

Биоэтанолды алу жолдары және одан алынатын өнімдер

¹Досумов К., ²Ергазиева Г.Е. *,
¹Чурина Д.Х., ²Тайрабекова С.Ж.,
²Тельбаева М.М., ²Калиханов Қ.Қ.

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы қ., Қазақстан
²Жану проблемалары институты, Алматы қ., Қазақстан
*E-mail: ergazieva_g@mail.ru

Мақалада биоэтанолды синтездеу арқылы органикалық заттар мен сапалы мұнай өнімдерін алу жолдары және өнім құрамы жайында әдеби шолу жасалып жалпы сипаттама берілген. Биоэтанолдан биоотын алу жайында әртүрлі мемлекеттердегі өндірілетін өнім мен шикізат мөлшері келтірілген. Биоэтанолды каталитикалық тұрғыда канверсиялап синтездеу арқылы әр түрлі бағалы өнімдер, жағармайлар, олефиндер (негізгі өнім этилен) ароматты көмірсутектер және жанармай қатарына кіретін көмірсутектер алуға болады. Биоэтанолды канверсиялап этилен, ароматты көмірсутектер және дивинил алу негізінде, осы процеске қолданылатын катализаторлар реакциялардың жүру механизміне әсерін зерттеу бағытында нәтижелер көрсетілген. Әсіресе каталитикалық процессте биоэтанолды канверсиялап мұнай химиясына қажетті өнімдерді алуда, технологиялық тұрғыда өңдеу жұмыстарына көп көңіл бөлінген. Мұнай қорының азайып кету қауіпі туындап тұрғанда, қайта өңделетін шикізат көзі ретінде - биоэтанолды өңдеп алу жұмыстары мен өндіру мәселелері талқыланған. Мұнай өнімдерінен өңделіп алынған жағармайларға қарағанда, биоэтанолдан алынған жанар-жағар майлар экономикалық тұрғыдан әрі арзан, ал экологиялық жағынан қарағанда әрі таза болып келеді. Бұл процесс арқылы биоэтанол өндіру, агроөнімдерге бай Қазақстан үшін өте қолайлы әрі тиімді. Келтірілген мәліметтерде авторлардың зерттеу жұмыстарын жалғастыра отырып, церийқұрамды оксидтер мен тасымалдағыш цеолиттер арқылы, каталитикалық тұрғыда биоэтанолдан олефиндер мен ароматты көмірсутектер алу жұмыстары жасалуда.

Түйін сөздер: биоэтанол; шикізат көздері; олефиндер; ароматты көмірсутектер.

Получение биоэтанола и продукты его переработки

¹Досумов К., ²Ергазиева Г.Е. *,
¹Чурина Д.Х., ²Тайрабекова С.Ж.,
²Тельбаева М.М., ²Калиханов К.К.

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Казахстан
²Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан
*E-mail: ergazieva_g@mail.ru

Настоящая статья представляет обзор литературных данных, характеризующих способы синтеза биоэтанола, свойства, сведения об его переработке с получением ценных продуктов нефтехимического и органического синтеза. Приведены данные об объемах производства и сырьевой базе получения биоэтанола в различных странах и его применении в качестве биотоплива. Каталитическая конверсия биоэтанола позволяет синтезировать целый ряд ценных продуктов, таких как топливо, олефины (в основном этилен), ароматические углеводороды и углеводороды бензинового ряда. Рассмотрены направления и механизмы реакций конверсии биоэтанола в этилен, ароматические соединения и дивинил и области применения катализаторов для этих процессов. Большое внимание уделено данным по разработке технологии каталитического процесса конверсии биоэтанола для получения важных продуктов для нефтехимии. Обсуждаются проблемы разработки и производства альтернативного возобновляемого сырья - биоэтанола в связи с истощением запасов нефти. Топливо, производимое переработкой биоэтанола по сравнению с топливом, получаемым переработкой нефти, является экономически более выгодным по себестоимости и экологически чистым. Процесс перспективен для Казахстана, богатого агрокультурами, из которых можно получать биоэтанол. Авторами. с учетом приведенных в обзоре данных, ведутся исследования по получению олефинов и ароматических углеводородов из биоэтанола с использованием каталитических систем, в т.ч. включающих церийсодержащие катализаторы и носители на базе цеолитов (CaA, KA, NaA, NaX).

Ключевые слова: биоэтанол; источники сырья; олефины; ароматические углеводороды.

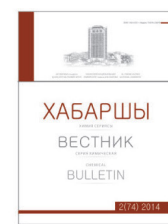
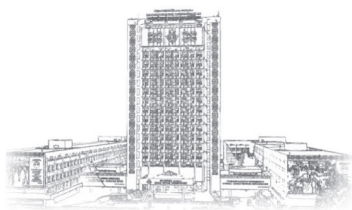
Synthesis of bioethanol and products derived from it

¹Dossumov K., ²Yergaziyeva G.Y. *,
¹Churina D.H., ²Tayrabekova S.Zh.,
²Telbayeva M.M., ²Kalihanov K.K.

¹Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan
²Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: ergazieva_g@mail.ru

The paper represents an overview of methods for synthesis of ethanol, its properties, the information about its processing to produce valuable products for petrochemical and organic synthesis. The data on volumes of production and raw material base of bio ethanol production in different countries and its use as a bio fuel is shown. Catalytic conversion of ethanol allows to synthesize a number of valuable products such as fuels, olefins (mainly ethylene), aromatic hydrocarbons and gasoline range hydrocarbons. The directions and mechanism of the reactions of conversion of ethanol to ethylene, aromatic hydrocarbons and bivityl, and the application of catalysts are examined. Much attention is paid to data on the development of a technology for catalytic conversion of bio ethanol to produce important products for the petrochemical industry. The problems of the development and production of alternative renewable raw materials - bio ethanol due to the depletion of oil reserves are discussed. Compared to an oil processing fuel, fuel produced from bio ethanol is cheaper and more environmentally friendly. The process is promising for Kazakhstan rich by plants, which can be used as raw materials for production of bio ethanol. The authors conduct the research on the production of olefins and aromatic hydrocarbons from bio ethanol using catalytic systems including cerium-containing catalysts and carriers based on zeolites (CaA, KA, NaA, NaX).

Keywords: bioethanol; sources of raw materials; olefins; ethylene; aromatic hydrocarbons.



УДК 662.236

<http://dx.doi.org/10.15328/cb612>

Биоэтанолды алу жолдары және одан алынатын өнімдер

¹Досумов К., ²Ергазиева Г.Е*, ¹Чурина Д.Х., ²Тайрабекова С.Ж.,
²Тельбаева М.М., ²Калиханов Қ.Қ.

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

²Жану проблемалары институты, Алматы қ., Қазақстан

*E-mail: ergazieva_g@mail.ru

1. Кіріспе

Еліміз елу елдің қатарына қосылу қарсаңында мұнайдың республикамызға қосып отырған үлесі аз емес. Дегенмен, мұнай қоры сарқылып шамамен жарты ғасырдың ішінде таусылып қалу қаупі туындап отырғаны тағы бар. Сол себептен де, мұнай қорының орнын толықтыратын биоэтанол өндірісін дамытуға қазіргі таңда үлкен көңіл бөлініп отыр.

Биоэтанол дегеніміз – техникалық абсолюттендірілген спирт [1]. Оның жай этанолдан айырмашылығы ауыл шаруашылық дақылдарынан өңдеп алуында. Қазақстан республикасы дүние жүзі бойынша жер көлемінен тоғызыншы орынды алып отыр. Сол себептен де, әлемдегі көптеген мемлекеттер еліміздің мұнай қорына емес, ұлан-байтақ жеріне, қайта жаңартылатын энергия көздерін өндіруге болатын мемлекет ретінде қызыға қарайды [3]. Елімізде агродақылдарды өсіретін игерілмей жатқан егіс алқаптары да аз емес. Сол себептен де, елімізде биоэтанолды өңдеп алудың маңызы өте зор.

Атап айтатын болсақ биоэтанолды ауыл шаруашылық дақылдарының ішінде; бидай, арпа, жүгері, қант қызылшасы, қант қамысы, картоп, күріш және басқа да агро өнімдерді өңдеу арқылы алуға болады. Осы агродақылдардан өңделіп алынған биоэтанолды қайта өңдеп жанар-жағар май алады. Биоэтанолды өңдеу арқылы алынған жанар-жағар май, мұнай өнімінен өңделіп алынған жанар-жағар майға қарағанда әрі арзан, ауаны аса ластамайды [2]. Бір сөзбен айтқанда экономикалық жағынан да, экологиялық жағдайда да өте тиімді. Жалпы

биоэтанолды тек агродақылдардан ғана емес, сонымен қатар биологиялық қалдықтарды қайта өңдеу арқылы да алуға болады. Мысалы, күріш алқабынан қалған сабаннан, ағаш өндірісінің қалдығы ағаш жаңқаларынан және тұрмыстық қалдықтардан да биоэтанол алуға болады. Биоэтанолды алынатын шикізаттарына байланысты бірінші және екінші ретті спирттер деп бөледі.

Бірінші ретті биоэтанолға-азық ретінде қолданылатын шикізаттар, яғни бидай, арпа, жүгері, қант қызылшасы, картоп, күріштен алынатын спирттерді жатқызамыз.

Екінші ретті биоэтанолға ауыл-шаруашылық дақылдарынан қалған қалдықтар мен орман, ағаш қалдықтарынан алынған спирттер жатады [4]. Осы барлық өндірілген этанолдың 80% - жанар-жағар май ретінде қолданылса, 12% - техникалық, 8% - азық-түлік ретінде пайдаланылады [5].

1.1 Биоэтанолдың әлемдік деңгейдегі алатын орны

Қазіргі таңда биоэтанол өндірісі әлемдік деңгейде артып келе жатыр. Мәселен, биоэтанол өндіруде 2010 жылғы мәліметтерге сүйенетін болсақ, әлем бойынша алдыңғы қатарда тұрған АҚШ пен Бразилияға өнімнің 89,7 % - тиесілі, яғни оның 45% Бразилия және 44,7% АҚШ елдерінде өндіріледі. Бразилияда этанолды қант қамысынан, ал АҚШ - жүгеріден алады [5-6]. Мамандардың зерттеуіне сүйенер болсақ, жүгеріге қарағанда қант қамысынан биоэтанол алу өте қолайлы.

Дүние жүзі бойынша биоэтанолды азық-түлік дақылдарын ферментациялық жолмен ашытып спирт, ал алынған биоэтанолдан жанар-жағар май алады.

Биоэтанолды өндірудің әлем бойынша алатын мөлшері 1-кестеде көрсетілген.

Биоэтанол өндірісінде игерілетін шикізаттардың мөлшері дүние жүзі бойынша астықтан өндірілетін өнім 117,2 млн/т, қант қызылшасы-9,1, қант қамысы - 323,8, өсімдік майы 13,7 млн/тоннаны құраса, Еуропалық одақта (ЕО) астық-7,5, қант қызылшасы-9,1, өсімдік майы-8,3 млн/т құрайды. Соның ішінде әлем бойынша биоэтанол өндіруден алдыңғы қатарда тұрған Бразилияда қант және қанттық мелассасы-13,8, қант қамысы-313,4 млн/т, ал Канадада астық-5,4; АҚШ астық-98,9; өсімдік майы-1,6 млн/тонна шикізат игеріледі [6]. Ал осы өндірілген шикізат көздерінен алынған өнімдердің мөлшері 2-кестеде көрсетілген.

Биоэтанолды тек агродақылдардан ғана емес, сонымен қатар су астындағы балдырларды да өңдеп

алуға болады. Бұл үрдісті мұхиттың жағалауында орналасқан мемлекеттер жүзеге асырады.

Қазіргі таңда әлемдік статистикаға сүйенетін болсақ биоэтанолды жанар-жағар май ретінде қолданатын мемлекеттер саны жылдан жылға артып келеді. Мысалы, Швецияда көліктердің 80 пайызы осы жанар-жағар май түрімен жүреді [7-8]. Қазірдің өзінде биоэтанолды мұнай өнімдеріне қоспа ретінде қоладанады. Дәлірек айтатын болсақ Е85 - жағармайының құрамында 85% биоэтанолдан 15% мұнай қоспаларынан тұратынын білдіреді. Биоэтанол жанар-жағар май құрамындағы октан санын арттырып көліктердің іштен жану двигателінің жұмысын жақсартады. Биоэтанолдан өнім алу үшін міндетті түрде жер ресурстарының болуы қажет. Бұл көрсеткіш бойынша Еуропалық Одақта осы өндіріске 50% жер ресурсымен қамтамасыз ете алады, ал Жапония 5 %

1-кесте – Биоэтанол өндірісінің әлемдік көрсеткіші - миллион литр мөлшерінде [5]

Мемлекеттер	2004 ж	2005 ж	2006 ж	2007 ж	2008 ж	2009 ж	2010 ж
АҚШ	13 362	16 117	19 946	24 565	34 776	40 068	45 360
Бразилия	15 078	15 978	16 977	18 972,58	24 464,9		
Еуроодақ	-	-	-	2 155,73	2773		
Қытай	3 643	3 795	3 845	1 837,08	1 897,18		
Үндістан	1 746	1 697	1 897	199,58	249,48		
Франция	827	907	948	-	-		
Германия	268	430	764	-	-		
Ресей	760	860	608	609,00	536,00	517	700
Ұлыбритания	400	351	279	-	-		
Испания	298	298	463	-	-		
Таиланд	279	298	352	299,37	339,40		
Колумбия	-	-	279	283,12	299,37		
Әлем бойынша:	40 710	45 927	50 989	49 524,42	65 527,05		

2-кесте – Биоэтанол өндірудегі шикізат көздерінен шығатын өнімдердің мөлшері [7]

Ауыл шаруашылық дақылдары	Өнімділік, т/га	Құрамындағы заттардың пайыздық көрсеткіші	Алынған өнім, л/т	Алынған өнім, л/га
Қант қамысы	65,0	Қант 15%	70	4550
Жоғары сұрыпты астық	1,3	Крахмал 60%	380	494
Қант қызылшасы	46,0	Қант 24%	110	5060
Жүгері	4,9	Крахмал 65%	400	1960
Күріш	4,2	Крахмал 70%	430	1806
Бидай	2,8	Крахмал 55%	340	952
Соя	2,7	Май 22%	205	552
Күнбағыс	2,2	Май 52%	441	970
Майлы пальма	17,8	Май 25%	435	1520
Рапс	3,5	Май 45%	67	4020
Картоп	20,0	Крахмал 20%	115	2400

ғана қамтамасыз ететін мүмкіндігі бар [8]. Осы мәселе бойынша биоэтанол өндіруде біздің республикамыз жер ресурстарымен толықтай қамтамасыз ете алады.

Қазіргі таңда еліміз жер көлемі бойынша да, мұнай өндірісі бойынша да әлемдік елдердің ішінде 9-орында тұр. Әрине бұл жерде мұнай қорының азайып бара жатқандығын ескеруіміз қажет. Сондай-ақ еліміз осы өндіріліп отырған мұнайдың 10% - ғана қолданады [8-13]. Бұл мәліметтер толықтай 3-ші кестеде көрсетілген.

Мұнай қорының қанша жылға жетерін болжап отырғанша, кең байтақ жерімізді игеріп ауылшаруашылығын дамытып, қоршаған ортаны қорғау мақсатында биоэтанол өндірісін арттыру әрбір өскелең ұрпақтың қызығушылығын арттырары сөзсіз.

Мамандардың практика жүзінде дәлелдеген мәліметтері бойынша 100 кг әр түрлі шикізат көздерінен төмендегідей мөлшерде биоэтанол өндіруге болады: қанттан-61 литр, крахмалдан-63, күріштен-45,5, жүгеріден-36, бидайдан-33, бақ-бақ гүлінен-9, алмұрттан-8,8, қызылшадан-9, жеміс-жидектерден-9 литр биоэтанол өндіруге болады [9].

Біздің республикамызда көбінесе астық тұқымдас өсімдіктерді өсіру климаттық жағдайға сай келеді. Мамандардың есептеуінше 1 тонна астық тұқымдас шикізаттардан өндірілетін биоэтанолдың мөлшері төмендегі суреттерде көрсетілген. Бір тонна астық тұқымдас өсімдіктерден шығатын биоэтанолдың мөлшері [10].

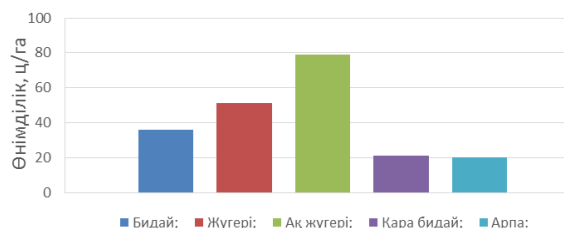
Жеміс-жидектер мен азық-түлік дақылдарын ашыту арқылы 12% биоэтанол алынады. Одан ары қарай дистилляциялық жолмен 90-95% биоэтанолды өңдейді [12].

Дәл қазіргі уақытта биоэтанолды қайта өңдеу арқылы органикалық заттар мен олардың қоспаларын, жанар жағар майлар алу, сондай-ақ олардың энергия сыйымдылығын, қаныққан бу қысымы мен коррозияға белсенділігін зерттеу өзекті жұмыстардың бірі деп есептейміз. Осы арқылы дүние жүзілік нарықта биоэтанол өндіріп жанар-жағар май алып, мұнай өнімдерімен салыстырғанда жоғары дәрежедегі өнімнің бәсекеге қабілеттілігін көрсету.

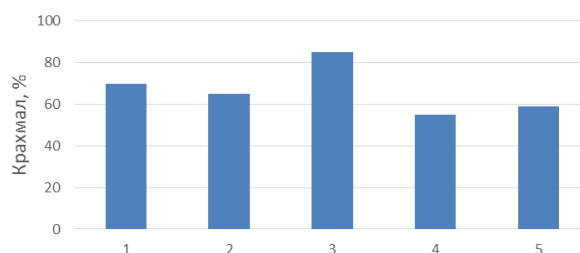
Биоэтанолды алудағы көптеген жобалар индустриалды түрде өндірісте қолданылмай жатыр, ал біздің мақсатымыз одан алынған өнімді - мұнай синтезінен алынған өнімінің орнын алмастырып, өндіріске жанар жағар май, отын қоры ретінде ұсыну.

Зерттеу стратегиясы бойынша дүние жүзілік деңгейде биоэтанолды өңдеу негізінде төрт бағыт ұсынылып отыр: Этиленді синтездеу; Хош иісті көмірсутектерді синтездеу арқылы алынған өнімді

Бір тонна астық тұқымдас өсімдіктерден алынған өнімдер.

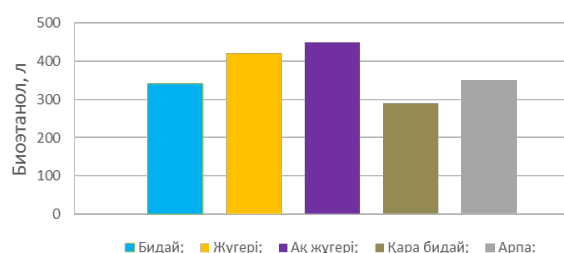


1-Сурет – Астық тұқымдас өсімдіктердің өнімділігі



1 – Бидай; 2 – жүгері; 3 – ақ жүгері; 4 – қара бидай; 5 – арпа.

2-Сурет – Астық тұқымдас өнімдердің құрамындағы крахмал мөлшері



3-Сурет – Бір тонна шикізаттардан алынған өнімдер-биоэтанол, л

3-Кесте – 2010-жылғы мәлімет бойынша есептелінген алдыңғы қатардағы мемлекеттердің мұнай қорларының мөлшері [8]

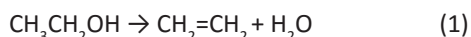
Мемлекеттер	Қордағы мұнай, млрд. тонна
Араб Әмірлігі	36,3
Венесуэла	30,4
Иран	18,8
Ирак	15,5
Кувейт	14,0
Біріккен Араб Әмірлігі	13,0
Ресей	10,6
Қазақстан	5,5
Нигерия	5,0
Канада	5,0
АҚШ	3,7
Қытай	2,0

гидрлеп отын қорына айналдыру; Биоотын өндіру; Дивинил синтезі.

Енді осы төрт бағытқа толық тоқталып кететейін болсақ:

1.2 Этилен синтезі

Этиленді мұнай химиясы өндірісінде этанолды дегидратациялау арқылы алып полиэтилен, этилен оксиді мен дихлорэтан алу үшін қолданылады. Этанолдан этилен алу реакциясы біздің заманымыздан бірнеше ғасыр бұрын белгілі болған:



Бұл процесті жүзеге асыру үшін сұйық бейорганикалық қышқылдарды катализатор ретінде қолданған. Ал қазіргі кезде бұл процесті жүзеге асыру үшін, ең қолайлы катализаторлар ретінде суға төзімді титан және алюминий оксидтері, алюмосиликаттар, цеолиттер және тағы басқа қышқылдық қасиеттері басым қатты кеуекті бейорганикалық материалдар қолданылады [14].

XX-ғасырдың 80-ші жылдарында өндірісте мұнайдан \rightarrow этанол \rightarrow этилен немесе этиленнен \rightarrow этанол алу жұмыстары жасалған, алайда бұл процесте полиэтиленнің сапасы қазіргі биоэтанолдан алынған полиэтиленнің сапасына қарағанда әлдеқайда төмен екені дәлелденген. Мәселен, 2008 жылы Бразилияда жылына 200-350 мың тонна полиэтилен өндіретін зауыт салынған. Бұл зауытта биомассадан \rightarrow биоэтанол \rightarrow этилен алып, қазіргі кезде дүние жүзін тығыздығы жоғары полиэтиленмен қамтамасыз етіп отыр [15].

Этиленді алудың ең кең таралған жолы бұл тура айдалған жағармайдың және мұнай газдарының пиролизі. Берілген процестер жоғары температураны қажет етеді - 780-1200°C [20]. Жылу тасымалдағыш ретінде су буы 1:1 қатынаста қолданылады, осы технология бойынша атмосфераға көп мөлшерде көмірқышқыл газы (CO₂) шығарылады. Сондықтан, экономикалық және экологиялық көзқарастан арзан шикізат ретінде пайдалануға болатын C₂-C₄ олефиндер мен C₁-C₄-тен хош иісті көмірсутектерді алу өзекті мәселелердің бірі болып отыр. Мұнайдан өңделіп алынған полиэтиленнің құрамында этиленнен басқа да қанықпаған көмірсутектерден толық тазартылмайтындықтан өңделген полиэтиленнің тығыздығы мен сапасы төмен болады.

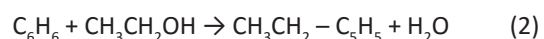
Қазіргі кезде практика жүзінде этиленді заманауи ағынды каталикалық қондырғыларда 200-400°C температурада, 90-95%-дық биоэтанолды дегидратациялау арқылы алады. Биоэтанолды дегидратациялау әдісімен этилен алу барысында CO₂ аз мөлшерде бөлінеді және бұл процесті жүргізу асыру жоғары температураны қажет етеді. Сол себептен де осы процесс қазіргі кезде өзекті жұмыстардың бірі деп есептеледі.

Биоэтанолды цеолиттер арқылы жіберіп әр түрлі тізбекті хош иісті және алифатты көмірсутектер алуға болады. Бұл процесс аналогиялық тұрғыда метанолдың MTG (methanol- to-gasoline)³ және этанолдың ETG (ethanol-to-gasoline) конверсиясына ұқсас жүреді. Қазіргі кезде бұл процесс экономикалық тұрғыда тиімді болғанымен, ағынды қондырғыларда жасалатын зерттеу нәтижелері бар болғанымен, өндірісте аса көп қолданылмай жатыр. Сол себептен де төменде дүние жүзіндегі зертханаларда жасалған эксперименттік жұмыстар қарастырылып отыр.

XX-ғасырдың 70-ші жылдарында ZSM-5-цеолиті ашылғаннан кейін бірден әлемдік зертханаларда метанолды конверсиялауда процестің белсенді түрде жүргенін байқаған мамандар басқа спирттерге де зерттеу жұмыстарын жүргізе бастады. Дәлірек айтсақ, 300-400°C температурада этанолды HZSM-5 цеолиті арқылы конверсиялап, 50-60% пропанды-бутандық фракциялар, 30-40% сұйық көмірсутектер, 80%-ға жуық алифаттық C₅-C₆-көмірсутектерін және де ксилол мен толүол алған [17].

1.3 Хош иісті көмірсутектерді синтездеу жолдары

Биоэтанол конверсияланған кезде – бензол, этилбензол, толүол, ксилолдар және тағы басқа да ароматты көмірсутектер бөлінеді. Реакция нәтижесінде алынған көмірсутектердің өндірісте де, отын қоры ретінде де алатын өз үлесі бар. Биоэтанолды конверсиялау мен дегидратациялаудан басқа спиртке бензолды және басқа да ароматты көмірсутектерді араластыра отырып цеолит қатысында алкилдеуге болады:



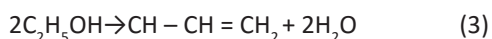
Бұл реакцияны практика жүзінде этилбензол бөлінгенде тоқтату өте қиын, өйткені ары қарай процессті жалғастыра беретін болсақ - диэтилбензол, триэтилбензол түзіледі. Этилбензол-бензолды алкилдеу арқылы алынатын өнім, оны негізінде өндірісте дегидратациялық жолмен стирол алу үшін қолданады.

Зерттеу жұмыстарының нәтижесінде 92-95% биоэтанолды конверсиялауда олардың қысымын, температурасын бақылай отырып цеолиттер қатысында сұйық фракциялар 350°C-400°C бөлінеді және 50-70% сутек алуға болады. Дегидратациялау процесінде биоэтанолдан 45-50% ароматты көмірсутектер алуға болады. Бірақ зерттеулерде авторлар цеолиттің мөлшерлік қатынасын ашып көрсетпеген, негізінде 95%-дық биоэтанолды конверсиялағанда сұйық күйдегі өнім 33-50% алифаттық көмірсутектер 20-25% ароматтық көмірсутектер алуға болады. Сонымен қатар биоэтанолды конверсиялауда тек спирттің өзін ғана емес, алайда олардың қоспаларын да

конверсиялауға болады, соған мысал ретінде: 6:3:1 қатынаста *n*-бутанол-ацетон – биоэтанол қоспаларын конверсиялаған кезде ғана 90% ароматты көмірсутектерді алуға болады.

1.4 Дивинил синтезі

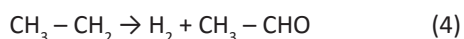
Биоэтанолды бір уақытта дегидрлеп және дегидратациялап дивинил алуға болады. [18]. Бұл әдісті ең алғаш С.В. Лебедев ұсынған.



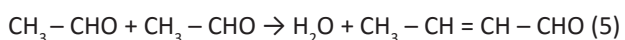
Процесс 450°C катализатор ретінде ZnO, Al_2O_3 қатысында жүреді.

Алайда бұл әдісті бұрын В.Н. Ипатьев ұсынған деп, кейіннен Лебедев-Ипатьев әдісі деп аталған. Дивинилді синтездеу әдісін өндірісте кең қолданысқа ие болған, алайда кейін этил спирті сатылап синтездеу арқылы Ю.А. Горин төмендегі процесті ұсынған.

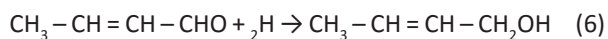
1. Катализатор қатысында этанолды дегидрлеп сірке альдегидін алу:



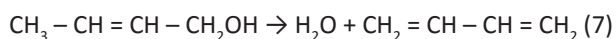
2. Сірке альдегидін конденсациялап кротон альдегидіне айналдыру:



3. Кротон альдегидінен кротил спирті алу:



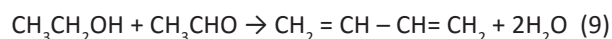
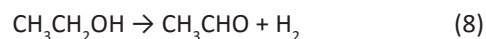
4. Қос байланыс түзілетін ақырғы өнімді алу мақсатында кротил спирті дегидратациялау.



Дивинилді синтездеу күрделі процесс. Бұл процесте реакция жүру барысында газдардың құрамында 30-ға жуық байланыстырушы заттардың қатысында қоспаның селективтілігін анықтау өте қиын. Эффективтілік бойынша салыстыратын болсақ, сірке альдегидін қоспа ретінде қолдану реакцияның жүру жылдамдығы мен алғашқы механизміне өз әсерін тигізеді. Бұл процестің жағымсыз жағы этанолдан дивинил алу үшін қолданылған катализаторлардың беті кокстеніп, реакцияның циклдік және регенерациялық деңгейіне технологиялық тұрғыда кері әсерін тигізеді. Дивинил синтезінде катализатор 3,5 сағаттан 16 сағат аралығында регенерацияға ұшырайды. Ал астрономиялық уақыт бойынша өндірістегі катализатор 700 сағатқа дейін төзе алады [19].

Зерттеу нәтижесінде биоэтанолды конверсиялауда этанол мен дивинилдің максималдық шығымы

72,8 және 55,8% жеткен. Ал катализатор ретінде $Al_2O_3:ZnO$ (60:40) қолданылған. Авторлар дивинилді өндірісте мұнай өнімдерінен алынған көмірсутек фракцияларын, яғни бутан-бутиленнен, ацетиленнен және этанолды дегидрлеп, дегидратациялап алатынын айтқан. Ал биоэтанолды синтездеп дивинил алу АҚШ-та екі технологиялық деңгейде жүргізіледі:



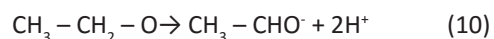
Ал, Ресейде бұл процесті жүзеге асыру үшін жеке және бинарлы оксидтер $Al_2O_3 - ZnO, ZrO_3 - ThO_3, Al_2O_3 - Cr_2O_3, Al_2O_3 - MgO, Al_2O_3 - CaO$, сонымен қатар үштік композициялар алюминий-темір-хром қолданылады. Биоэтанолды соңғы өнімге айналдыру үшін бұл катализаторларды 350-400°C температурада жүзеге асырады. Сондай-ақ реакция жүргеннен кейін бір сағаттан кейін шикізатқа ацетальдегид қосса эффективті процесс жүретінін аңғаруға болады [20].

Авторлардың зерттеу жұмыстарының нәтижелеріне сүйенетін болсақ, ацетальдегид қосқаннан кейін 380°C SiO_2-MgO катализаторларын пайдаланып (50-75% MgO) 30%-дан астам дивинил алуға болады. Бұл процесте газ тасымалдағыш ретінде сутекті, яғни 1 грамм катализаторға 100 мл/мин қолданған [21-24]. Ал биоэтанолды конверсиялап эфир, этилен және дивинил алу үшін TiO_2-ZrO_2 катализаторы (құрамындағы цирконий әр түрлі қатынаста) қолданылады. Зерттеу жұмыстарынан байқалғаны 50% ZrO_2 белсенділігі жоғары болды.

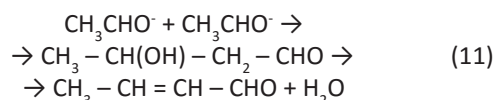
Биоэтанолдан дивинил алу реакциясының жүру механизмдері бірнеше сатыдан тұрады.

Биоэтанолдан дивинил алудың Каган ұсынған механизмі:

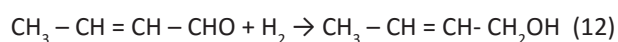
1. Катализатордың жартылай қатысында этил спирті дегидрлеп сірке альдегидін алу:



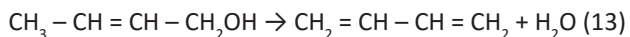
2. Катализатор қатысында сірке альдегидін конденсациялап дегидратациялық процесс арқылы кротон альдегидін алу:



3. Бұл процесте кротон альдегидіне сутекті жіберсе карбонил тобы қалпына келеді және реакция бір сатыда жүреді:



4. Соңғы реакцияда кротил спиртін катализатор қатысында дегидратациялап дивинил алады:



Бұл реакцияның жүру механизміне магний, алюминий және кремний оксидтері (60%) (пішіні жұлдыз құрт тәрізді, диаметрі 3 мм) катализатор ретінде қолданылды. Осы процеске ұқсас Ниияме реакциясының жүру жылдамдығын арттыру негізінде $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ (1:1 мол, 0,1% мас.) катализаторын қолданды. Ал С.В. Лебедев $\text{Al} - \text{Co} - \text{Mo}$ оксидтерін цеолитпен жанастыра отырып зерттеген, нәтижесінде эффективтілігі жоғары бұл жұмыс өндірісте өз жалғасын тапқан. Сонымен қатар өндірісте модифицирленген каталитикалық жүйе бойынша реакция барысында жақсы нәтиже көрсететін $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ негізіндегі Ni , Co , Mo , Sb , V оксидтері қолданылады [25-27].

Спирттерді дегидрлеу және дегидратациялау арқылы олефиндер мен ароматты көмірсутектерді алуда $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ жоғары белсенділік көрсетеді. Алайда катализаторларды синтездеуде $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ негізінде Ni , Co , Mo , Sb , V [28-30] тұздары пайдаланылады және бұл қоспаның бинарлы немесе үштік фазалық комбинациясын алу үшін олардың суды сіңіруіне зер салып, тұрақты оксидтерін алғанша дегидрлеу қажет. Сол кезде эффективтілігі мен белсенділігі жоғары катализаторлар дайындалады.

2. Қорытынды

Қорыта келгенде осы жоғарыда айтылған процестер зерттеу жұмыстарын жасаудың ғылымдағы басты бағыты ретінде биоэтанолды каталитикалық түрде селективтілігін есептеуде, технологиялық тұрғыда өндіріске ұсынуға негіз болып отыр. Бұл салада ғылыми-зерттеу жұмыстарын жасау әлемдік деңгейде де, бәсекеге талпыныс ретінде де, дүние

жүзілік нарықта да, өнеркәсіптерде де үлкен қызығушылық танытуда. Оған дәлел мұнай өнімін алмастыру мақсатында биоэтанол өндіру үшін дүние жүзі бойынша үлкенді-кішілі 200-ге тарта өндіріс орындары салынып [27-30] жұмыс жасауда.

Ал республикамызда биоэтанолды өндеудің маңызы өте зор. Бұған біздің еліміздің барлық жағдайлары жасалған. Қазіргі таңда биоэтанолды конверсиялап, биоотындар, олефиндер мен ароматты көмірсутектер алу көзделіп отыр. Жану проблемалар институтының, тотығу катализи зертханасында ағындық каталитикалық қондырғы арқылы биоэтанолды каталитикалық жолмен дегидратациялау жұмыстары жасалынып жатыр. Биоэтанолды каталитикалық жолмен конверсиялауда әр түрлі тасымалдағыштар мен катализаторлар зерттелуде. Мәселен биоэтанолды конверсиялауда церий оксидтерін әр түрлі цеолиттерге (CaA , KA , NaA , NaX) отырғызып 85-89% этилен алынды. Сондай-ақ Zn , Al , Fe т.б. металдарды әр түрлі мөлшерде цеолиттерге отырғызып ароматты көмірсутектер (толуол, ксилол, этилбензол және т.б.) алынды. Зерттеу жұмыстарының нәтижесінде – биоэтанолды катализаторлар қатысында конверсиялауда реакция бірнеше бағытта жүреді, яғни этанолды дегидратациялауда-этилен, метан алуда-крекинг, көмірқышқыл газы мен сутек бөлінгенде – риформинг, ароматты көмірсутектер алынып, олигомеризация процестері жүреді.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проектов Министерства образования и науки Республики Казахстан «Катализаторы и технологии превращения биоэтанола в олефины и ароматические углеводороды» (0909/ГФ4) и «Разработка каталитического способа синтеза присадок к топливам из возобновляемого сырья - биоэтанола» (1227/ГФ4).

Әдебиеттер тізімі

- 1 Третьяков В.Т., Чан Т.К., Талычинский Р.М., Илолов А.М., Французова Н.А. Каталитическая конверсия биоэтанола в ароматические углеводороды в присутствии перекиси водорода // Вестник Московского государственного университета тонких химических технологий. – 2013. – Т.7, №6. – С.77- 86.
- 2 Иса Ю. Конверсия этанола на цеолитных катализаторах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва, 2009. – 134с.
- 3 Bukhanko N., Samikannu A., Larsson W., et.al. Continuous gas-phase synthesis of 1-ethyl chloride from ethyl alcohol and hydrochloric acid over Al_2O_3 -based catalysts: The “Green” route // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2013. – Vol.1, Is.8. – P.883-893.
- 4 Caravaca A., De Lucas-Consuegra A., Calcerrada A.B., Lobato J.L., Dorado F. From biomass to pure hydrogen: electrochemical reforming of bio-ethanol in a PEM electro laser // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. – Vol.134-135. – P.302-309.
- 5 Топчиева А.В., Третьяков В.Т. Биоэтанол-состояние и будущее в нефтехимии. Альтернативные источники сырья. Сборник научных трудов. – Минск: Беларусая наука, 2014. – С.14-17.
- 6 Ачег З.А. Научное обоснование и разработка новой технологии получения биоэтанола. Диссертация на

соискание ученой степени кандидата технических наук. – Краснодар, 2010. – 126с.

7 Досумов К., Ергазиева Г.Е., Чурина Д.Х. Получение углеводов каталитической конверсией биоэтанола // Тезисы Международной конференции «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии». – 2012. – №3. – С.30-37.

8 Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И. Гетерогенные катализаторы процессов превращения триглицеридов жирных кислот и их производных в углеводороды топливного назначения // Успехи химии. – 2011. – Т.80, №10. – С.955-970.

9 Доржиев С.С., Патева И.Б. Энергоресурсосберегающая технология получения биоэтанола из зеленой массы растений рода *heracleum* // Ползуновский Вестник. – 2011. – №2/2. – С.251-253.

10 Безруких П.П., Арбузов Ю.Д., Борисов Г.А. Ресурсы и эффективность использования возобновляемых источников энергии. – М.: Наука. – 2002. – С.409-414.

11 Альтернативная энергетика, 2012. <http://enegiya-prirpdy.com>

12 Короткова Т.Г., Константинов Е.Н., З.А. Ачегу. Совершенствование системы получения этанола для добавки в моторное топливо // Известия вузов. Пищевая технология. – 2007. – №5-6. – С.105-106.

13 Аршинова А., Яковлев В. О перспективах биотоплива, 2010. <http://www.computerra.ru/interactive/584522/>

14 Сарсенбаев Б.А., Киришбаев Е.А., Камунур М., Байсеитова Г.А., Сарыбаева, Э.А. Нокербекова Н.К. Биотехнология получения биоэтанола из стеблей сорго сахарное // Биотехнология. Теория и практика – 2013. – №3. – С.61-64

15 Chemicals from Ethanol, Process Economics Program Report 235, 2007. <https://www.ihs.com/products/chemical-technology-pep-chemicals-from-ethanol-2007.html>

16 Inui K., Kurabayashi T., Sato S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Vol.237. – P.53-61.

17 Das J., Halgeri A.B. Influence of phosphorus on the acidity of WO_x/ZrO₂ solid acid catalyst // Catalysis Surveys from Asia. – 2003. – Vol.7, Is.1. – P.3-9.

18 Лебедев С. В. Жизнь и труды. – Л.: Ленинград-ОНТИ ХИМТЕОРЕТ, 1998. – 792 с.

19 Bhattacharyya S.K., Avasthi N. One-step catalytic conversion of ethanol to butadiene in a fluidized bed // Journal of Applied Chemistry. – 2003. – Vol.2, Is.1. – P.45-52.

20 Hiroo N., Morii S., Echigoya E. Butadiene formation from ethanol over silica-magnesia catalyst // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2002. – Vol.45. – P.655-659.

21 Досумов Қ., Ергазиева Г.Е., Чурина Д.Х., Телбаева М.М., Калиханов К.К. Этанолдан этилен алуға арналған церийқұрамды катализаторлар // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2014. – №3. – С.85-90.

22 Международный конгресс «Биомасса: топливо и энергия», 2015. http://www.bioethanol.ru/kongress_biomassa_toplivo_i_energija/

23 Ghenciu A.F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems // Current Opinion in Solid State & Materials Science. – 2002. – Vol.6. – P.389-399.

24 Kanaparthi R., Mei Hui L., Yi-Fan H., Borgna A. Structure and reactivity of ethanol dehydration // Catalysis Communications. – 2009. – Vol.10, Is.5. – P.567-571.

25 Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu. I., Yakimova M. S. Synthesis of motor fuels from bioethanol // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – Vol.44, Is.6. – P.409-414.

26 Kapdan I.K., Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials // Enzyme and Microbial Technology. – 2006. – Vol.38. – P.569-582.

27 Siwale L., Kolesnikov A., Kristof L., et. al. Combustion and emission characteristics of n-butanol. Diesel fuel blend in a turbo-charged compression ignition engine // Fuel. – 2013. – Vol.107. – P.409-418.

28 Fan D., Dai D.J., Wu H.S. Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations // Materials. – 2013. – Vol.6. – P.101-115.

29 Aguayo A.T., Gayubo A.G., Tarro A.M., Atutxa A., Bilbao J. Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2002. – Vol.77. – P.211-216.

30 Van Haveren J., Scott E.L., Sanders J. Bulk chemicals from biomass // Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr. – 2008. – Vol.2. – P.41-57.

References

1 Tretyakov VT, Chang TK, Talychinsky RM, Ilolov AM, Frantsuzova NA (2013) Bulletin of the Moscow State University of Fine Chemical Technology [Vestnic Moskovskogo gosudarstvennogo universyteta tonkih himicheskikh tehnologii] 40:509-514. (In Russian)

- 2 Iza Yusuf (2009) Conversion of the ethanol on zeolite catalysts [Konversiya etanola na tseolitnykh katalizatorakh]. Dissertation for Candidate of Technical Sciences Degree, Moscow, Russia. P.115-117. (In Russian)
- 3 Bukhanko N, Samikannu A, Larsson W, et al (2013) ACS Sustainable Chemistry and Engineering 1:8/883-893. <http://dx.doi.org/10.1021/sc300171m>
- 4 Caravaca A, De Lucas-Consuegra A, Calcerrada AB, Lobato JL, Dorado F (2013) Appl Catal B-Environ 134-135:302-309. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.033>
- 5 Topchiyeva AV, Tretyakov VT (2015) Bioethanol – The present situation and the future of petrochemicals. Alternativnye sources of raw materials. Collection of scientific papers. [Bioetanol - sostoyaniye i budushcheye v neft-ekhimii. Al'ternativnye istochniki syr'ya. Sbornik nauchnykh trudov.]. Belarusian science, Minsk, Byelorussia. P.14-17. (In Russian). ISBN 978-985-08-1728-0
- 6 Acheg ZA (2010) Technology of processing, storage and processing of cereal, bean cultures, groats products, horticultural products and wine growing [Nauchnoye obosnovaniye i razrabotka novoy tekhnologii polucheniye bioetanol]. Dissertation for Candidate of Technical Sciences Degree, Krasnodar, Russia. P.126-127. (In Russian)
- 7 Dosumov K, Ergaziyeva GE, Churina DCh (2012) Obtaining of hydrocarbons by catalytic conversion of ethanol [Polucheniye uglevodorodov kataliticheskoy konversiyey bioetanol]. Proceeding of The International Conference «Catalytic processes of oil refining, petrochemistry and ecology, Moscow, Russia. P.30-37. (In Russian)
- 8 Yakovlev VA, Khromova SA, Bukhtiyarov VI (2011) Russian Chemical Reviews 80:955-970. (In Russian)
- 9 Dorzhiyev SS, Pateeva IB. (2011) Polzunovsky Bulletin [Polzunovskiy Vestnik] 2/2:251-253. (In Russian)
- 10 Bezruchic PP, Arbuzov YuD, Borisov GA (2002) The resources and efficiency of using renewable energy sources [Resursy i effektivnost' ispol'zovaniya vozobnovlyayemykh istochnikov energii]. Science, Moscow, Russia. P.409-414. (In Russian)
- 11 Alternative energy [Alternativnaya energetika] (2012). (In Russian). <http://enegiya-prirpdy.com>
- 12 Korotkova TG, Konstantinov EN Achegu ZA (2007) Proceedings of the Universities. Food Technology. [Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya] 5-6:105-106. (In Russian)
- 13 Arshinova A, Yakovlev V (2013) About biofuel prospects [O Perspektivah biotopliva]. (In Russian). <http://www.computerra.ru/584522/>
- 14 Sarsenbayev BA, Kirshibayev EA, Kamunur M, Bayseitova GA, Sarybayeva EA, Nokerbekova NK (2013) Biotechnology. Theory and Practic.[Biotehnologiya. Teorya i practica] 3:61-64. (In Russian)
- 15 (2007) Chemicals from Ethanol, Process Economics Program Report 235. <https://www.ihs.com/products/chemical-technology-pep-chemicals-from-ethanol-2007.html>
- 16 Inui KT, Kurabayashi S (2002) Appl Catal A-Gen 237:53-61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00320-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00320-4)
- 17 Das J, Halgeri AB (2003) Catal Surv Asia 7:3-9. <http://dx.doi.org/10.1007/s10563-011-9112-1>
- 18 Lebedev SV (1998) Life and transactions [Zhizn' i trudy]. Leningrad-ONTI HIMTEORET, Leningrad, USSR. (In Russian). ISBN 879-3-450-77770-9
- 19 Bhattacharyya SK, Avasthi N (2003) J Appl Chem 2:45-51. <http://dx.doi.org/10.1021/i260005a010>
- 20 Hiroo N, Morii S, Echigoya E (2002) B Chem Soc Jpn. [http://dx.doi.org/10.1002/02967419\(02\)90156-4](http://dx.doi.org/10.1002/02967419(02)90156-4)
- 21 Dosumov Kh, Ergaziyeva GE, Churina DH, Telbayeva MM, Kalikhanov KK (2014) Chemical Bulletin of Kazakh National University 3:85-90. (In Russian). http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_385-90
- 22 (2015) The International Congress “Biomass: Full and Energy” [Biomassa topliva y energetica]. (In Russian). http://www.biotoplovo.ru/html/news-bioethanol_1.html
- 23 Ghenciu AF (2002) Curr Opin Solid St M 6:389-399. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00108-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00108-0)
- 24 Kanaparthi R, Mei Hui L, Yi-Fan H, Borgna A (2009) Catal Commun 10:567-571. <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.catcom.2008.10.034>
- 25 Tretyakov VF, Lermontov AS, Makarfi Yu, Yakimova MS (2008) Chem Tech Fuels Oil+ 44: 409-414. <http://dx.doi.org/10.1007/s10553-009-0077-y>
- 26 Kapdan IK, Kargi F (2006) Enzyme Microb Tech 14:569-582. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.09.015>
- 27 Siwale L, Kolesnikov A, Kristof L, et al (2013) Fuel 107:409-418. <http://dx.doi.org/10.1016/j.esd.2009.10.001>
- 28 Fan D, Dai DJ, Wu HS (2013) Materials 6:101-115. <http://dx.doi.org/10.3390/ma6010101>
- 29 Aguayo AT, Gayubo AG, Tarro AM, Atutxa A, Bilbao J (2002) J Chem Technol Biot 77:211-216. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.540>
- 30 Haveren VJ, Scott EL (2008) Biofuel Bioprod Bior 2:41-57. <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.43>