

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ И ПОДГОТОВКИ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО БИОТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

А.Н. Иванкин¹, А.Н. Зарубина¹, Г.Л. Олиференко¹,
А.С. Кулезнев¹, А.В. Куликовский²

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), 141005, Московская обл., г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1

²ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН», 109316, г. Москва, ул. Талалихина, д. 26

aivankin@mgul.ac.ru

Рассмотрены научно-технические вопросы методологии получения жидкого биотоплива из возобновляемого сырья растительного происхождения. Разработана общая схема получения биодизеля, представляющего собой смесь алкиловых эфиров жирных кислот. Определены оптимальные условия получения биодизеля из отходов производства целлюлозно-бумажных комбинатов — таллового масла. Изучен компонентный состав получаемого продукта и показано, что он более чем на 95 % состоит из смеси метиловых эфиров жирных кислот. Показано, что в перерабатываемом масле основное содержание компонентов представлено природными липидами. Приведен их жирно-кислотный состав, насчитывающий более 30 C₁₀–C₂₄ жирных кислот. Показано, что в полученном биодизеле не содержится вредных примесей бром, иод, фосфор и серо замещенных соединений, а суммарное содержание Cl-замещенных органических веществ во всех исследованных образцах не превышало 0,07 ± 0,02 %, N-замещенных производных — было не более 0,05 ± 0,01 %, что указывает на достаточно высокую экологическую чистоту биотоплива. Охарактеризованы основные физико-химические свойства полученного биодизеля согласно международным требованиям, предъявляемым к биотопливу. Указаны основные направления возможного использования продукта в качестве жидкого топлива для форсунок миникотельных, а также для эксплуатации в обычных дизельных двигателях.

Ключевые слова: переработка отходов ЦБК, биодизель, талловое масло, перэтерификация

Ссылка для цитирования: Иванкин А.Н., Зарубина А.Н., Олиференко Г.Л., Кулезнев А.С., Куликовский А.В. Исследование процесса получения и подготовки к использованию экологически чистого биотоплива на основе таллового масла // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2020. Т. 24. № 5. С. 97–103.
DOI: 10.18698/2542-1468-2020-5-97-103

Минеральное топливо из нефтепродуктов сегодня составляет основу работы подавляющего большинства транспортных средств различной конструкции. Нефтепродукты обеспечивают работу двигателя за счет своего сгорания, выделяя в окружающую среду диоксид углерода и воду.

Если в низкосортном топливе содержатся примеси, то возможно образование оксидов серы, азота, фосфора и других соединений, которые загрязняют атмосферу и оказывают негативное влияние на человека. Значительная часть выделяющихся в атмосферу выхлопных газов от некачественных видов топлива отличается высокой токсичностью и не должна наполнять вдыхаемый человеком воздух. Замена некачественного моторного топлива на высококачественные сорта — важнейшая технологическая задача, прежде всего для промышленно развитых стран, вследствие огромных масштабов применения продуктов переработки нефти [1, 2].

Существенной проблемой является факт отсутствия достаточных запасов нефтересурсов во многих странах, которые вынуждены искать им замену. К тому же традиционные нефтепромыслы со временем вырабатываются, и добыча нефти для переработки сокращается [3].

Эти причины привели к необходимости получения иных видов топлива на основе возобновляемого сырья. Реальными способами получения альтернативного топлива в настоящее время признаны два: 1) биотехнологическое получение этанола путем сбраживания сельскохозяйственных отходов и использование в виде добавок в смеси с минеральным топливом [4]; 2) получение из растительных масел, например рапсового, метиловых эфиров жирных кислот (ЖК), путем химической перэтерификации метанолом в присутствии катализаторов с последующим использованием в виде 10–100 % добавок к минеральному топливу, предназначенному для двигателей авто- мото-, авиатехники, т. е. биодизель В10, В20 или В100 [5].

Алкиловые эфиры природных ЖК получают не только из рапсового масла. Разработаны технологии их получения из жиросодержащего сырья животного и рыбного происхождения [6–8].

Одним из возможных источников природных липидов являются отходы целлюлозно-бумажного производства, в частности талловое масло (ТМ), рациональное использование которого до настоящего времени не является эффективным. Ресурсы ТМ при работе целлюлозно-бумажного комбината (ЦБК) являются значительными [9, 10].

Талловое масло — побочный продукт сульфатно-целлюлозного производства и представляет собой жидкость с поликомпонентным комплексом биологически активных веществ растительного происхождения [11, 12].

Талловое масло получают из древесного сырья как хвойного, так и лиственного происхождения. В связи с увеличением в перерабатываемом древесном сырье доли лиственных пород, в основном осины и березы, в составе образцов ТМ различного происхождения обнаруживается разное содержание ЖК и нейтральных веществ [13].

В литературе имеются данные, что в составе очищенного ТМ производства Архангельского ЦБК может суммарно содержаться более 75 % природных ЖК, в том числе, %: олеиновой кислоты — 9,7; линолевой — 48,5; линоленовой — 1,3; эйкозеновой — 0,7; стеариновой — 3,6; пальмитиновой — 7; арахидиновой — 2,4; генайкозановой — 0,8; бегеновой — 2,5; лигноцериновой — 1,2. Содержание смоляных кислот в ТМ, %: пимаровой — 0,6; дегидроабетиновой — 3,7; оксикислот (9-гидроксидекадиеновой) — 3,8 [14].

Состав сырого ТМ, в зависимости от вида сырья и технологии его переработки, может включать в себя до 30...50 % смоляных кислот, 35...90 % ЖК и несколько процентов сернистых соединений, которые после дистилляционной очистки ТМ остаются в кубовом остатке [15].

Цель работы

Цель работы — исследование процесса получения и определения путей применения экологически чистого биотоплива на основе ТМ в связи с важным значением использования природных ресурсов для масштабной эксплуатации в составе топлива для транспортных устройств, разработка подходов к получению биотоплива из возобновляемых ресурсов, в частности отходов ЦБК.

Методика исследования

Для исследования были выбраны жирные кислоты талловых масел по ГОСТ 14845–79, дистиллированное ТМ по ТУ 13-00281074-26–95 с различными сроками хранения, полученные на Сегежском ЦБК (Россия).

Обработку сырья осуществляли путем нагревания с метанолом в соотношении 1:0,3 при температуре кипения растворителя в течение 2 ч с последующим охлаждением и отстаиванием смеси для удаления нижнего слоя с серноокислотным глицерином. Процесс повторяли 3 раза. Катализатор, в качестве которого применяли 94%-ную серную кислоту, вносили в количестве 2 % в начале процесса на 1-й стадии, а также по 1 % в каждую отстаивающуюся фракцию при смешивании с метанолом. Контроль за образованием продуктов осу-

ществляли спектрофотометрически. Для этого к 0,1 мл аликвоты реакционной смеси прибавляли 3 мл этанола, 0,2 мл концентрированной азотной кислоты, 0,2 мл 10 % раствора дихромата калия и определяли количество образовавшегося глицерина при $\lambda = 495$ нм против аликвоты исходной смеси.

Анализ состава изомеров ЖК и сопутствующих примесных компонентов проводили методом газовой хроматографии с использованием масс-селективного детектора 5975C VLMSD. Для расчета содержания изомеров также применяли автоматическую базу поиска и идентификации данных хроматомасс-спектрометрии NIST08 MS Library [6, 16].

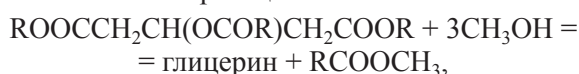
Физико-химические свойства сырья и материалов определяли по стандартным методикам, изложенным в государственных стандартах на соответствующий вид измерений.

Результаты и обсуждение

Изучение химического состава образцов ТМ в виде его ЖК по ГОСТ 14845–79 и дистиллированного ТМ, выработанного по ТУ 13-00281074-26–95 с различными сроками хранения, показало, что в образцах содержание жировых липидов в виде соединений природных ЖК составляло более 94...95 %. Количество основных ЖК в исходном сырье представлено в табл. 1. Массовая доля смоляных кислот и неомыляемых веществ составляла не более 2,5 %.

Основным компонентом ТМ является смесь растительных липидов, которые представляют собой триглицериды, этерифицированные остатками ЖК, соотношения которых указаны выше. Процесс получения биодизеля из ТМ химически сводится к каталитическому расщеплению триглицеридов с высвобождением свободных ЖК и последующей этерификацией метанолом. В результате образуется смесь метиловых эфиров ЖК, которая и используется в виде биодизеля для сгорания в двигателе транспортного устройства.

Процесс протекает многостадийно по суммарной химической реакции:



где R — остаток ЖК.

Реакция является равновесным процессом, эффективно протекающим в присутствии кислотных катализаторов [10, 14]. Этерификация метанолом идет до равновесия с выходом 35...40 %. Для смещения равновесия в сторону получения целевого продукта из зоны реакции со дна реактора дробно удаляли выделяющийся в процессе обработки глицерин. Проведение процесса в 3–4 стадии позволило получить биотопливный продукт с выходом более 70...80 %.

Т а б л и ц а 1

Содержание жирных кислот в талловом масле, % от суммы ($n = 5$)The fatty acid content in tall oil, % of the total ($n = 5$)

ЖК	Содержание	ЖК	Содержание	ЖК	Содержание
C _{10:0}	0,3...0,4	C _{18:1n9t}	0,5...1,8	C _{20:4n6}	0,2...0,4
C _{12:0}	0,3...0,5	C _{18:2n6}	42,4...48,1	C _{20:5n3}	0,05...0,2
C _{14:0}	0,1...0,3	C _{18:3n6}	8,0...8,5	C _{21:0}	0,3...0,5
C _{16:0}	1,5...3,5	C _{18:3n3}	2,0...2,5	C _{22:0}	0,2...0,5
C _{16:1}	0,2...0,4	C _{20:1n9}	0,4...0,6	C _{22:1n9}	0,1...0,3
C _{17:0}	0,3...0,6	C _{20:0}	3,0...3,5	C _{22:2}	0,1...0,4
C _{17:1}	1,2...2,5	C _{20:2}	0,05...0,2	C _{23:0}	0,1...0,4
C _{18:0}	5,5...7,7	C _{20:3n6}	0,2...0,3	C _{24:0}	0,3...0,5
C _{18:1n9c}	20,0...22,6	C _{20:3n3}	0,1...0,2	C _{24:1}	0,2...0,4

Т а б л и ц а 2

Содержание воды и глицерина в биодизеле по стадиям

The content of water and glycerol in biodiesel in stages

Наименование	1-я стадия	2-я стадия	3-я стадия	4-я стадия
Массовая доля глицерина, %	3,5	2,2	0,4	Не обнаружено
Массовая доля воды, %, не более	2,4	1,2	1,1	следы

Процесс получения биотопливного продукта осуществляли в три стадии. В конце каждой стадии проводили отстаивание с расслаиванием жидкой фазы для удаления глицерина с остатками катализатора. Окончательно, на 4-й стадии осуществляли промывку смеси порциями из трех объемов воды и прогреванием жидкого продукта при температуре 100 °С в течение 1 ч для удаления следов влаги (табл. 2). Из представленных данных в табл. 2 видно, что за одну стадию процесса удается не только сместить равновесие процесса и повысить выход целевого продукта до приемлемого уровня, но и

снизить содержание примесей остатков наиболее мешающих для дальнейшей эксплуатации продукта веществ. Потенциальное наличие примесей воды в топливе может мешать использованию такого топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Выбранная схема ведения процесса позволяет получить не только сам продукт, но и провести его параллельную очистку от большинства примесей.

Основной состав ЖК компонентов жидкого биодизеля представлен в табл. 3.

Кроме указанных компонентов в составе биодизеля из ТМ были обнаружены микропримеси. Были выявлены вещества с уровнем содержания от 0,1 до 115 мг/л (табл. 4).

Из данных табл. 4 видно, что кроме основных компонентов — ЖК, в полученном продукте обнаружены примеси различных органических соединений природного происхождения. Продукт получен из растительного сырья и содержит остатки веществ, сформировавшихся в сырье в процессе биохимических превращений. Суммарное количество соединений не превышало 1,5...2,0 %. Минимальная концентрация некоторых веществ, установленных методом хромато-

Т а б л и ц а 3

Жирно-кислотный состав биодизеля, % от суммы ($n = 3$)Fatty acid composition of biodiesel, % of the total ($n = 3$)

ЖК	Содержание	ЖК	Содержание	ЖК	Содержание
C _{10:0}	—	C _{18:1n9t}	2,5...5,2	C _{20:4n6}	0,1...0,3
C _{12:0}	0,2...0,3	C _{18:2n6}	41,0...44,5	C _{20:5n3}	0,01...0,1
C _{14:0}	0,1...0,2	C _{18:3n6}	6,5...7,8	C _{21:0}	0,5...0,6
C _{16:0}	2,5...3,1	C _{18:3n3}	1,0...1,5	C _{22:0}	0,4...0,6
C _{16:1}	0,2...0,3	C _{20:1n9}	0,4...0,5	C _{22:1n9}	0,1...0,2
C _{17:0}	0,3...0,4	C _{20:0}	4,0...4,6	C _{22:2}	0,1...0,2
C _{17:1}	1,2...1,4	C _{20:2}	0,15...0,3	C _{23:0}	0,4...0,5
C _{18:0}	5,6...7,9	C _{20:3n6}	0,1...0,2	C _{24:0}	0,4...0,6
C _{18:1n9c}	20,0...21,5	C _{20:3n3}	0,05...0,1	C _{24:1}	0,2...0,3

Т а б л и ц а 4

Органические компоненты биодизеля из талового масла, мг/л

Organic components of biodiesel from tall oil, mg/l

Вещество	Содержание	Вещество	Содержание	Вещество	Содержание
Додеканаль	3,4	9-нонадецен	4,7	Цис-2-метилциклогексанол	2,4
1Н-пиррол-1-метанол	0,1	Гептадецилоксиран	6,9	Тридекан	4,7
1-метоксидодекан	0,4	Тридецилоксиран	3,2	1,9-тридекадиен	2,8
1-тридецен	0,4	1-децен	4,0	7-пентилбицикло[4.1.0]гептан	0,5
3-циклопентилпропил-циклогексан	0,5	1-тетрадеанол	4,1	2-додеканон	5,1
Метилвый эфир 4-гептеновой кислоты	0,6	Тридеканаль	8,5	2-тридеканон	2,5
14-метил-8-гексадеценаль	0,8	Транс-2-додецен-1-ол	15,8	7-бутил-бицикло[4.1.0]гептан	3,9
2-хлорметил-1-бутен	0,3	Гексадециклоксиран	11,4	5-октен-1-ол	10,6
1-нонадецен	10,5	1,12-тридекадиен	6,5	Гексадеканаль	31,8
1-октадецен	8,2	2-пентадеканон	27,5	Пентадеканаль	115,9
1-докозен	17,4	1,19-эйкозадиен	24,2	Стигмастерол	38,0
15-метилгексаноат	3,3	2-гексадеканол	4,0	Метил-7,10-октадеканоат	2,6
Тетрагидро-2-(12-пентадецилокси)-2Н-пиран	7,2	Метил-8,11-октадеканоат	1,6	Метил-5,8,11,14-эйкозатетраеноат	0,8
Метил-7,10,13-эйкозатриеноат	6,4	Метил-8,11,14-эйкозатриеноат	5,4	Метил-11-эйкозеноат	2,2
6-гептилтетрагидро-2Н-пиран-2-он	5,4	4-этил-5-метилнонан	5,3	Метил-11-октадеканоат	1,3
Метил-12-октадеканоат	0,9	14-трикозенилформиат	2,7	Метил-13-докозеноат	3,5
7-гексадеценоат	1,8	12-трикозанон	0,5	9-трикозен	0,8
2-метилгексадекан	0,3	4-этил-2-октен	0,8	Эйкозан	0,3
2-(4-метилфенил)индолизин	0,5	4-циклогексилундекан	0,1	1-гексакозен	0,4
Нонадекан	0,2	Холеста-3,5-диен	0,5	2-гидроксигексадеканоат	0,4

масс-спектрометрии, составляла менее 0,001 % от суммы компонентов.

Представленные выше данные (см. табл. 4) о содержащихся в составе биодизеля из ТМ химических веществах, отображают содержание только основных компонентов. Однако, изучение масс-спектров продукта показало, что в нем имеется еще не менее 200 соединений органической природы, количество каждого из которых было очень низким — на уровне 0,001...0,002 %. Поскольку содержание таких примесей незначительно, они не могут существенно повлиять на технические свойства продукта.

Проанализированные образцы биодизеля, полученные из дистиллированного ТМ ($n = 10$), не содержали по данным масс-спектрометрии примесей бром, йод, фосфор и серо замещенных соединений. Суммарное содержание хлорзамещенных органических веществ во всех образцах не превышало $0,07 \pm 0,02$ %, а азот-замещенных производных — не более $0,05 \pm 0,01$ %, что указывает на достаточно высокую экологическую чистоту возможных выхлопных продуктов сгорания полученного биотоплива.

Важнейшие свойства полученного продукта в виде метиловых эфиров жирных кислот ТМ в

Т а б л и ц а 5

Свойства биодизеля
из возобновляемого сырья
Renewable biodiesel properties

Показатель	Метилвый эфир		Биодизель по европейским нормам EN 14214
	из рапсового масла [17]	из талового масла	
Содержание моноалкиловых эфиров, %	98	96	> 96,5
Цетановое число	47	65	> 51
Плотность при 15 °С, кг/м ³	840	880	860–900
Кинетическая вязкость, 40 °С, мм ² /с	4,1	4,5	3,5–5,0
Температура помутнения, °С	11	5–6	От –11 до 16
Кислотное число, мг КОН/г	0,2	0,3	< 0,5

сравнении с международными нормами свойств биодизеля, получаемого из растительного сырья, представлены в табл. 5. Основные физико-химические свойства продукта соответствуют нормам, представленным в европейских нормативных актах.

Выводы

Полученный биодизель можно использовать в виде топлива для форсунок миникотельных, а также в обычных дизельных двигателях. Он отличается более высоким, чем у дизельного топлива из рапсового масла, цетановым числом (63–65 против 47–50), что обеспечивает плавное нарастание давления при горении топлива, снижает его износ и характеризуется значительно меньшим количеством вредных выбросов в атмосферу по сравнению с нефтяным дизельным топливом.

Таким образом, определение основных компонентов в биотопливе, получаемом из продуктов переработки растительного сырья — таллового масла, позволяет рассматривать его как потенциально экологически безопасный продукт.

Список литературы

- [1] Palage K., Lundmark R., Söderholm P. The impact of pilot and demonstration plants on innovation: The case of advanced biofuel patenting in the European Union // *International J. Production Economics*, 2019, v. 210, no 4, pp. 42–55.
- [2] Lechón Y., de la Rúa C., Rodríguez I., Caldés N. Socio-economic implications of biofuels deployment through an Input-Output approach. A case study in Uruguay // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, v. 104, no 4, pp. 178–191.
- [3] Chesnes M. The impact of outages on prices and investment in oil refining industry // *Energy Economics*, 2015, v. 50, no 7, pp. 324–336.
- [4] Неклюдов А.Д., Иванкин А.Н. Биологически активные соединения из природных объектов. Свойства и структурно-функциональное взаимодействие. М.: МГУЛ, 2003. 480 с.
- [5] Ghorbani A., Bazooyar B. Optimization of the combustion of SOME (soybean oil methyl ester), B5, B10, B20 and petrodiesel in a semi industrial boiler // *Energy*, 2012, v. 44, no. 8, pp. 217–227.
- [6] Иванкин А.Н., Куликовский А.В., Вострикова Н.Л., Чернуха И.М. Цис-, транс-конформационные изменения бактериальных жирных кислот в сравнении с ана-

- логами животного и растительного происхождения // *Прикладная биохимия и микробиология*, 2014. Т. 50. № 6. С. 604–611.
- [7] Jing G., Yu H., Sun Z., Zhen Z. Прогресс в области депрессорных присадок к биодизельному топливу // *Нефтехимия*, 2019. Т. 59. № 5. С. 575–579.
 - [8] Иванкин А.Н., Болдырев В.С., Жилин Ю.Н., Олиференко Г.Л., Бабурина М.И., Куликовский А.В. Макрокинетическая трансформация природных липидов для получения моторного топлива // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2017. № 5. С. 95–108.
 - [9] Владимиров Т.М., Третьяков С.И., Жабин В.И., Коптелов А.Е. Получение и переработка талловых продуктов. Архангельск: АГТУ, 2008. 155 с.
 - [10] Леонтьев П.К., Зарубина А.Н., Иванкин А.Н. Получение биотоплива химической переработкой целлюлозно-бумажных отходов // *Лесной комплекс в цифровой экономике. Тез. докл. междунар. симп. М.: Научные технологии*, 2019. С. 101–102.
 - [11] Aro T., Fatehi P. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities // *Separation and Purification Technology*, 2017, v. 17524, no. 3, pp. 469–480.
 - [12] Uusi-Kuyny P., Pakkanen M., Linnekoski J., Alopaeus V. Hydrogen solubility measurements of analyzed tall oil fractions and a solubility model // *J. Chemical Thermodynamics*, 2017, v. 105, no. 2. pp. 15–20.
 - [13] Пижурин А.А. Основы научных исследований в деревообработке. М.: МГУЛ, 2005. 305 с.
 - [14] Чинь Х.Ф., Царев Г.И., Рошин В.И. Модификация таллового масла лиственных пород // *Известия вузов. Лесной журнал*, 2014. № 2 (338). С. 123–129.
 - [15] Breuer T.E. Dimer Acids. *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 2005, 1856 p.
 - [16] Ivankin A.N., Olfiferenko G.L., Kulikovskii A.V., Chernuha I.M., Semenova A.A., Spiridonov K.I., Nasonova V.V. Determination of Unsaturated Fatty Acids with a Migrating Double Bond in Complex Biological Matrices by Gas Chromatography with Flame Ionization and Mass Spectrometry Detection // *J. Analytical Chemistry*, 2016, v. 71, no. 11, pp. 1131–1137.
 - [17] Шаталов К.В., Горюнова А.К., Лихтерова Н.М., Иванкин А.Н., Бабурина М.И., Куликовский А.В. Применение продуктов сульфатцеллюлозного производства в качестве присадок к топливам реактивных двигателей // *Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник*, 2016. Т. 20. № 6. С. 107–115.

Сведения об авторах

Иванкин Андрей Николаевич — д-р хим. наук, профессор кафедры химии и химических технологий лесного комплекса, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), aivankin@mgul.ac.ru

Зарубина Анжелла Николаевна — канд. техн. наук, доцент, заведующая кафедрой химии и химических технологий лесного комплекса, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), zarubina@mgul.ac.ru

Олиференко Галина Львовна — канд. хим. наук, доцент кафедры химии и химических технологий лесного комплекса, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), oliferenko@mgul.ac.ru

Кулезнев Алексей Сергеевич — студент, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), kuleznev00@mail.ru

Куликовский Андрей Владимирович — канд. техн. наук, зав. лабораторией, ФГБНУ ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, a.kulikovskii@fnfps.ru

Поступила в редакцию 26.03.2020.

Принята к публикации 15.06.2020.

RESEARCH OF THE PROCESS OF RECEIVING AND PREPARING FOR TO USE OF ECOLOGICALLY PURE BIOFUEL ON THE BASIS OF TALL OIL

A.N. Ivankin¹, A.N. Zarubina¹, G.L. Oliferenko¹, A.S. Kuleznev¹, A.V. Kulikovskii²

¹BMSTU (Mytishchi branch), 1, 1st Institut'skaya st., 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia

²V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, 26, Talalikhina st., 109316, Moscow, Russia

aivankin@mgul.ac.ru

The article discusses the scientific and technical issues of the methodology for producing liquid biofuel from renewable raw materials of plant origin. As raw materials used wastes from the production of pulp and paper mills — tall oil. The purpose of the work was to study the process of obtaining and determining ways to use the product. The optimal conditions for obtaining biodiesel are determined. The processing of raw materials was carried out by heating it with methanol in a ratio of 1:0,3 at a temperature of 50–65 °C for 2 hours in the presence of 2 % catalyst. The product, after separation of the resulting intermediate, was finally washed with water from the catalyst residues. The process was controlled spectrophotometrically. Using gas-liquid chromatography with mass spectrometric detection, the complete chemical composition of the used raw materials of various degrees of purification was established. It is shown that the main content in the processed oil is represented by natural lipids. Their fatty acid composition is described, comprising more than thirty C₁₀–C₂₄ fatty acids. A general scheme for producing biodiesel, which is a mixture of fatty acid alkyl esters, has been developed. The product was obtained by chemical transformation in the presence of acid catalysts, followed by the formation of fatty acid methyl esters. The component composition of the obtained product, biodiesel, was studied and it was shown that it consists of a mixture of methyl esters of fatty acids more than 95 %. In biodiesel, more than two hundred organic substances are also contained in the form of an insignificant amount of microimpurities. Their number fluctuated around 0,001 %. The basic physico-chemical characteristics of the obtained biodiesel are described in comparison with international requirements for biofuels. The analyzed product samples obtained from distilled TM, according to mass spectrometry, did not contain harmful impurities bromine, iodine, phosphorus and sulfur-substituted compounds. The total content of chlorine-substituted organic substances in all samples did not exceed 0,07 ± 0,02 %, and N-substituted derivatives did not exceed 0,05 ± 0,01 %, which indicates a rather high ecological purity of bitumen fuel. The main directions of the possible use of the product as liquid fuel for mini-boiler nozzles, as well as for operation in conventional diesel engines, are determined.

Keywords: pulp and paper mill waste processing, biodiesel, tall oil, transesterification

Suggested citation: Ivankin A.N., Zarubina A.N., Oliferenko G.L., Kuleznev A.S., Kulikovskiy A.V. *Issledovanie protsessa polucheniya i podgotovki k ispol'zovaniyu ekologicheskoi chistogo biotopliva na osnove tallovoogo masla* [Research of the process of receiving and preparing for to use of ecologically pure biofuel on the basis of tall oil]. *Lesnoy vestnik / Forestry Bulletin*, 2020, vol. 24, no. 5, pp. 97–103. DOI: 10.18698/2542-1468-2020-5-97-103

References

- [1] Palage K., Lundmark R., Söderholm P. The impact of pilot and demonstration plants on innovation: The case of advanced bio-fuel patenting in the European Union. *International J. Production Economics*, 2019, v. 210, no 4, pp. 42–55.
- [2] Lechón Y., de la Rúa C., Rodríguez I., Caldés N. Socioeconomic implications of biofuels deployment through an Input-Output approach. A case study in Uruguay. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, v. 104, no 4, pp. 178–191.
- [3] Chesnes M. The impact of outages on prices and investment in oil refining industry. *Energy Economics*, 2015, v. 50, no 7, pp. 324–336.
- [4] Neklyudov A.D., Ivankin A.N. *Biologicheski aktivnye soedineniya iz prirodnikh ob'ektov. svoystva i strukturno-funktsional'noe vzaimosvyazi* [Biologically active compounds from natural objects. properties and structural-functional relationships]. Moscow: MSFU, 2003, 480 p.
- [5] Ghorbani A., Bazooyar B. Optimization of the combustion of SOME (soybean oil methyl ester), B5, B10, B20 and petrodiesel in a semi industrial boiler. *Energy*, 2012, v. 44, no. 8, pp. 217–227.
- [6] Ivankin A.N., Kulikovskiy A.V. Vostrikova N.L., Chernukha I.M. *Tsis-, trans-konformatsionnye izmeneniya bakterial'nykh zhirnykh kislot v sravnenii s analogami zivotnogo i rastitel'nogo proiskhozhdeniya* [Cis-, trans-conformational changes in bacterial fatty acids in comparison with analogues of animal and plant origin]. *Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya* [Applied biochemistry and microbiology], 2014, v. 50, no. 6, pp. 604–611.
- [7] Jing G., Yu H., Sun Z., Zhen Z. *Progress v oblasti depressornykh prisadok k biodizel'nomu toplivu* [Progress in the field of depressant additives for biodiesel fuel]. *Neftekhimiya* [Petrochemicals], 2019, v. 59, no. 5, pp. 575–579.
- [8] Ivankin A.N., Boldyrev V.S., Zhilin Yu.N., Oliferenko G.L., Baburina M.I., Kulikovskiy A.V. *Makrokineticheskaya transformatsiya prirodnikh lipidov dlya polucheniya motornogo topliva* [Macrokinetic transformation of natural lipids to produce motor fuel]. *Vestnik MGTU im. N.E. Baumana. Ser. Estestvennyye nauki* [Vestnik BMSTU. Ser. Natural Sciences], 2017, no. 5, pp. 95–108.
- [9] Vladimirova T.M., Tret'yakov S.I., Zhabin V.I., Koptelov A.E. *Poluchenie i pererabotka tallovykh produktov* [Receiving and processing of tall products: monograph]. Arkhangel'sk: AGTU, 2008, 155 p.
- [10] Leont'ev P.K., Zarubina A.N., Ivankin A.N. *Poluchenie biotopliva khimicheskoy pererabotkoy tsellyulozno-bumazhnykh otkhodov* [Obtaining biofuels by chemical processing of pulp and paper waste]. *Lesnoy kompleks v tsifrovoy ekonomike. Tez. dokladov mezhdunarodnogo simpoziuma* [Forestry complex in the digital economy. Reports of the international symposium], 2019, pp. 101–102.

- [11] Aro T., Fatehi P. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. Separation and Purification Technology, 2017, v. 17524, no. 3, pp. 469–480.
- [12] Uusi-Kyyny P., Pakkanen M., Linnekoski J., Alopaeus V. Hydrogen solubility measurements of analyzed tall oil fractions and a solubility model. J. Chemical Thermodynamics, 2017, v. 105, no. 2, pp. 15–20.
- [13] Pizhurin A.A. *Osnovy nauchnykh issledovaniy v derevoobrabotke* [Fundamentals of scientific research in woodworking]. Moscow: MGUL, 2005, 305 p.
- [14] Chin' Kh.F., Tsarev G.I., Roshchin V.I. *Modifikatsiya talloвого масла listvennykh porod* [Modification of tall oil of hardwood]. Lesnoy Zhurnal (Russian Forestry Journal), 2014, no. 2 (338), pp. 123–129.
- [15] Breuer T.E. Dimer Acids. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. New York: Wiley-Interscience, 2005, 1856 p.
- [16] Ivankin A.N., Oliferenko G.L., Kulikovskii A.V., Chernuha I.M., Semenova A.A., Spiridonov K.I., Nasonova V.V. Determination of Unsaturated Fatty Acids with a Migrating Double Bond in Complex Biological Matrices by Gas Chromatography with Flame Ionization and Mass Spectrometry Detection. J. Analytical Chemistry, 2016, v. 71, no. 11, pp. 1131–1137.
- [17] Shatalov K.V., Goryunova A.K., Likhterova N.M., Ivankin A.N., Baburina M.I., Kulikovskiy A.V. *Primenenie produktov sul'fatsellyuloznogo proizvodstva v kachestve prisadok k toplivam reaktivnykh dvigateley* [The use of cellulose sulfate production products as additives to jet engine fuels]. Moscow state forest university bulletin – Lesnoy vestnik, 2016, v. 20, no. 6, pp. 107–115.

Authors' information

Ivankin Andrey Nikolayevich — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Chemistry BMSTU (Mytishchi branch), aivankin@mgul.ac.ru

Zarubina Angela Nikolaevna — Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Head of the Department of Chemistry and Chemical Technologies of the Forest Complex of BMSTU (Mytishchi branch), zarubina@mgul.ac.ru

Oliferenko Galina Livovna — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemistry and Chemical Technologies of the Forest Complex of BMSTU (Mytishchi branch), oliferenko@mgul.ac.ru

Kuleznev Alexey Sergeevich — student of BMSTU (Mytishchi branch), caf-htdip@mgul.ac.ru

Kulikovskii Andrey Vladimirovich — Cand. Sci. (Tech.), Head of the Laboratory of the V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, a.kulikovskii@fneps.ru

Received 26.03.2020.

Accepted for publication 15.06.2020.