



БРЕЙ

Володимир Вікторович – член-кореспондент НАН України, заступник директора Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України



ЩУЦЬКИЙ

Ігор Валентинович – Генеральний директор ТОВ «Виробнича група «Техінсервіс»

БІОЕТАНОЛ В УКРАЇНІ

Останніми роками у світі дедалі більше поширюється використання відновлюваних джерел енергії, зокрема застосування біоетанолу як компонента моторних палив. В Україні створено потужності для виробництва паливного етанолу на рівні 160 тис. т/рік та нормативну базу для використання його як біопалива. Розроблено ряд вітчизняних каталітичних технологій переробки біоетанолу в інші високооктанові оксигенати. Розширення виробництва і застосування біоетанолу та його похідних пов'язане насамперед з державною підтримкою цієї галузі.

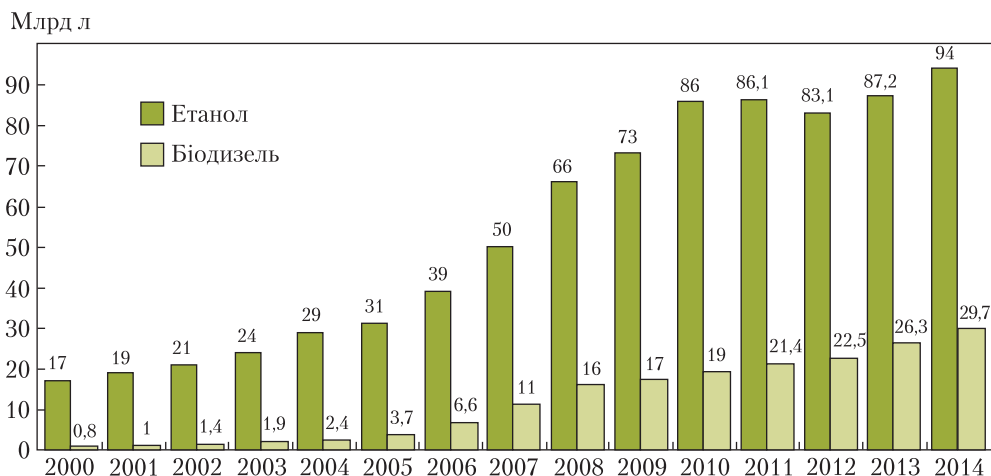
Ключові слова: відновлювані джерела енергії, біоетанол, каталіз, моторне паливо.

В останні роки використання замість нафти й газу рослинної біомаси як сировини для хімічної промисловості розглядають як одне з основних завдань хімічної технології та біотехнології [1]. У 2004 р. американські вчені визначили 12 відновлюваних блок-речовин, перспективних для одержання сучасного асортименту продуктів хімічної промисловості [2]. До таких речовин належать переважно карбонові кислоти, зокрема бурштинова і леулінова, та поліоли — гліцерин, сорбіт, ксиліт. У 2010 р. до цих блок-речовин справедливо було додано етанол, молочну кислоту, фурфурол та ізопрен [3].

Етанол і оцтова кислота були, певно, першими хімічними продуктами, які людина отримала через бродіння цукрів. У цьому процесі дріжджі *Saccharomyces cerevisiae* перетворюють глюкозу на етиловий спирт та діоксид вуглецю відповідно до рівняння, відкритого Гей-Люссаком:



Незважаючи на те, що половина цукрової сировини втрачається у вигляді CO_2 , цей спосіб залишається домінуючим і у XXI столітті. В останні роки світове виробництво етанолу стабілізувалося на рівні 90 млн м³ на рік [4, 5]. Основними виробниками залишаються США, Бразилія та Індія [6]. Слід зазначити, що понад 80 % виробленого етанолу використовується як компонент моторних палив (*fuel ethanol*), решта розподіляється приблизно порівну між спиртом для виготовлення міцних напоїв та «індустріальним» етанолом — розчинники, етилові естери, сировина для органічного синтезу тощо [5, 6].



Динаміка світового виробництва етанолу і біодизелю [4]

Етанол підвищує антидетонаційну стійкість бензину і повноту його згоряння. Однак до бензинів додають не традиційний 96%-й спирт, а зневоднений етанол, оскільки він не утворює емульсії. Для осушення спирту застосовують цеоліти, азеотропну перегонку з циклогексаном та мембранні технології.

Широкі застосування паливного етанолу почалося у 70–80-х роках минулого століття після ембарго США на експорт своєї нафти. Зараз домінуюче положення на ринку посідає паливна суміш з вмістом етанолу до 10% об. Проте останнім часом зростає попит і на бензин E85 з підвищеним до 85% вмістом спирту, що пов'язано з економічними та екологічними перевагами використання окисенованих бензинів [7]. На сьогодні Бразилія залишається єдиною країною у світі, в якій 100%-й біоетанол використовують як моторне паливо.

Зараз частка світового продажу біобензинів становить 3,5% у загальному обсязі транспортного бензину, і передбачається, що до 2020 р. цей ринок розшириться до 3,9% [5].

Слід зазначити, що в Україні свого часу сформувалася тенденція розширення застосування паливного етанолу. Так, у 2000 р. Уряд прийняв державну програму «Етанол», яка передбачала виробництво як кисневмісної добавки до бензинів на основі етанолу, так і бензинів із цією добавкою. Було розроблено відповідні

регламентуючі документи на високооктанову етанольну кисневмісну добавку (до 6% мас.).

ТОВ «Виробнича група «Техінсервіс» впровадило передову технологію зневоднення етанолу із застосуванням цеолітних керамічних мембран на 5 вітчизняних спиртових заводах загальною потужністю 120 тис. тонн біоетанолу на рік і розпочала його виробництво як компоненту бензинів.

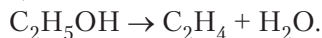
Біоетанол, відповідно до національного стандарту ДСТУ 7166:2010, визначається як спирт етиловий зневоднений, виготовлений зі спирту етилового-сирцю для використання як біопаливо. Біоетанол денатурується 1%-ю добавкою бензину. Для виробництва біоетанолу використовують переважно мелясу, а не зерно, як для питного спирту. Важливим є те, що на біоетанол поширюється нульовий акциз, і на його основі можна виробляти інші високооктанові оксигенати.

У 2013 р. було вироблено 160 тис. тонн альтернативного бензину, що становило 4% від загального обсягу використання бензинів. Україна має досить успішний досвід використання альтернативного бензину E35 (вміст біоетанолу до 35%), який значно дешевший, ніж «класичний» АІ95, за однакових показників їх октанових чисел. Економіка цього виробництва базувалася на нижчій ставці акцизного податку на альтернативні види палива. Проте

наприкінці 2014 р. Уряд скасував цю преференцію і запровадив акциз у розмірі 99 євро на 1 тону альтернативного бензину, що змусило «Техінсервіс» зупинити виробництво. Більш детально про цю ситуацію йшлося у статті в тижневику «Дзеркало тижня» [8].

Взагалі, в Україні за останні роки значно скоротилося виробництво етилового спирту. Так, у 2007 р. ліцензію на виробництво мали 82 спиртових заводи загальною потужністю 61,45 млн декалітрів (0,61 млн м³) на рік [9], а у 2015 р. на 26 заводах виготовлено лише 9,4 млн декалітрів спирту [10]. Сьогоднішня вартість етанолу в Україні (28,5 грн/л) [10] є близькою до європейської – 0,7 євро/л [11]. Акциз на продаж етанолу вищої очистки становив у 2015 р. 70,5 грн/л, а з березня поточного року збільшився до 105,8 грн/л [12]. Тобто Уряд розглядає етанол лише як джерело поповнення держбюджету.

У 2011 р. Інститут сорбції та проблем ендекології НАН України і ТОВ «Виробнича група «Техінсервіс» розпочали дослідження, спрямовані на розроблення технологій виробництва етилацетату, *n*-бутанолу та 1,1-діетоксітану з біоетанолу без застосування інших вихідних речовин. Такий вибір зумовлювався, зокрема, тим, що в результаті перетворення спирту не повинна утворюватися значна кількість води. Наприклад, з етанолу можна виробляти етилен за реакцією:



Однак при цьому 39% мас. спирту як сировини втрачається у вигляді води. Тому таке виробництво етилену в Україні економічно недоцільне, так само як і продукування бутадієну з етанолу для одержання каучуку, оскільки вони будуть дорожчими за етилен та дивініл, які виробляють з нафтових вуглеводнів. Виробництво етилену з дешевого «тростинного» етанолу впроваджено в Бразилії, а бутадієну – в Індії [13].

Безумовно, перспективним є використання біоетанолу для одержання такого високооктанового оксигенату, як етил-*трет*-бутиловий етер. «Техінсервіс» побудував такий завод у Росії, проте виробництво цієї високооктанової



Станція зневоднення етанолу потужністю 100 м³ на добу на Хоростківському спиртзаводі. ТОВ «Виробнича група «Техінсервіс»



Бензин 95Е преміум

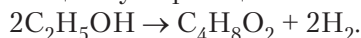
добавки в нашій країні лімітується дефіцитом ізобутилену. Можливе застосування біоетанолу для одержання етилових естерів жирних кислот, як біодизелю, з ріпакової олії. Таку тех-



Дослідна установка з переробки біоетанолу в Інституті сорбції та проблем ендекології НАН України

нологію розроблено в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України під керівництвом професора К.І. Патриляка [14]. Проте відритим залишається питання державної підтримки виробництва біодизелю, який є дорожчим за традиційне дизельне паливо.

Загальний підхід до перетворень біоетанолу, які ми досліджували, ґрунтувався на реакції дегідратування спирту з утворенням ацетальдегіду та водню на першій стадії. Далі, залежно від складу каталізатора, відбувається перетворення альдегіду і спирту на етилацетат, *n*-бутанол або діетоксіетан. Першим було досліджено синтез етилацетату за реакцією:



До переваг цього процесу слід віднести використання виключно етанолу як вихідної си-

ровини без традиційного застосування оцтової кислоти, а також виділення значної кількості водню, що дає змогу знизити енергозатрати виробництва. Після проведення лабораторних експериментів процес було апробовано на дослідно-експериментальній установці, виготовленій на підприємстві «Техінсервіс» і розміщеній в Інституті сорбції та проблем ендекології НАН України.

Установка розрахована на перероблення 10 кг етанолу на годину за температури 230–270°C під тиском до 5 бар із застосуванням 5–10 кг таблетованого каталізатора. Використання розробленого мідьвмісного каталізатора [15] дозволило забезпечити 44%-й вихід етилацетату при 45%-й конверсії біоетанолу за одне проходження. За цими показниками розроблений нами процес не поступається технології фірми Davy Process Technology, впровадженій на заводі компанії Sasol потужністю 50 тис. тонн етилацетату на рік [16].

На цій дослідній установці ми протестували також синтез *n*-бутанолу з етанолу за реакцією Гербе:



При цьому теоретичний вихід бутанолу становить 80%. Традиційно бутанол виробляють через гідрокарбонілювання пропілену із застосуванням обладнання високого тиску [13]. Бутанол дорожчий за етанол, що зумовлює економічну доцільність розроблення технології на основі етанолу. Нам вдалося знайти селективний каталізатор, який забезпечував 17%-ну конверсію біоетанолу за одне проходження [17]. Після додаткового гідрування продукту і розгонки суміші бутанол-етанол-вода, реальний вихід бутанолу становив 72%. Бутанол, крім традиційного застосування як розчинник, використовують як добавку до бензинів [7]. Його перевагою є вища порівняно з етанолом питома теплотворність.

Більш перспективним для впровадження в Україні може бути розроблений нами спосіб одержання 1,1-діетоксіетану з біоетанолу [18]. Перевага діетоксіетану порівняно з *трет*-бутиловими етерами та біоетанолом полягає в тому, що його можна застосовувати як кис-

невмісну добавку не лише до бензинів, а й до дизельного палива [19], а також для синтезу етилвінілового етеру як мономеру для одержання полівінілових етерів з високою адгезійною здатністю [20] і для виробництва флото-агентів [21].

Хімізм одержання 1,1-діетоксіетану з етанолу добре відомий [18] і описується сумарною реакцією:



Основною проблемою, з якою ми зіткнулися в процесі пілотних випробувань, був не підбір каталізаторів чи оптимізація температури реакції і навантаження на каталізатор, а розгонка азеотропної продуктової суміші етанол—ацеталь—вода. Це питання було вирішено в оригінальний спосіб, що дозволило одержати 99%-й діетоксіетан з майже теоретичним виходом. Було проведено відповідні розрахунки балансу цього процесу та технологічного обладнання на перероблення 2 тонн біоетанолу на годину для виробництва ~13 тис. тонн діетоксіетану на рік. Проте зараз цю роботу призупинено в зв'язку з введенням згаданого вище акцизу на сумішевий бензин, а також через неможливість реалізації такого виробництва без «дешевого» кредитування, відсутнього в нашій країні.

Сьогодні більшість передових хімічних технологій розробляють і впроваджують великі корпорації, такі як BASF, Sasol, UOP, PPG та ін. При цьому визнаною практикою є залучення вчених з університетів та академічних установ до розроблення таких технологій. На нашу думку, співпрацю ТОВ «Виробнича група «Техінсервіс» з Інститутом сорбції та проблем ендоекології НАН України в галузі перероблення біоетанолу можна розглядати як приклад розвитку цієї світової тенденції у вітчизняних умовах.

Отже, в Україні є потужності для виробництва біоетанолу на рівні 160 тис. тонн на рік і нормативна база для використання його як біопалива. Також розроблено ряд вітчизняних технологій переробки біоетанолу, зокрема в діетоксіетан як перспективну кисневмісну добавку до моторних палив. Розширення застосування паливного етанолу та його похідних у нашій країні, що відповідало б світовій тенденції використання відновлюваних ресурсів, можливе лише за умови вжиття низки заходів на рівні держави, зокрема встановлення пільгового акцизу на альтернативне моторне паливо та запровадження доступного кредитування для будівництва нових потужностей з виробництва та перероблення біоетанолу.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Kukhar V.P. Biomass — potential feedstock for chemical industry. *Catalysis and petrochemistry (Kataliz i neftekhimiya)*. 2007. **15**: 1.
[Кухар В.П. Біоресурси — потенційна сировина для промислового органічного синтезу. *Каталіз и нефтехимия*. 2007. № 15. С. 1—15].
2. Werpy T., Petersen G. (eds.). *Top Value Added Chemicals from Biomass*. V. I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. (PNNL, NREL, 2004). <http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/35523.pdf>.
3. Basel J.J., Petersen G.N. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates — the US Department of Energy's «Top 10» revised. *Green Chem.* 2010. **12**(4): 539.
4. <http://www.eniscuola.net/en/mediateca/ethanol-and-biodiesel-global-production/>.
5. http://www.sucden.com/statistics/10_world-ethanol-market.
6. <http://www.distill.com/World-Fuel-Ethanol-A&O-2004.html>.
7. <http://neftegaz.ru/science/view/198>.
8. Сердюк Є. Кому заважає біоетанол? *Дзеркало тижня*. 20 лютого 2015 р. № 6. http://gazeta.dt.ua/business/komu-zavazhaye-bioetanol-_html.
9. <http://www.ukrexporth.gov.ua/rus/economy/brief/ukr/3037.html>.
10. <http://www.rbc.ua/rus/news/ukrspirt-proizvel-7-3-mln-dekalitrov-spirta-1447373226.html>; http://www.ukrspirt.com/news/novini_pidpriemstva/cina-spirtu-na-rinku-ukrayini-zalishaetsya-stabilnoyu-roman-ivanyuk.html.

11. <http://www.icas.com/resources/news/2015/03/06/9866239/europe-ethanol-may-balance-out-sooner-as-imports-dry-up/>.
12. <http://korrespondent.net/ukraine/3607292-v-ukrayne-povysyly-aktsyzy-na-spyrt-tabak-y-benzyn>.
13. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. V. 4, 9. (Wiley, 2004).
14. *Patent of Ukraine N 88409*. Patryliak L.K. et al. Process for preparation of biodiesel fuel by ethanol interesterification of fats. 12.10.2009.
[Патент України № 88409. Патриляк Л.К., Кухар В.П., Патриляк К.І., Охріменко М.В., Манза І.А., Волошина Ю.Г., Яковенко А.В., Іваненко В.В., Храновська В.І., Петрович В.В. Спосіб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів. 12.10.2009. Бюл. № 19].
15. Sharanda M.Ye., Prudius S.V., Brei V.V. *Ukrainian Chemistry Journal (Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal)*. 2008. **74**(12): 78.
[Шаранда М.Є., Прудіус С.В., Брей В.В. Одностадійний синтез етилацетата із етанолу на Cu/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ катализаторе. *Укр. хім. журн.* 2008. Т. 74, № 12. С. 78–82].
16. *Patent of the United States. N 6809217 B1*. Process for the preparation of ethyl acetate. 2004.
17. *Patent of Ukraine N 96403*. Brei V.V. et al. A selective method for producing butanol from ethanol. 10.02.2015.
[Патент України № 96403. Брей В.В., Щуцький І.В., Шаранда М.Є., Прудіус С.В., Галузинський О.Г. Селективний спосіб одержання бутанолу з етанолу. 10.02.2015].
18. *Patent of Ukraine N 73014*. Brei V.V. et al. Single-stage process for the preparation of 1,1-diethoxyethane. 10.09.2012.
[Патент України № 73014. Брей В.В., Шаранда М.Є., Щуцький І.В. Одностадійний спосіб одержання 1,1-діетоксіетану. 10.09.2012].
19. *Patent Application of the United States. N 20150089862 A1*. Gaffney I.L., Visser E.M., Rao K.K. Diesel Fuel Composition. 2015.
20. Plate N.A., Slivinskii E.V. *Fundamentals of Chemistry and Technology of Monomers*. (Moscow: Nauka, 2002).
[Платє Н.А., Сливинський Е.В. *Основи хімії та технології мономерів*. М.: Наука, 2002].
21. Grigoriev A.O. Production of flotation reagents. *Catalysis and petrochemistry (Kataliz i neftekhimiya)*. 2001. **9–10**: 53.
[Григорьев А.А. Производство флотореагентов. *Катализ и нефтехимия*. 2001. № 9–10. С. 53–59].

Стаття надійшла 22.02.2016.

*V.V. Brei*¹, *I.V. Shchutskiy*²

¹ Інститут сорбції і проблем ендоекології НАН України (Київ)

² ООО «Производственная группа «Техинсервис» (Київ)

БИОЭТАНОЛ В УКРАИНЕ

В последние годы в мире значительно расширилось использование возобновляемых соединений, в частности биоэтанола как компонента моторных топлив. В Украине созданы мощности для производства топливного этанола на уровне 160 тыс. тонн в год и нормативная база для его использования в качестве биотоплива. Разработан ряд отечественных каталитических технологий переработки биоэтанола в другие высокооктановые оксигенаты. Расширение производства и применения биоэтанола, а также его производных связывается в первую очередь с государственной поддержкой этой отрасли.

Ключевые слова: возобновляемые источники энергии, биоэтанол, катализ, моторное топливо.

*V.V. Brei*¹, *I.V. Shchutskiy*²

¹ Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv)

² LTD "Techinservice MG" (Kyiv)

BIOETHANOL IN UKRAINE

In recent years the uses of renewable chemicals, in particular bioethanol as a component of motor fuels, considerably expand in the world. The capacities for production of fuel ethanol at the level of 160 thousand tons per year and standard documentation for its use as biofuels are created in Ukraine. The domestic catalytic technologies for processing bioethanol into other high-octane oxygenates have been developed. Expansion of production and use of bioethanol and its derivatives are contingent first of all on the state support.

Keywords: renewable sources of energy, bioethanol, catalysis, motor fuels.