавкой к лекарственным препаратам [54].

Синтез 1,1-диэтоксигтана обычно проводится в условиях гомогенного катализа с сильными неорганическими кислотами, такими как серная и фосфорная кислоты, в качестве катализаторов [55]. Он производится в основном путём взаимодействия ацетальдегида с двумя молекулами этанола (3):



Недостатки этого способа связаны с прямым использованием ацетальдегида, так как он является токсичным при длительном хранении и легко превращается в паральдегид. Чтобы избежать прямого использования ацетальдегида в качестве исходного материала и повысить эффективность синтеза ДЭЭ, последние усилия были посвящены одностадийному окислению этанола в ДЭЭ, включающему окислительное дегидрирование этанола в ацетальдегид и его последующую ацетализацию этанолом.

Авторами были изучены Cu-Mg-Al оксидные катализаторы, в диапазоне температур 200-260 °С. Селективность в 1,1-диэтоксигтана увеличилась с 32 до 39 %, и это связано с увеличением

содержания меди и размера кристалла CuO [56].

Авторы [57] исследовали получение 1,1-диэтоксиэтана из этанола на катализаторах Cu/SiO₂ и Cu/H-Y, которые загружаются в два последовательных реактора при 220 °С и атмосферном давлении. Выход ДЭЭ при данных условиях составил 35 %.

Для проведения процесса прямого получения 1,1-диэтоксиэтана из биоэтанола авторами [58] изучен катализатор на основе перфторсульфоновой (ПФС) кислоты, нанесенный на носитель – диоксид кремния. Катализаторы были исследованы при 4 °С и 3 атм в реакторе периодического действия. Авторами определено, что активность катализаторов зависит от количества сильных кислотных центров Бренстеда.

В работе [59] исследованы различные кислотные катализаторы (цеолитные и аморфные FCC-катализаторы, морденит, монтмориллонит и сульфо-ионообменная смола) для синтеза 1,1-диэтоксиэтана из этанола и ацетальдегида при температурах реакции 4 и 20 °С и атмосферном давлении. По сравнению с другими катализаторами ионообменная смола показала намного лучшую производительность, конверсия при равновесных значениях около 50 % при 20 °С.

Таким образом, прямое дегидрирование этанола до ДЭЭ является перспективным процессом, который обеспечивает увеличение выхода целевого продукта. Использование биоэтанола в качестве сырья может снизить стоимость технологического процесса и улучшить экологическую безопасность процесса.

Синтез бутанола. В последние десятилетия интерес к производству бутанола вырос благодаря его применению в качестве дизельного топлива. Бутанол является "высшим спиртом", который не смешивается с водой, не вызывает коррозии, имеет более высокую плотность энергии, чем этанол и ближе к бензину (90 %), что делает его возможной альтернативой высокооктановым топливам [60]. Кроме того, бутанол используется в качестве крупномасштабного товарного химиката и имеет широкий спектр применения в таких отраслях промышленности, как производство красок и покрытий, растворителей и сложных эфиров, косметики и лекарственных средств, а также химического промежуточного звена в производстве бутилакрилат и метакрилат, в синтезе 2-бутоксиэтанола, в производстве водорода [61].

Идея использования бутанола как компонента моторного топлива появилась недавно. Прямая конверсия биоэтанола в бутанол происходит быстрее, чем ферментация углеводов, известная как процесс АБЭ (ацетон, бутанол, этанол), кроме того требуется меньше шагов для получения продукта. Бутанол получают тремя основными способами:

- 1) ферментация углеводов (1-я и 2-я биомасса)
- 2) дегидратация этанола до н-бутанола через реакцию Гербета;
- 3) газификация целлюлозной биомассы для получения синтез-газа и из этого производят бутанол каталитическим путем.

Производство первого бутанола началось в 1916 году. Применялся метод ферментации АБЭ с использованием бактерий *Clostridia acetobutylicum*. Этот процесс известен с начала 20 века и реализован в промышленном масштабе как ацетон-бутиловое брожение. Целевым продуктом производства был ацетон, однако из-за сырья ацетона получалось вдвое меньше, чем бутанола. После того как в последующем была обнаружена высокая ценность бутанола в качестве растворителя по сравнению с ацетоном, он стал основным продуктом производства.

В нефтехимической промышленности обычно бутанол производится из нефти методом "оксо" процесс (гидроформилирование пропена с последующим гидрированием, в присутствии никель-кобальтовых катализаторов при интервале температур 130-150 °С) [62]. Бутанол полученный из биомассы, обычно называют биобутанолом и его характеристики такие же, как у бутанола, получаемого из нефти. Бутанол-1 можно получить из этанола в присутствии гетерогенного катализатора с помощью двух общих механизмов. Многочисленные недавние исследования были сосредоточены на реакции Гербета и нескольких ее типах, были разработаны катализаторы с различными свойствами, которые приводят к образованию бутанола. Для

проведения реакции Гербета были использованы гетерогенные катализаторы: гидроксипатит [63], оксиды металлов [64] и Mg-Al смешанные оксиды металлов, полученные от гидротальцита кальцинированием при температуре реакции 300 °С [65]. Имеются исследования Au/Al₂O₃ и Ni/Al₂O₃ [66] и биметаллических катализаторов AuCu/Al₂O₃. Большое количество металлов, диспергированных на носителе, показывает, что активность катализаторов M/Al₂O₃ снижается в следующем порядке: Ni>Pt>Au~Rh>Ru>Ag. Наилучшие параметры - конверсия этанола 25 %, селективность бутанола 80 % - в жидкофазном процессе достигаются при 250 °С под высоким давлением в присутствии катализатора 20%Ni/Al₂O₃.

Авторы [67] проводили конденсацию этанола со смешанным оксидом Mn₂O₃ и никеля, нанесенным на глинозем. При 250 °С селективность по 1-бутанолу составила 64 % при конверсии этанола 18,7 %. Прямая конденсация биоэтанола в 1-бутанол считается более привлекательной, поскольку по сравнению с другими процессами реакция протекает быстрее и имеет меньшее количество шагов до получения целевого продукта. В литературе проводится много исследований, направленных на повышение высокой концентрации бутанола. Однако основными проблемами при обработке биоэтанола до бутанола являются низкая селективность этого процесса, а также протекание реакции при высоких температурах. В настоящее время, уделяя особое внимание селективности, необходимо дальнейшее развитие высокоактивных катализаторов, так как следует избегать дорогостоящих и трудоемких этапов очистки, препятствующих производству современного бутанола.

Заключение

Проблема производства биоэтанола, несмотря на разные взгляды на нее представителей общества, бизнеса, имеет большое значение для современной жизни. То, что такие ведущие государства, как США, Бразилия, Китай, находятся в лидерах по производству биоэтанола, свидетельствует о перспективности данного направления.

Разработка технологии переработки биоэтанола, полученного из биомассы, является одним из важных процессов в современной промышленности. В связи с этим конверсия этанола важна для устойчивого развития экономики мира. К экономическим преимуществам использования биоэтанола можно отнести развитие обновляемых сельских территорий, создание рабочих мест и обеспечение роста объектов сельского хозяйства. К экологическим преимуществам относятся снижение уровня загрязняющих веществ, сокращение выброса парниковых газов. Подводя итоги, подчеркнем следующее: из экологически чистого и дешевого альтернативного сырья биоэтанола посредством применения различных методов можно получить несколько ценных веществ. Ацетальдегид, полученный путем конверсии биоэтанола, может быть использован для получения важных продуктов органического синтеза. Кроме того, 1,1-диэтоксигетан, бутанол могут использоваться в качестве добавки, повышающей октановое число бензина, и в качестве добавки к медицинским препаратам, в качестве растворителей. Конверсия биоэтанола обеспечивает экономически выгодное направление для производства различных наборов сырьевых товаров и специальных химических веществ.

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08855936).

Список литературы

1. Bhaskar T., Bhavya B. et.al. Biofuels: Textbook. for universities / T. Bhaskar, B. Bhavya et.al. - UK.: Academic Press, 2011. 642 p.
2. Maggio G., Nicita A., Squadrito G. How the hydrogen production from RES could change

energy and fuel markets: a review of recent literature // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2019. - V. 44. - P. 1371-1384.

3. Ren J., Liu Y.L., Zhao X.Y., Cao J.P. Methanation of syngas from biomass gasification: an overview // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2020. - V. 45. - P. 4223-4243.

4. Pandey B., Prajapati Y.K., Sheth P.N. Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: a state of the art review // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2019. - V. 44. - P. 25384-25415.

5. Tan K.T., Lee K.T., Mohamed A.R. Role of energy policy in renewable energy accomplishment: the case of second-generation bioethanol // *Energy Policy*. - 2008. - V. 36. - P. 3360-3365.

6. Abdulrazzaq H.T., Schwartz T.J. Catalytic conversion of ethanol to commodity and specialty chemicals // *In Ethanol*. - 2019. - P. 3-24.

7. Balat M., Balat H. Recent trends in global production and utilisation of bio-ethanol // *Applied Energy*. - 2009. - V. 86. - P. 2273-2282.

8. Yergaziyeva G.Y., Tayrabekova S., Mambetova M., Ozganbayeva S., Smagulova S. Conversion of bioethanol over oxide catalysts // *Combustion and Plasma chemistry*. - 2019. - V. 17. - P. 40-46.

9. Mohsenzadeh A., Zamani A., Taherzadeh M.J. Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation // *ChemBioEng Reviews*. - 2017. - V. 4. - P. 75-91.

doi.org/10.1002/cben.201600025.

10. Adams J.M., Gallagher J.A., Donnison I.S. Fermentation study on *saccharina latissima* for bioethanol production considering variable pre-treatments // *Journal of Applied Phycology*. - 2009. - V. 21. - P. 569-574. doi.org/10.1007/s10811-008-9384-7.

11. Leff B., Ramankutty N., Foley J.A. Geographic distribution of major crops across the world // *Global Biogeochemical Cycles*. - 2004. - V. 18. - P.1-27. doi.10.1029/2003GB002108.

12. Biorefineries Roadmap as part of the German Federal Government action plans for the material and energetic utilisation of renewable raw materials. Available from: https://www.bmbf.de/pub/Roadmap_Biorefineries_eng.pdf. (Accessed: 01.01.2012)

13. Jobling S. Improving starch for food and industrial applications. *Current Opinion in Plant Biology*. - 2004. - Vol. 7(2):210-8. doi.org/10.1016/j.pbi.2003.12.00.

14. Schubert C. Can biofuels finally take center stage? // *Nature Biotechnology*. - 2006. - V. 24. - P. 77-84. doi.org/10.1038/nbt0706-777.

15. Sharma B., Larroche Ch., Dussap C.G. Comprehensive assessment of 2G bioethanol production // *Bioresource Technology*. - 2020. - V. 313. - P.123630 doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123630.

16. <https://www.statista.com/statistics/281606/ethanol-production-in-selected-countries>

17. Khanal S.K. Anaerobic biotechnology for bioenergy production: Principles and applications. USA: Wiley-Blackwell. - 2008. doi.org/10.1002/9780813804545.

18. Solomon B.D., Barnes J.R., Halvorsen K.E. Grain and cellulosic ethanol: History, economics, and energy policy // *Biomass Bioenergy*. - 2007. - V. 31. - P. 16-25. doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.01.023.

19. Gallo J.M.R., Bueno J.M.C., Schuchardt U. Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. - 2014. - V. 25(12). - P. 2229-2243. doi.org/10.5935/0103-5053.20140272.

20. Cardona C.A., Sanchez O.J., Gutierrez L.F. Process synthesis for fuel ethanol production // CRC Press. - 2010. - V. 8. - P. 22. doi.org/10.1016/S1351-4180(10)70424-4

21. Flach B., Lieberz S., Rondon M., Williams B., Teiken C. Global Agricultural Information Network Report. [Electron. resurs]. - 2016. - URL: http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-28_7-15-2015.pdf (reference date 27.05.2016).

22. Mohanty S.K., Swain M.R. Bioethanol Production From Corn and Wheat: Food, Fuels and Future. Academic Press. - 2019. - P. 45-59. doi.org/10.1016/B978-0-12-813766-6.00003-5.

23. Krajnc D., Meleb M., Glavi P. Improving the economic and environmental performances of the beetsugar industry in Slovenia: increasing fuel efficiency and using by-products for ethanol // *Journal of Cleaner Production*. - 2007. - V.15. - P. 1240-1252.
24. Salazar-Ordóñez M., Pérez-Hernández P.P., Martín-Lozano J.M. Sugar beet for bioethanol production: An approach based on environmental agricultural outputs // *Energy Policy*. - 2013. - V. 55. - P. 662-668. doi.org/10.1016/j.enpol.2012.12.063.
25. Gerbens-Leenes P.W., Hoekstra A.Y. Cornell University, Ithaca, NY.: 2009. 10223 p. doi.org/10.1073/pnas.0812619106.
26. Yergaziyeva G.Y., Dossumov K., Churina D.Kh., Tayrabekova S., Kalihanov K. Conversion bioethanol over zeolites // *Chemical journal of Kazakhstan*. - 2015. - №3, - P. 252-258.
27. Pang J., Zheng M., Sun R., Wang A., Wang X., Zhang T. Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET // *Green Chemistry*. - 2009. - V. 18(2). - P. 342-359. doi:10.1039/c5gc01771h.
28. De S., Zhang J., Luque R., Yan N. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications // *Energy Environmental Science*. - 2016. - V. 9. - P. 3314-3347. doi.org/10.1039/c6ee02002j.
29. Chagas L.H., Matheus C.R.V., Zonetti P.C., Appel L.G. Butadiene from ethanol employing doped t-ZrO₂ // *Molecular Catalysis*. - 2018. - V. 458. - P. 272-279. doi.org/10.1016/j.mcat.2018.01.018.
30. Ramasamy K.K., Gray M., Job H., Smith C., Wang Y. Tunable catalytic properties of bi-functional mixed oxides in ethanol conversion to high value compounds // *Catalysis Today*. - 2016. - V. 269. - P. 82-87. doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.045.
31. Pang J., Zheng M., Sun R., Wang A., Wang X., Zhang T. Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET // *Green Chemistry*. - 2016. - V. 18. - P. 342-359. doi.org/10.1039/c5gc01771h.
32. Gabriels D., Hernandez W.Y., Sels B., Van Der Voort P., Verberckmoes A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization // *Catalysis Science and Technology*. - 2015. - V. 5. - P. 3876-3902.
33. Acetaldehyde Market trends, Global Industry Analysts Inc., strategy.com/MarketResearch/Acetaldehyde-Ethanol-Market-Trends.asp.
34. Angelici C., Weckhuysen B.M., Buijninx P.C.A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals // *ChemSusChem*. - 2013. - V. 6. - P. 1595-1614.
35. Hidalgo J., Tišler Z., Kubička D., Raabova K., Bulánek R. (V)/Hydrotalcite, (V)/Al₂O₃, (V)/TiO₂ and (V)/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2016. - V. 420. - P. 178-189.
36. Sun J., Wang Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals // *ACS Catalysis*. - 2014. - V. 4. - P. 1078-1090. doi.org/10.1021/cs4011343.
37. Hagemeyer H.J., Staff U. Acetaldehyde. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2014. - 16 p. doi:10.1002/0471238961.0103052008010705.a01.pub3.
38. Wittcoff H.A. Acetaldehyde: a chemical whose fortunes have changed // *Journal of Chemical Education*. - 1983. - V. 60 (12). - P. 1044. doi.org/10.1021/ed060p1044. 1983.
39. Čičmanec P., Ganjkanlou Y., Kotera J., Hidalgo J., Tišler Z., Bulánek R. The effect of vanadium content and speciation on the activity of VO_x/ZrO₂ catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde // *Applied Catalysis A: General*. - 2018. - V. 564. - P. 208-217.
40. Boldog I., Čičmanec P., Ganjkanlou Y., Bulánek R. Surfactant templated synthesis of porous VO_x-ZrO₂ catalysts for ethanol conversion to acetaldehyde // *Catalysis Today*. - 2018. - V. 304. - P. 64-71.
41. Y. Ganjkanlou, Z. Tišler, J.M. Hidalgo, K. Frolich, J. Kotera, P. Čičmanec, R. Bulánek. VO_x/Zr-SBA-15 catalysts for selective oxidation of ethanol to acetaldehyde // *Chemical Papers*. - 2017. - V. 72. - P. 937-946. doi.org/10.1007/s11696-017-0336-z.
42. Requires J., Guemez M.B., Mairales P., Irióna A., Barriola V.L., Cambra J.F., Ariasa P.L. Zirconia supported Cu systems as catalysts for n-butanol conversion to butyraldehyde // *Applied*

Catalysis A: General. - 2012. - V. 423. - P.185-191.

43. Tayrabekova S., Mäki Arvela P., Peurla M., Paturi P., Eränen K., Ergazieva G.E., Aho A., Murzin D.Y., Dossumov K. Catalytic dehydrogenation of ethanol into acetaldehyde and isobutanol using mono- and multicomponent copper catalysts. *Comptes Rendus Chimie*. - 2018. - V. 21. - P. 194-209. doi.org/10.1016/j.crci.2017.05.005.

44. Chang F.W., Kuo W.Y., Lee K.C. Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation // *Applied Catalysis A*. - 2003. - V. 246. - P.253-264. doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00050-4.

45. Twigg M.V., Spencer M.S. Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis // *Topics in Catalysis*. - 2003. - V. 22. - P.191-203. doi.org/10.1023/a:1023567718303.

46. Freitas I.C., Damyanova S., Oliveira D.C., Marques C.M.P., Bueno J.M.C. Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation // *Journal of Molecular Catalysis A Chemistry*. - 2014. - V. 381. - P. 26-37. doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.038.

47. Guarido C.E.M., Cesar D.V., Souza M., Schmal M. Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst // *Catalysis Today*. - 2009. - V. 142. - P. 252-257. doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.030.

48. Faith W.L., Keyes D.B., Clark R.L. *Industrial Chemicals*. - NY.: Academy Press, 1957. 844 p.

49. Shan J., Janvelyan N., Li H., Liu J., Egle T.M., Ye J., Biener M.M., Biener J., Friend C.M., Flytzani-Stephanopoulos M. Selective non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen on highly dilute NiCu alloys // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2017. - V. 205. - P. 541-550. doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.045.

50. Song K., Lu M., Xu S., Chen C., Zhan Y., Li D., Au C., Jiang L., Tomishige K. Effect of alloy composition on catalytic performance and coke-resistance property of Ni-Cu/Mg(Al)O catalysts for dry reforming of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2018. - V. 239. - P. 324-333. doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.023. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.127.

51. De Waele J., Galvita V.V., Poelman H., Gabrovská M., Nikolova D., Damyanova S., Thybau J.W. Ethanol dehydrogenation over Cu catalysts promoted with Ni: stability control // *Applied Catalysis A: General*. - 2019. doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117401.

52. Wang Q.N., Shi L., Lu A.H. Highly Selective Copper Catalyst Supported on Mesoporous Carbon for the Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde // *ChemCatChem*. - 2015. - V. 7. - P. 2846-2852.

53. Silva VMTM., Rodrigues A.E. Diethylacetal synthesis with acid resin catalysts: Dynamics of a fixed bed adsorptive reactor // *AIChE Journal*. - 2002. - V. 48. - P. 625-634.

54. M. Kaufhold, M. El-Chabawi, Huels Chemische Werke AG, US Patent 5, 527, 969 (1996).

55. Kaufhold M., El-Chahawi M. Pat. DE 44 04 515 A1 - 1995. to Huls AG, Germany.

56. Marcu I.C., Tichit D., Fajula F., Tanchoux N. Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts // *Catalysis Today*. - 2009. - V. 147. - P. 231-238.

57. He X., Liu H. Efficient synthesis of 1,1-diethoxyethane via sequential ethanol reactions on silica-supported copper and H-Y zeolite catalysts // *Catalysis Today*. - 2014. - V. 233. - P. 133-139. doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.023.

58. Frusteri F., Spadaro L., Beatrice C., Guido C. Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement // *Chemical Engineering Journal*. - 2007. - V. 134. - P. 239-245. doi:10.1016/j.cej.2007.03.042.

59. Capeletti M.R., Balzano L., de la Puente G., Laborde M., Sedran U. Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts // *Applied Catalysis A*. - 2000. - V. 198. - P. L1-L4.

60. Nezam I., Peereboom L., Miller D.J. Enhanced acrylate production from 2-acetoxypropanoic acid esters // *Organic Process Research Development*. - 2017. - V. 21. - P. 715-719. doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00047.

61. Trindade W.R da S., Santos R.G dos. Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines // *Renewable Sustainable Energy Review*. - 2017. - V. 69. - P. 642-651. doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.213.
62. Uyttebroek M., Van Hecke W., Vanbroekhoven K. Sustainability metrics of 1-butanol // *Catalysis Today*. - 2015. - V. 239. - P. 7-10. doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.094.
63. Fihri A., Len C., Varma R.S., Solhy A. Hydroxyapatite: a review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2017. - V. 347. - P. 48-76. doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.009.
64. Tesquet G., Faye J., Hosoglu F., Mamede A., Dumeignil F., Capron M. Ethanol reactivity over $\text{La}_{1-x}\text{FeO}_{3+x}$ perovskites // *Applied Catalysis A: General*. - 2016. - V. 511. - P. 141-148. doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.005.
65. Leon M., Díaz E., Ordóñez S. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites // *Catalysis Today*. - 2011. - V. 164. - P. 436-442. doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.003
66. Chistyakov A.V., Zharova P.A., Tsodikov M.V. Conversion of ethanol into linear primary alcohols on gold, nickel, and gold–nickel catalysts // *Kinetics and Catalysis*. - 2016. - V. 57. - P. 803-811. doi:10.1134/s0023158416060045.
67. Ghaziaskar H.S., Xu C. One-step continuous process for the production of 1-butanol and 1-hexanol by catalytic conversion of bioethanol at its sub-/supercritical state // *RSC Advances*. - 2012. - V. 3. - P. 4271-4280. doi.org/10.1039/C3RA00134B.

**М.М. Мамбетова^{1,3*}, К. Досумов¹, Г.Е. Ергазиева^{1,2}, М.М. Тельбаева^{1,2}, Б.Б. Байжомартов¹,
М. Зиятхан¹, И. Куаныш¹**

¹Ал-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы қ., Қазақстан

²РМҚ «Жану проблемалары институты» ШЖҚ, Алматы қ., Қазақстан

³Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ., Қазақстан

Биоэтанол – бағалы химиялық қосылыстарды алуға арналған шикізат

Аңдатпа. Бұл шолуда әр түрлі биомасса көздерінен биоэтанол алу өндірісіне талдау жасалды. Әр түрлі елдерде биоэтанолдың өндірісі туралы соңғы мәліметтер, оның ішінде біздің елде өндірілетін биоэтанолдың маңыздылығы қарастырылды. Биоэтанол өндірісінің негізгі шикізаттары: қант қамысы, қант қызылшасы, бидай, күріш, маниоко, арпа, тәтті құмай, балдырлар биомассасы болып табылады. Биоэтанолды алу процесінде, ең алдымен, шикізаттың табиғатына, оның биохимиялық құрамы мен шикізат құнының айырмашылығына басты назар аударылады. Әлемдегі ең ірі биоэтанол өндірушілері - АҚШ пен Бразилия болып табылады. Бразилияда биоэтанол қант қамысынан өндіріледі, ал АҚШ-та жүгері биоотын өндірісінің негізгі шикізаты болып табылады. Біздің елімізде биоэтанол негізінен бидайдан алынады.

Сонымен қатар, бұл шолуда әдеби көздер негізінде биоэтанолды ацетальдегид, 1,1-диэтоксидан, бутанол сияқты құнды химиялық қосылыстарға каталитикалық өңдеу әдістері талданды. Биоэтанолдан алынған ацетальдегид басқа химиялық заттарды алу үшін маңызды шикізат көзі болып табылады, мысалы, сірке қышқылы, сірке ангидрид және т.б. 1,1-Диэтоксидан мен бутанол еріткіштер ретінде және жанармайдың октан санын арттыратын қоспа ретінде қолданыла алады. Сонымен қатар, бутанол көптеген органикалық қосылыстардың синтезінде қолданылады, мысалы, бутилацетат, бутилакрилат және т.б. Биоэтанолды тек ауылшаруашылық өнімдерінен ғана емес, құрамында қант пен крахмалы бар әртүрлі қалдықтардан да өндіруге болатындығын ескерсек, онда биоэтанолды құндылығы жоғары

өнімдерге дейін қайта өңдеу экологиялық жағынан таза әрі экономикалық жағынан тиімді екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: жаңартылатын шикізат, биоэтанол, катализатор, ацетальдегид, 1,1-диэтоксидан, бутанол.

**М.М. Mambetova^{1,3*}, K. Dossumov¹, G.E. Ergazieva^{1,2}, M.M. Telbayeva^{1,2}, B.B. Baizhomartov¹,
M. Ziyatkhan¹, I. Kuanish¹**

¹ *Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis,
Almaty, Kazakhstan*

² *RSE «Institute of Combustion Problems», Almaty, Kazakhstan*

³ *Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan*

Bioethanol – the raw material for the production of valuable chemical compounds

Abstract. The review analyzes the production of bioethanol from various biomass sources. The article considers the latest data on the production of bioethanol in various countries, including the importance of bioethanol produced in our country. The main raw materials for producing bioethanol are sugar cane, sugar beet, wheat, rice, cassava, barley, sweet sorghum, algae biomass. In the process of producing bioethanol, the main attention is paid to the nature of the raw material, the differences in its biochemical composition, and the cost of raw materials. The largest producers of bioethanol in the world are the United States and Brazil. In Brazil, bioethanol is produced from sugar cane, in the United States, the main raw material to produce biofuels is corn. In our country, bioethanol is obtained mainly from wheat.

In addition, the review analyzes the catalytic transformation of bioethanol into valuable chemical compounds as acetaldehyde, 1,1-diethoxyethane, butanol from literature sources. Acetaldehyde obtained from bioethanol is an important feedstock to produce other chemicals such as acetic acid, acetic anhydride, etc. 1,1-Diethoxyethane, butanol can be used as solvents, octane-boosting additives to fuels. Butanol is also used in the synthesis of many organic compounds, such as butyl acetate, butylacrylate, etc. The conversion of bioethanol into value-added products is cost-effective and environmentally sound considering that bioethanol can be produced not only from agricultural products but also from various wastes containing sugar and starch.

Keywords: renewable raw materials, bioethanol, catalyst, acetaldehyde, 1,1-diethoxyethane, butanol.

References

1. Bhaskar T., Bhavya B. et.al. Biofuels: Textbook. for universities / T. Bhaskar, B. Bhavya et.al. - UK.: Academic Press, 2011. 642 p.
2. Maggio G., Nicita A., Squadrito G., How the hydrogen production from RES could change energy and fuel markets: a review of recent literature, *Int. J. Hydrog. Energy.* 44, 1371-1384 (2019).
3. Ren J., Liu Y.L., Zhao X.Y., Cao J.P., Methanation of syngas from biomass gasification: an overview, *Int. J. Hydrog. Energy.* 45, 4223-4243 (2020).
4. Pandey B., Prajapati Y.K., Sheth P.N. Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: a state of the art review, *Int. J. Hydrog. Energy.* 44, 25384-25415 (2019).
5. Tan K.T., Lee K.T., Mohamed A.R. Role of energy policy in renewable energy accomplishment: the case of second-generation bioethanol, *Energy Policy.* 36, 3360-3365 (2008).

6. Abdulrazzaq H.T., Schwartz T.J. Catalytic conversion of ethanol to commodity and specialty chemicals, in *Ethanol*. 3-24 (2019).
7. Balat M., Balat H. Recent trends in global production and utilisation of bio-ethanol, *Appl. Energy*. 86, 2273-2282 (2009).
8. Yergaziyeva G.Y., Tayrabekova S., Mambetova M., Ozganbayeva S., Smagulova S. Conversion of bioethanol over oxide catalysts, *Combustion and plasma chemistry*. 17, 40-46 (2019).
9. Mohsenzadeh A., Zamani A., Taherzadeh M.J. Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation, *ChemBioEng Rev.* 4, 75-91 (2017).
10. Adams J.M., Gallagher J.A., Donnison I.S. Fermentation study on *saccharina latissima* for bioethanol production considering variable pre-treatments, *J. Appl. Phycol.* 21, 569-574 (2009).
11. Leff B., Ramankutty N., Foley J.A. Geographic distribution of major crops across the world, *Global Biogeochem. Cycles*. 18, 1-27 (2004).
12. Biorefineries Roadmap as part of the German Federal Government action plans for the material and energetic utilisation of renewable raw materials [Electron. resurs]. – 2012. – URL.: https://www.bmbf.de/pub/Roadmap_Biorefineries_eng.pdf. (reference date 01.01.2012)
13. Jobling S. Improving starch for food and industrial applications. *Curr. Opin. Plant. Biol.* 7(2):210-8 (2004).
14. Schubert C. Can biofuels finally take center stage, *Nature Biotechnology*, 24, 77-84 (2006).
15. Sharma B., Larroche Ch., Dussap C.G. Comprehensive assessment of 2G bioethanol production, *Bioresour. Technol.* 313, 123630 (2020).
16. <https://www.statista.com/statistics/281606/ethanol-production-in-selected-countries>
17. Khanal S.K. *Anaerobic biotechnology for bioenergy production: Principles and applications*. Ames, IA, USA.: Wiley-Blackwell, 2008. 600 p.
18. Solomon B.D., Barnes J.R., Halvorsen K.E., Grain and cellulosic ethanol: History, economics, and energy policy, *Biomass Bioenergy*. 31, 16-25 (2007).
19. Gallo J.M.R., Bueno J.M.C., Schuchardt U. Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries, *J. Braz. Chem. Soc.* 25(12), 2229-2243 (2014).
20. Cardona C.A., Sanchez O.J., Gutierrez L.F., *Process synthesis for fuel ethanol production*, CRC Press. 8, 22 (2010).
21. Flach B., Lieberz S., Rondon M., Williams B., Teiken C. *Global Agricultural Information Network Report*. http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-28_7-15-2015.pdf (accessed 27.05.2016).
22. Mohanty S.K., Swain M.R. *Bioethanol Production From Corn and Wheat: Food, Fuels and Future*. Academic Press. 45-59 (2019).
23. Krajnc D., Meleb M., Glavi P., Improving the economic and environmental performances of the beetsugar industry in Slovenia: increasing fuel efficiency and using by-products for ethanol, *J. Clean. Prod.* 15, 1240-1252 (2007).
24. Salazar-Ordóñez M., Pérez-Hernández P.P., Martín-Lozano J.M. Sugar beet for bioethanol production: An approach based on environmental agricultural outputs, *Energy Policy*. 55, 662-668 (2013).
25. Gerbens-Leenes P.W., Hoekstra A.Y. Cornell University, Ithaca, NY.: 2009. 10223 p. doi.org/10.1073/pnas.0812619106
26. Yergaziyeva G.Y., Dossunov K., Churina D.Kh., Tayrabekova S., Kalihanov K. Conversion bioethanol over zeolites, *Chemical journal of Kazakhstan*. 3, 252-258 (2015).
27. Pang J., Zheng M., Sun R., Wang A., Wang X., Zhang T. Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET, *Green Chemistry*, 18(2), 342-359 (2009).
28. De S., Zhang J., Luque R., Yan N. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications, *Energy Environ. Sci.* 9, 3314-3347 (2016).

29. Chagas L.H., Matheus C.R.V., Zonetti P.C., Appel L.G., Butadiene from ethanol employing doped t-ZrO₂, *Mol. Catal.* 458, 272-279 (2018).
30. Ramasamy K.K., Gray M., Job H., Smith C., Wang Y. Tunable catalytic properties of bi-functional mixed oxides in ethanol conversion to high value compounds, *Catal. Today.* 269, 82-87 (2016).
31. Pang J., Zheng M., Sun R., Wang A., Wang X., Zhang T., Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET, *Green Chemistry.* 18, 342-359 (2016).
32. Gabriels D., Hernandez W.Y., Sels B., Van Der Voort P., Verberckmoes A., Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization, *Catal. Sci Technol.* 5, 3876-3902 (2015).
33. Acetaldehyde Market trends, Global Industry Analysts Inc., strategy.com/MarketResearch/Acetaldehyde-Ethanal-Market-Trends.asp.
34. Angelici C., Weckhuysen B.M., Buijninx P.C.A., Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals, *ChemSusChem*, 6, 1595-1614 (2013).
35. Hidalgo J., Tišler Z., Kubička D., Raabova K., Bulánek R. (V)/Hydrotalcite, (V)/Al₂O₃, (V)/TiO₂ and (V)/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 420, 178-189 (2016).
36. Sun J., Wang Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals, *ACS Catalysis.* 4, 1078-1090 (2014).
37. Hagemeyer H.J., Staff U. Acetaldehyde, In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-16 (2014).
38. Wittcoff H.A. Acetaldehyde: a chemical whose fortunes have changed, *J. Chem. Ed.* 60(12), 1044 (1983).
39. Čičmanec P., Ganjkanlou Y., Kotera J., Hidalgo J., Tišler Z., Bulánek R., The effect of vanadium content and speciation on the activity of VO_x/ZrO₂ catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde, *Appl. Catal. A: Gen.* 564, 208-217 (2018).
40. Boldog I., Čičmanec P., Ganjkanlou Y., Bulánek R. Surfactant templated synthesis of porous VO_x-ZrO₂ catalysts for ethanol conversion to acetaldehyde, *Catal. Today.* 304, 64-71 (2018).
41. Y. Ganjkanlou, Z. Tišler, J.M. Hidalgo, K. Frolich, J. Kotera, P., Čičmanec, R. Bulánek. VO_x/Zr-SBA-15 catalysts for selective oxidation of ethanol to acetaldehyde, *Chem. Pap.* 72, 937-946 (2017).
42. Requires J., Guemez M.B., Mairales P., Irionda A., Barriola V.L., Cambra J.F., Ariasa P.L., Zirconia supported Cu systems as catalysts for n-butanol conversion to butyraldehyde, *Appl. Catal. A: Gen.* 423, 185-191 (2012).
43. Tayrabekova S., Mäki Arvela P., Peurla M., Paturi P., Eränen K., Ergazieva G.E., Aho A., Murzin D.Y., Dossumov K., Catalytic dehydrogenation of ethanol into acetaldehyde and isobutanol using mono- and multicomponent copper catalysts, *C. R. Chim.* 21, 194-209 (2018).
44. Chang F.W., Kuo W.Y., Lee K.C., Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation, *Appl. Catal. A.* 246, 253-264 (2003).
45. Twigg M.V., Spencer M.S. Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis, *Top. Catal.* 22, 191-203 (2003).
46. Freitas I.C., Damyanova S., Oliveira D.C., Marques C.M.P., Bueno J.M.C. Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 381 26-37 (2014)
47. Guarido C.E.M., Cesar D.V., Souza M., Schmal M. Ethanol reforming and partial oxidation with Cu/Nb₂O₅ catalyst, *Catal. Today.* 142, 252-257 (2009).
48. Faith W.L., Keyes D.B., Clark R.L. *Industrial Chemicals.* - NY.: Academy Press, 1957. 844 p.
49. Shan J., Janvelyan N., Li H., Liu J., Egle T.M., Ye J., Biener M.M., Biener J., Friend C.M., Flytzani-Stephanopoulos M., Selective non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen on highly dilute NiCu alloys, *Appl. Catal. B.* 205, 541-550 (2017).

50. Song K., Lu M., Xu S., Chen C., Zhan Y., Li D., Au C., Jiang L., Tomishige K. Effect of alloy composition on catalytic performance and coke-resistance property of Ni-Cu/Mg(Al)O catalysts for dry reforming of methane, *Appl. Catal. B Environ.* 239, 324-333 (2018).
51. De Waele J., Galvita V.V., Poelman H., Gabrovska M., Nikolova D., Damyanova S., Thybau J.W., Ethanol dehydrogenation over Cu catalysts promoted with Ni: stability control, *Appl. Catal. A: Gen.* (2019).
52. Wang Q.N., Shi L., Lu A.H. Highly Selective Copper Catalyst Supported on Mesoporous Carbon for the Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde, *ChemCatChem.* 7, 2846-2852 (2015).
53. Silva VMTM., Rodrigues A.E., Diethylacetal synthesis with acid resin catalysts: Dynamics of a fixed bed adsorptive reactor, *AIChE J.* 48, 625-634 (2002).
54. M. Kaufhold, M. El-Chabawi, Huels Chemische Werke AG, US Patent 5,527, 969 (1996).
55. Kaufhold M., El-Chahawi M. Pat. DE 44 04 515 A1 (1995). to Huls AG, Germany.
56. Marcu I.C., Tichit D., Fajula F., Tanchoux N., Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts, *Catal. Today.* 147, 231-238 (2009).
57. He X., Liu H., Efficient synthesis of 1,1-diethoxyethane via sequential ethanol reactions on silica-supported copper and H-Y zeolite catalysts, *Catal. Today.* 233, 133-139 (2014).
58. Frusteri F., Spadaro L., Beatrice C., Guido C., Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement, *Chem. Eng. J.* 134, 239-245 (2007).
59. Capeletti M.R., Balzano L., de la Puente G., Laborde M., Sedran U., Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts, *Applied Catalysis A*, 198, 1-4 (2000).
60. Nezam I., Peereboom L., Miller D.J., Enhanced acrylate production from 2-acetoxypropanoic acid esters, *Org. Process Res. Dev.* 21, 715-179 (2017).
61. Trindade W.R da S., Santos R.G dos., Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 69, 642-651(2017).
62. Uyttebroek M., Van Hecke W., Vanbroekhoven K., Sustainability metrics of 1-butanol, *Catal. Today.* 239, 7-10 (2015).
63. Fihri A., Len C., Varma R.S., Solhy A., Hydroxyapatite: a review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 347, 48-76 (2017).
64. Tesquet G., Faye J., Hosoglu F., Mamede A., Dumeignil F., Capron M., Ethanol reactivity over La_{1+x}FeO₃₊₁ perovskites, *Appl. Catal. A: Gen.* 511, 141-148 (2016).
65. León M., Díaz E., Ordóñez S., Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites, *Catal. Today.* 164, 436-442 (2011).
66. Chistyakov A.V., Zharova P.A., Tsoodikov M.V. Conversion of ethanol into linear primary alcohols on gold, nickel, and gold–nickel catalysts, *Kinet. Catal.* 57, 803-811 (2016).
67. Ghaziaskar H.S., Xu C., One-step continuous process for the production of 1-butanol and 1-hexanol by catalytic conversion of bioethanol at its sub-/supercritical state, *RSC Adv.* 3, 4271-4280 (2012).

Сведения об авторах:

Мамбетова М.М. – докторант 3 курса Казахского национального женского педагогического университета, Алматы, Казахстан.

Досумов К. – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией «Газохимии», Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследований и анализа, Алматы, Казахстан.

Ергазиева Г.Е. – кандидат химических наук, заведующий лабораторией окислительного катализа, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан.

Тельбаева М.М. – PhD, старший научный сотрудник лаборатории окислительного катализа, Институт проблем горения, Алматы, Казахстан.

Байжомартов Б.Б. – PhD, старший научный сотрудник лаборатории «Газохимии», Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследований и анализа, Алматы, Казахстан.

Зиятхан М. – студент 4 курса Казахского национального университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

Куаныш И. – студент 4 курса Казахского национального университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

Mambetova M.M. – The 3rd year doctoral student of Kazakh National Women's Teacher Training University, Junior Researcher of the laboratory «Gas Chemistry», Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan.

Dossumov K. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the laboratory «Gas Chemistry», Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan.

Ergazieva G.E. – Candidate of Chemical Sciences, Head of the laboratory of «Oxidative Catalysis», Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

Telbayeva M.M. – Ph.D., Senior Researcher of the laboratory "Oxidative Catalysis", Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan.

Baizhomartov B.B. – Ph.D., Senior Researcher of the laboratory «Gas Chemistry», Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan.

Ziyatkhan M. – The 4th year student of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.

Kuanish I. – The 4th year student of Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.