

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»
(ННГУ)

На правах рукописи



КОРШУНОВ АЛЕКСЕЙ ОЛЕГОВИЧ

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТАЛЛОВОГО ПЕКА В ЦЕННЫЕ
ПРОДУКТЫ С ВЫСОКОЙ ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ**

4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и
переработки древесины (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Лазарев Михаил Алексеевич

Нижний Новгород – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Современное состояние и проблемы развития глубокой переработки побочных продуктов целлюлозно-бумажной промышленности	11
1.2. Общая характеристика фитостеринов.....	15
1.3. Способы переработки таллового пека с получением биологически активных веществ	17
1.3.1. Выделение фитостеринов в свободной форме.....	18
1.3.2. Концентрирование фракции фитостеринов	24
1.3.3. Очистка	32
1.4. Перспективы потребления и производства	34
1.5. Другие продукты комплексной переработки таллового пека	38
1.6. Выводы из литературного обзора и постановка задач исследования	40
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	42
2.1. Объект исследования и исходные вещества	42
2.2. Методы исследования сырья, продуктов и полупродуктов	42
2.3. Методика омыления таллового пека.....	46
2.4. Методика оптимизации процесса омыления.....	47
2.5. Методика экстракции омыленного таллового пека.....	48
2.6. Методика проведения кристаллизации экстрактного раствора	51
2.7. Методика проведения регенерации экстрагента	51
2.8. Методика изучения термостабильности фитостеринов.....	52
2.9. Методика ректификации неомыляемых веществ таллового пека	53
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	55

3.1. Характеристика объекта исследования.....	55
3.2. Исследование влияния основных параметров и оптимизация условий омыления таллового пека	57
3.3. Исследование экстракционного процесса извлечения фитостеринов из омыленного таллового пека	70
3.4. Лабораторная технология выделения жирных и смоляных кислот.....	77
3.5. Изучение термической устойчивости и теплофизических свойств фитостеринов	86
3.6. Лабораторная технология получения концентрата фитостеринов из неомыляемых веществ путем ректификации	96
3.7. Апробация технологии на различных видах таллового пека	112
3.8. Промышленная очистка фитостеринов	114
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТАЛЛОВОГО ПЕКА И ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ.....	115
4.1. Разработка технологического процесса переработки таллового пека	115
4.2. Оценка экономической эффективности.....	122
ВЫВОДЫ	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	129
ПРИЛОЖЕНИЕ А	143
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	146
ПРИЛОЖЕНИЕ В	147

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Комплексная переработка отходов лесохимических производств становится все более актуальным направлением, позволяющим наиболее эффективно использовать имеющиеся ресурсы и при этом получать ценные продукты. Одним из примеров такого рачительного использования побочных продуктов может являться талловый пек – нелетучая фракция, отделяемая при вакуумной ректификации сырого таллового масла.

В существующих производствах целлюлозно-бумажных комбинатов побочными продуктами являются талловое масло, скипидар сульфатный, талловый пек, талловая канифоль, жирные кислоты и т. д. Их получают уже более 50-ти лет и за это время номенклатура продукции по существу мало изменилась. Будучи доступным и относительно дешевым возобновляемым сырьем растительного происхождения и обладая ценными свойствами, талловый пек в настоящее время не находит достаточного квалифицированного применения и используется в основном при строительстве дорог, а значительная его часть сжигается в смеси с мазутом непосредственно на сульфат – целлюлозных предприятиях. Одной из причин этого является его нестабильный химический состав и низкая температура размягчения, которые вызывают определенные трудности при его применении [1].

Одним из уникальных продуктов химической переработки таллового пека являются фитостерины, пользующийся огромным спросом во всем мире. Фитостерины или растительные стеролы – природные соединения, полициклические спирты, по строению близкие к стероидам. Среди изомеров основным веществом является β -ситостерин (белые кристаллы или порошок, температура плавления 137-140 °C), другие спирты – кампестерин, а также их гидрированные аналоги – ситостанол, кампестанол и др. Благодаря своей биологической активностью фитостерины находят свое применение в таких сферах как фармацевтика, функциональные продукты, косметика и другие, что в свою очередь делает их коммерчески привлекательными.

Наиболее перспективным направлением использования фитостеринов является их использование в профилактических препаратах для регулирования

холестерина в крови человека и применение в качестве пищевых добавок для снижения сердечно-сосудистых заболеваний, а также лекарственных препаратов, область применения которых практически не ограничена: лечение гормональных заболеваний, заболеваний крови, болезни глаз [2]. Кроме того, фитостерины являются также эффективными биоэмульгаторами для косметической промышленности и может использоваться для химического синтеза других биологически веществ [3]. Очевидно, что при современных тенденциях к увеличению продолжительности и качества жизни вопрос об эффективном способе выделения фитостеринов из растительного сырья является актуальным.

Второстепенные продукты переработки, например жирные спирты, бетулин, жирные и смоляные кислоты, также представляют собой востребованные ценные продукты.

Принимая во внимание то, что фитостерины, получаемые из таллового пека, используются в дальнейшем в пищевой и фармацевтической отраслях промышленности, наиболее перспективными способами выделения фитостеринов могут являться те, которые позволят получить высокую степень их извлечения при низком содержании нежелательных примесей.

Таким образом, разработка промышленной технологии комплексной переработки таллового пека с получением ценных продуктов с высокими выходами, минимальным количеством стадий переработки и необходимой для соответствующих областей применения чистотой продуктов до сих пор является актуальной научной задачей.

Степень разработанности темы. В 90-е и 2000-е года прошлого века Центральным научно-исследовательским и проектным институтом лесохимической промышленности (ЦНИЛХИ) и ООО НПФ «Лесма» были разработаны технологии переработки таллового пека с получением фитостеринов [4–6]. К сожалению, качество фитостеринов было ниже требуемого значения, а данные разработки так и не были внедрены в производство. В настоящее время производство фитостеринов в РФ отсутствует.

Основные зарубежные компании, такие как DRT (Франция), Arboris LLC (США) по лицензии Hartig SA (Чили), Cognis (США), BASF (Германия) и др. разработали, запатентовали и внедрили в производство свои способы выделения фитостеринов из таллового пека. Однако надо учесть, что большинство данных работ было выполнено с использованием в качестве исходного сырья таллового пека, полученного из хвойных пород деревьев. В то время как на российских целлюлозно-бумажных комбинатах (ЦБК) преимущественно не разделяют потоки сульфатного мыла от хвойной и лиственной варки, в результате СТМ получается смешанный, а талловый пек содержит нежелательные примеси, такие как бетулин и альфа-ситостерин. Использование такого сырья в производстве может привести к снижению эффективности выделения фитостеринов и появлению нежелательных примесей в конечном продукте.

Кроме того, многие известные технологии, позволяющие эффективно выделять фитостерины, зачастую основываются на сложных аппаратурных решениях или требуют высоких энергетических затрат и/или используют пожароопасные компоненты.

Несмотря на то, что в мире существует уже достаточно много технологий переработки таллового пека и многие из этих процессов внедрены в промышленности, каждая из них обладает рядом недостатков.

Цель диссертационной работы является разработка инновационной технологии глубокой переработки таллового пека, получаемого на целлюлозно-бумажных предприятиях России и зарубежных стран, в ценные продукты: фитостерины, жирные спирты, жирные и смоляные кислоты.

В соответствии с поставленной целью исследования решались следующие **задачи**:

- исследовать процесс омыления таллового пека и оптимизировать параметры технологического режима для достижения максимальной полноты омыления;
- исследовать экстракционный процесс концентрирования фитостеринов из омыленного таллового пека и определить оптимальные условия;

- изучить теплофизические свойства фитостеринов в широком диапазоне температур и установить пределы их термической устойчивости;
- определить модель парожидкостного равновесия при ректификации неомыляемых веществ;
- провести моделирование ректификации экстракта, содержащий неомыляемые вещества, с получением фракции фитостеринов и определить оптимальные условия;
- разработать технологическую схему получения ценных продуктов из таллового пека в едином технологическом цикле и провести технико-экономическую оценку разработанной технологии.

Научная новизна работы

Установлено влияние технологических факторов на процесс омыления таллового пека и на основе уравнений оптимизации определены их оптимальные значения, позволяющие повысить степень омыления до 98,1 %.

Установлена зависимость границы термической стабильности фитостеринов от содержания воды. Впервые обнаружен экзотермический эффект, вызванный остаточной кристаллизацией фитостеринов.

Впервые на основании экспериментальных данных обосновано применение уравнения состояния Пенга-Робинсона для описания парожидкостного равновесия смеси неомыляемых веществ таллового пека.

Практическая ценность. Разработана и запатентована комплексная технология переработки таллового пека. На основании проведенных исследований разработаны исходные данные на проектирование и ООО «Технология и инжиниринг» выполнен комплекс проектно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по «Комплексной технологии переработки таллового пека общей производительностью по сырью 20000 т/год». Потенциальным инвестором принято решение о реализации проекта на территории Акционерного Общества

Производственное объединение «Оргхим», г. Урень, Нижегородской обл. в 2023-2025 гг.

Методология и методы исследования. Методология работы включала теоретическое изучение известных литературных и патентных источников, выявление общих тенденций и закономерностей в предлагаемых другими авторами технических решениях, теоретическом обосновании и математическом моделировании предлагаемого процесса с последующей экспериментальной отработкой процесса на практике.

В ходе диссертационной работы использовался комплекс физико-химических методов анализа (масс-спектрометрия, газожидкостная хроматография, титрование по Карлу-Фишеру, определение динамической вязкости и др.), методов анализа лесохимических продуктов (кислотное число, число омыления и др.), обработка статистических данных и математическое моделирование с применением программного обеспечения Minitab и aspenOne (AspenTech).

Предмет и объект исследования. Предметом исследования является технология извлечения биологически активных веществ из таллового пека, включающая в себя такие технологические процессы, как омыление, экстракция и ректификация. В качестве объекта исследования использовались образцы таллового пека по СТО 05711131-020-2011 Котласского ЦБК.

Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературных данных, планировании и непосредственном участии в проведении экспериментов, интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций по выполненной работе.

Степень достоверности. Высокая степень достоверности результатов диссертационной работы обеспечивалась комбинацией теоретических и экспериментальных методов исследования, таких как математическое моделирование с результатами проведения масштабного эксперимента, широким использованием статистических методов обработки данных, применением современных физико-химических методов исследования, а также

согласованностью вновь полученных результатов с известными из открытых литературных и патентных источников данными.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты оптимизации условий омыления таллового пека;
- результаты исследования процесса экстракции омыленного таллового пека и определение режима экстрагирования, способствующего максимальному извлечению фитостеринов, жирных спиртов и жирных и смоляных кислот из омыленного таллового пека;
- результаты экспериментальных исследований теплофизических свойств фитостеринов;
- результаты экспериментальных исследований по обоснованию использования модели парожидкостного равновесия при ректификации неомыляемых веществ таллового пека;
- технологическая схема переработки таллового пека с получением концентрата фитостеринов, жирных спиртов и жирных и смоляных кислот.

Апробация результатов. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня: Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки (Нижний Новгород, 2018 и 2021 гг.), Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2019 и 2023 гг.), VIII Всероссийская конференции с международным участием “Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья” (Барнаул, 2020 г.), Всероссийская научная конференции с международным участием “Химия и технология растительных веществ” (Сыктывкар, 2019 г. и Киров, 2022 г., работа отмечена высоким уровнем доклада), Региональная конференция по фундаментальной и прикладной химии “Химия-XXI век” (Ижевск, 2019 г.), XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics (Казань, 2022).

Работа, выполненная в рамках диссертации, была отмечена стипендией имени академика Г. А. Разуваева (2019/2020 уч. г.), дипломом за лучший доклад на всероссийской научной конференции (2022 г.).

Автор выражает искреннюю **признательность** научному руководителю к.х.н. **Лазареву Михаилу Алексеевичу** за помощь в постановке задач исследований и обсуждении экспериментальных результатов, а также всем сотрудникам лаборатории лесохимии НИИ химии ННГУ им. Н. И. Лобачевского.

Автор выражает **благодарность** д.т.н. **Радбилю Аркадию Беньюминовичу** за консультации, оказанные при выполнении работы, д.х.н. Маркину Алексею Владимировичу (ННГУ им. Н. И. Лобачевского) за помощь в измерении теплофизических характеристик, к.х.н. Есиповичу Антону Львовичу и к.т.н. Суханову Дмитрию Евгеньевичу (Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ им. Р. Е. Алексеева) за помощь в вычислительной и технологической части работы, а также РХТУ им. Д. И. Менделеева за предоставлении программного продукта AspenTech.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Современное состояние и проблемы развития глубокой переработки побочных продуктов целлюлозно-бумажной промышленности

В настоящее время в химии растительного сырья актуальна проблема по разработке технологий, позволяющих эффективно перерабатывать сырье с получением ценных компонентов, а также решить проблему с минимизацией отходов и рационально использовать побочные продукты.

В процессе варки древесины (обычно с помощью крафт-процесса) липофильные экстрактивные вещества растворяются в варочном растворе посредством щелочного гидролиза. Образуется побочный остаток, называемый черным щелоком, содержащий ценные химические вещества. Полученный таким образом мыльный раствор далее концентрируют в сериях выпаривания. При определенной концентрации солюбилизированные липофильные компоненты естественным образом отделяются от оставшейся водной фазы и снимаются со щелока. Полученный поток часто называют сульфатным мылом.

Сульфатное мыло можно либо сжигать в качестве технологического топлива, либо далее перерабатывать в сырое талловое масло (СТМ). Применение сульфатного мыла в качестве технологического топлива имеет определенные ограничения, и поэтому целлюлозным заводам часто имеет смысл перерабатывать большую часть в СТМ, которое до не давнего времени использовали без дальнейшей переработки [7].

В качестве основных компонентов СТМ содержит жирные и смоляные кислоты, нейтральные вещества и лигнин. Примерный состав в зависимости типа применяемой древесины представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Состав сырого таллового масла

Компонент	Содержание, %	
	Хвойное	Лиственное
Жирные кислоты	45	60...70
Смоляные кислоты	40	-

Неомыляемые вещества	8	22...27
Лигнин	1	2

Дистилляция и ректификация позволяет разделить СТМ на следующие фракции: жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), талловую канифоль, дистиллированное талловое масло (ДТМ), легкое талловое масло (ЛТМ) и талловый пек (ТП) с примерными выходами показанными на рисунке 1.

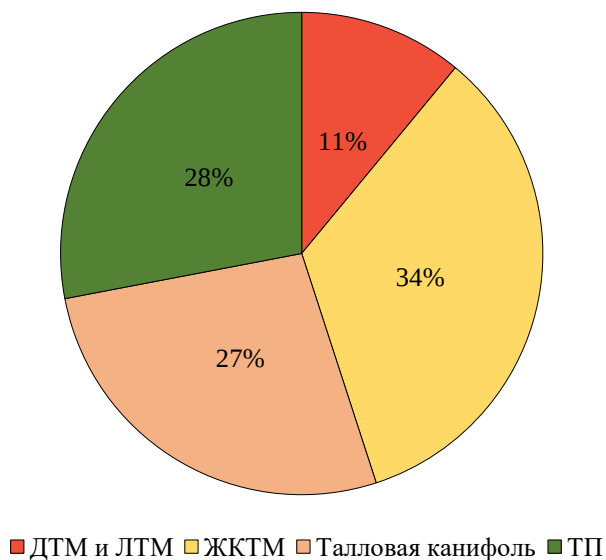


Рисунок 1 – Фракции промежуточных продуктов СТМ

Проведенный анализ мирового рынка СТМ [8], основанный на общедоступной информации (предстоящие нормативные акты, существующие мощности и любые публично объявленные расширения и т.п.), выявил следующие тенденции:

- глобальный рост мощностей по производству сульфатной целлюлозы из хвойной древесины за счет созданных и будущих мощностей в Европе, России и странах СНГ;
- устойчивый рост предложения СТМ, который может превысить глобальное предложение СТМ (в т.ч. в связи с постоянно растущим спросом на биотопливо);
- увеличение мирового производства СТМ, связанное с объявленными новыми мощностями и расширением существующих заводов.

Важно отметить, что с увеличением производства СТМ возрастет также и производство побочного продукта – таллового пека, получаемого на стадии дистилляции СТМ.

Талловый пек (ТП) представляет собой полутвердое вещество темно-коричневого цвета с температурой плавления 25...45 °С, с растяжимостью 60...100 см (при температуре 25 °С). Кислотное число колеблется в диапазоне 30...50 мг КОН/г, число омыления – 90...120 мг КОН/г. Данный продукт не растворим в воде, но хорошо растворим в углеводородах и маслянистых жидкостях, хорошо смешивается с вязкими, получаемыми из нефти [9].

Выход и состав ТП сильно зависят от принятой технологии переработки сырого таллового масла и перегонного оборудования, а также от породы древесины, используемой на ЦБК. В целом выход ТП колеблется от 15 до 40 мас. % [10–12].

Примерный состав ТП представлен на рисунке 2. ТП содержит в своем составе свободные кислоты, те, что не удалось отогнать на стадии дистилляции, и нейтральные вещества, которые в свою очередь можно разделить на неомыляемые вещества и сложных эфиры. А также содержит значительное количество соединений преимущественно в виде олигомеров (смолы) [1,12].

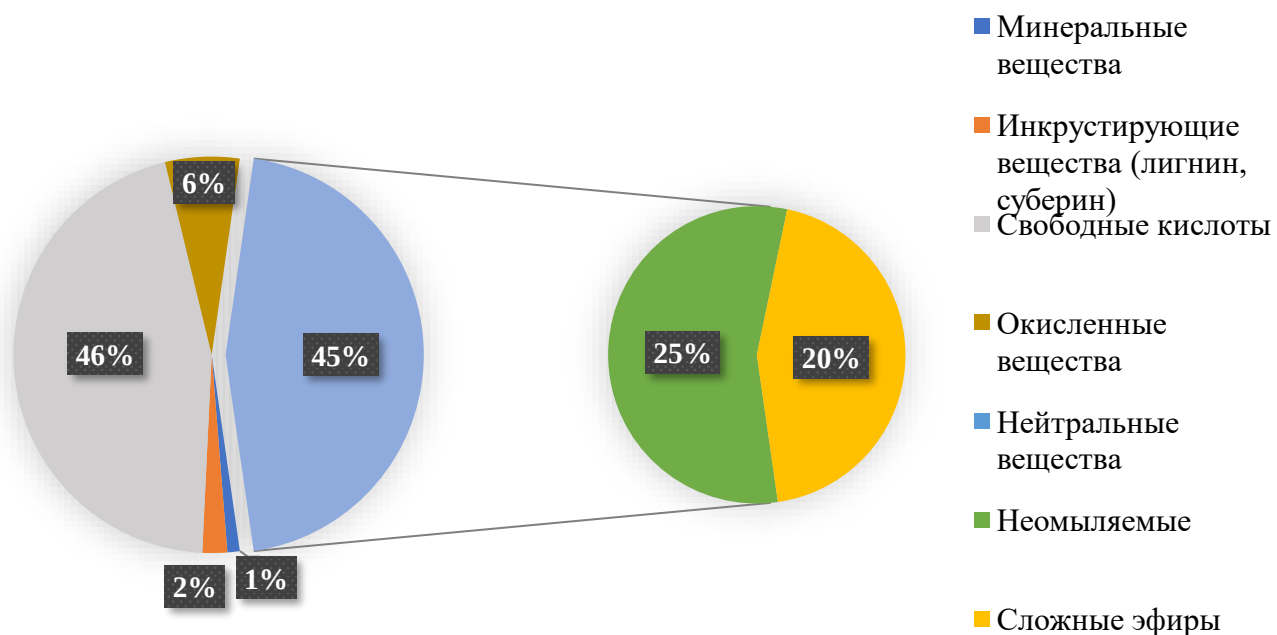


Рисунок 2 – Состав ТП

Использование пека ограничено, во-первых, его высокой вязкостью (3 Па·с при 50 °C), а, во-вторых, тем, что талловый пек никогда не бывает полностью твердым [13].

Талловый пек, полученный на целлюлозно-бумажном производстве, чаще всего сжигается, как побочный продукт [14]. Кроме этого существуют другие способы его квалифицированного применения в выпуске лаков и красок [15], в качестве воздухововлекающей добавки при изготовлении пенобетона [16], антисептических компонентов для металлопродукции [17] и др. Однако наиболее значимое применение талловый пек имеет как природный возобновляемый источник фитостероидов [11].

Обычно СТМ содержит фитостероиды 3...7 мас. % и пару процентов жирных спиртов. При дистилляции СТМ большая часть фитостероидов и жирных спиртов концентрируются во фракции ТП. Содержание фитостероидов в ТП варьируется в зависимости от профиля дистилляции и качества СТМ и обычно составляет районе 8...16 мас. % и неомыляемых веществ 30...50 мас. % [18]. При этом большая часть фитостероидов находится в виде сложных эфиров с жирными кислотами. Реакция этерификация с образованием сложных эфиров может протекать еще на стадии подкисления СТМ серной кислотой, а также на последующих стадиях, например, при хранении или при дистилляции при повышенных температурах [19–21].

С коммерческой точки зрения талловый пек особенно интересен тем, что в нем фитостероиды наиболее сконцентрированы по сравнению с другими источниками фитостероидов (дезодораты растительных масел, талловое масло, сульфатное мыло и т.п.) [22], а также имеет меньший объем для переработки, что делает его более экономичным в переработке [23].

Однако у таллового пека есть некоторые заметные недостатки. Талловый пек представляет собой чрезвычайно сложный материал, включающий смолы, жирные кислоты, продукты окисления, этерифицированные компоненты и фитостероиды, что вызывает заметные трудности при его переработке для получения фитостероидов необходимого качества [24]. Кроме того, в талловом пек фитостероиды присутствуют обычно в виде стерольных эфиров и лишь

незначительных количеств в свободной форме, что в значительной степени предопределяет возможные схемы выделения.

В связи с чем разработка комплексной переработки побочных продуктов остается и будет оставаться одной из важных научно-технических задач.

1.2. Общая характеристика фитостеринов

Фитостерины или растительные стеролы – природные соединения, полициклические спирты, по строению близкие к стероидам, выделяемые из неомыляемой части липидов растений [25]. Фитостерины подразделяют на стерины и их гидрированные аналоги – станола [26]. Известно более 100 типов фитостеринов встречающихся в растительных видах, однако наиболее ценными и востребованными являются бета-ситостерин, кампестерин и их гидрированные аналоги (рисунок 3) [2].

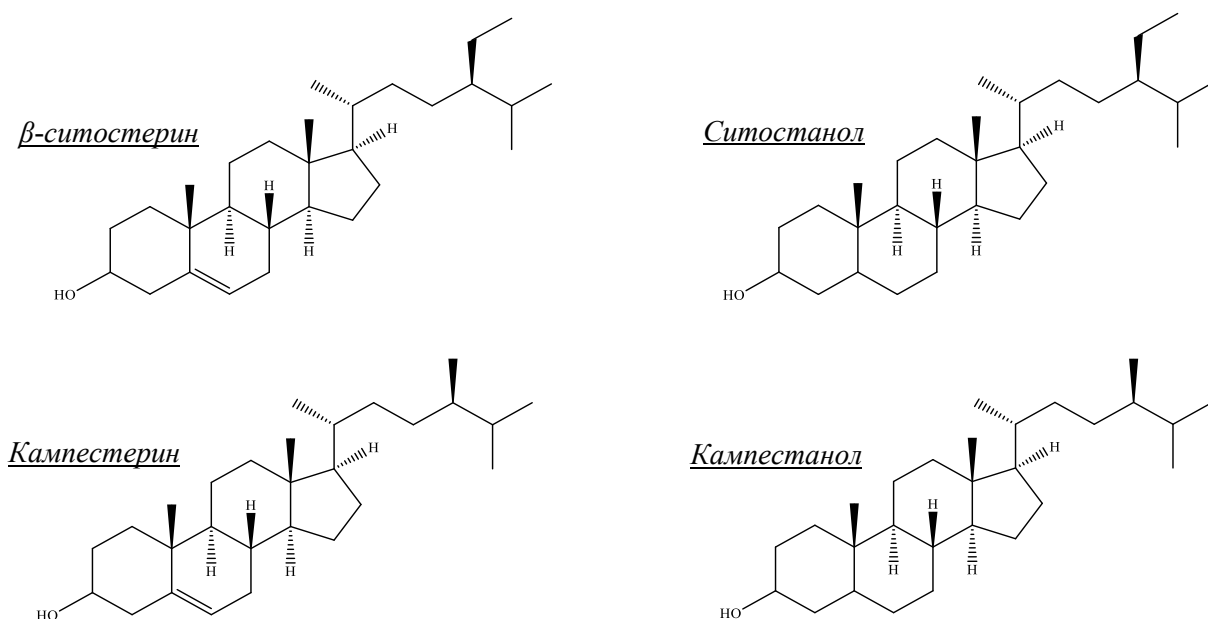


Рисунок 3 – Структурные формулы основных представителей фитостеринов

По химической структуре фитостерины схожи с холестерином: содержат четырехкольцевое стероидное ядро, 3β-гидроксильную группу и часто 5,6-двойную связь, однако различие заключается в более удлиненной боковой цепи, состоящей из 9 или 10 атомов углерода [2]. Тем не менее фитостерины не синтезируются непосредственно в организме человека, и поэтому их получают исключительно из растительных источников. Фитостерины и их сложные эфиры

являются естественными составляющими мембраны и стенок растительных клеток и способствуют регуляции текучести и проницаемости клеточных мембран [27,28]. Они являются субстратами для синтеза множества вторичных метаболитов растений и действуют как биогенные предшественники соединений, участвующих в росте. Во всех тканях растений фитостерины встречаются в пяти общих формах: в виде свободного спирта и четырех химических модификациях – сложные эфиры жирных кислот, стерилгликозиды, ацилированные стерилгликозиды и эфиры гидроксикоричной кислоты (рисунок 4) [27].

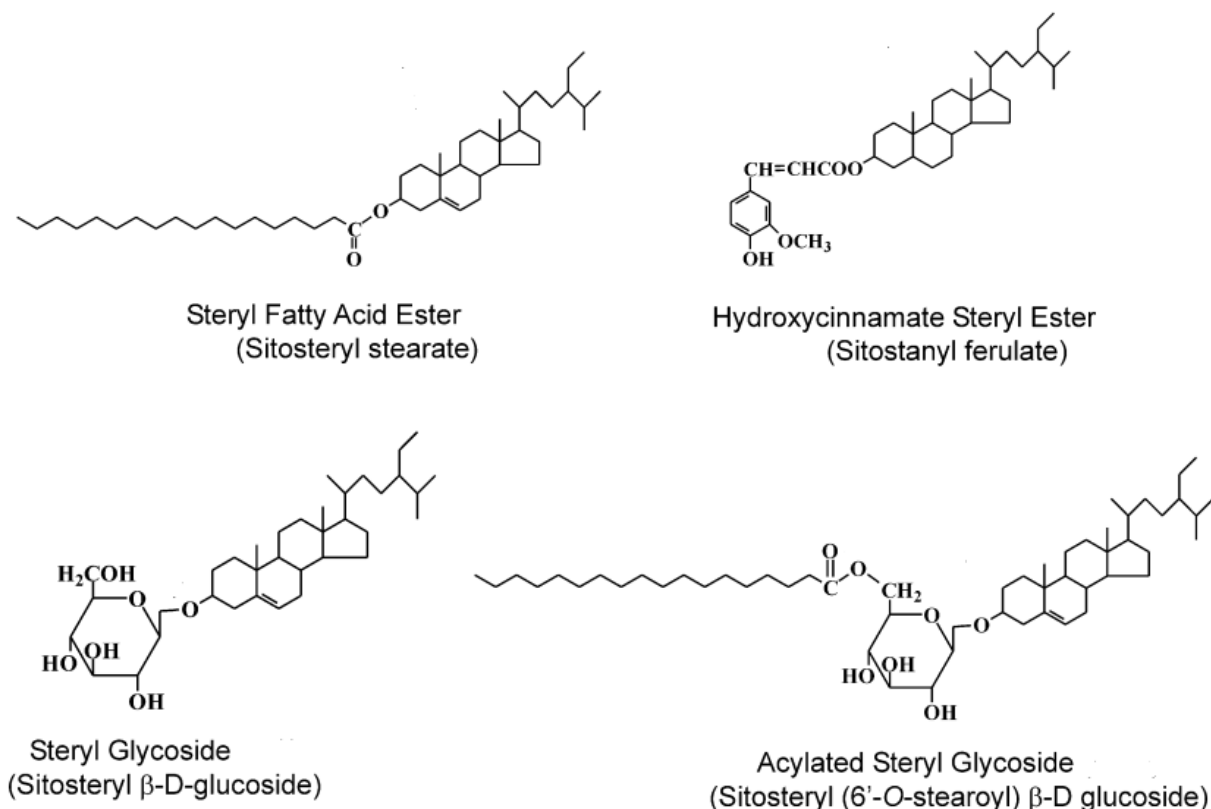


Рисунок 4 – Структуры химической модификации фитостеринов

Растительные фитостерины содержатся во всех клетках растений, где идут основные процессы жизнедеятельности. Известно, что фитостерины могут находится в различных частях растений, таких как листья, корневища и плоды [29]. Фитостерины содержатся в продуктах растительного происхождения, при этом их среднее содержание варьируется в фруктах 1,6...32,6 мг / 100 г, в овощах – 1,1...53,7 мг / 100 г, в орехах – 95...280 мг / 100 г [30]. Также фитостерины содержатся во многих растительных маслах: соевом (до 0,45 мас. %), кукурузном

(до 1 мас. %), льняном (до 0,45 мас. %), хлопковом (до 0,3 мас. %) и многих других [30,31].

Древесина, также будучи продуктом растительного происхождения, содержит около 0,1 % фитостеринов, при этом наибольшее содержание (около 2 %) находится в основном в паренхимных клетках хвойных и лиственных пород, таких как пихта, кедр, сосна, ель [10,32].

1.3. Способы переработки таллового пека с получением биологически активных веществ

С целью проведения исследований, направленных на разработку технологии переработки таллового пека в ценные продукты, в данном разделе диссертационной работы рассмотрены, систематизированы и проанализированы существующие способы переработки таллового пека в ценные продукты.

В течении длительного периода времени было разработано достаточно много способов по выделению фитостеринов из потоков побочных продуктов целлюлозно-бумажной промышленности. Процессы извлечения фитостеринов из таллового пека были описаны еще в 1950...80-х годах [33–41]. Однако бурный интерес по данной тематике возник в конце 1990-х – начале 2000-х [5,6,18–21,23,42–51].

Проведенный патентно-информационный поиск по теме исследования в диапазоне 20 лет с 1996 по 2016 гг. показал, что в открытых международных патентных базах представлены 30 патентов (перечень патентов с библиографическими сведениями представлен в Приложении А). Анализ динамики патентования не позволяет оценить данную область техники как бурно развивающуюся в последнее время (рисунок 5). Скорее наоборот, с начала 2000-х наблюдается стабильный спад активности патентования в этой области, а после периодическое патентование 1-2 раза в год. Связано это с тем, что по большей части возможные способы описаны в предыдущих работах и поэтому достаточно трудно изобрести что-то новое, соответствующее условию патентования. В течение последних лет (2017...2021 гг.) патентная активность в данной области исследования

сохраняется на уровне 1-2 патента в год в связи с особой актуальностью данного направления.

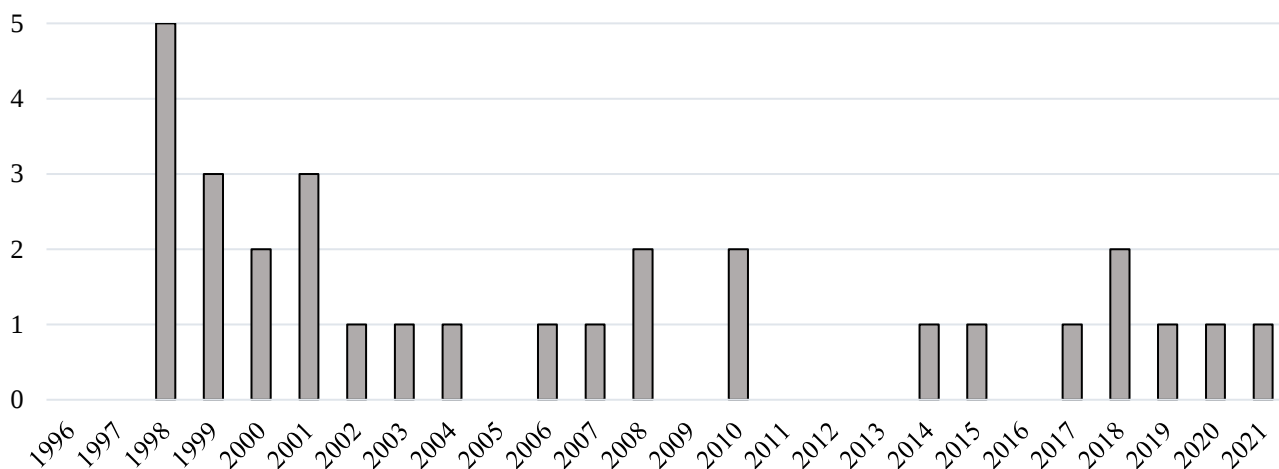


Рисунок 5 – Временная динамика патентования с 1996 по 2021 гг.

В результате анализа открытых литературных и патентных источников можно выделить основные стадии переработки таллового пека с получением фитостеринов в качестве основного продукта:

- 1) выделение фитостеринов в свободной форме;
- 2) дальнейшее концентрирование фракции фитостеринов;
- 3) очистка.

Все известные до настоящего времени способы переработки таллового пека, направленные на выделение фитостеринов, включают такие технологические процессы, как гидролиз и/или переэтерификация, экстракция, дистилляция, перекристаллизация. Они различаются последовательностью процессов, их возможными комбинациями, используемыми вспомогательными материалами, аппаратным оформлением.

1.3.1. Выделение фитостеринов в свободной форме

Учитывая сложный состав таллового пека, в особенности, что большая часть фитостеринов находится в эфирной форме с жирными и смоляными кислотами, перевод фитостеринов в свободную форму осуществляется путем гидролиза или переэтерификации.

Гидролиз

Гидролиз таллового пека проводят предпочтительно при достаточно высоких температурах приблизительно 220...360 °С и, соответственно, при избыточном давлении ($25...86 \cdot 10^{-5}$ Па) [18,44,52].

В том случае, когда при гидролизе сложных эфиров используют раствор щелочи, то имеют ввиду щелочной гидролиз или омыление, которое протекает с образованием свободных спиртов и солей щелочного металла.

Омыляют талловый пек с использованием водных растворов гидроксида щелочи, преимущественно гидроксида натрия или калия или их смеси [18,20,23,41,44,45,48,50,51,53–56]. Эти соединения или их комбинация обеспечивают относительно высокую щелочность по приемлемой цене [23,50]. Гидроксид натрия является преимущественным вариантом благодаря своей низкой стоимости, высокой доступности и химическим свойствам [18]. Применяются также оксиды, сульфаты, гидроксидов, карбонаты, хлориды металлов, таких как цинк, железо, марганец, магний, кальций, алюминий и т.д. [44,45]. Отмечено, что использование смеси гидроксида натрия и гидроксида калия позволяет минимизировать температуру плавления образующихся металлических солей [51].

Расход щелочи рассчитывают в количестве при пересчете на число омыления ТП [51,55] или в стехиометрическом избытке до 15...20 мас. % [41,50,51,55,56], в некоторых случаях расход находится в диапазоне 4...10 %.

Омыление проводят как без соразтворителя [53,55], используя воду в качестве основного растворителя, так и с добавлением дополнительного соразтворителя, чтобы гомогенизировать смесь и увеличить конверсию эфиров фитостеринов в свободные фитостерины [20,48,53,54]. Оптимальными соразтворителями являются метанол [48,54], этанол, пропанол и кетоны, такие как метилэтилкетон, и их смеси [53,55]. Применяются также и полиспирты, такие как двухатомные спирты (этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль или бутиленгликоль), а также трехатомные спирты (глицерин, триметилпропан и др.) [20]. Масса

используемого полиспирта составляет 0,5...5 мас. % от ТП, в тоже время оптимальный расход сорастворителя превышает ТП в 1...3 раза [20].

Хотя применение органического сорастворителя благоприятствует реакции омыления, однако имеет ряд недостатков, такие как регенерация сорастворителя перед последующими стадиями процесса и затраты, вызванные возможными потерями сорастворителя. В связи с чем добавление сорастворителя может усложнять и удорожать процесс [53,55].

Температура и время омыления по большей мере находятся в зависимости от количества катализатора, наличия давления и типа сорастворителя. Перемешивание поддерживают с достаточной динамичностью, чтобы способствовать контакту между ТП и щелочным основанием [50].

Температура омыления при избыточном давлении до 1,034 МПа предпочтительно находится в диапазоне 150...300 °С, а время омыления составляет 10...60 мин [51,56]. В то же время при атмосферном давлении, как правило, рабочая температура омыления доходит до 250...300 °С [41,50]. Если температура составляет более 200 °С, желательно, чтобы время реакции для стадии омыления составляло не более 30 мин, чтобы избежать разложения фитостеринов. [53]. Однако для повышения эффективности выделения свободных фитостеринов омыление проводят в интервале 60...300 мин [18,20,50], в некоторых случаях 120...240 мин [23] или до 300 мин [6].

Наличие в талловом пеке свободных жирных и смоляных кислот накладывает определенные трудности при его переработке. Возможен вариант, когда перед омылением свободные кислоты предварительно удаляют с применением дистилляции [23]. Подобная модификация ТП позволяет удалить избыток кислот, а также делает этап последующего омыления более эффективным в плане конверсии эфиров фитостеринов в свободные фитостерины и уменьшает необходимое количество щелочи для омыления и количество кислоты, необходимое для последующей нейтрализации. При этом получается дистиллированный ТП с КЧ менее 30 мг КОН/г.

Процесс омыления является эффективным и позволяет получать свободные фитостерины с высокой конверсией. Однако существует ряд недостатков, связанный с последующей обработкой, когда соли (мыла жирных и смоляных кислот) необходимо подкислить и отделить от водной фазы перед дальнейшим выделением. Стадия подкисления приводит к образованию большого количества кислых соленых сточных вод или осадка средней фазы, который впоследствии необходимо обрабатывать. При слишком высоких температурах омыления значительная часть фитостеринов будет подвержена термической деструкции, что дальнейшая переработка будет нерациональна.

Переэтерификация

Альтернативно фитостерины выделяют из реакционной среды, в которой сложные эфиры жирных кислот сначала превращают в соответствующие спиртовые эфиры жирных кислот с использованием различных методов каталитической переэтерификации.

Сложные эфиры жирных кислот таллового пека переэтерифицируют с использованием низшего спирта, обычно спирта C_{1-4} , такого как метанол или этанол [19,52,57] или высококипящего многоатомного спирта, такого как этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин [19]. Также переэтерификацию проводят с использованием низшей алкановой кислоты (особенно муравьиная кислота или уксусная кислота) или сложным эфиром низшей алкановой кислоты (метиловый или этиловый эфир) [13].

Переэтерификацию проводят как без катализатора [57], так и в его присутствии [19,52,57]. Катализатор обычно представляет собой щелочной агент, такой как алкоксид [19] или оксид [19,57] щелочного металла, или щелочноземельного металла (например, CaO или MgO), а также кислотный агент, например, серная кислота или кислая ионообменная смола [52].

Давление и температурный режим реакции переэтерификации подбирают в зависимости от количества добавленного спирта в пеке и от давления пара смеси. Как правило, давление выбирается таким образом, чтобы спирт не мог выкипеть

при выбранной температуре. Так при давлении свыше 5 МПа, желательно при давлении в диапазоне 6...12 МПа переэтерификацию проводят при температуре ниже 300 °С (около 250...295 °С), чтобы избежать разложения фитостеринов и получить высокую конверсию свободных фитостеринов и спиртовых эфиров жирных кислот во время реакции. При атмосферном давлении температура реакции может быть в диапазоне 80...170 °С [19].

Кроме того, присутствие небольшого количества воды усиливает реакцию переэтерификации [13,57]. Это, очевидно, вызвано одновременным гидролизом в ходе реакции и ингибированием обратимой этерификации между жирными кислотами и фитостеринами в результате чего достигается увеличение конверсии.

Реакция переэтерификации является равновесной реакцией. Когда для реакции используется низкомолекулярный спирт, практически невозможно довести реакцию до завершения путем удаления продуктов реакции из системы. Поэтому важно использовать для реакции стехиометрический избыток спиртовых реагентов [19]. Как правило, массовое отношение таллового пека к низшему спирту составляет 20:1...1:1. Предпочтительно массовое отношение ТП к воде находится в диапазоне 100:1...20:1.

Возможен вариант, когда остаток после удаления спиртовых эфиров жирных кислот рециркулируют в зону реакции переэтерификации, чтобы подвергнуть непрореагировавшие эфиры жирных кислот [57]. Или же данный остаток подвергают омылению со щелочным агентом, таким как гидроксид, оксид и карбонат щелочного металла; гидроксид, оксид и карбонат щелочноземельного металла или их комбинации.

Опционально сорастворитель, такой как углеводороды, диоксид углерода или вода, добавляют для регулирования вязкости реакционной смеси, в частности, для снижения вязкости или для усиления реакции переэтерификации в реакционной зоне. Введение сорастворителя, такого как метилформиат или метилацетат, образует частично гомогенную фазу, в которой переэтерификация происходит легче [13].

В случае, когда кислотное число исходного сырья относительно низкое по сравнению с числом омыления, перед проведением переэтерификации свободные жирные и смоляные кислоты возможно перевести в соответствующие соли с использованием оксида, гидроксида или алкоксида щелочного металла или щелочноземельного металла [19].

Предварительная обработка ТП водой или водяным паром перед переэтерификацией позволяет убрать большую часть растворимых солей (в том числе сульфат натрия) [52]. Кроме того, на данной стадии может быть использован соразтворитель, такой как метанол или этанол, чтобы способствовать разрушению эмульсий и способствовать переэтерификации [52,58]. Кроме того, переэтерификацию можно ускорить с применением ультразвука вместе с силовым смесителем [13].

По известному способу [47] связанные фитостерины переводят в свободную форму по реакции переэтерификации или переамидирования с применением длинноцепочечных спиртов или полиспиртов, гликолей или полигликолей, аминов или полиаминов, или алканоламинов. Реакцию проводят в присутствии металлических катализаторов, предпочтительными являются оксид цинка, гидроксид натрия, калия или лития и оловоорганические катализаторы или совсем не требуется использование катализатора. Остаточные реагенты и их соответствующие алканольные или алканоламиноамидные эфиры, оставшихся в продукте реакции, реагируют с веществами содержащие эпоксидные группы.

Отделение алкиловых эфиров жирных кислот преимущественно осуществляют с использованием устройства, в котором смесь обрабатывают таким образом, что она не кипит на поверхности выпарного аппарата. Предпочтительным вариантом для осуществления данного процесса является молекулярный испаритель. При использовании такого устройства количество капель и других частиц, которые уносятся с потоком газа, минимально [52].

1.3.2. Концентрирование фракции фитостеринов

В большинстве способов исходным сырьем для получения фитостеринов является талловый пек. В то же время можно отметить некоторые технологические способы по предыдущему уровню техники, описывающие выделение фитостеринов из неомыляемых веществ полученных из различных талловых фракций (талловое масло, дезодораты растительного масла и др.). Основные принципы в этих способах часто применяются на определенных стадия процесса в рамках переработки таллового пека.

Дистилляция

Большинство способов по выделению неомыляемых веществ из таллового пека используют процесс дистилляции или выпаривания в высоком вакууме. Эти способы основываются на различие в летучести между неомыляемыми веществами, жирными и смоляными кислотами (летучими) и органическими мылами (нелетучими). В случае разделения дистилляцией разница между температурами кипения летучих продуктов настолько велика, что разделение возможно при высоком уровне эффективности.

Свободные фитостерины, полученные известными способами, концентрируют с помощью последовательных дистилляций, выполняемых в специальных теплообменных аппаратах с непрерывным образованием пленки: испаритель с падающей, с протертой или с тонкой пленкой, а также молекулярный испаритель [57].

Омыленный талловый пек подвергается испарению в высоком вакууме с получением продукта богатого ценными неомыляемыми веществами в виде дистиллята [21,45,51,56]. Высоковакуумное испарение проводят в молекулярном испарителе или испарителе с протирочной пленкой при температуре 100...350 °C и при давлении в диапазоне 2500...100 Па или менее [21,45,51]. Нелетучий остаток органических мыл подкисляется минеральной кислотой [51].

Другой способ основан на предварительном подкислении омыленного пека, содержащего смесь натриевых солей жирных и смоляных кислот и свободных

фитостеринов, минеральной кислотой. В большинстве случаев используют серную [23,41,50,53,55,56], соляную [23,50,53,55], фосфорную [23,50] или органическую кислоту [23,50]. В результате образуется смесь с кислотным числом 50...150 мг КОН/г, состоящая из жирных и смоляных кислот и свободных фитостеринов.

При этом нейтрализацию проводят при в диапазоне температур 90...130 °С в течение 1...10 ч [23,50]. В основном используют высокие температуры, благодаря чему снижается вязкость, и тем самым эффективно происходит смешение пека и кислоты, способствуя более быстрой нейтрализации. Обычно используется водный раствор 30 мас. % серной кислоты, также применяются другие концентрации, например, 10...93 мас. % [55]. Количество минеральной кислоты берется в такой степени, что рН водной фазы составляет не более 3...3,8 [53,55]. Это означает, что практически все органические кислоты находятся в свободной кислотной форме. Так же возможно добавлять кислоту в 20 % стехиометрическом избытке от количества, необходимого для нейтрализации остаточного щелочного металлического основания, присутствующего в омыленном пеке [50]. В то же время рН рекомендуется удерживать между 5,8 и 6,3. Поскольку более высокий рН приведет к затруднению на последующих стадиях удаления воды, а более низкий рН будет катализировать возврат свободных фитостеринов в их этерифицированную форму во время хранения и обработки [23,50].

После нейтрализации смесь непосредственно подается на испаритель [17,40] либо предварительно удаляют сульфаты щелочных металлов, образующиеся при подкислении, путем декантации или центрифугирования [41]. Рабочие условия для тонкопленочного испарения: температура – 150...200 °С и давление – 0,01...4 кПа, для молекулярного испарения: температура – 240...300 °С и давление – 0,1...10 Па.

Возможен вариант, когда после подкисления и образования двух фаз (органической и водной) водную фазу предварительно отделяют, а органическая фаза упаривают на испарителе [23,50,53,56]. После подкисления температуру реакционной смеси поддерживают ниже 100 °С в течение 5...120 мин без перемешивания, чтобы обеспечить разделение водной и органической фазы [50,55]. Так же время отстаивания можно увеличивать до 12 ч при устойчивой эмульсии

[23]. Остаточное содержание воды в органической фазе после фазового разделения обычно составляет не более 5 мас. %. В большинстве случаев органическую фазу перед стадией испарительного фракционирования подвергают предварительной обработке для удаления остаточной воды, например, в вакуумном дегазаторе [23,50,53,55] или с помощью прижимной ленты [23], в которой давление не превышает атмосферного, а температура поддерживается ниже 105 °С для предотвращения реверсии свободных фитостеринов в их эфиры по мере удаления воды.

На первой стадии испарительного фракционирования органической фазы, полученной после подкисления, перегоняют жирные и смоляные кислоты [23,50,55,56]. Процесс может быть выполнен с использованием тонкопленочного испарителя без частичного конденсатора, испарителя с протертой пленкой [23,55] или молекулярного испарителя [53,56]. Температура в испарителе находится в диапазоне 170...250 °С и при давлении 10...1000 Па [23,50,55]. Испаритель работает при температуре в диапазоне 250...320 °С и при давлении не более 500 Па [23,56].

Дистиллят фракции жирных и смоляных кислот можно подвергнуть дальнейшей дистилляции для получения отдельных фракций жирных и смоляных кислот.

На второй стадии испаряют кубовую фракцию, содержащую фитостерины и остаточные тяжелые компоненты. Высоковакуумное испарение предпочтительно проводят в тонкопленочном испарителе или в молекулярном испарителе. Температура в испарителе находится в диапазоне 170...290 °С и при давлении 1...500 Па [50,55,56].

В качестве альтернативы на первой стадии испарительного фракционирования перегоняют жирные и смоляные кислоты и фитостерины от тяжелой фракции [53]. Фракционирование проводят в молекулярном испарителе в диапазоне температур 240...300 °С и при давлении не более 10...50 Па. Дальнейшая фракционная дистилляция позволяет получить из дистиллята фракцию жирных и смоляных кислот, а также фракцию фитостеринов. Для этого применяют тонкопленочный

испаритель, оснащенный конструкцией, улучшающей эффективность фракционирования (например, ректификационная колонна или частичный конденсатор), либо с помощью отпарной колонны. Температура при этом находится в диапазоне 170...290 °С и давлении 10...500 Па. Фракционирующий эффект молекулярного испарителя недостаточен для этой стадии, кроме того, молекулярный испаритель нельзя использовать в сочетании с ректификационной колонной или частичным конденсатором.

В том случае, когда проводят переэтерификацию таллового пека с получением фракции свободных фитостеринов и алкиловых эфиров жирных кислот, последнюю фракцию испаряют при пониженном давлении с использованием тонкопленочного испарителя или испарителя с падающей пленкой, избегая перегонки свободных фитостеринов [13,19,57].

В частности, переэтерифицированные эфиры выпаривают из смеси продуктов реакции при температуре 130...250 °С и давлении в диапазоне 0,1...5 кПа [57]. Кубовый остаток с фракцией фитостеринов испаряют от тяжелых компонентов при температуре 250...310 °С и давлении 0,01...0,3 кПа.

После чего свободные фитостерины могут быть легко отделены с помощью испарительных аппаратов, таких как тонкопленочный испаритель или молекулярный испаритель. Возможность применения молекулярного испарителя позволяет задействовать низкие температуры дистилляции и глубокий вакуум, чтобы избежать разрушения и потери фитостеринов. Наиболее предпочтительными условиями для дистилляции являются давление 1,333...1333 Па и температура 180...310 °С. В случае использования фракционирующей колонны – 13,33...666,6 Па и 170...230 °С в верхней части и 240...280 °С в нижней части [19,47]. Органические соли, образующиеся на стадии этерификации, могут быть полностью или частично подкислены до соответствующих кислот перед проведением стадии фракционирования.

В случае, когда для выпаривания используется тонкопленочный испаритель гребенчатого типа с большим зазором, мыла не плавятся и осаждаются на

нагревательных поверхностях. Лишь частично упаренные, они образуют тонкие пленки с повышенной вязкостью и почти не стекают вниз [38].

Если сырье было получено в виде натриевого или калиевого мыла (т.е. натриевые или калиевые соли жирных и смоляных кислот) или их смеси, его можно перевести в металлическое мыло с пониженной температурой плавления путем реакции ионного обмена с одним металлическим соединением. Такими соединениями могут выступать соли и основания цинка, железа, марганца, магния, кальция, свинца или алюминия, а также оксиды, сульфаты, гидроксиды, карбонаты, ацетаты и/или хлориды цинка, железа, марганца, магния, кальция, свинца и/или алюминия. Также подходят другие соединения металлов, которые образуют низковязкие металлические мыла при температурах ниже 180 °С. Обмен металлов может быть частичным, что остается около 30 % натриевых или калиевых мыл, или быть полным (менее 5 % натриевых или калиевых солей) [44].

Основная проблема, связанная с этим методом разделения, заключается в очень высокой температуре плавления органических мыл. Следует отметить, что даже при расплавлении эти мыла образуют чрезвычайно вязкие жидкости [59]. Кроме того, многие из неомыляемых веществ чувствительны к температуре, тем самым ставя под угрозу выход разделения и качество конечного продукта. Эти два фактора в совокупности затрудняют промышленную обработку.

Экстракция

Процесс концентрирования ценных веществ из омыленного таллового пека возможен с помощью экстракции растворителем, используя различия в растворимости между неомыляемыми веществами и мылами [5,6,20,51]

На первом этапе происходит смешение омыленного таллового пека с водой и деэмульгирующим низкомолекулярным спиртом. После чего гомогенат экстрагируют углеводородным растворителем [5,6,20].

Присутствие спирта является необходимым, так как в его отсутствии возникает стабильная нерасслаивающаяся эмульсия по типу вода-масло [6]. В качестве низкомолекулярного спирта используют изопропиловый спирт [6].

Соотношении ОТП: спирт соотносится как 1: 0,7...1, соотношение гомогенат – углеводород = 1: 3,5...4 [5], а также соотношение спирт: углеводород = 1: 12...1:20 [6]. Массовые соотношения ОТП к воде составляют 1:1...3 [5,43]

В качестве углеводородных растворителей используют нерастворимые в воде органические растворители, такие углеводороды с прямой цепью – гексан [20,43], гептан [43], октан [43], ароматические (толуол, ксилол), углеводороды с разветвленной цепью [43], циклические углеводороды (циклогексан или метилциклогексан) [43] или углеводородные смеси, содержащие любое из этих соединений. Среди них предпочтительно используют гексан и/или гептан, которые могут быть легко отделены, а также бензиновая фракция (Нефрас-2) [5,6]

Однако использование бензина в качестве экстрагента вызывает заметное осложнение на стадии разделения органического и водного слоя за счет образования устойчивой эмульсии типа вода-масло [6].

Хотя массовые соотношения ОТП к углеводороду особо не ограничено, оно обычно в 1...10 раз по весу превышает ОТП после разбавления водой [20], в некоторых случаях соотношения составляют 1:2...6 [43] для увеличения выхода неомыляемых веществ. Выход экстракции тем лучше, чем больше количества растворителя используется, но это приводит к повышению затрат при регенерации растворителей.

Экстракцию главным образом проводят при температуре ниже температуры кипения используемого углеводородного растворителя (в основном на 10 °С ниже) [20]. Технически процесс экстракции может также выполняться при более высоких температурах, но тогда он менее экономичен. Давление на стадии экстракции зависит от температуры: чем выше температура, тем выше давление. Предпочтительно давление равно давлению пара при температуре экстракционной смеси на стадии экстракции [43].

На следующем этапе происходит разделение образующейся смеси на экстрактивный раствор, содержащий растворитель и неомыляемые вещества, и рафинатный раствор (соли кислот, вода и спирт). В большинстве случаев

продолжительность времени разделения может составлять всего несколько секунд [43].

Углеводородная фаза, отделенная во время экстракции, может содержать небольшие остатки солей жирных и смоляных кислот, а также неорганических солей. Эти примеси можно вымыть из углеводородной фазы водой до нейтральной среды [20,43]. После чего из экстрактного раствора отделяют растворитель и воду дистилляцией и получают концентрат неомыляемых веществ.

Рафинатный раствор, состоящий из солей жирных и смоляных кислот, обрабатывают минеральной кислотой, например, серной или соляной, получая их в свободном виде [51]. Водный слой после нейтрализации и извлечения кислот может быть повторно использован путем разделения на растворитель и воду фракционной дистилляцией.

Экстракцию проводят в непрерывном [20] или периодическом режиме [20,39,40,51]. Данный процесс можно комбинировать с другими способами концентрирования. Например, после дистиляции жирных кислот из реакционной массы фитостерина можно экстрагировать с помощью полярного растворителя, предварительно растворив остаток в неполярном растворителе [13].

Основным ограничением метода на основе растворителей является то, что имеющиеся в настоящее время растворители недостаточно селективны для эффективного разделения неомыляемой и омыляемой фракции. В результате многие процессы экстракции используют смесь более чем одного растворителя, что делает процесс извлечения растворителя неосуществимым при попытке получить ценные продукты с тем качеством и экономичностью, которые требуются сегодня рынком. Кроме того, требуется много стадий экстракции и большое соотношение растворитель–сырье, что делает процесс разделения трудоемким [18].

Кристаллизация

Для получения высоко чистого конечного продукта из концентрата неомыляемых веществ (КНВ) после экстракции проводят перекристаллизацию из

одного или нескольких различных растворителей, среди которых ацетон, этанол, изопропанол [39], гексан-метанол-вода [60].

Кристаллизацию КНВ из насыщенного водой метилацетата [5] или этилацетата [6] ведут при температуре 4...15 °С массово-объемном соотношении КНВ: метилацетат 1:5...7 в течение 7...8 ч. При увеличении сухого вещества в растворе снижается чистота продукта, а при увеличении разбавления снижается выход фитостеринов.

Стадию перекристаллизации ведут из низкомолекулярного спирта, например 85%-го изопропилового спирта, при температуре 30...35 °С и при массово-объемном соотношении фитостерины: спирт в 1:20 [5].

Необходимо отметить, что при использовании пека, полученного из лиственничных пород деревьев, содержащего большое количество бетулина, необходимо использовать многостадийную кристаллизацию и различные растворители, повышающие затраты на производство [4,24].

Кроме того, неомыляемые вещества можно получить путем концентрирования экстрактного раствора по мере необходимости, охлаждая и осажда в виде сырых кристаллов [20,42,43].

Высокообогащенную фракцию фитостеринов, содержащую более 15 мас. % свободных фитостеринов вместе с примесями, отделенную и выделенную от алкиловых эфиров, очищают с использованием обычных методов кристаллизации. Фракцию растворяют в водной или неводной смеси растворителей, такие как 2-бутанон, метилизобутилкетон, метил-трет-бутилкетон, этилацетат, метанол, этанол, пропанол, бутанол, гептан, гексан или их смеси. После полного растворения фитостерины кристаллизуют, охлаждая до температуры ниже температуры растворения, отделяют образовавшиеся кристаллы, промывают кристаллы тем же или другим растворителем или смесью растворителей для получения фракции сырца-фитостеринов. В результате перекристаллизации этой фракции в том же или другом растворителе, что и на предыдущей стадии растворения, получают фитостерины высокой чистоты [57].

Комбинация различных процессов позволяет удалять нежелательные примеси, мешающие кристаллизации фитостеринов [61]. Процессы, включающие дорогостоящие стадии экстракции с испарительным фракционированием, могут оказаться эффективными для извлечения фитостеринов, однако они требуют значительных инвестиций, а эксплуатационные расходы на процессы разделения становятся очень дорогими. Кроме того, во время выпаривания частично происходит повторная этерификация фитостеринов, что приводит к более низкому выходу [50].

1.3.3. Очистка

После испарительного фракционирования полученную фракцию фитостеринов в дистилляте или кубовом остатке подвергают очистке с использованием обычных процессов кристаллизации [19,45,47,53,55,56]. Преимущественно растворитель содержит углеводород, спирт и воду (опционально). Кристаллизационную очистку предпочтительно выполняют с использованием двух кристаллизаций. В очистку также могут быть включены одна или две стадии промывки [55].

Смесь растворителей состоит из одного или более растворителя, выбранных из группы кетонов, алканолов или углеводов, а также воды. Предпочтительно смесь растворителей включает метилэтилкетон, метанол и воду [19,45,56]. Другая возможная смесь растворителей содержит углеводород, метанол и воду [45]. Для кристаллизации фитостеринов также можно использовать другие комбинации растворителей [56].

Подходящие растворители включают: спирты, такие как метанол, этанол, изопропанол и их ацетатные эфиры, кетоны, такие как ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, углеводороды C_1 - C_8 или их смеси [23]. Эффективное растворение свободных фитостеринов происходит при температуре более 65 °C и соотношении растворителя к дистилляту 0,5...1,5. Можно использовать и другие температуры, однако растворимость фитостеринов будет уменьшаться при понижении температуры. В некоторой степени температура зависит от отношения

растворителя к дистилляту. Чем больше используется растворителя, тем ниже температура дистилляции и наоборот.

Было обнаружено, что эффективное растворение свободных фитостеринов происходит примерно при 65 °С. После раствор охлаждают, кристаллизацию осуществляют в диапазоне 0...35 °С [50].

Выгодно использовать смесь растворителей, имеющую состав метилэтилкетон – 65...75 мас. %, метанол – 5...20 мас. % и вода – 5...15 мас. %, особенно когда исходное сырье содержит экстрактивные вещества лиственных пород (береза). Это происходит из-за компонентов, схожих по структуре с фитостеринами, которые имеют тенденцию препятствовать очистке [53]. Если источником является чистая хвойная древесина, существует гораздо более широкий выбор возможных растворителей для кристаллизации. Растворитель для кристаллизации включает в следующем весовом соотношении углеводород: низший спирт: вода в 1,5...5: 0...0,5: 0...1. Углеводородным растворителем может быть гексан, гептан, октан, циклогексан, метилциклогексан или их смесь, спиртом является – метанол.

Кристаллизация проводится в смеси одного или нескольких растворителей, включая спирты (этанол и метанол), углеводороды (гептан и гексан), вода и другие органические растворители, такие как ацетон. Конечные температуры кристаллизации могут составлять примерно 0...30 °С, соотношение растворитель и неочищенных фитостеринов составляет примерно 4: 1, 3: 1 или 2: 1 [18].

Перекристаллизацию проводят из смесового растворителя, содержащего 65...75 % метилэтилкетона, 5...20 % метанола и 5...15 % воды [53] или сложной смеси растворителей – 30...90 % гексана, 5...20 % ксилола, 2...10 % этилацетата, до 2 % воды, до 2 % уксусной кислоты, до 2 % метанола и до 5 % ацетона [36].

Таким образом, для получения фитостеринов высокого качества необходимо провести достаточно сложную процедуру очистки, обусловленную многими факторами, такими как тип растворителя, соотношение, температура и др. Кроме того, в зависимости от состава исходного сырьевого потока будут варьироваться и соответствующие условия кристаллизации.

1.4. Перспективы потребления и производства

Фитостерины были известны с начала 1930-х годов и структурно схожи с холестерином, за исключением нескольких заметных различий. Эти структурные различия по сравнению с холестерином значительно влияют на абсорбцию. Растительные стеринны всасываются меньше, чем холестерин, а их концентрация в плазме примерно в 200 раз ниже, чем у холестерина. Растительные станола практически не абсорбируются, и их концентрации в плазме намного ниже, чем у растительных стериннов, при этом примерно 0,15 % растительных станолов и до 2 % растительных стериннов всасываются из кишечника в кровь [26].

Фитостерины и их сложные эфиры снижают уровень холестерина в крови несмотря на то, что фитостерины плохо всасываются в кровоток, а сложные эфиры фитостерины вообще не всасываются. Из-за структурных различий между фитостеринами и холестерином они способны ингибировать абсорбцию как пищевого (экзогенного) холестерина, так и билиарного (эндогенного) холестерина, который выводится из печени с желчью. Предложены три возможных механизма, с помощью которого они препятствуют всасыванию холестерина: физико-химический эффект, такие как конкурентная солюбилизация и сокристаллизация в так называемых смешанных мицеллах в тонком кишечнике; эффект абсорбции, например гидролиз липазами и эстеразами; и влияние на внутриклеточный оборот фитостериннов [2].

Свойство растительных фитостериннов снижать уровень холестерина было впервые обнаружено в начале 1950-х годов, когда в работе [62] было показано, что диетические фитостерины значительно снижают уровень холестерина в сыворотке крови у людей. С тех пор были опубликованы многочисленные исследования снижения холестерина и другие физиологические эффекты фитостериннов.

Пищевые продукты, обогащенные растительными фитостеринами, стали присутствовать на рынке с 1995 года. До этого фитостерины были доступны только в виде пищевых добавок. Однако популярность капсул была ограничена тем фактом, что эффективность растительных фитостериннов в форме капсул не была

клинически доказана [63]. Новая эра интереса к фитостеринам началась с публикации [64], в которой указывается на потенциал продуктов, обогащенных сложными эфирами фитостеринов, с точки зрения как клинической эффективности, так и коммерческого потенциала.

Благодаря высокой биологической активности, фитостерины находят свое применение в кормах для животных, пищевой, фармацевтической, косметической и других отраслях промышленности. Наиболее перспективное направление фитостеринов – применение в профилактических препаратах для регулирования холестерина в крови человека и уменьшения риска сердечно-сосудистых заболеваний, облысения и простатита [65]. В дополнение к их гипохолестеринемическим свойствам, фитостерины обладают противовоспалительной [66,67] и анти-атерогенной фракции активностью [68] и, возможно, обладают противораковым и антиоксидантной активностью [69].

Фитостерины и их сложные эфиры входят в состав различных пищевых продуктов, напитков и добавок (маргарин, пасты с низким содержанием жира, йогурты, йогуртовые напитки, молоко и др.) для снижения уровня холестерина в крови [70]. В косметике (крема, лосьоны и пр. для лица и тела) фитостерины применяются в качестве смягчительного средства, лубриканта, эмульсионного и растворяющего агента.

Кроме того, фитостерины используют в фармацевтической промышленности в качестве исходного материала для производства стероидных гормонов (эстрогены, прогестагены, кортикостероиды). Данный способ осуществляется в процессе биотрансформации фитостеринов до субстратов стероидных соединений с последующим получением ценных продуктов [71–74].

Очевидно, что при современных тенденциях к увеличению продолжительности и качества жизни вопрос об эффективном способе выделения и производстве фитостеринов из растительного сырья является актуальным.

Коммерческие фитостерины подразделяются на два вида – полученные из растительных масел (преимущественно соевого или кукурузного) и из древесины (талловый пек или другие талловые продукты). Соевые фитостерины, как правило,

получены из генетически модифицированных источников, что существенно ограничивает их развитие и применения в определенных регионах. Например, ГМО-продукты запрещены во Франции, Германии, Австрии, Венгрии, Греции, Люксембурге. В связи с этим фитостерины, выделенные из таллового пека, являются предпочтительными.

Размер рынка фитостеринов составляет 23 тыс. тонн (на 2015 г.), совокупный среднегодовой темп роста (CAGR) прогнозируется на уровне 8...9 % в течение 5 лет, обусловленный такими факторами как увеличение смертности по причине сердечно-сосудистых заболеваний, многочисленные преимущества для здоровья, увеличение способов конечного применения и различные мероприятия со стороны государственных контролирующих органов [75].

Около 70 % объема фитостеринов потребляется в Европе и Северной Америке, в то время такие регионы, как Азия, Восточная Европа и Латинская Америка показывают низкий уровень проникновения. Европейский Союз является ключевым рынком сбыта для фитостеринов, выделенных из пека, из-за его строгих правил к обороту ГМО, тогда как в других регионах, в том числе в Северной Америке показали рост объемов продаж сое-производные фитостеринов.

Рынок фитостеринов в фармацевтике, по прогнозам, будет самым быстрорастущим на 5 лет (рисунок 6). Тем не менее, в сегменте продуктов питания потреблялось наибольшее количество фитостеринов в 2014 году (51 %) и прогнозируется к следованию той же тенденции на ближайшие пять лет. Среднегодовой темп роста рынка фитостеринов в сегменте лекарственных средств, по прогнозам, вырастет в среднем более чем на 9 %, в то время как в косметике и сегменте кормов, по прогнозам, рост составит ниже 8 % (с 2015 по 2020 годы) [75].

Страны-производители фитостеринов – Финляндия, Германия, США, Израиль, Франция, Швеция, Голландия [70]. Основные компании, добывающие фитостерины из таллового сырья, представлены на рисунке 7.

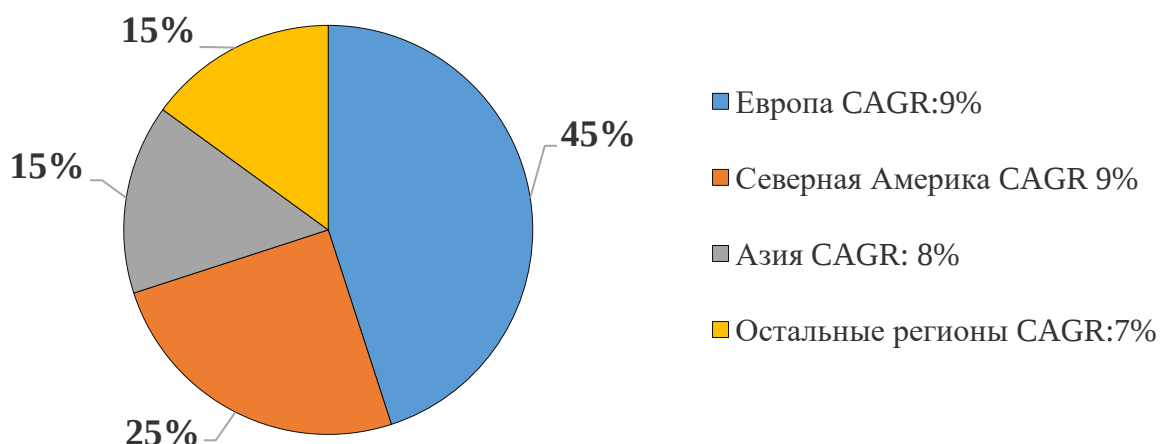


Рисунок 6 – Региональные рынки фитостеринов на 2015 год

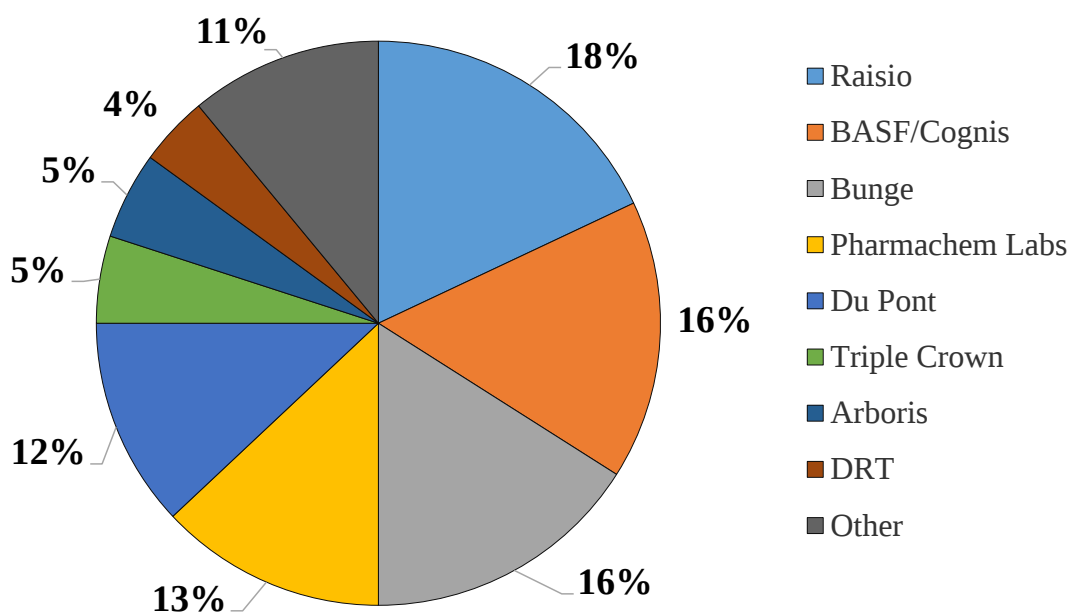


Рисунок 7 – Основные производители фитостеринов по состоянию на 2015 год

Фитостерины представляют собой консолидированный рынок – свыше 75 % объемов соответствуют топ-5 игрокам. Raisio, BASF и Bunge являются лидерами рынка. Arboris является крупнейшим производителем фитостеринов, выделенных из таллового пека, с долей рынка 5 %.

Хотя польза для здоровья от фитостеринов является общепризнанной, рост рынка ограничен недоступностью сырья, а именно таллового пека, который находится в неэластичном предложении при поставках. Недоступность сырья держит цены на фитостерины на уровне выше 5...7 тыс. \$ за тонну сырых фитостеринов. Стоит отметить, что в Российской Федерации отсутствует

производство фитостеринов. В то же время импорт фитостеринов в РФ также отсутствует.

1.5. Другие продукты комплексной переработки таллового пека

Важной составляющей таллового пека является наличие ценного эссенциального пищевого компонента – поликозанола.

Поликозанол представляет собой смесь высокомолекулярных алифатических спиртов с длиной цепи от 20 до 37 атомов углерода. В талловом пеке основную часть составляют 1-докозанол ($C_{22}H_{46}O$), 1-тетракозанол ($C_{24}H_{50}O$) и 1-октакозанол ($C_{28}H_{58}O$).

Известно, что поликозанол, в частности, 1-докозанол используется в качестве смягчающего средства, эмульгатора и загустителя в косметике [76], в качестве противовирусного средства для сокращения продолжительности герпеса [77], а также улучшает липидный профиль крови [78]. Смесь высших первичных алифатических спиртов в относительно узком количественном соотношении проявляет новые свойства: противотромбоцитные, антитромботические и/или антиишемические, а также противодействует образованию индуцируемых лекарствами язв. В следствие чего данная смесь может использоваться в качестве активного ингредиента фармацевтических препаратов [79].

Механизм действия поликозанола основан на модуляции ГМГ-КоА-редуктазы, на поглощение желчных кислот и частичной утилизации молочной кислоты. Активные компоненты поликозанола замедляют выработку холестерина. Также обнаруживает развитие атеросклеротических заболеваний, улучшает чувствительность тканей к инсулину. Этот компонент активно воздействует на пролиферацию мышечных клеток, стимулирует активное потребление тканями кислорода во время физических нагрузок, улучшает нервно-мышечные функции, повышает выносливость, увеличивает запасы гликогена в мышцах. Он эффективен при болях в мышцах после физических нагрузках, а также при мышечных дистрофиях и других мышечных заболеваниях [80].

Жирные и смоляные кислоты

Жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ) – представляют собой смесь одноосновных непредельных кислот (олеиновая, линолевая, пиноленовая) с примесью насыщенных карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ (пальмитиновая ($n=15$) и стеариновая ($n=17$)) нормального строения алифатического ряда с четным числом атомов углерода.

Применяются ЖКТМ в качестве компонента топливных присадок, смазочных материалов и буровых растворов. Кроме того очищенные ЖКТМ используют в качестве кормовой и пищевой добавки [81].

К смоляным кислотам относятся монокарбоновые трициклические дитерпеновые кислоты, имеющие общую формулу $C_{19}H_{27-31}COOH$. Эти вещества различаются строением заместителя при атоме углерода (С-13), а также количеством и положением двойных связей.

Основными областями применения канифоли являются получение солей (резинатов), а также глицериновых эфиров канифоли (обычной, малеинизированной, диспропорционированной и гидрированной), применяющихся в качестве эмульгаторов в процессах полимеризации, а также компонентов смол, адгезивов и термопластичных материалов для разметки дорог [81].

В зависимости от содержания жирных и смоляных кислот, а также наличия других компонентов можно выделить следующие продукты: талловая канифоль, легкое талловое масло, дистиллированное талловое масло, талловые жирные кислоты (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Характеристика талловых продуктов

Название	Жирные кислоты, %	Смоляные кислоты, %	Нейтральные вещества, %
Талловая канифоль	5-10	80-95	5-6
Легкое талловое масло	33-58	1-2	32-64
Дистиллированное талловое масло	60-80	6-30	3-6
ЖКТМ	93-97	1-2	0,5-1

1.6. Выводы из литературного обзора

Проведен аналитический обзор известных литературных и патентных источников по теме диссертационной работы. Изучена информация по технологии переработки таллового пека с получением биологически активных веществ.

1. Талловый пек может быть сырьем для ряда ценных продуктов. Переработка таллового пека с целью выделения фитостеринов – одно из наиболее перспективных направлений. Фитостерины, обладая биологически активными свойствами, находят свое применение во многих областях промышленности. В связи с этим разработка технологии по выделению фитостеринов из таллового пека представляет собой актуальную задачу.

2. Существует достаточно много технологий переработки таллового пека как российских, так и зарубежных, позволяющие выделять фитостерины необходимого качества. Однако многие технологии характеризуются малым выходом фитостеринов в пересчете на теоретическое содержание в талловом пеке, большим числом стадий и энергоемкостью процесса, а также ограничениями в применении определенного вида сырья.

3. Обусловленность подбора условий переработки таллового пека, позволяющие минимизировать содержание нежелательных компонентов в конечном продукте, вызвана природой древесины, используемой на ЦБК.

4. Разработка способа выделения фитостеринов из продуктов переработки растительного сырья, в частности, из таллового пека, с высоким выходом, минимальным количеством стадий переработки и приемлемой для соответствующей области применения чистотой продукта до сих пор является актуальной научной задачей.

5. Одним из наиболее эффективных способов выделения фитостеринов является щелочной гидролиз таллового пека с последующей экстракцией. После чего концентрирование фитостеринов осуществляется с применением дистилляции и/или кристаллизации.

6. При выборе оптимальных условий омыления наибольшее влияние оказывают такие факторы, как концентрация щелочи, температура и продолжительность процесса.

7. При экстракции омыленного пека необходимо подобрать такой экстрагент, позволяющий эффективно выделять фитостерины при этом минимизируя выделение других примесей. Подбор оптимальных условий (температура экстракции, соотношение сырье: экстрагент, время экстракции или метод экстракции) должен осуществляться с учетом минимизации потерь фитостеринов.

8. Концентрирование фракции фитостеринов возможно с помощью дистилляции или кристаллизации концентрата неомыляемых веществ. Дистилляция имеет ряд преимуществ перед кристаллизацией, однако из-за сложного компонентного состава исходного сырья требуется основательные расчеты, чтобы получить продукт требуемого качества.

9. Получение фитостеринов высокого качества с содержанием основных веществ более 95 % осуществляется преимущественно путем перекристаллизации концентрата фитостеринов. При этом тип растворителя, соотношения и условия проведения перекристаллизации находятся в определенной зависимости от сырья фитостеринов.

10. Учитывая достаточно высокие требования к чистым продуктам и степень разработанности темы, концепция данной работы должна основываться на получении не чистых веществ, а их концентратов для дальнейшей переработки.

На основании вышеизложенного в ходе данной работы предусматривается исследование и разработка технологии извлечения фитостеринов в процессе омыления таллового пека и последующих стадиях экстракции и ректификации.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объект исследования и исходные вещества

Объектом исследования в данной работы являлся талловый пек, производимый на АО «Котласский ЦБК» (г. Коряжма) по СТО 05711131-020-2011.

В ходе данной работы использовались следующие материалы:

- холестерин, гексаметилдисилазан и триметилхлорсилан, β -ситостерин (техническая смесь с кампестеролом, стигмастеролом и β -ситостанолом в качестве примесей), циклоартенол, 24-метиленициклоартенол и бетулинол фирмы “Sigma-Aldrich” использовались без дополнительной очистки;
- растворители – гексан, этилацетат, изопропиловый спирт, метилэтилкетон и моноэтиленгликоль – очищали по общепринятым методикам [82];
- гидроксид натрия имел степень чистоты ЧДА и не требовал дополнительной очистки;
- фракция парафин C_{10} - C_{13} и C_{14} - C_{17} – товарные продукты производства компании ООО “Кинеф”, соответствующие ТУ 0255-021-05766480-2006 и ТУ 0255-023-05766480-2006;
- образцы чистых фитостеринов, предоставленные компанией Les Dérivés Résiniques et Terpéniques (DRT, Франция) и Yichun Dahaigui Life Science Co., Ltd (DHG, Китай), использовали без дополнительной очистки.

2.2. Методы исследования сырья, продуктов и полупродуктов

Определение кислотного числа, числа омыления, неомыляемых веществ, натриевых солей, воды по Фишеру

Кислотное число (КЧ) определяли по стандартизированной методике – ГОСТ 17823.1 (в качестве растворителя использовали толуол, индикатор – фенолфталеин); число омыления (ЧО) – по ГОСТ 5478-2014; массовую долю неомыляемых веществ – по ГОСТ Р 50482-93. Массовую долю Na-солей (мыл) в

образцах определяли по ГОСТ 5480-59 (п.1 и 4, с изменениями). Массовую долю воды в сырье, продуктах и полупродуктах определяли по ГОСТ Р 56340-2015.

Определение эфирного числа

Определение эфирного числа (ЭЧ) в омыленном талловом пеке проводили следующим образом: образец омыленного таллового пека экстрагировали углеводородным растворителем C_{10} - C_{13} , из объединенных экстрактивных вытяжек отогнали растворитель, экстракт сушили до постоянного веса. После чего в экстракте определяли ЭЧ как разницу между ЧО и КЧ.

Определение содержания свободных и связанных фитостеринов

Навеску сырья (около 0,5 г) и холестерин (0,02...0,03 г) взвешивали в конической колбе (для таллового пека предварительно проводят омыление - добавляли раствор 0,3 г гидроксида калия в 20 см³ этилового спирта, колбу присоединяли к обратному холодильнику и кипятили раствор в течение 1 ч, затем холодильник промывали небольшим количеством этилового спирта и охлаждали содержимое колбы).

Добавляли 20 см³ дистиллированной воды и 60 см³ гексана и количественно переносили в делительную воронку. Плоскодонную колбу после экстракции промывали дважды гексаном, используя всего 20 см³. Смесь отстаивали до полного разделения слоев. Нижний слой – раствор мыла – сливали, а гексановый раствор неомыляемых веществ отбирали через верх делительной воронки и количественно переносили в сухую, взвешенную коническую колбу. Гексан отгоняли на водяной бане, колбу охлаждали и к полученному остатку добавляли 5 см³ ацетона, который затем так же отгоняли на водяной бане.

К содержимому колбы с остатком добавляли 1 см³ реактива TRI-SIL (гексаметилдисилазан: триметилхлорсилан: пиридин в массовом отношении 3:1:9). Смесь выдерживали при температуре 60...70 °С в течение 5 мин, а затем выдерживали при комнатной температуре 15 мин.

В колбе при этом образовывался гетерогенный раствор – выпадали соли пиридина. После разделения слоев использовали верхний слой для хроматографического анализа.

Газожидкостная хроматография

Для газожидкостной хроматографии использовали газовой хроматограф Хроматек 5000.1 (Россия), оборудованный пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную хроматографическую колонку длиной 30 м и внутренним диаметром $2,5 \cdot 10^{-4}$ м. Неподвижная фаза – 5 % фенил 95 % диметилполисилоксан, толщина пленки $12,5 \cdot 10^{-8}$ м. В качестве газа-носителя использовался гелий при давлении $9,5 \cdot 10^{-4}$ Па на входе в колонку. Инжектор и детектор был нагрет до 310 °С. Применяемая температурная программа была следующей: 60 °С в течение 1 мин, затем градиент от 15 °С·мин⁻¹ до 200 °С, после градиент от 2,5 °С·мин⁻¹ до 300 °С. Для идентификации фитостеринов использовали следующие стандарты: β-ситостерин, циклоартенол и 24-метиленциклоартенол и бетулин.

Термогравиметрия (ТГ) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК)

Термогравиметрический анализ проводили с использованием термомикровесов TG209 F1 Netzsch Gerätebau в атмосфере аргона (объемная доля аргона — не менее 99,999 %) в области температур 25...400 °С. Термомикровесы позволяют фиксировать изменение массы до $\pm 0,1$ мкг.

Скорость нагревания тигля с веществом массой 8...12 мг составляла 5 °С/мин. Методика проведения ТГ анализа стандартная, согласно Netzsch Software Proteus. За температуру начала разложения принимали температуру, соответствующую потере массы 2 %.

Для изучения теплофизических свойств фитостеринов использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 *Phoenix* (NETZSCH, Германия). Конструкция калориметра DSC204F1 и методика работы описаны в

работах [83,84]. Надежность работы калориметра проверяли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка (степень чистоты 99,9 %). В результате было установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют измерять температуры фазовых превращений с погрешностью $\pm 0,5$ °С, энтальпий переходов – ± 2 %.

При ДСК-измерении образцы массой 8...12 мг выдерживались при постоянной температуре – 25 °С – в течение 30 мин в токе высокочистого аргона (объемная доля аргона — не менее 99,999%); после проводилось охлаждение до – 20 °С с последующим нагреванием с постоянной скоростью (5 °С /мин) до 300 °С. Измерения завершали последующим охлаждением системы до комнатной температуры.

Определение теплоемкости

Для изучения теплоемкости (C_p) в области температур –10...297 °С использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 *Phoenix* (NETZSCH, Германия). Измерения проводили при средней скорости нагрева ампулы с веществом 10 °С/мин. Теплоемкость определяли методом отношений (Ratio method). В качестве стандартного образца сравнения использовали корунд. Методика определения C_p по данным ДСК измерений подробно описана в работе [83,84] и Netzsch Software Proteus. Погрешность определения C_p составляла ± 2 %.

Индивидуальные значения C_p^0 при разных температурах определялись согласно уравнению (1):

$$C_p^0 = \frac{m_{std}}{m_s} \cdot \frac{DSC_s(T) - DSC_{bl}(T)}{DSC_{std}(T) - DSC_{bl}(T)} \cdot C_{p, std}^0, \quad (1)$$

где C_p^0 – удельная теплоемкость образца при температуре T , $C_{p, std}^0$ – удельная теплоемкость стандарта (корунда) при температуре T , m_{std} – масса стандарта, m_s – масса исследованного образца, DSC_s – величина ДСК-сигнала при температуре T из кривой образца (мкВ), DSC_{std} – величина ДСК-сигнала при температуре T из

кривой стандарта (мкВ), DSC_{bl} – величина ДСК-сигнала при температуре T из базовой линии (мкВ).

Для расчета теплоемкости были проведены три различных измерения: базовой линии, стандарта (корунда) и исследуемого образца. В этих измерениях сохранялись идентичные следующие параметры: поток аргона, скорость потока аргона, начальная температура, скорость нагрева и скорость сканирования, масса тигля и крышки, положение тигля на сенсоре. При измерении теплоемкости образец выдерживали при постоянной температуре в течение 30 мин в токе аргона; после чего нагревали с постоянной скоростью (5 °С/мин) до заданной температуры; измерения завершали последующим охлаждением системы до комнатной температуры. Измерения базовой линии и стандарта проводили в том же режиме.

Определение динамической вязкости, температуры размягчения, каплепадения и текучести

Динамическую вязкость определяли по стандартизированной методике – ASTM 2196, температуру размягчения – ГОСТ 23863 метод Б, температуру каплепадения – ГОСТ 6793-74, температуру текучести – ГОСТ 20287-91 метод Б.

2.3. Методика омыления таллового пека

Процесс омыления таллового пека проводили в обогреваемом реакторе объемом 1 л (производства NORMAG LABOR- und PROZESSTECHNIK GmbH, Германия) с верхнеприводной мешалкой, термопарой и обратным холодильником. В реактор загружали около 200 г исходного сырья, добавляли расчетное количество этиленгликоля и водного раствора щелочи требуемой концентрации. Реакционную смесь нагревали до заданной температуры и выдерживали определенное время при интенсивном перемешивании. Полученную реакционную смесь анализировали на содержание свободных фитостеринов.

Для изучения процесса экстракции омыление проводили в обогреваемом реакторе объемом 5 л с верхнеприводной мешалкой, термопарой и обратным холодильником. В реактор загружали около 2000 г исходного сырья, добавляли

расчетное количество этиленгликоля и водного раствора щелочи требуемой концентрации. Реакционную смесь нагревали до заданной температуры и выдерживали определенное время при интенсивном перемешивании.

2.4. Методика оптимизации процесса омыления

Экспериментальный план

Для получения математического описания процесса омыления таллового пека и изучения влияния независимых переменных на содержание фитостеринов в омыленном талловом пеке и эфирное число в экстракте спланировали и реализовали трехфакторный эксперимент (Приложение Б). Для этого использовали центральный композиционный план (ЦКП) с тремя факторами: температура омыления (x_1), продолжительность процесса (x_2) и избыток щелочи (x_3) (таблица 2.1). Избыток щелочи брали из расчета по ЧО таллового пека. Уровни факторов основаны на предварительных экспериментах и были выбраны для охвата диапазона значений, представляющих практический интерес. ЦКП состоял из 3 факторного 2-х уровневого плана с 8 точками, дополненными 6 звездными точками с плечом равным 1 и в центре плана. Вся конструкция состояла из 15 экспериментальных точек, выполненных в случайном порядке, чтобы компенсировать систематические погрешности эксперимента. Значение отклика в каждой экспериментальной точке было определено как минимум по двум опытам.

Таблица 2.1 – Факторы и уровни ЦКП для изучения омыления таллового пека

Фактор	Условное обозначение	Нижний уровень	Основной уровень	Верхний уровень
		-1	0	+1
Температура, °C	x_1	110	120	130
Продолжительность, ч	x_2	1	3	5
Избыток щелочи, %	x_3	0	50	100

Статистический анализ данных

Для математической обработки полученных данных использовали пакет прикладных программ Minitab 19.1.0 software (trial version). Проводили

регрессионный анализ и строили полиномиальную модель второго порядка общей формулой (2):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{ij=1(i \neq j)}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2, \quad (2)$$

где Y – функция отклика; x_i и x_j – независимые переменные, b_0 – свободный член; b_i , b_{ij} , b_{ii} – коэффициенты линейного эффекта, квадратичного эффекта, парного взаимодействия факторов; i – порядковый номер фактора ($i=1, 2, 3$); j – порядковый номер парного взаимодействия факторов, k – количество факторов.

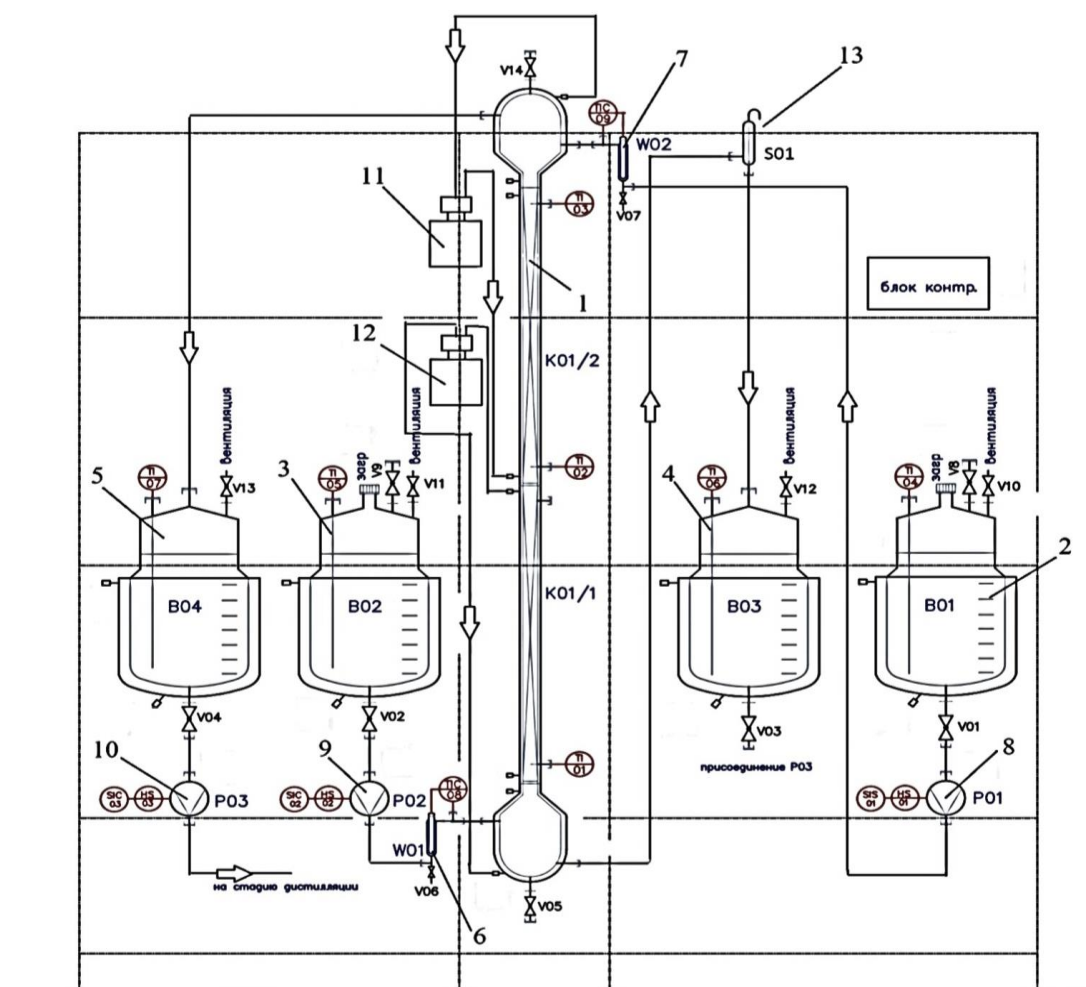
Дисперсионный анализ выполняли для оценки адекватности и пригодности прогнозируемой модели с уровнем достоверности 95 % ($\alpha = 0,05$). Экспериментальные данные проверяли с помощью нескольких описательных статистических анализов, таких как коэффициент детерминации (R^2), его скорректированное ($R^2_{\text{скорр}}$) и предсказанное ($R^2_{\text{пред}}$) значение, F – критерий (Критерий Фишера) и p -значение для оценки статистической значимости модели. После чего модель использовали для построения трехмерных графиков поверхности отклика и анализа интерактивного эффекта каждой переменной.

2.5. Методика экстракции омыленного таллового пека

Экстракцию ОТП проводили на насадочной колонне (производства NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH) методом противоточной экстракции с использованием различных растворителей в качестве экстрагента. Емкость под ОТП была оборудована верхнеприводной мешалкой для поддержания однородности смеси. Емкости под ОТП, рафинатный раствор и экстрактный раствор, а также линии подачи ОТП и слива экстрактного и рафинатного раствора были оборудованы обогревом.

Подачу ОТП вели в верх колонны, а экстрагента – в низ колонны. Уровень раздела фаз находился ниже уровня подачи экстрагента. Задавали требуемый режим колонны, а также соотношение скоростей подачи ОТП и экстрагента.

Экстракционная установка (рисунок 8) состоит из четырех градуированных емкостей с рубашкой (2, 3, 4, 5), каждая из которых объемом 10 л, трех дозирующих насосов (8, 9, 10), двух термостатов (11, 12) и экстракционной колонны 1 из двух секций с рубашкой, заполненной стеклянными кольцами Рашига. В верхней и нижней части колонны предусмотрены отстойные зоны для экстрактного и рафинатного растворов. Уровень раздела фаз устанавливали в нижней отстойной зоне и регулировали высотой установки сифона.



1 – колонна экстракции (K01), 2 – емкость сырья (B01), 3 – емкость растворителя (B02), 4 – емкость для рафинатного раствора (B03), 5 – емкость для экстрактного раствора (B04), 6 – кварцевый подогреватель растворителя (W01), 7 – кварцевый подогреватель сырья (W02), 8 – насос для подачи сырья (P01), 9 – насос для подачи растворителя (P02), 10 – насос для подачи экстрактного растворов на регенерацию растворителя (P03), 11 – термостат для верхней части колонны (T1), 12 – термостат для нижней части колонны (T2), 13 – сифон (S01).

Рисунок 8 – Технологическая схема пилотной установки непрерывной противоточной экстракции

Все секции колонны имеют рубашки, через которые прокачивается из термостатов (11, 12) диэтиленгликоль, нагретый до заданной температуры. Сырье из емкости 2 насосом 8 подается в верхнюю часть колонны 1 через подогреватель 7, экстрагент – из емкости 3 насосом 9 подают через подогреватель 6 в нижнюю часть колонны 1. Подогреватели необходимы для поддержания необходимой температуры в колонне продуктов.

Экстрактный раствор из верхней отстойной зоны поступает в емкость 5, откуда в случае необходимости перепускается в тарированную посуду для замера, регенерации растворителя или анализа. Рафинатный раствор из нижней отстойной зоны поступает через сифон 13 в емкость 4, откуда по мере надобности также сливается в тарированную посуду.

Принцип работы экстракционной установки. Емкость для подачи растворителя 3 заполняется растворителем (гексан, нефрас С-2, парафины C_{10} - C_{13} и др.), емкость для подачи сырья 2 заполняется исходной сырьевой смесью (омыленный талловый пек). Загрузка емкостей 2 и 3 производится вручную с помощью дозирочной воронки через штуцера с навинчивающейся крышкой.

Легкая фракция из емкости для подачи растворителя 2 подается в экстракционную колонну 1 с помощью дозирочного насоса 9. Колонна заполняется полностью. Производительность дозирочного насоса 9 регулируется вручную. Сырье подается в головную часть колонны. Затем включаются термостаты 11 и 12 для подачи теплоносителя в рубашку колонны нужной температуры. После выхода на рабочую температуру включается подача в экстракционную колонну 1 сырья (тяжелая фракция) при помощи дозирочного насоса 8 из емкости для подачи сырья 2. Растворитель подается в куб экстракционной колонны 1. При необходимости входящие продукты могут подогреваться при помощи нагревателей 6 и 7.

Вентиляционные клапаны V10 – V13 на емкостях 2-5, а также клапан V14 в головной части экстракционной колонны 1 во время работы установки должны быть открыты.

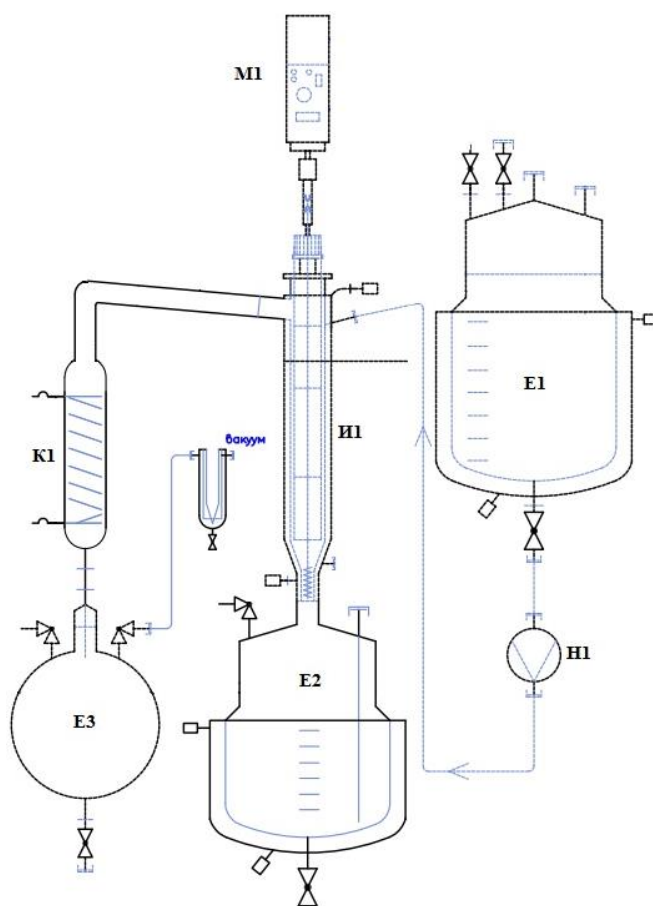
Самотеком из верхней части экстракционной колонны 1 выходит экстрактивный раствор, представляет собой растворитель с целевыми компонентами исходного сырья и собирается в приемной емкости для экстрактивного раствора 5. Из нижней части колонны через слив отбирается рафинированный раствор и через сифон 13 поступает в приемную емкость для рафинированного раствора 4. Рафинированный раствор представляет собой состоящий из примесных компонентов исходного сырья и небольшого количества растворителя.

2.6. Методика проведения кристаллизации экстрактивного раствора

Экстрактивный раствор загружали в емкость с обогреваемой рубашкой и перемешивающим устройством. После чего раствор охлаждали до заданной температуры и выдерживали определенное время при перемешивании. Образовавшийся осадок фильтровали через друк-фильтр с обогреваемой рубашкой. Полученный осадок промывали холодным гексаном, сушили до постоянной массы в потоке азота. Анализировали на содержание свободных фитостеринов и бетулина по ГЖХ.

2.7. Методика проведения регенерации экстрагента

Регенерацию экстрагента проводили на пленочном испарителе непрерывного действия (производства NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH) с тремя теоретическими тарелками (конденсатор/испаритель/куб) (рисунок 9). Экстрактивный раствор загружали в подогреваемую емкость (E1), после чего раствор подавали через насос (H1) на испаритель (I1) с заданными параметрами температуры и вакуума. Растворитель конденсировался через K1 в емкость E3, остаток – концентрат неомыляемых веществ – собирали в обогреваемом реакторе E2.



И1 – испаритель, М1 – перемешивающее устройство, Е1 – емкость для экстрактивного раствора, Е2 – кубовая емкость, Е3 – емкость растворителя, К1 – конденсатор, Н1 – насос для подачи рафинатного или экстрактивного растворов на регенерацию растворителя

Рисунок 9 – Технологическая схема пилотной установки непрерывной противоточной экстракции

2.8. Методика изучения термостабильности фитостеринов

Изучение термоокислительной стабильности фитостеринов на воздухе

Образец чистых фитостеринов помещали в нагревательный шкаф и термостатировали на воздухе заданное время. После чего образец анализировали на ГЖХ.

Изучение термостабильности фитостеринов в условия вакуума

Образец чистых фитостеринов помещали в стеклянную ампулу и вакуумировали до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., после чего запаивали ампулу. Затем ампулу с образцом помещали в нагревательный шкаф и термостатировали заданное время. После чего образец анализировали на ГЖХ.

2.9. Методика ректификации неомыляемых веществ таллового пека

Для получения экспериментальных данных процесс ректификации проводили на пилотной установке непрерывной ректификации (производства NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH) насадочного типа при пониженном давлении (рисунок 10). Установка представляет собой ректификационную колонну диаметром 50 мм и высотой насадочного слоя 424 мм с металлической сетчатой насадкой Sulzer Mellapak 750.Y.

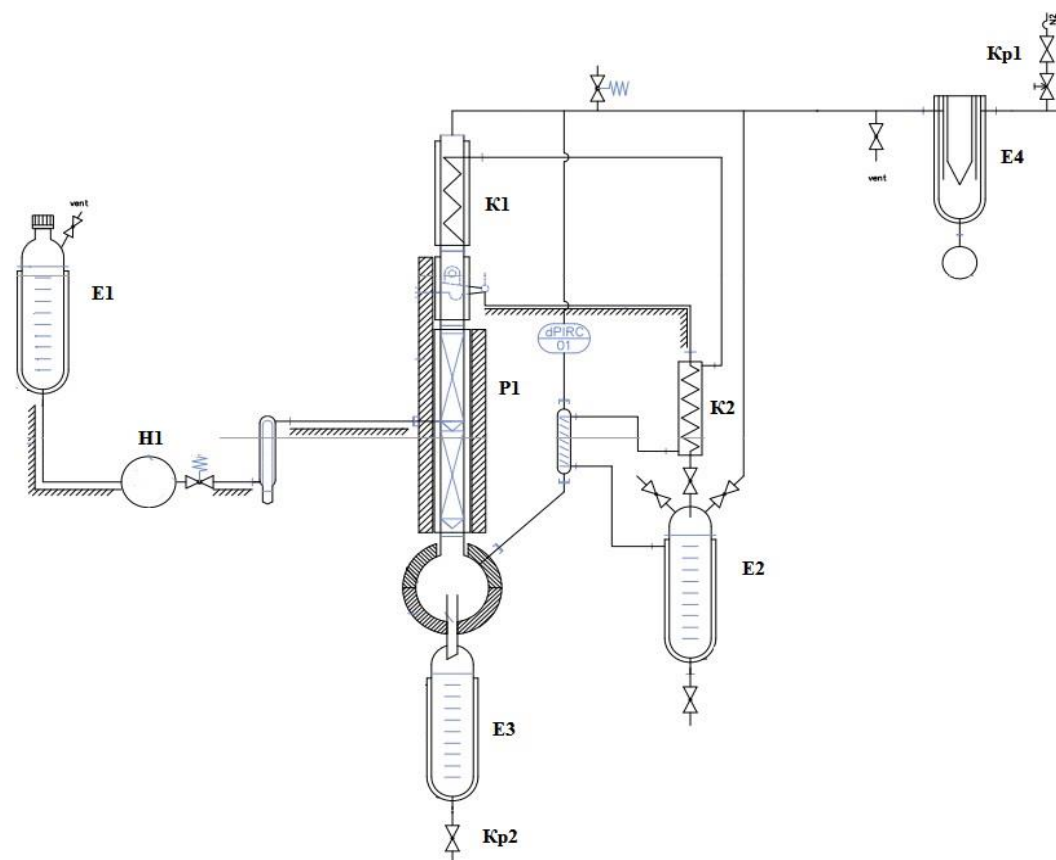


Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема пилотной установки непрерывной ректификации

Порядок пуска установки непрерывной ректификации

1. Включается обогрев емкости сырья (**E1**), конденсатора (**K1**), конденсатор для дистиллята (**K2**), емкости дистиллята (**E2**) и кубового остатка (**E3**) на заданную температуру.
2. Включается вакуум-насосный агрегат.
3. В вакуумную ловушку (**E4**) заливается жидкий азот. Через 15 мин постепенно открывается кран (**Kp1**) на линии откачки газа из установки.

4. При необходимости через нижний клапан (**Kp2**) емкости приема кубового остатка из баллона подается инертный газ. Контроль расхода газа визуальный и по редуктору на баллоне.
5. Включается обогрев рубашки колонны (**P1**).
6. Включается обогрев линии подачи сырья и дистиллята. Заданная температура 130...150 °C.
7. Выставляется температура для отгонки жирных спиртов и/или фитостеринов.
8. После плавления сырья в подогревателе включается дозировочный насос (H1) с соответствующим расходом.
9. Устанавливается требуемое время отбора и рефлюкса дистиллята.

Остановка процесса ректификации

1. Выключается дозировочный насос, линия обогрева сырья и подогреватель сырья.
2. Через 15...30 мин (при окончании поступления продуктов в кубовую емкость и в линию дистиллята) выключается обогрев куба, колонны и линии дистиллята.
3. Полученные фракции дистиллята и кубового остатка анализируются на содержание свободных фитостеринов.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Характеристика объекта исследования

Объектом исследования являлся талловый пек, получаемый на Котласском ЦБК по СТО 05711131-020-2011. Талловый пек представляет собой мазеобразное аморфное липкое вещество черного цвета со слабым специфическим запахом. Образец анализировали по основным показателям по известным методикам (таблица 3.1). Компонентный состав представлен в таблицах 3.2 – 3.4.

Таблица 3.1 – Физико-химические свойства исследуемого таллового пека

Показатель	Значение
Кислотное число, мг КОН/г	46,7
Число омыления, мг КОН/г	105,5
Эфирное число, мг КОН/г	58,8
Температура размягчения, °С	32
Условная вязкость, с	38
Динамическая вязкость, мПа·с	70 °С = 432 ± 5 80 °С = $145,4 \pm 3$ 90 °С = $149,2 \pm 2$ 100 °С = $95,4 \pm 1,5$ 110 °С = $61,7 \pm 1$ 120 °С = $42,8 \pm 0,6$ 130 °С = $31,16 \pm 1$

Таблица 3.2 – Компонентный состав таллового пека

Наименование	Результат, %
Массовая доля нейтральных веществ	56
Массовая доля неомыляемых веществ	33,5
Содержание свободных жирных спиртов	0,03
Суммарное содержание свободных и связанных жирных спиртов	2,5
Содержание свободных фитостеринов	0,45
Суммарное содержание свободных и связанных фитостеринов	10,5
Содержание свободных кислот	16,8
Суммарное содержание свободных и связанных кислот	36,7
Массовая доля воды, %	0,1

Таблица 3.3 – Компонентный состав кислотной части таллового пека

Компонент	Содержание свободных кислот, %	Суммарное содержание свободных и связанных кислот, %
	Результат	
Линолевая	0,7	1,12
Олеиновая	0,3	1,12
Изомеры олеиновой	0,03	0,56
Стеариновая	0,04	2,80
Пимаровая	0,5	0,56
Сандаракопимаровая	0,2	0,28
Пальюстровая	1	0,84
Изопимаровая	1,3	0,84
Дигидроабиетиновая	0,2	0,84
Дегидроабиетиновая	3,4	3,64
Абиетиновая	5,9	6,16
Неоабиетиновая	0,6	0,56
Бегеновая	0,4	0,56
<i>Жирные кислоты</i>	2,3	17,65
<i>Жирные кислоты свыше C18</i>	0,4	0,56
<i>Смоляные кислоты</i>	14,1	18,49

Таблица 3.4 – Компонентный состав нейтральной части таллового пека

Компонент	Содержание свободных компонентов, %	Суммарное содержание свободных и связанных компонентов, %
	Результат	
<i>Скларен</i>	0,02	0,3
<i>Сквален</i>	-	0,08
<i>Пимарал</i>	-	0,04
<i>Дегидро-4-эпиабиетол</i>	0,01	0,25
<i>Пимарол</i>	0,02	0,3
Сумма терпеновых спиртов	0,05	0,59
<i>Докозанол</i>	-	0,6

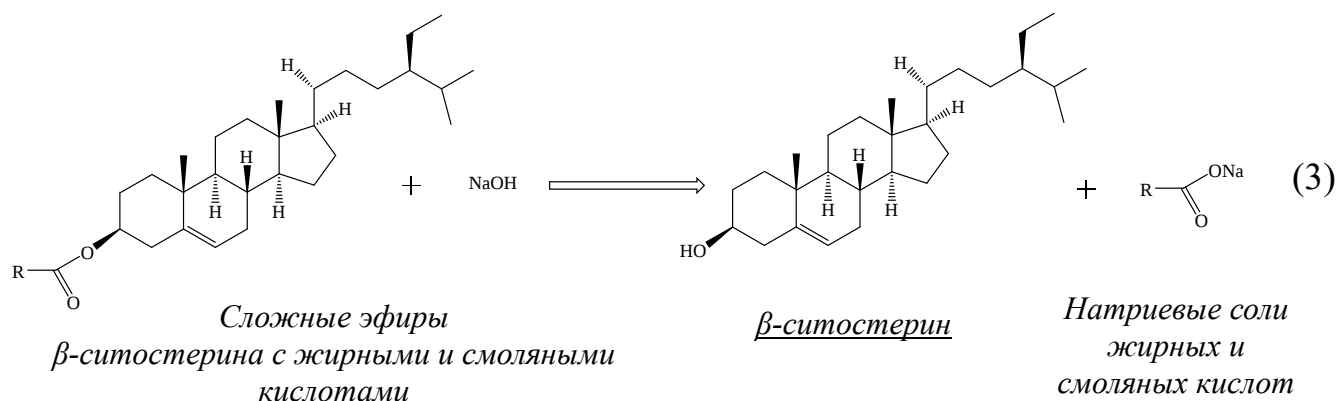
Продолжение таблицы 3.4

<i>Тетракозанол</i>	0,03	1,4
<i>Октакозанол</i>	-	0,3
Сумма жирных спиртов	0,03	2,3
Стерадиены	-	0,9
<i>Кампестерин</i>	0,04	1,6
<i>Кампестанол</i>	0,04	0,5
<i>β-ситостерин</i>	0,34	7
<i>Ситостанол</i>	0,03	1,4
Сумма основных фитостеринов	0,45	10,5
Другие стеринны (Δ -7-25-стигмастадиенол, Δ -7-кампестерол, клеростерол, Δ -5-авенастерол)	0,02	1,8
Оксистеролы	-	1
α -Ситостерин	0,03	0,5
Метилбетулат	-	0,7
Бетулин	-	0,8

3.2. Исследование влияния основных параметров и оптимизация условий омыления таллового пека

В процессе получения таллового пека при ректификации сырого таллового масла фитостерины подвергаются воздействию высоких температур, в следствие чего процесс этерификации с жирными и смоляными кислотами протекает очень интенсивно, и большая часть спиртов образует сложные эфиры. Кроме того, свободные жирные и смоляные кислоты также подвергаются воздействию высокой температуры, в результате чего кислоты димеризируются, что приводит к присутствию димеров жирных и смоляных кислот, спиртовых составляющих и сложных эфиров [20].

Для эффективного выделения свободных фитостеринов необходимо разорвать эфирные связи с жирными и смоляными кислотами и их димерами. Для достижения данной цели используются такие способы, как щелочной гидролиз и переэтерификация. В случае с щелочным гидролизом основную роль играют гидроксильные ионы [85], которые катализируют процесс разложения связанных фитостеринов до свободных фитостеринов и солей жирных и смоляных кислот по следующей схеме (3):



Учитывая сложный состав таллового пека [1,12] и экстремальные условия его образования при высоких температурах, кроме сложных эфиров фитостеринов, в пеке могут присутствовать и другие сложные эфиры. На следующей стадии выделения фитостеринов – экстракции, непрореагировавшие эфиры будут переходить в экстракт вместе с основным продуктом. В связи с этим целесообразно использовать такой показатель, как эфирное число (ЭЧ) в экстракте, чтобы определять оставшееся содержание сложных эфиров.

В результате предварительных экспериментов были подобраны условия омыления таллового пека раствором щелочи в среде многоатомного спирта при атмосферном давлении (ТП : этиленгликоль : вода=1 : 1,5 : 0,2). Однако данные условия не были оптимизированы. Поэтому настоящая основная задача заключалась в поиске условий процесса омыления, позволяющих получить максимальную степень омыления при минимальных значениях эфирного числа.

При поиске соответствующей литературы по оптимизации щелочного гидролиза таллового пека было обнаружено, что исследований относительно стадии улучшения этого процесса не так много. Оптимизация условий омыления

таллового пека изучена в работе советских ученых [9]. Авторами работы предложен симплексный метод оптимизации, учитывающий наиболее важные факторы, влияющие на процесс омыления: давление в растворе, продолжительность омыления, количество щелочи, количество реакционной среды. Однако данный метод позволяет оптимизировать только конечный выход без учета желательности факторов.

Методология поверхности отклика представляет собой совокупность математических и статистических методов, применимых для моделирования, анализа проблем и оптимизации исследуемого отклика, на который влияют несколько переменных [86,87]. Данная методология использует множественный регрессионный и корреляционный анализ в качестве инструментов для оценки влияния двух или более независимых факторов на зависимые переменные.

В результате исследования было проведено 34 эксперимента, позволяющие определить оптимальные условия и изучить влияние переменных на процесс омыления. В таблице 3.4 показаны условия экспериментов с результатами для моделей Y_1 (Степень омыления, %) и Y_2 (ЭЧ в экстракте, мг КОН/г).

Таблица 3.4 – Результаты экспериментов с использованием центрального композиционного плана

№ точки	x_1 (°C)	x_2 (ч)	x_3 (%)	Степень омыления, %	ЭЧ в экстракте, мг КОН/г
1	130	5	100	$91,2 \pm 2,8$	$4,7 \pm 0,1$
2	110	5	100	$88,1 \pm 1,7$	$8,0 \pm 0,3$
3	130	5	0	$61,2 \pm 1,3$	$27,5 \pm 0,5$
4	110	5	0	$52,3 \pm 1,8$	$31,6 \pm 0,2$
5	130	1	100	$90,4 \pm 2,0$	$7,0 \pm 0,2$
6	110	1	100	$84,0 \pm 3,0$	$11,4 \pm 0,2$
7	130	1	0	$51,8 \pm 1,8$	$33,4 \pm 0,2$
8	110	1	0	$30,4 \pm 1,8$	$36,3 \pm 0,2$
9	130	3	50	$83,5 \pm 0,8$	$8,1 \pm 0,1$
10	110	3	50	$80,5 \pm 1,7$	$10,9 \pm 0,1$
11	120	3	0	$62,0 \pm 1,8$	$27,9 \pm 0,1$

Окончание таблицы 3.4

12	120	3	100	$96,4 \pm 0,6$	$4,5 \pm 0,2$
13	120	5	50	$85,5 \pm 1,7$	$9,8 \pm 0,1$
14	120	1	50	$75,8 \pm 2,1$	$15,2 \pm 0,2$
15	120	3	50	$87,5 \pm 1,1$	$9,8 \pm 0,9$
				$84,0 \pm 0,4$	$9,1 \pm 0,4$
				$83,7 \pm 2,1$	$10,0 \pm 0,8$

Применив множественный регрессионный анализ к полученным данным, установили коэффициенты регрессионных моделей Y_1 и Y_2 . Значимость эффектов определили по критерию Стьюдента (t-критерий) и р-значению (таблица 3.5 и 3.6), для визуализации использовали диаграмму Парето (рисунок 11). Чем больше величина t-критерия и меньше р-значение, тем значительнее соответствующий эффект. В экспериментальной схеме диаграмма Парето представляет собой гистограмму распределения, которая показывает степень влияния каждого фактора на отклик в порядке убывания, и линия, проходящая через столбцы, указывает, насколько большим должен быть эффект, чтобы быть статистически значимым.

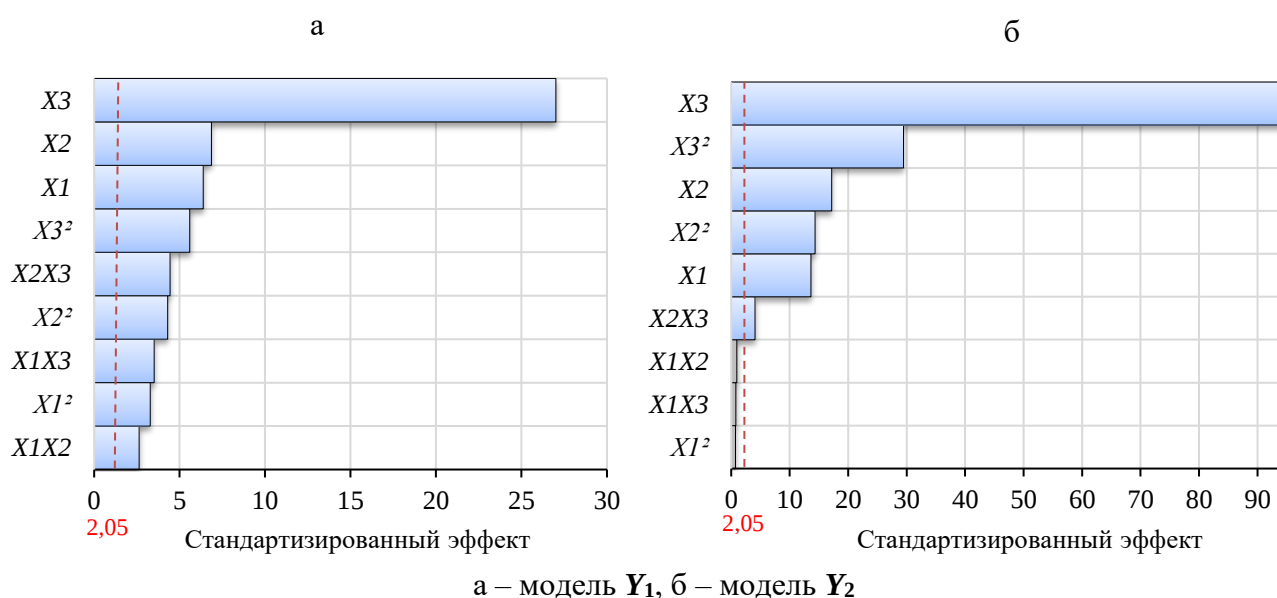


Рисунок 11 – Диаграмма Парето для оценки коэффициентов

Если расчетный уровень значимости коэффициента больше, чем $\alpha = 0,05$, то коэффициент статистически незначителен, и модель следует пересчитать без учета данного коэффициента. Для Y_1 определили, что все коэффициенты значимы (р-

значение $< 0,05$), в то время как для Y_2 x_1^2 , x_1x_2 и x_1x_3 оказались незначимы (р-значение $> 0,05$).

Таблица 3.5 – Анализ регрессионных коэффициентов полиномиальной модели Y_1

Фактор	Сумма квадратов	Степень свободы	Значение среднего	F-критерий	t-критерий	P-значение $\times 10^{-4}$
<i>Линейный эффект</i>	9,4657	3	9,4657	272,43	-	-
x_1	0,4712	1	0,4712	40,69	6,38	< 1
x_2	0,5445	1	0,5445	47,01	6,86	< 1
x_3	8,45	1	8,4500	729,60	27,01	< 1
<i>Квадратичный эффект</i>	2,108	3	2,1080	60,67	-	-
x_1^2	0,1243	1	0,1243	10,73	-3,28	30
x_2^2	0,2139	1	0,2139	18,47	-4,30	< 1
x_3^2	0,3616	1	0,3616	31,23	-5,59	< 1
<i>Эффект парного взаимодействия</i>	0,4503	3	0,4503	12,96	-	-
$x_1 x_2$	0,0798	1	0,0798	6,89	-2,63	15
$x_1 x_3$	0,1425	1	0,1425	12,30	-3,51	20
$x_2 x_3$	0,228	1	0,2280	19,69	-4,44	< 1

Таблица 3.6 – Анализ регрессионных коэффициентов полиномиальной модели Y_2

Фактор	Сумма квадратов	Степень свободы	Значение среднего	F-критерий	t-критерий	P-значение $\times 10^{-4}$
<i>Линейный эффект</i>	3079,8	3	3079,80	2586,33	-	-
x_1	60,27	1	60,27	151,85	-12,32	< 1
x_2	93,74	1	93,74	236,17	-15,37	< 1
x_3	2925,78	1	2925,78	7370,97	-85,85	< 1
<i>Квадратичный эффект</i>	710,6	2	710,60	895,12	-	-
x_2^2	405,89	1	405,89	173,59	13,18	< 1
x_3^2	304,72	1	304,72	767,68	27,71	< 1
<i>Эффект парного взаимодействия</i>	6,05	1	6,05	15,25	-	-
$x_2 x_3$	6,05	1	6,05	15,25	3,9	10

После чего выразили полиномиальные уравнения (4) и (5), которые использовали для определения оптимизированных значений:

$$Y_1 = 85,75 + 4,29x_1 + 4,61x_2 + 19,23x_3 - 1,97x_1x_2 - 2,59x_1x_3 - 3,23x_2x_3 - 4,27x_1^2 - 5,61x_2^2 - 7,08x_3^2; \quad (4)$$

$$Y_2 = 9,436 - 1,731x_1 - 2,165x_2 - 12,095x_3 + 0,615x_2x_3 + 3,368x_2^2 + 7,088x_3^2. \quad (5)$$

Дисперсионный анализ был выполнен для оценки адекватности и пригодности прогнозируемых моделей Y_1 и Y_2 .

Для Y_1 и Y_2 определили значения критерия Фишера ($F_{\text{расч.}}$), равные 125,16 и 1583,1 соответственно. Эти значения превышают $F_{\text{табл.}}$, что свидетельствует о том, что регрессионные уравнения на 95 % соответствуют исходным данным и могут считаться адекватными.

Адекватность моделей анализировали путем оценки коэффициента детерминации (R^2), который является мерой силы линейного отношения между экспериментальными и прогнозируемыми значениями. В частности, модель может считаться приемлемой, если значение $R^2 > 0,95$. Это означает, что с помощью модели можно объяснить до 95 % изменчивости данных. По результатам анализа R^2 составил 0,9791 и 0,9972 для Y_1 и Y_2 . Для большего количества факторов скорректированное значение коэффициента детерминации ($R^2_{\text{скорр}}$) является более предпочтительным для проверки адекватности модели. $R^2_{\text{скорр}} > 0,95$ (0,9713 и 0,9965 для Y_1 и Y_2 соответственно), что еще раз подтверждает точность предлагаемых моделей с откликами в указанных условиях. Кроме того, отношение предсказанного значения коэффициента детерминации ($R^2_{\text{пред}}$) и $R^2_{\text{скор}}$ было оптимально, когда их значения находились в пределах 0,3 друг от друга (0,0167 и 0,0008 для Y_1 и Y_2 соответственно). Это указывает на точность представления предложенными регрессионными моделями фактической связи между выбранными переменными.

Приемлемость моделей Y_1 и Y_2 проверили с помощью теста на отсутствие ошибки, который сравнивает ошибку, связанную с подобранной моделью, и чистую ошибку из реплицированных проектных точек. р-значение, превышающее 0,05, означает, что ошибка незначительна по сравнению с чистой ошибкой.

Существует вероятность 6,2 % и 5,3 % для Y_1 и Y_2 , соответственно, что F-значения могут возникать из-за шума – возможности модели прогнозировать экспериментальные данные несколько ограничены.

На рисунке 12 представлены диагностические графики сравнения предсказанных и фактических значений. Показано, что точки данных моделей Y_1 и Y_2 на графиках лежат близко к прямой линии, т. е. экспериментальные данные и данные моделей хорошо коррелируют.

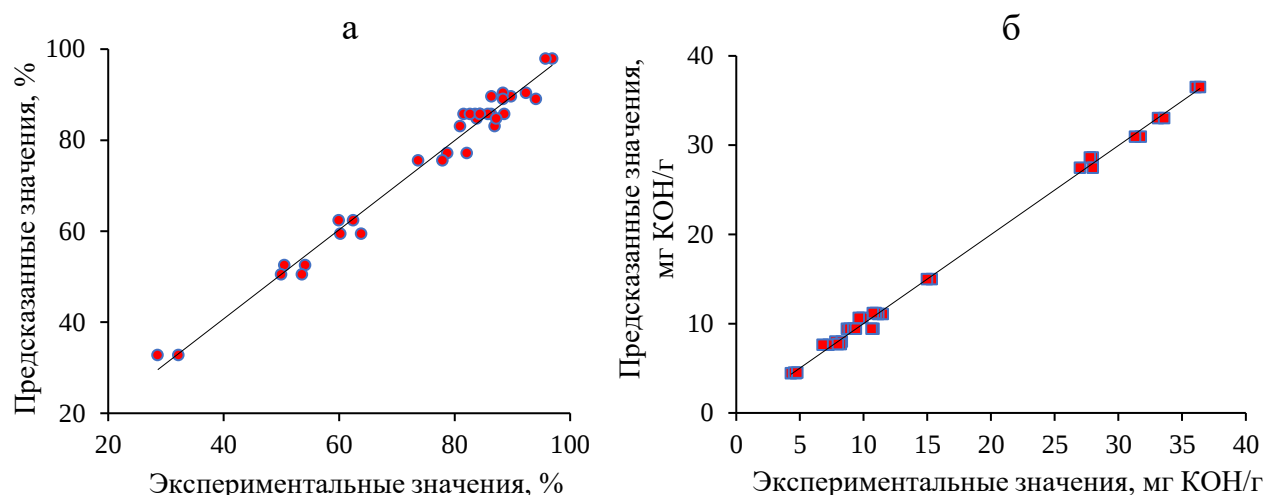
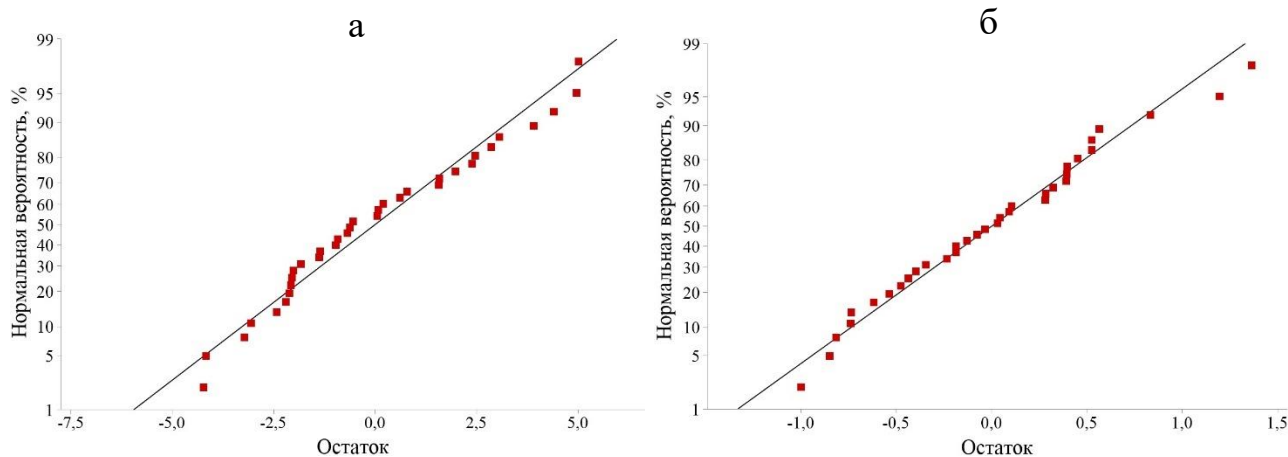


Рисунок 12 – График зависимости экспериментальной степени омыления от степени омыления, предсказанной подобранной моделью Y_1 (а) и ЭЧ от ЭЧ, предсказанного моделью Y_2 (б)

Кроме того, провели анализ остатков регрессии. Остатки регрессии – разность между фактическими значениями и предсказанными значениями регрессионной модели, которые оценивают ошибки в модели. Чем лучше регрессионная модель согласуется с данными, тем меньше величина остатков. На рисунке 13 показаны нормальные графики остатков Y_1 и Y_2 . Как видно, бóльшая часть остатков лежит близко к диагональной линии. Это указывает на то, что данные были нормально распределены, а отклонение предсказанных от фактических значений случайно. Если остатки лежат близко к диагональной линии, как показано на рисунке, значит экспериментальные результаты представляют собой точные и достоверные данные [88].



а – модель Y_1 , б – модель Y_2

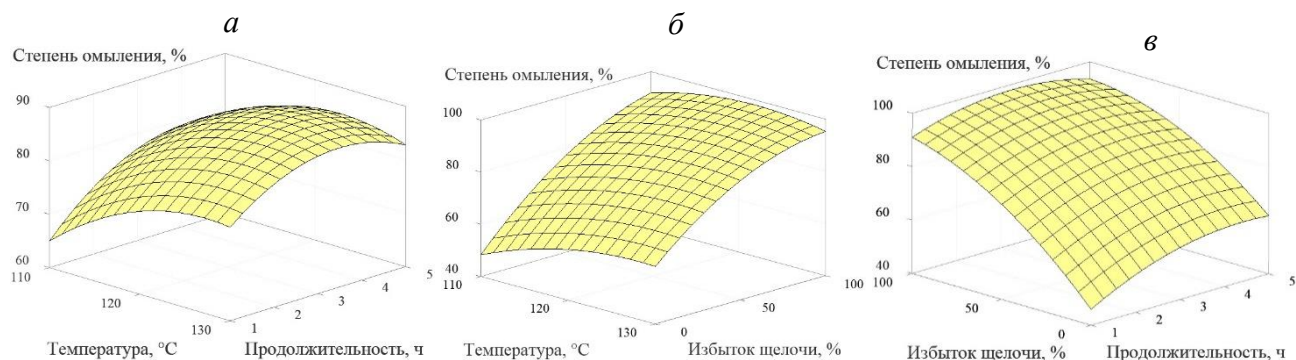
Рисунок 13 – График нормальной вероятности остатков

Таким образом, все данные показали, что разработанные модели Y_1 и Y_2 являются значимыми и точными, и могут быть применены для построения поверхности отклика и поиска оптимальных параметров процесса.

Влияние независимых переменных и их взаимодействия оценивали путем построения 3-мерных графиков поверхности отклика и двумерных контурных графиков, описанных регрессионными моделями Y_1 и Y_2 . Графики отражают влияние любых двух переменных на процесс, в то время как третья переменная остается постоянной на нулевом уровне. Нелинейный характер графиков поверхностей отклика указывает на взаимодействие между каждой из независимых переменных.

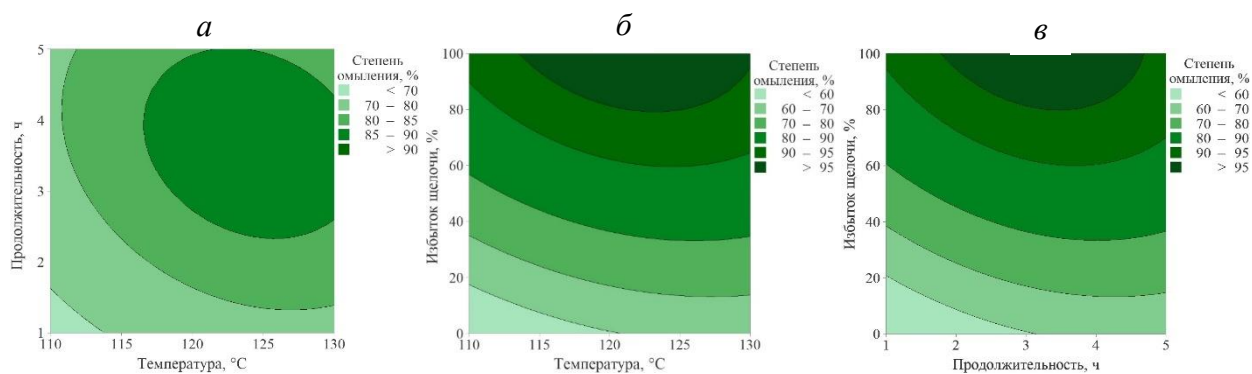
На рисунке 14, а и 15, а показано влияния температуры и продолжительности омыления на степень омыления. Установлено, что данные факторы оказывают сильное воздействие на кривизну поверхности отклика. Это согласуется с большими отрицательными значениями связанных с ними квадратичных коэффициентов. Хотя влияние более высоких температур и продолжительности положительно, их нельзя увеличивать бесконечно. Когда температура находится в интервале 115...130 °С, степень омыления сначала растет, а затем уменьшается с увеличением продолжительности: с увеличением температуры и продолжительности изменяются и даже серьезно повреждаются структуры фитостеринов. Это в конечном итоге приводит к дегидратации

фитостеринов и образованию оксистеролов, снижая содержание фитостеринов [89].



а - продолжительность и температура омыления, б – температура омыления и избыток щелочи, в – продолжительность омыления и избыток щелочи

Рисунок 14 – Поверхности отклика. Комбинированное влияние на степень омыления



а - продолжительность и температура омыления, б – температура омыления и избыток щелочи, в – продолжительность омыления и избыток щелочи

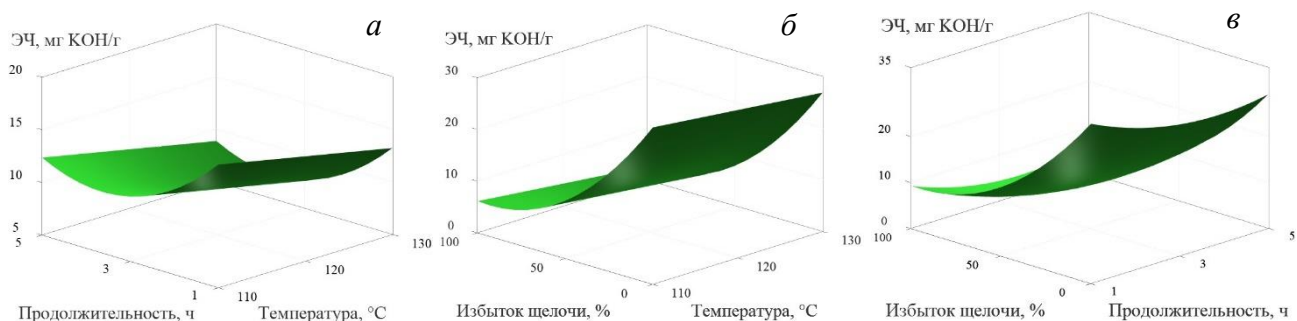
Рисунок 15 – Контурные диаграммы. Комбинированное влияние на степень омыления

Графики на рисунке 14, б и 15, б иллюстрируют значительное воздействие независимых переменных – температуры и избытка щелочи – на процесс омыления, приводящих в область с самой высокой прогнозируемой степенью омыления, которая превышает 95 %. Отсюда предположение: наибольшая степень омыления будет достигаться только при максимальных уровнях избытка щелочи. При этом в интервале избытка щелочи от 0 до 90 % степень омыления практически не изменится с ростом температуры.

Графики на рисунке 14, в и 15, в аналогичны предыдущим графикам. Существует отрицательное взаимодействие между избытком щелочи и продолжительности реакции. Отмечено, что средняя продолжительность при

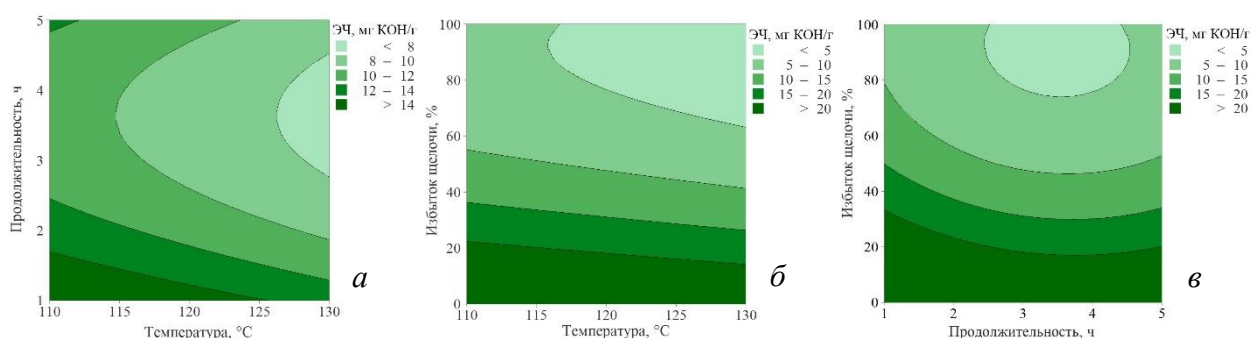
высоких концентрациях щелочи приводит к наибольшей степени омыления. При более низком уровне избытка щелочи степень омыления довольно небольшая. Это может быть связано с высокой устойчивостью сложных эфиров фитостеринов к омылению.

На графиках (рисунок 16, *а* и 17, *а*) показано значительное воздействие температуры и продолжительности омыления на ЭЧ при постоянном значении избытка щелочи. С увеличением начальной продолжительности с 1 до 3,6 ч ЭЧ значительно снижается при любой температуре, но затем постепенно возрастает с увеличением продолжительности.



а - продолжительность и температура омыления, *б* – температура омыления и избыток щелочи, *в* – продолжительность омыления и избыток щелочи

Рисунок 16 – Поверхности отклика. Комбинированное влияние на ЭЧ



а - продолжительность и температура омыления, *б* – температура омыления и избыток щелочи, *в* – продолжительность омыления и избыток щелочи

Рисунок 17 – Контурные диаграммы. Комбинированное влияние на ЭЧ

На рисунках 16, *б* и 17, *б* представлено влияния температуры и избытка щелочи на ЭЧ при фиксированной продолжительности. Показано, что влияние температуры на ЭЧ оказывается незначительным, в то время как с повышением

избытка щелочи ЭЧ резко снижается. При этом минимальные значения ЭЧ получаются в интервале избытка щелочи 80...100 % при высоких температурах.

На графиках (16, в и 17, в) видно влияние избытка щелочи и продолжительности омыления на ЭЧ. При увеличении избытка щелочи и продолжительности наблюдается значительное снижение ЭЧ. Однако слишком большие избыток щелочи и длительность процесса могут привести к чрезмерному увеличению ЭЧ. Вероятно, это связано не только с возможным образованием гликолевых эфиров в присутствии щелочи [90], но и с термоокислительной деградацией фитостеринов, в результате которой образуются стерольные димеры, тримеры, а также их олигомеры [91].

Чтобы определить оптимальные условия процесса омыления таллового пека, использовали метод, основанный на функции желательности Деррингера [92], для оптимизации двух откликов с разными целями. Каждый прогнозируемый и экспериментально полученный отклик Y_i можно преобразовать в функцию желательности d_i от 0 до 1, где $d_i = 0$ представляет полностью нежелательный отклик, а $d_i = 1$ – полностью желаемый или идеальный отклик. Индивидуальные оценки желательности объединяются с использованием среднего геометрического для общей желательности D (6) [93], которая оптимизируется для нахождения оптимального набора входных переменных:

$$D = \sqrt[r_i]{(d_1^{r_1} d_2^{r_2} \dots d_n^{r_n})}, \quad (6)$$

где n – количество откликов; r_i – важность каждой переменной по отношению к другим.

В зависимости от принятых критериев оптимизации могут быть построены различные функции в пределах приемлемого диапазона значений отклика, заданного как $(U_i - L_i)$, где U_i – верхнее допустимое значение для отклика, а L_i – нижнее [74]. Таким образом, если отклик должен быть максимальным, $d_i (Y_i)$ описывается уравнением (7):

$$d_i(Y_i(x)) = \begin{cases} 0, & \text{если } Y_i(x) < L_i \\ \left(\frac{Y_i(x) - L_i}{U_i - L_i} \right)^s, & \text{если } L_i \leq Y_i(x) \leq U_i \\ 1, & \text{если } Y_i(x) > U_i \end{cases}, \quad (7)$$

где s – величина, называемая «весом», определяет, насколько важно, чтобы $Y_i(x)$ была близка к максимуму.

Уравнение (8) для $d_i(Y_i)$, когда его нужно минимизировать, имеет вид

$$d_i(Y_i(x)) = \begin{cases} 1, & \text{если } Y_i(x) < L_i \\ \left(\frac{U_i - Y_i(x)}{U_i - L_i} \right)^t, & \text{если } L_i \leq Y_i(x) \leq U_i \\ 0, & \text{если } Y_i(x) > U_i \end{cases}, \quad (8)$$

где t – вес, определяющий, насколько важно, чтобы $Y_i(x)$ была близка к минимуму.

Индивидуальная желательность для каждого отклика достигается путем постановки целей, т. е. минимизации, максимизации или целевого отклика, а также границ, необходимых для каждого отклика. Ограничения, принятые для определения наиболее подходящей общей желательности в данном конкретном исследовании, представлены в таблице 3.7. Регулируя коэффициенты важности, веса и диапазон откликов в соответствии с определенными целями, можно получить оптимальные условия процесса.

Таблица 3.7 – Параметры оптимизации

Отклик	Задача	Цель	Вес	Важность
Y_1	Максимизировать	99,9	1	2
Y_2	Минимизировать	0,1	1	1

Соответствующие расчеты проводили с помощью Minitab 19.1.0. Графики желательности для переменных x_1 , x_2 , x_3 (рисунок 18) показали, что температура 121,7 °С, продолжительность 3,18 ч и избыток щелочи 100 % дают оптимальные значения для Y_1 и Y_2 при общей желательности равной 1.

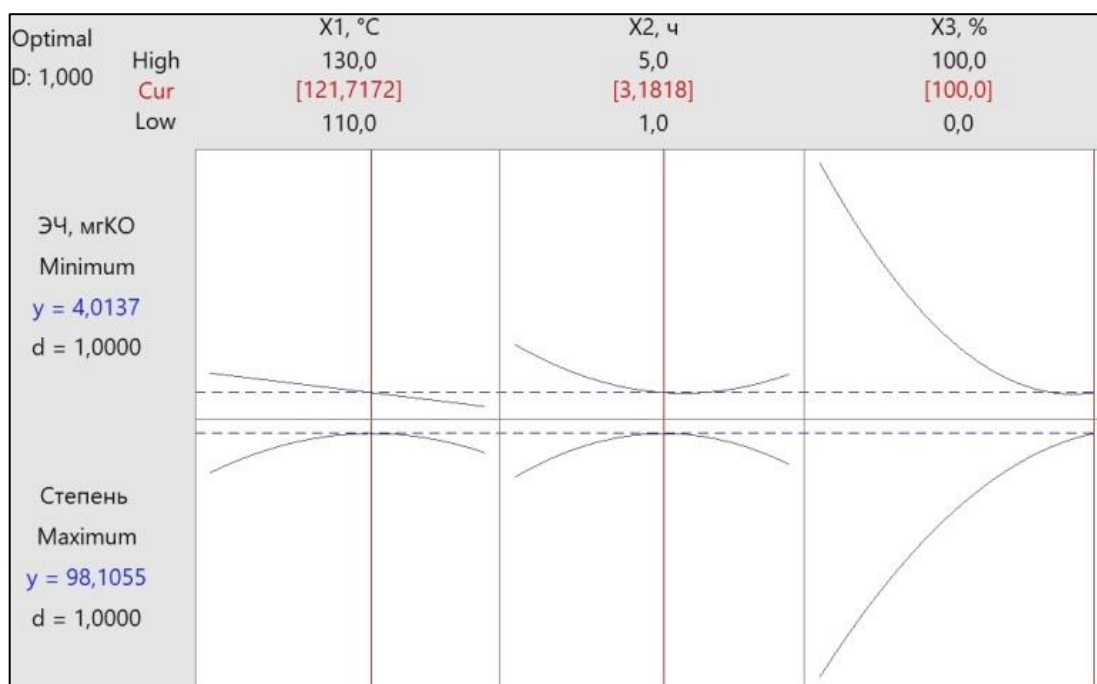


Рисунок 18 – Графики желательности переменных для максимального отклика степени омыления и минимального ЭЧ в экстракте

Проверку правильности модели осуществили путем проведения трех параллельных экспериментов в предсказанных оптимальных условиях. Результаты рассчитывали, как среднее арифметическое значений трех экспериментов, и получили степень омыления $98,1 \pm 1,5 \%$ и ЭЧ $4 \pm 0,1$ мг КОН/г, что было близко к прогнозу. Таким образом, разработанные модели точные и надежные для прогнозирования степени омыления и ЭЧ в экстракте. После оптимизации степень омыления увеличилась на 7,56 отн. % по сравнению со степенью омыления в неоптимизированных условиях (91,2 %).

Результаты показали, что переменные процесса, в особенности избыток щелочи, сильно влияют на омыление. Дисперсионный анализ выявил высокие коэффициенты детерминации для степени омыления (0,9791) и для ЭЧ (0,9972), тем самым подтверждая соответствие данных регрессионных моделей экспериментальным. Оптимальные условия (температура – 121,7 °С, продолжительность – 3,18 ч и избыток щелочи – 100 %) процесса омыления обусловили максимальную степень омыления фитостеринов – 98,1 % с минимальным показателем эфирного числа в экстракте – 4 мг КОН/г.

Экспериментальные значения в оптимизированных условиях достаточно хорошо коррелировали с прогнозируемыми. Кроме того, оптимизированные условия улучшили степень омыления с 91,2 % до 98,1 %, а также позволили снизить температуру и уменьшить время омыления.

3.3. Исследование экстракционного процесса извлечения фитостеринов из омыленного таллового пека

На следующей стадии изучали возможность дальнейшего концентрирования целевых веществ из омыленного таллового пека. Одним из способов щадящего отделения неомыляемых соединений, включая фитостерины, от омыленного таллового пека (ОТП) является экстракция жидкость-жидкость. Важным преимуществом данного процесса по сравнению с дистилляцией является снижение термического напряжения сырья, что снижает последующее образование продуктов окисления и разрушение ценных органических соединений.

Несмотря на многообразие современных методов, наиболее приемлемыми в производственных масштабах остаются традиционные методы экстракции, которые отличаются простотой исполнения и минимальными производственными затратами [94]

Для экстракционной обработки ОТП рекомендуется минимизировать количество соединений, которые вместе с фитостеринами могут переходить в экстракт, в особенности соли жирных и смоляных кислот. Также желательно обработать входящее сырье для создания благоприятных гидродинамических условий. Деэмульгатор добавляют в экстрагируемые системы для предотвращения образования пены и нежелательных стабильных эмульсий. В основном это низшие спирты или кетоны [4]. Благодаря тому, что в процессе омыления используется многоатомный спирт, он хорошо будет выступать в качестве деэмульгатора.

При выборе подходящего экстракционного растворителя для извлечения неомыляемых веществ ОТП, особенно фитостеринов, следует учитывать ряд факторов:

- растворитель должен быть селективным, не должен смешиваться с водой, содержащейся в ОТП;
- плотности и межфазное натяжение отдельных фаз должны быть разными;
- также важна стабильность растворителя в сильнощелочном растворе;
- растворитель должен быть пожаробезопасным.

С экономической точки зрения также следует минимизировать количество экстракционных растворителей. В патентных источниках это количество охарактеризовано как максимум в 4–5 раз больше, чем количество экстрагированного ОТП в сухом состоянии [43]. Для экстракции ОТП рекомендуется широкий спектр органических растворителей. Наиболее часто рекомендуемые растворители: алканы, особенно гексан [20,43], гексан-гептановая фракция [40,43], октан [43], метилциклогексан [43] или низкомолекулярные кетоны [40], диалкилкетоны [40,42]. Другие отмеченные растворители – ароматические углеводороды [20,35,40], хлорированные углеводороды [40,48].

На первом этапе работы сравнивали два способа экстракции: периодический (одноступенчатый и многоступенчатый) и непрерывный, чтобы оценить их эффективность и выбрать оптимальный для дальнейшего изучения. В качестве выходных показателей выбрали выход неомыляемых веществ и степень извлечения фитостеринов. Экстракцию проводили парафиновым растворителем фракции C₁₀-C₁₃ (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Результаты экспериментов по выбору оптимального режима экстракции

Режим экстракции	Выход неомыляемых веществ, %	Степень извлечения фитостеринов, %
Однократная периодическая	75	75
Двукратная периодическая	85	80
Трехкратная периодическая	90	85
Противоточная периодическая	95	95

Как видно из данных таблицы 3.8, наибольшую эффективность по выходу неомыляемых веществ и степени извлечения фитостеринов демонстрирует непрерывная противоточная экстракция. Для того чтобы получить близкие

результаты с помощью периодической экстракции, требуется провести не менее трех последовательных экстракций. Очевидно, это можно объяснить увеличением удельной поверхности контакта фаз, вызванное образованием капель в случае применения насадочной колонны.

На следующем этапе подбирали оптимальный экстрагент. Основываясь на научной литературе и патентных источниках, для выделения целевых компонентов из ОТП в качестве экстрагента были выбраны такие растворители, как парафиновые углеводороды от C_6 (гексан) до C_{17} (гептадекан), а также их смеси, нефтяной растворитель С2-80/120 (бензин “Калоша”) и смесь терпенов и терпеноидов, получаемых из смол хвойных деревьев (скипидар). Эффективность экстрагента оценивали также по выходу неомыляемых веществ и степени извлечения фитостеринов (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Результаты экстракции омыленного таллового пека различными растворителями

Экстрагент*	Выход неомыляемых веществ, %	Степень извлечения фитостеринов, %
Гексан	81	62
Нефрас С2	74	83
$C_{10}-C_{13}$	95	96,5
$C_{14}-C_{17}$	97	98

* - используя декалин и скипидар, образуется устойчивая эмульсия

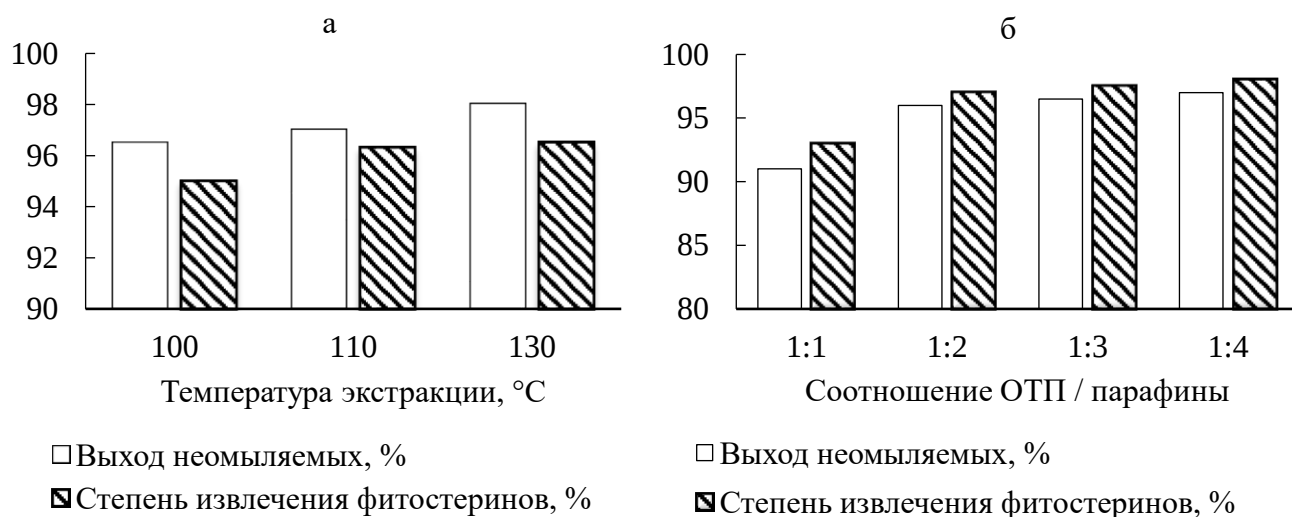
Гексан, как наиболее часто используемый экстрагент, показывает хороший выход неомыляемых веществ, однако степень извлечения фитостеринов невысокая, что также подтверждается литературными данными. Декалин и скипидар образуют устойчивые эмульсии, которые не удастся разбить.

Среди использованных растворителей наилучшие показатели достигаются с использованием фракции парафинов $C_{10}-C_{13}$ и $C_{14}-C_{17}$. По-видимому, это можно объяснить повышением температуры начала кипения растворителя, что способствует увеличению растворяющей способности фитостеринов в данных растворителях. Однако диапазон температур кипения фракции $C_{14}-C_{17}$ находится при 254...302 °С, что в дальнейшем приведет к слишком большим энергетическим

затратам при регенерации растворителя. Таким образом, для дальнейшего изучения процесса экстракции фракция парафин C_{10} - C_{13} была выбрана в качестве основного экстрагента для ОТП.

На третьем этапе проводили эксперименты по оптимизации условий экстракции ОТП с использованием фракции парафин C_{10} - C_{13} . Основными факторами для оптимизации были выбраны температура экстракции – 60...130 °С и соотношение сырья и экстрагента (модуль экстракции) – 1:1...1:4.

Как видно из данных, представленных на рисунке 19, с увеличением температуры повышается выход неомыляемых веществ и степень извлечения фитостеринов. Однако при температуре выше 110 °С степень извлечения практически не меняется, в то время как выход неомыляемых возрастает. В связи с этим проведение экстракции выше 110 °С нежелательно из-за повышенной растворимости более тяжелых компонентов таллового пека. С увеличением модуля экстракции выход неомыляемых веществ и степень извлечения фитостеринов также повышаются и выходят на плато при модуле больше двух.



а – температура экстракции, б – модуль экстракции

Рисунок 19 – Зависимость выхода неомыляемых веществ и степени извлечения фитостеринов

Учитывая достаточно высокую температуру кипения фракции парафин C_{10} - C_{13} , провели сопоставление удельных энергозатрат на регенерацию растворителя из экстрактивного раствора при разном модуле экстракции. Как видно из расчетов, представленных на рисунке 20, при увеличении модуля экстракции удельные

энергозатраты на регенерацию экстрагента возрастают значительно, в то время как степень извлечения фитостеринов существенно не увеличивается. Таким образом, с целью достижения минимальных затрат энергии при высокой степени извлечения целесообразно работать с модулем экстракции в диапазоне 2...2,5.

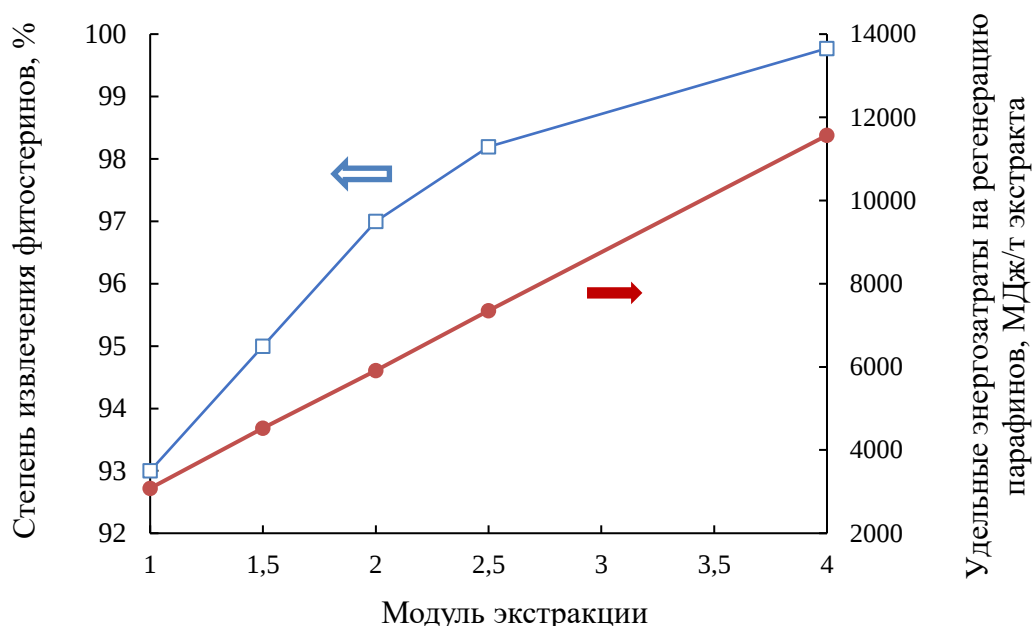


Рисунок 20 – Результаты сравнения удельных расходов энергии при разном модуле экстракции

В результате исследований определили оптимальные условия непрерывной противоточной экстракции омыленного таллового пека с выходом неомыляемых веществ 96 % и степенью извлечения фитостеринов 97 %: экстрагент – фракция парафин C_{10} - C_{13} , модуль экстракции – 2, температура экстракции – 110 °С.

Экстракт, содержащий неомыляемые вещества, представляет собой многокомпонентную смесь веществ. Выход экстракта от экстрактного раствора составляет 6 %. Групповой состав представлен на рисунке 21.

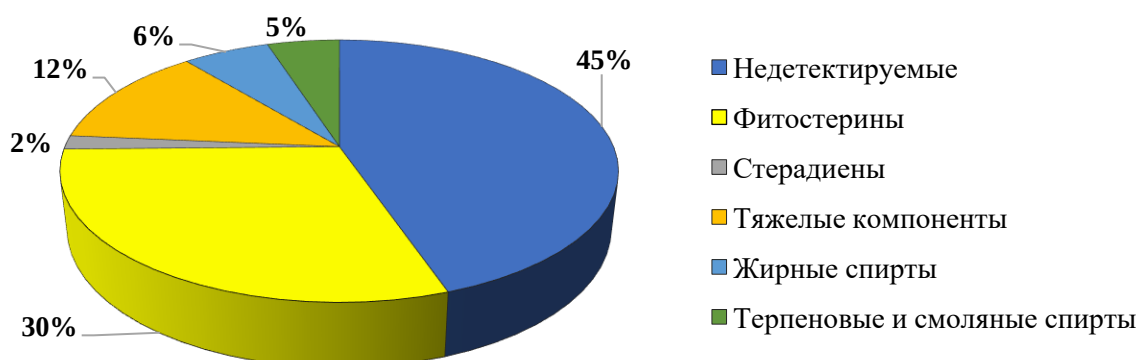


Рисунок 21 – Состав экстракта

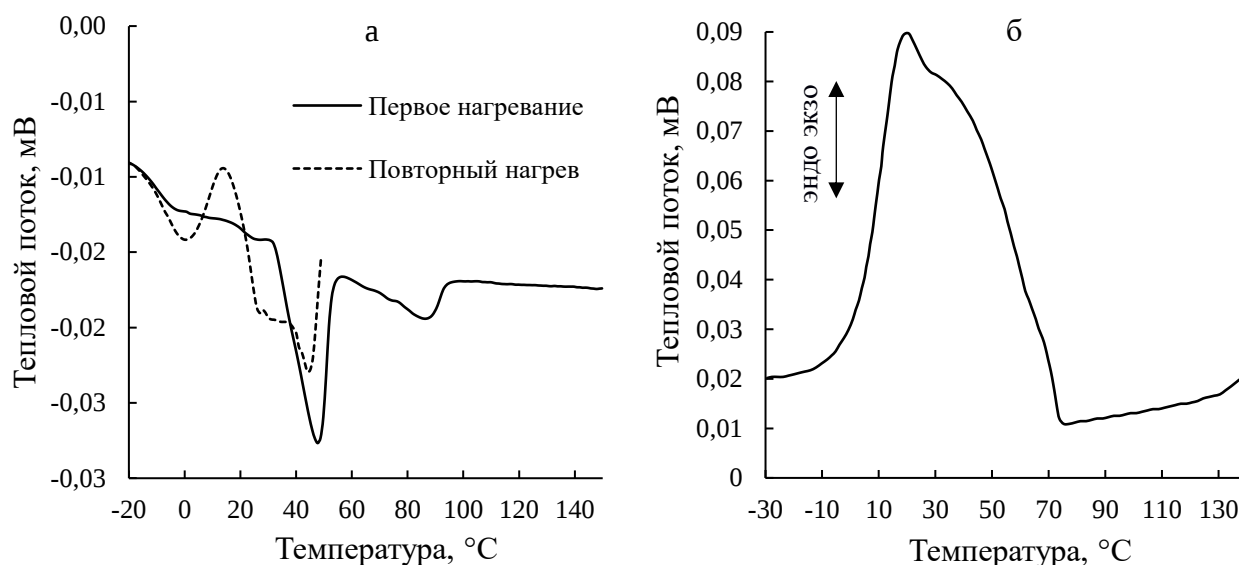
Стоит отметить, что остаточное содержание натриевых солей жирных и смоляных кислот в сухом остатке составляет менее 1 %, что указывает на то, что все жирные и смоляные кислоты перешли в рафинатный раствор. Также было высказано предположение, что наличие следовых количеств натриевых солей вызвано капельным уносом частиц омыленного пека, обусловленный близким расположением ввода сырья в колонну и выводом экстрактивного раствора.

В таблице 3.10 представлены основные физико-химические свойства экстракта, содержащий неомыляемые вещества. Как можно видеть из ниже представленной таблицы, показатель эфирного числа для экстракта, содержащий неомыляемые вещества, равен 4 мг КОН/г, что позволяет говорить о остаточном содержании сложных эфиров, которые не прореагировали в заданных условия омыления.

Таблица 3.10 – Физико-химические свойства экстракта

Показатель	Значение
Кислотное число, мг КОН/г	0,1
Число омыления, мг КОН/г	4,1
Эфирное число, мг КОН/г	4
Температура размягчения, °С	72
Температура каплепадения, °С	85
Динамическая вязкость, мПа·с	100 °С = 101,3 ± 1,2 130 °С = 22,3 ± 0,7 150 °С = 10,8 ± 0,5

На рисунке 22 представлены результаты ДСК исследования экстракта. Показано, что при первом нагревании в области температур 32...52 °С наблюдается эндотермический эффект, сопровождающийся плавлением образца (рисунок 22, а). При дальнейшем нагревании до 150 °С никаких фазовых превращений не наблюдается. При повторном нагреве предположительно происходит расстеклование и плавление. При охлаждении образец начинает кристаллизоваться начиная с 73,9 °С (рисунок 22, б).



а – нагревание; б - охлаждение

Рисунок 22 – ДСК кривые PS I–V

Исследование выделения бетулина путем кристаллизации экстрактного раствора

Наличие в талловом пекс компонетов, присущих лиственничной породе древесины, обуславливает необходимость отделения бетулина от фитостеринов. По известным литературным данным [4,10] было установлено, что возможно отделение данного компонента сразу после стадии экстракции ОТП. Эксперименты показали, что наиболее эффективным способом отделения примеси бетулина от фитостеринов является кристаллизация из экстрактного раствора. Учитывая то, что растворимость бетулина в парафиновых углеводородах на порядок ниже, чем у фитостеринов, путем снижения температуры экстрактного раствора можно добиться осаждения кристаллов бетулина.

Анализ полученных результатов, представленных на рисунке 23, показывает, что с уменьшением температуры кристаллизации экстрактного раствора повышается степень извлечения бетулина. Однако в то же время происходит побочный процесс сокристаллизации фитостеринов, что в свою очередь понижает содержание фитостеринов в конечном продукте.

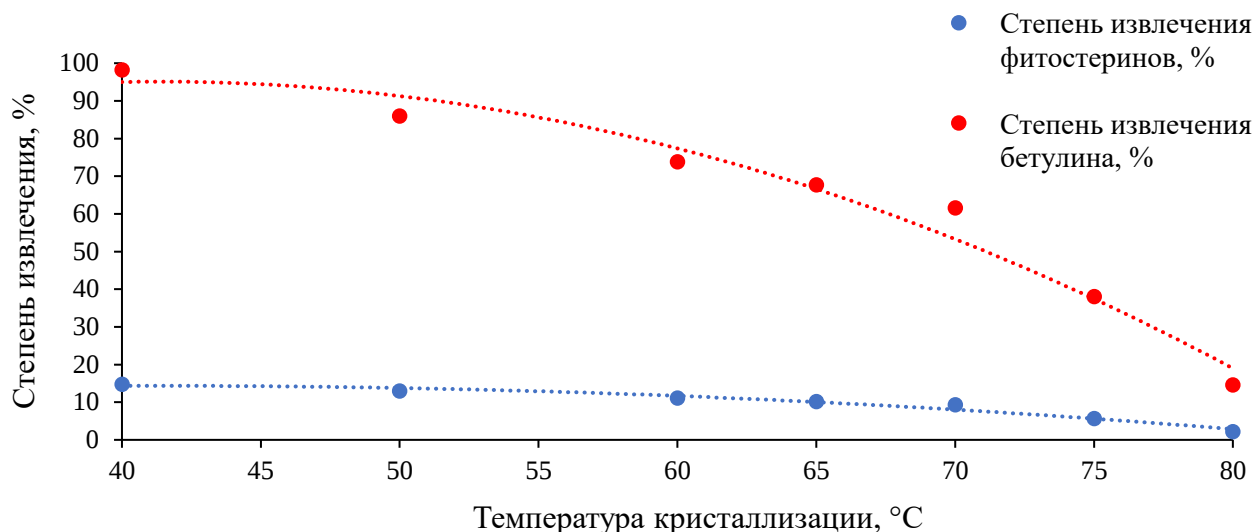


Рисунок 23 – Степень извлечения фитостеринов и бетулина из экстрактного раствора при разных температурах

Таким образом, для того чтобы отделить бетулин от конечного продукта требуется подобрать оптимальные условия кристаллизации экстрактного раствора (температура, время, концентрация растворителя и т.п.). В качестве альтернативного варианта отделения бетулина было предложено использовать различие в температурах начала кипения бетулина и фитостеринов. В связи с этим задача по отделению бетулина от фитостеринов решалась на следующей стадии разработки.

3.4. Лабораторная технология выделения жирных и смоляных кислот

В результате экстракции образуются две жидкие фазы: экстрактный раствор, содержащий извлеченные компоненты в экстрагенте, и рафинатный – остаток исходной смеси, обедненный распределяемыми компонентами. Рафинатный раствор представляет собой преимущественно смесь водного раствора этиленгликоля с натриевыми солями жирных и смоляных кислот, а также смол. Групповой состав рафинатного раствора представлен на рисунке 24, а в таблице 3.11 отображены основные физико-химические свойства.

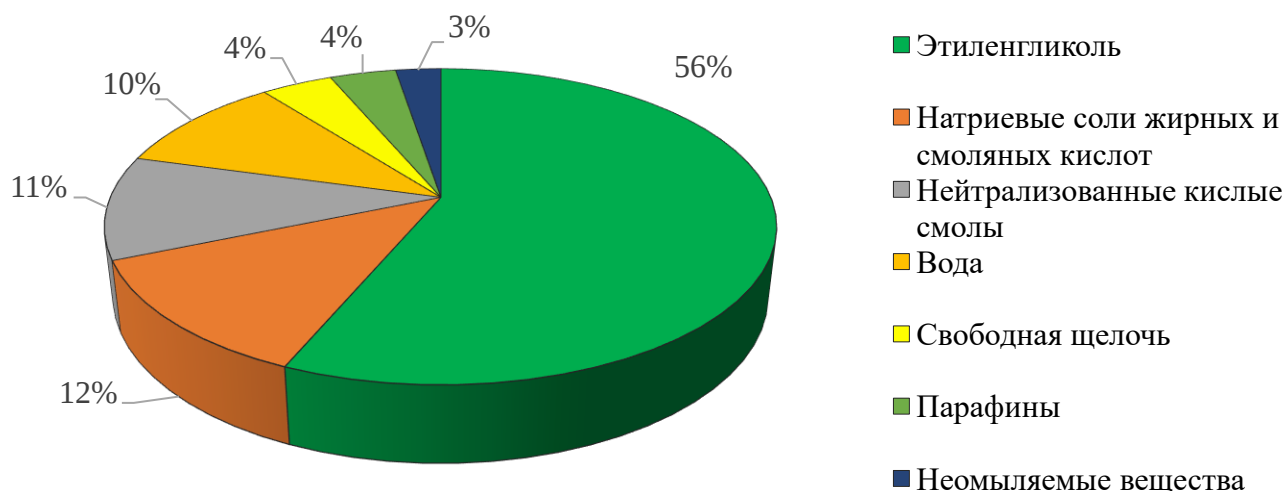


Рисунок 24 – Состав рафинатного раствора

Таблица 3.11 – Физико-химические свойства рафинатного раствора

Показатель	Результаты
Динамическая вязкость, мПа·с	100,6 (50 °С)
	29,5 (80 °С)
	15,6 (100 °С)
Температура текучести, °С	39
Температура размягчения, °С	52,3

Рафинатный раствор данного состава может применяться, также как и омыленный талловый пек, в виде вовлекаемой добавки в буровые растворы или других компонентов [95–97]. Однако дальнейшая его переработка, позволяющая вернуть этиленгликоль в рецикл и выделить жирные и смоляные кислоты в свободном виде, представляется более перспективной и экономически целесообразной.

Во многих работах свободные кислоты получают посредством подкисления омыленного таллового пека минеральной кислотой и последующей перегонкой их от более тяжелокипящих компонентов.

В первоначальных экспериментах по регенерации растворителей (воды, моноэтиленгликоля и остатков парафин) из рафинатного раствора путем дистилляции возникли затруднения в работе. Так при перегонке с пониженным давлением происходит бурное вспенивание исходной смеси, тем самым

препятствуя дальнейшему процессу. В случае атмосферной перегонки динамическая вязкость кубового остатка постепенно увеличивается, пока он полностью не затвердевает. Это также затрудняет процесс регенерации растворителей и вызывает их потери, поскольку остаток содержит более 40 % исходного моноэтиленгликоля.

Для решения данной проблемы проработали два способа регенерации растворителей и выделения смеси жирных и смоляных кислот. Регенерацию растворителей проводили на роторно-пленочном испарителе производства NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH.

Первый способ заключается в частичном подкислении рафинатного раствора серной кислотой с последующей отгонкой растворителей. Кубовый остаток полностью подкисляли и отмывали от остатков кислоты и сульфата натрия, который образуется в результате нейтрализации остаточной щелочи и обменной реакции солей с кислотой. Дальнейшее концентрирование свободны жирных и смоляных кислот осуществляли путем дистилляции (рисунок 25).

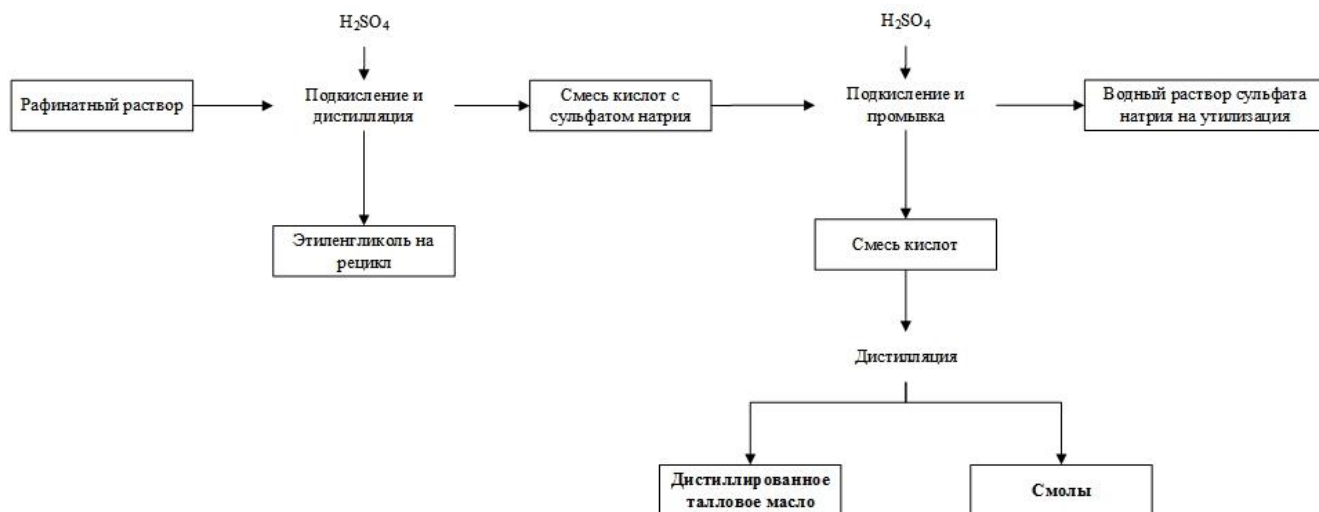


Рисунок 25 – Схема выделения смеси жирных и смоляных кислот по первому способу

Частичное подкисление проводили 50 % раствором серной кислоты. Оптимальный расход раствора серной кислоты установили, основываясь на динамической вязкости кубового остатка (при 150 °C).

Как можно видеть на графике, представленном на рисунке 26, при увеличении расхода раствора серной кислоты фиксируется снижение значения динамической

вязкости остатка и при 11,5 мас. % выходит на плато. Однако при увеличении расхода раствора кислоты более 12 мас. % отмечено существенное образования осадка сульфата натрия. Таким образом, оптимальный расход 50 % раствора серной кислоты для частичного подкисления составляет 11,5 мас. %.

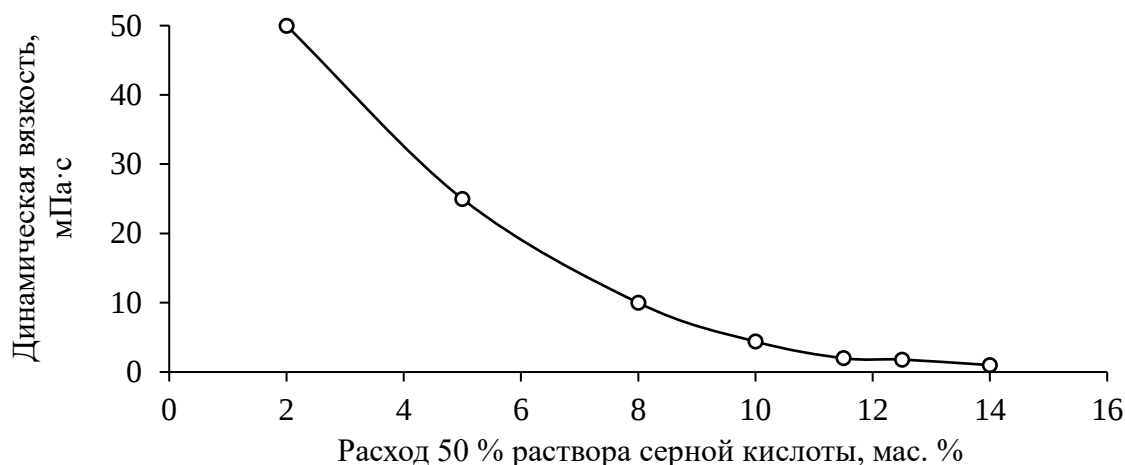


Рисунок 26 – Зависимость динамической вязкости кубового остатка (при 150 °С) от расхода 50 % раствора серной кислоты

Кубовый остаток после полного отгонки имеет следующие показатели: кислотное число – 50...55 мг КОН/г, содержание неомыляемых веществ – 10 %. В таблице 3.12 представлены физико-химические свойства частично подкисленного рафинатный раствор до и после отгонки растворителей.

Таблица 3.12 – Физико-химические свойства частично подкисленного рафинатного раствора

Показатель	Результаты	
	Частично подкисленный рафинатный раствор	Частично подкисленный рафинатный раствор после удаления растворителей
Динамическая вязкость, мПа·с	6,9 (50 °С)	272000 (50 °С)
	3,0 (80 °С)	5900 (80 °С)
	2,1 (100 °С)	1600 (100 °С)
	1,9 (130 °С)	534 (130 °С)
Температура текучести, °С	33	-
Температур каплепадения, °С	-	53
Температура размягчения, °С	-	50,5

Дальнейшее подкисление кубового остатка проводили также 50 % раствором серной кислоты при 90 °С. Контроль расхода кислоты вели по кислотному числу получаемой смеси кислот. После чего однократно промывали водой для удаления остатков серной кислоты и сульфата натрия.

Как видно из рисунка 27, при увеличении расхода от 9 до 15 мас. % раствора серной кислоты наблюдается повышение кислотного числа в конечном образце. Очевидно, что проходит реакция обмена оставшихся солей жирных и смоляных кислот с серной кислотой. При дальнейшем увеличении расхода серной кислоты не наблюдается существенных изменений в кислотном числе.

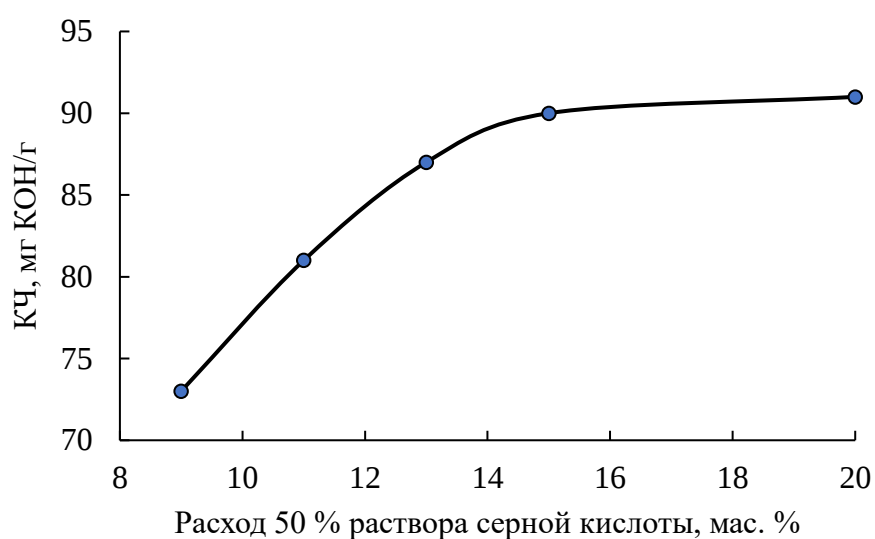


Рисунок 27 – Зависимость кислотного числа смеси кислот от расхода 50 % раствора серной кислоты

В результате полного подкисления рафинатного раствора получается смесь жирных и смоляных кислот или восстановленное талловое масло (ВТМ). Основные показатели ВТМ и групповой состав представлены в таблицах 3.13–3.14.

Таблица 3.13 – Физико-химические свойства ВТМ

Показатель	Значение
Кислотное число, мг КОН/г	95
Число омыления, мг КОН/г	158,4
Эфирное число, мг КОН/г	63,4
Температура текучести, °С	28

Окончание таблицы 3.13

Температура каплепадения, °С	22
Температура размягчения, °С	22,8
Динамическая вязкость, мПа·с	598,1 (50 °С) 362,8 (60 °С) 63,9 (90 °С)

Таблица 3.14 – Групповой состав ВТМ

Показатель	Результат
Массовая доля нейтральных веществ, %	14
Массовая доля неомыляемых веществ, %	2,1
в т.ч. суммарное содержание фитостеринов	1,2
Массовая доля воды, %	0,2
Массовая доля остаточного мыла, %	отсутствует
Групповой состав кислот, %	
<i>Жирные кислоты</i>	23,5
<i>Жирные кислоты свыше C18</i>	2
<i>Смоляные кислоты</i>	24
<i>Всего</i>	49,5

В отличие от сырого таллового масла, в ВТМ наблюдается повышенное содержание тяжелых компонентов, которыми могут являться такие соединения, как димеры и тримеры жирных и смоляных кислот, а также окисленные вещества. В то же время массовая доля неомыляемых около 2 %. Таким образом, ВТМ может рассматриваться в качестве сырьевой базы для СТМ и выделения жирных и смоляных кислот с пониженным выходом таллового пека.

Для этого была рассмотрена возможность дальнейшего концентрирования жирных и смоляных кислот путем молекулярной дистилляции ВТМ (температура испарителя 170 °С, давление 1 кПа). В результате экспериментов был получен дистиллят с выходом 31 мас. % от ВТМ. Качественные характеристики образца представлены в таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Характеристики дистиллята ВТМ

Показатель	Значение
Кислотное число, мг КОН/г	147,1
Число омыления, мг КОН/г	186,3
Массовая доля неомыляемых веществ, %	4
Групповой состав кислот, %	
<i>Жирные кислоты</i>	39,3
<i>Жирные кислоты свыше C18</i>	1,4
<i>Смоляные кислоты</i>	39,0
<i>Всего</i>	79,7

Низкая степень извлечения обусловлена условиями проведения процесса, однако предполагается, что в промышленных условиях разделения с применением ректификации могут быть получены товарные продукты требуемого качества с меньшими потерями.

Также был разработан альтернативный способ, основанный на циклическом введении смеси свободных кислот и неомыляемых компонентов пека в рафинатный раствор (РР) в количестве, облегчающем испарение растворителей (рисунок 28).

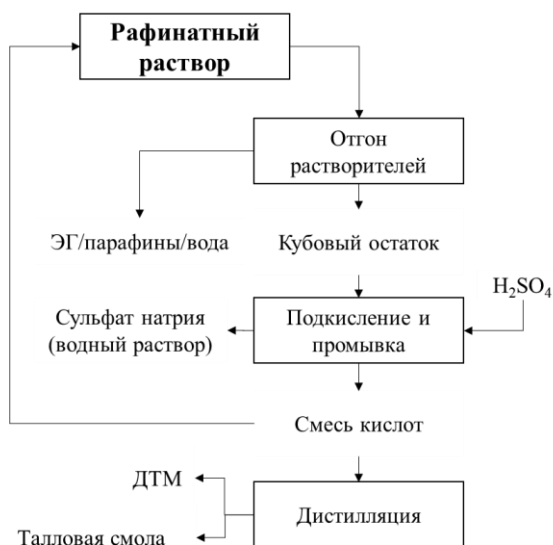


Рисунок 28 – Схема выделения смеси жирных и смоляных кислот

Количество добавочных компонентов, способствующих вакуумному испарению, было определено путем контроля вязкости получаемого остатка, позволяющая ему оставаться подвижным при температуре проведения испарения. Чем более жесткие температурные и вакуумные условия используются при испарении, тем меньше тяжелых компонентов необходимо. Но жирные кислоты разлагаются при слишком жестких условиях. Поэтому, если в испарении присутствует недостаточно тяжелых компонентов, необходимо добавить больше.

Указанные компоненты функционируют как вспомогательное средство или как умягчитель, применение которого представлено в известных способах [45,56]. Основной принцип заключается в снижении вязкости материала при вакуумном испарении. Благодаря этому остаток остается жидким в условиях обработки, тем самым предотвращая закупоривание оборудования и облегчая удаление растворителей из высоковязкого материала в испарительной установке.

Для установления оптимального соотношения РР: ВТМ была проведена серия экспериментов по дистилляции полученной смеси с разным содержанием ВТМ. По динамической вязкости кубового остатка после перегонки позволило установить минимально необходимое соотношение РР: ВТМ равное 1:0,55, удовлетворяющее гидродинамическим условиям (рисунок 29). Дальнейшее повышение ВТМ более 0,55 является нецелесообразным, поскольку потребует увеличение объема приемных емкостей и энергетических затрат на обогрев.

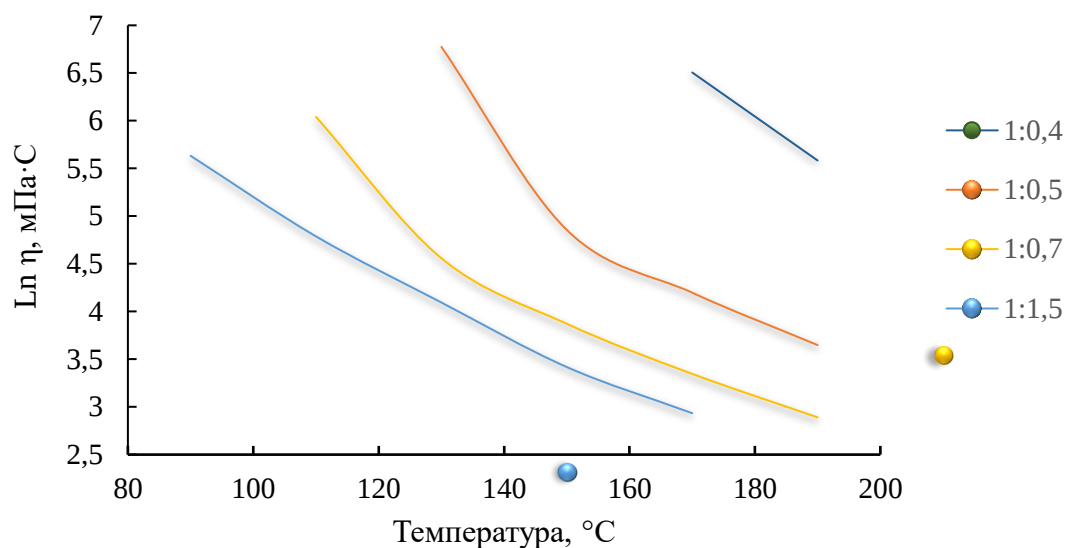


Рисунок 29 – График зависимости натурального логарифма динамической вязкости от температуры

Соответствующие показатели остатка после отгонки в зависимости от соотношения РР: ВТМ представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Основные показатели остатка после упаривания

Соотношение по массе	1:1,5	1:0,7	1:0,55	1:0,4	1:0,25
Показатель	Результат				
КЧ, мг КОН/г	58,3	30,2	25,7	6,5	5,4
Вода, %	0,12	0,13	0,13	-	0,04
Остаточное содержание МЭГ, %	0,4	2	2	4	10,3

Анализ полученных данных показывает, что чем больше соотношение РР:ВТМ, тем самым улучшаются показатели кубового остатка, в особенности динамическая вязкость, по причине увеличения доли свободных кислот в системе. Недостаточное количество ВТМ (1:0,25) приводит к образованию высоковязкого остатка, который не позволяет полностью отогнать МЭГ, тем самым увеличивая потери.

3.5. Изучение термической устойчивости и теплофизических свойств фитостеринов

В разработанном технологическом цикле по получению фитостеринов из таллового пека применяются такие технологические процессы, как экстракция, дистилляция и ректификация. При этом максимальные температуры могут достигать от 100 до 250 °С и более. Известно, что под действием высоких температур в присутствии кислорода воздуха происходит термоокислительная деструкция фитостеринов, которая приводит к образованию окисленных и димерных соединений [98]. В тоже время содержание фитостеринов снижается при нагревании не только на воздухе, но и в вакууме. Так происходит в процессе получения таллового пека при ректификации таллового масла в интервале температур 250...265 °С, в результате чего 30...60 % фитостеринов разрушается [10,11].

В результате термоокисления вызванного воздействием высокой температуры в условия атмосферы воздуха возможно прохождение таких процессов как дегидратация с образованием стерadiensов, дегидрогенизация с образованием стерadiensонов, а также окисление фитостеринов с образованием 7-кето-, 7-гидрокси-, 7-эпокси-, триол и димеров фитостеринов [91,99,100].

Авторы работы [101] изучали устойчивость фитостеринов (чистотой более 95%) к термическому воздействию методами ТГ/ДСК и показали, что в начале нагревания при 90...100 °С наблюдается небольшой эндотермический переход, связанный с остатками влаги, а при 137...140 °С наблюдается резкий эндотермический эффект, обусловленный плавлением фитостеринов [102]. В другой работе [10] образец фитостеринов подвергался более высоким температурам, так было установлено, что при нагревании до 270 °С β -ситостерин устойчив к воздействию температур, однако после 280 °С происходит термический распад, сопровождающийся потерей массы фитостеринов.

Определение пределов и условий термической устойчивости фитостеринов имеет важное практическое значение, позволяющее предотвратить потери ценного

продукта. Однако термостабильность фитостеринов в вакууме при действии высоких температур изучена недостаточно.

В работе исследованы коммерческие образцы фитостеринов, предоставленные компанией Les Dérivés Résiniques et Terpéniques (DRT, Франция) и Yichun Dahaigui Life Science Co., Ltd (DHG, Китай) (**PS I** и **PS II**), полученные в производственных условиях, и лабораторные образцы фитостеринов (**PS III**, **PS IV** и **PS V**). **PS III** получали известным способом, **PS IV** получали нагреванием **PS III** до 50 °С под вакуумом, чтобы вызвать дегидратацию, но не допустить плавления. С другой стороны, **PS III** плавил в потоке азота и охлаждали с получением **PS V**. Данные по составу образцов приведены в таблице 3.17.

Таблица 3.17 – Состав образцов фитостеринов **PS I–V**

Компоненты	PS I	PS II	PS III	PS IV	PS V
Сумма фитостеринов	92,9	90,4	93,7	96,8	96,2
<i>Кампестерин</i>	7,0	23,1	14,0	15,7	15,6
<i>Кампестанол</i>	1,3	1,0	1,7	1,3	1,2
<i>β-ситостерин</i>	74,7	39,2	66,0	70,4	70,0
<i>Ситостанол</i>	9,9	26,1	12,0	9,4	9,4
Детектировано, %	97,6	97,1	98,4	99,5	99,2
Содержание H ₂ O, %	2,1	1,9	1,9	0,1	0,1

Изучено влияние термоокислительной и термодеструкции на качество фитостеринов с массовой долей основного вещества >96 % (**PS IV** и **PS V**) в диапазоне температур 150 ... 300 °С в течение 1 ч. Как видно из таблицы 3.18, при термоокислительной деструкции при 150 °С в течение 1 ч массовая доля основного вещества уменьшается на 8 %, при 200 °С – на 18 %, при 300 °С – на 34 % при этом увеличивается массовая доля высококипящих соединений и образцы меняют цвет на более темный оттенок. Последнее происходит вследствие того, что фитостерины подвержены окислению под воздействием тепла, света и радиации, образуя продукты окисления фитостеринов (оксистеролы).

Таблица 3.18 – Результаты термоокислительной деструкции в течение 1 ч

Компонент	Температура, °С			
	20	150	200	300
Стерадиены	-	0,1	0,3	3
Сумма фитостеринов	96,8	89,4	81,8	62
Оксистеролы	-	0,2	0,6	0,9
Тяжелые	1,6	2	5,1	7
Элюированные	99,5	91,7	87,8	73

В то же время, при нагревании фитостеринов в вакуумированных ампулах при температуре 150 ... 300 °С внешний вид образцов и их состав практически не изменяется (таблица 3.19). Однако при 300 °С фиксируется увеличение доли неэлюированных компонентов, а также образование стеррадиеновых соединений – результат дегидратации фитостеринов.

Таблица 3.19 – Результаты термодеструкции в течение 1 ч

Компоненты	Температура, °С				
	20	150	200	280	300
Стерадиены	-	-	-	-	0,4
Сумма фитостеринов	96,8	96,3	96,2	96,1	95,9
Оксистеролы	-	-	-	-	-
Тяжелые	1,6	1,5	1,5	1,7	0,8
Элюированные	99,5	98,8	99	99,1	97,5

В связи с широкой областью применения фитостеринов изучение физико-химических свойств данных соединений остается ключевой задачей многих исследований [101,103–106]. В частности, информация о термодинамических и термохимических свойствах фитостеринов необходима для расчета и оптимизации технологических процессов с их участием. Кроме того, определение пределов и условий термической устойчивости фитостеринов имеет важное практическое значение, позволяющее предотвратить потери ценного продукта в процессе его получения и хранения.

Известно [107], что фитостерины существуют в трех различных кристаллических формах с разным содержанием влаги. Рентгено-фазовый анализ (РФА) и инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) диффузного отражения в ближнем инфракрасном диапазоне были использованы для исследования полугидратных и безводных форм фитостеринов.

Картина дифракции рентгеновских лучей для **PS I–III** была идентична и включала шесть основных отражений, соответствующих расстояниям Брэгга 17,6, 11,7, 8,80, 7,07, 5,87, 5,23 и 3,92 Å (рисунок 30).

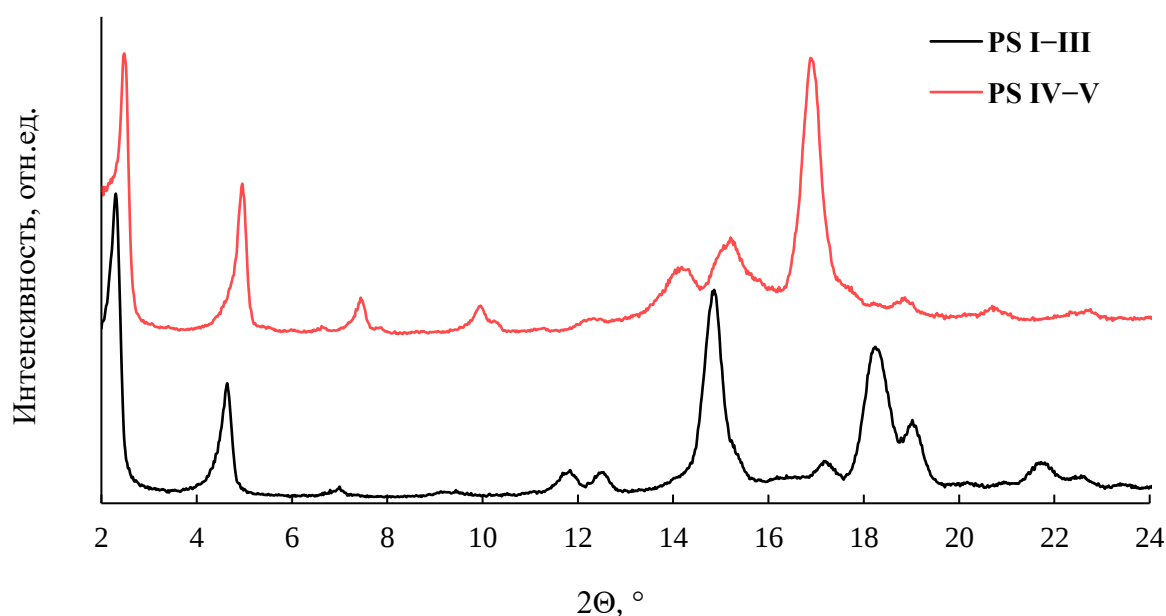
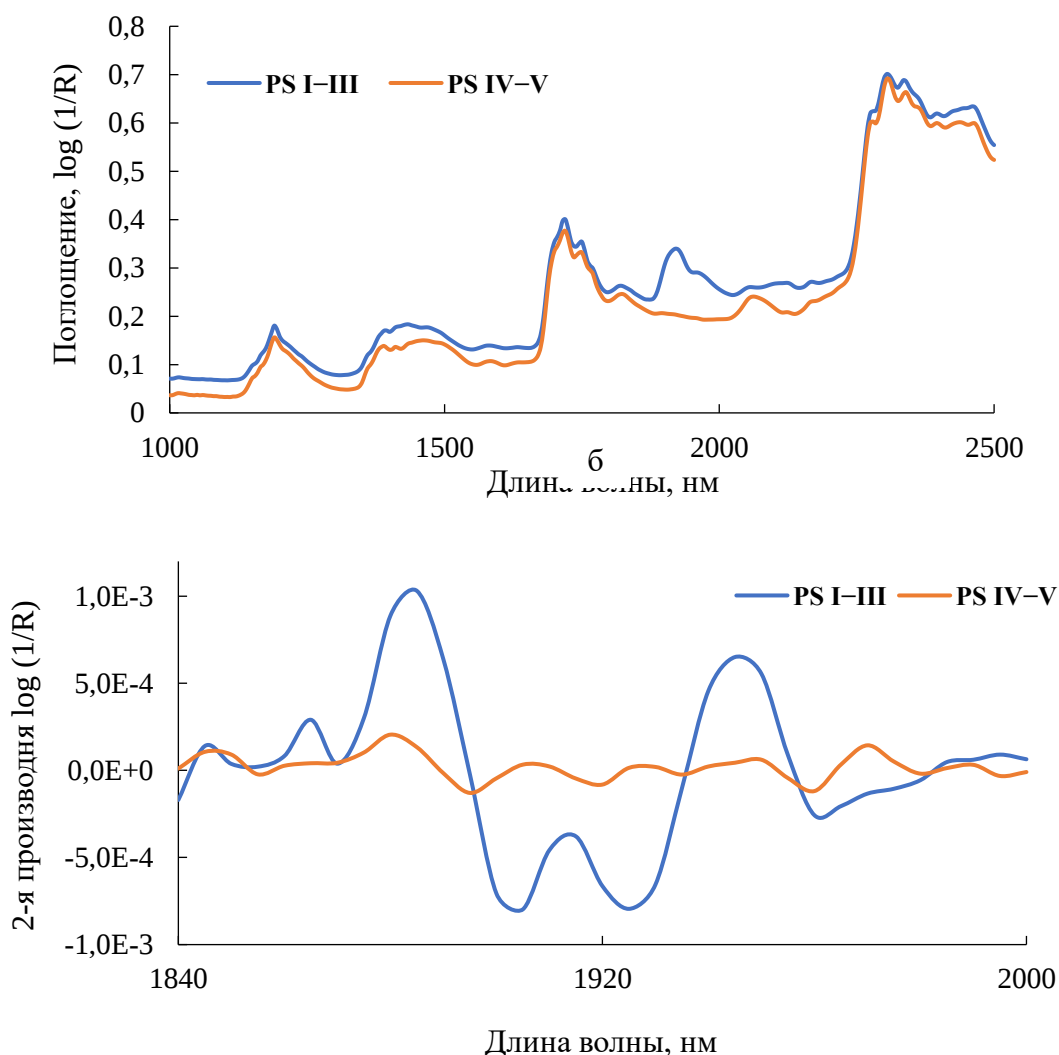


Рисунок 30 – Рентгенограммы различных кристаллических форм **PS I–V**

Структура кристаллов **PS IV–V** явно отличалась от структуры полугидратной формы, поскольку были иными дифрактограммы. Также основные отражения для **PS IV** и **PS V** были идентичными между собой, независимо от того, выдерживаются ли образцы ниже температуры плавления или выше, тем самым будет образовываться одна и та же кристаллическая структура.

Оценка образцов с помощью спектроскопии отражения в ближней инфракрасной области показала различия в спектрах различных псевдополиморфных форм. **PS I–III** показали широкий и интенсивный пик поглощения в области 1850–2000 нм, в то время как образцы **PS IV–V** не показали поглощения вокруг этой области (рисунок 31, а). Вторая производная этого пика

выявила наличие двух различных пиков с максимумами при 1905 и 1925 нм, таким образом, наличие двух различных энергетических состояний воды (рисунок 31, б).



а – $\log(1/R)$ в области 1000–2500 нм, б – вторая производная $\log(1/R)$ в области 1840–2000 нм

Рисунок 31 – Спектры поглощения в ближней инфракрасной области различных кристаллических форм фитостеринов

Полученные данные по РФА и ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными, опубликованными в литературе [104,107,108], тем самым позволяя сделать вывод, что **PS I–III** представляют собой полугидратную форму кристаллов с содержанием воды до 2 %, а **PS IV–V** – безводную форму с водой до 0,1 %.

ТГ анализ использовали для оценки термической стабильности образцов фитостеринов (фиксировали конкретную потерю массы при заданной температуре, рисунок 32). По результатам измерений было установлено что для всех образцов

на ТГ кривых отчетливо проявлялись две ступени. Первая ступень на ТГ кривой в интервале от 60 до 110 °С указывает на потерю **PS I–III** остаточной воды. Процент потери воды хорошо согласуется со значением воды по Карл-Фишеру (таблица 3.17). Стоит заметить, что испарение воды проходит при относительно низких температурах (ниже 100 °С). Это может означать, что эта вода физически адсорбирована и/или слабо связана водородными связями с молекулами фитостеринов. Для **PS IV–V** характерной потери массы не наблюдали, ввиду отсутствия в образцах остатков воды.

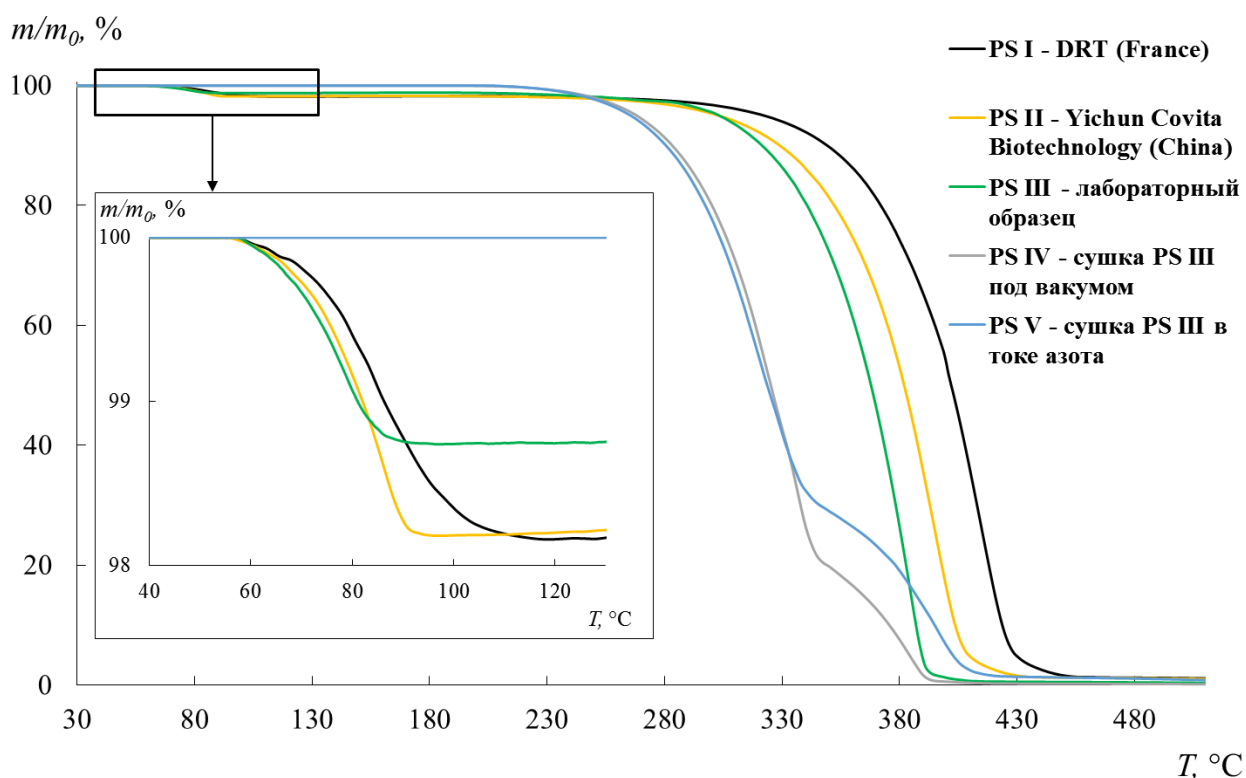


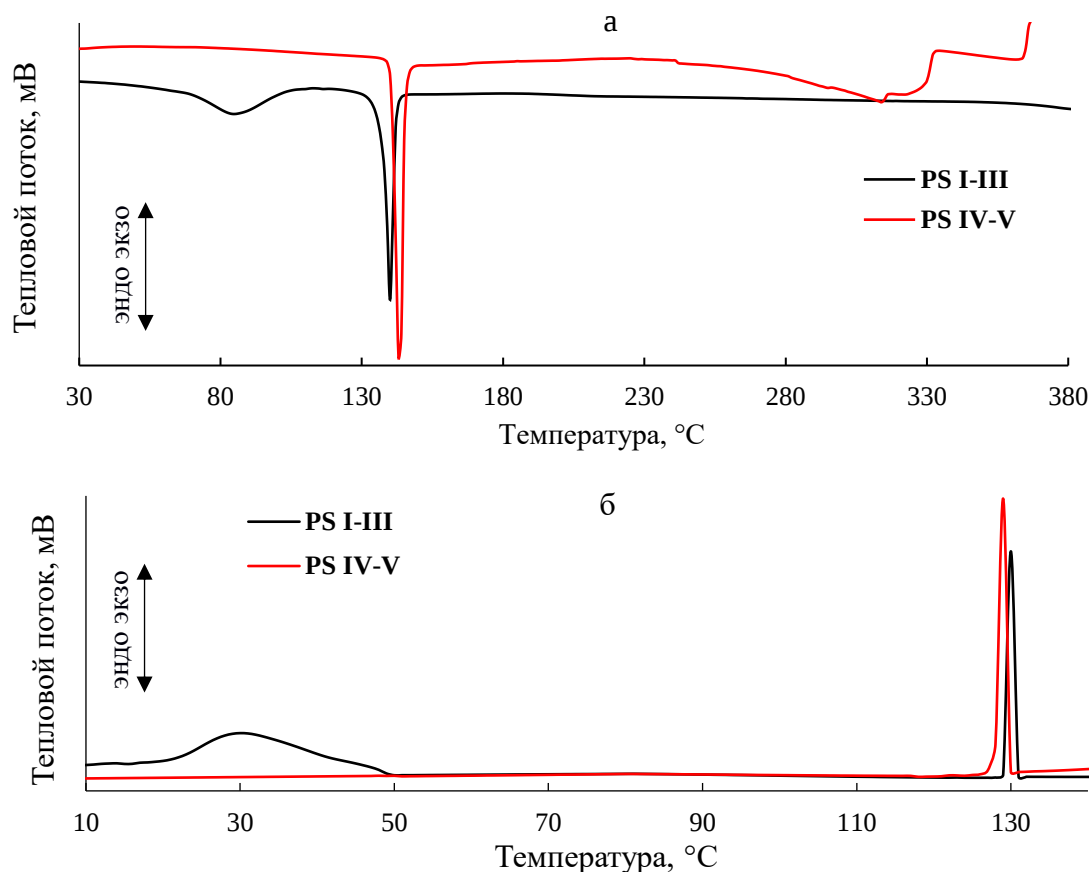
Рисунок 32 – ТГ кривые **PS I–V**

Начиная с 240...290 °С на ТГ кривой имеет место вторая ступень, которая соответствует разложению образцов. Согласно результатам, **PS I–III** остаются стабильными до температур деструкции ($T_{\text{дест}}$) 290...310 °С, в то же время для **PS IV–V** остаются стабильными только до 240...250 °С. Кроме того, для **PS IV–V** на ТГ кривых видна третья ступень, соответствующая дальнейшему их разложению (20...30 % массы).

Вероятно, такая разница в значениях $T_{\text{дест}}$ для **PS I–III** и **PS IV–V** обусловлена тем, что при полном удалении остатков воды происходит образование

псевдополиморфной формы, обладающей более низкой свободной энергией и, как следствие, термодинамически менее стабильной. Таким образом, вода выступает в роли пластификатора, тем самым повышая температуру разложения фитостериннов.

Экспериментальные результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для **PS I–V** представлены на рисунке 33.



а – нагревание, б – охлаждение

Рисунок 33 – ДСК кривые **PS I–V**

Во время первого нагрева в области температур 27...110 °C наблюдается эндотермический эффект, по-видимому, обусловленный испарением остаточного количества воды, поскольку он напрямую коррелирует с потерей массы, зарегистрированной примерно при той же температуре на кривой ТГ (рисунок 33, а). Следует отметить, что при повторном проведении эксперимента в области температур от 20 до 150 °C при нагревании, охлаждении и последующем нагревании эндотермический эффект отсутствует. В то время как для **PS IV–V** характерного эффекта не наблюдалось.

В интервале температур 122...150 °С для **PS I–V** наблюдается второй эндотермический эффект, соответствующий плавлению вещества. При дальнейшем нагревании до $T_{\text{дест}}$ никаких фазовых превращений не наблюдается.

Для изучения процесса кристаллизации провели дополнительную серию экспериментов в области 0–180 °С с новой навеской образцов (рисунок 33, б). При охлаждении от 180 до 50 °С, начиная со 130 °С **PS I–V** кристаллизуются.

Стоит отметить, что для **PS I–III** при дальнейшем охлаждении с 50 до 0 °С происходит дополнительная остаточная кристаллизация при $\Delta H_{\text{крист}} = 36,3 \pm 0,5$ Дж/г, которая ранее не была описана в литературе. В то время как для **PS IV–V** данный эффект не наблюдался.

Полученные стандартные термодинамические характеристики энтальпии ($\Delta H_{\text{пл}}^o$) и температуры начала плавления ($T_{\text{пл}}^o$), энтальпии ($\Delta H_{\text{крист}}^o$) и температуры начала кристаллизации ($T_{\text{крист}}^o$) приведены в таблице 3.20. Приведенные в таблице значения определялись по результатам трех независимых экспериментов.

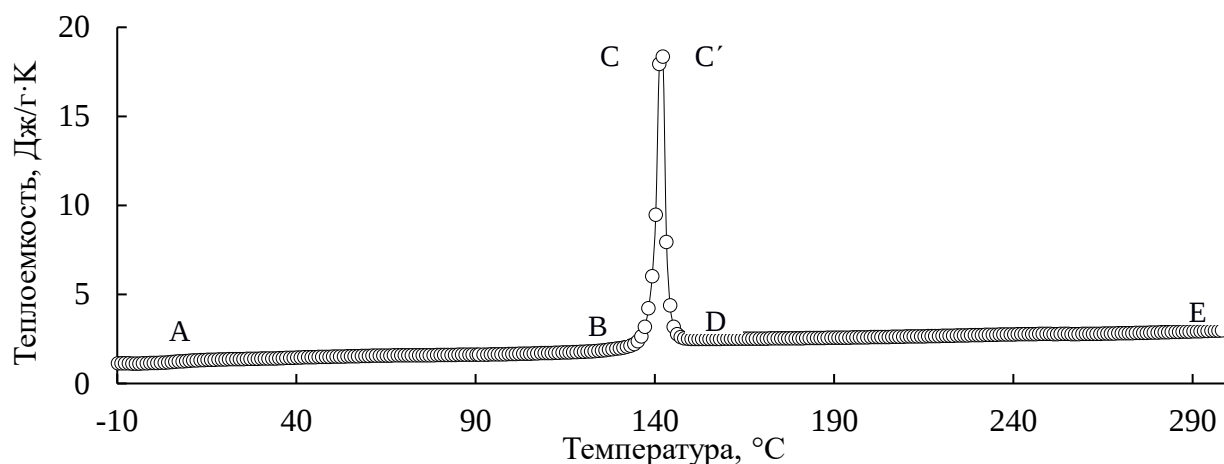
Таблица 3.20 – Стандартные термодинамические характеристики плавления и кристаллизации образцов фитостеринов **PS I–V**

Образец	$T_{\text{пл}}^o$, °С	$\Delta H_{\text{пл}}^o$, Дж/г	$T_{\text{крист}}^o$, °С	$\Delta H_{\text{крист}}^o$, Дж/г	Источник
PS I	$137,8 \pm 0,5$	$48,7 \pm 1,0$	$122,0 \pm 0,5$	$45,1 \pm 0,9$	Настоящая работа
PS II	$139,4 \pm 0,5$	$57,7 \pm 1,1$	$130,8 \pm 0,5$	$51,2 \pm 1,0$	
PS III	$139,1 \pm 0,5$	$54,5 \pm 1,1$	$128,8 \pm 0,5$	$49,4 \pm 1,0$	
PS IV	$139,2 \pm 0,5$	$58,3 \pm 1,2$	$129,3 \pm 0,5$	$52,4 \pm 1,0$	
PS V	$139,4 \pm 0,5$	$58,6 \pm 1,2$	$129,8 \pm 0,5$	$52,5 \pm 1,0$	
PS*	131,0	29,9	144,2	30,9	[105]
PS*	$138,1 \pm 0,6$	53 ± 1	-	-	[107]
PS*	138,5	40	-	-	[101]
PS*	$137,8 \pm 0,8$	$43,3 \pm 4,3$	-	-	[106]
PS*	$136,9 \pm 0,4$	47 ± 2	-	-	[104]

PS* – изученные образцы фитостеринов в литературе

Как можно видеть из таблицы, полученные термодинамические характеристики хорошо согласуются с данными из литературы [101,104–107]. При этом различия в значениях между полугидратной и безводной формой практически не наблюдаются.

Зависимость теплоемкости от температуры для **PS III** показаны на рисунке 34. Значения теплоемкости в исследованном интервале температур закономерно увеличиваются с повышением температуры. В интервале 135...145 °С наблюдается эндотермический эффект, обусловленный плавлением образца.



AB – кристаллическое состояние, DE – жидкое состояние, BCC'D – интервал плавления

Рисунок 34 – Теплоемкость **PS III**

Термодинамические функции для **PS III** рассчитали по данным теплоемкости (таблица 3.21).

Таблица 3.21 – Стандартные термодинамические функции для **PS III**

$T, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$H^0(T)-H^0(260), \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	$S^0(T)-S^0(260), \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$-[G^0(T)-G^0(260)], \text{кДж}\cdot\text{г}^{-1}$
Кристалл				
-13	1,25	0	0	0
-3	1,29	0,0130	0,0500	0,000240
0	1,30	0,0170	0,0600	0,000410
7	1,32	0,0260	0,100	0,00100
17	1,35	0,0390	0,140	0,00200
25	1,38	0,0500	0,180	0,00300
27	1,39	0,0530	0,190	0,00400

Продолжение таблицы 3.21

37	1,43	0,0670	0,230	0,00600
47	1,53	0,0810	0,280	0,00800
57	1,70	0,0980	0,330	0,0120
67	1,83	0,115	0,380	0,0150
77	1,76	0,134	0,440	0,0190
87	1,64	0,150	0,480	0,0240
97	1,65	0,167	0,530	0,0290
107	1,70	0,183	0,570	0,0340
117	1,76	0,201	0,620	0,0400
127	1,85	0,219	0,660	0,0480
137	1,93	0,238	0,710	0,0540
142	1,98	0,248	0,730	0,0580
Жидкость				
142	2,49	0,305	0,870	0,0580
147	2,50	0,317	0,900	0,0620
157	2,51	0,342	0,960	0,0710
167	2,52	0,367	1,02	0,0810
177	2,54	0,392	1,07	0,0920
187	2,55	0,417	1,13	0,102
197	2,57	0,443	1,18	0,114
207	2,59	0,469	1,24	0,126
217	2,60	0,495	1,29	0,139
227	2,62	0,521	1,35	0,152
237	2,64	0,547	1,40	0,166
247	2,65	0,574	1,45	0,180
257	2,67	0,600	1,50	0,195
267	2,69	0,627	1,55	0,210
277	2,71	0,654	1,60	0,226
287	2,72	0,681	1,65	0,242
297	2,74	0,709	1,70	0,259

В результате исследований установлено, что фитостерины в условиях нагрева в атмосфере воздуха претерпевают значительные изменения в результате термоокислительной деструкции. В то же время термостатирование фитостеринов в условиях вакуума оказывает незначительно влияние на их состав до 300 °С. Установлены термодинамические параметры фитостеринов и сопоставлены с известными литературными данными (таблица 3.20). Полученные данные легли основу для расчета ректификации с целью дальнейшего концентрирования фитостеринов.

3.6. Лабораторная технология получения концентрата фитостеринов из неомыляемых веществ путем ректификации

Одним из известных способов концентрирования фитостеринов из смеси неомыляемых веществ является молекулярная дистилляция [53]. Под действием высоких температур и глубокого вакуума происходит разделение легколетучих компонентов от тяжелых. Одним из недостатков данного способа является низкая степень разделения, обусловленная относительно близкими температурами кипения побочных высококипящих соединений. Для разделения таких смесей эффективен процесс ректификации.

Известно, что природная смесь жирных спиртов, присутствующие в ТП, сокристаллизуются с фитостеринами [48]. В ТП содержатся обычные алифатические спирты, а именно 1-додекозанол, 1-тетракозанол и октакозанол-1. В процессе дистилляции, благодаря высокой разности температур кипения поликозанолов и фитостеринов, возможно осуществить разделение данных фракций, тем самым решая проблему сокристаллизации на следующей стадии получения высокочистых фитостеринов.

В настоящее время проектирование ректификации в значительной степени основано на результатах математического моделирования, полученных с использованием коммерческих программных средств, таких как CHEMCAD, Aspen Plus, HYSYS и PRO/II [109].

Процедура расчета ректификации с применением программных средств имеют определенную структуру [110] :

1. Выбор компонентов исходной смеси, подвергаемой разделению.
2. Выбор модели парожидкостного равновесия разделяемой смеси.
3. Оценка параметров бинарного взаимодействия выбранной модели.
4. Расчет парожидкостного равновесия, анализ результатов.
5. Создание технологической схемы разделения, интеграция исходных данных.
6. Получение предварительных результатов расчета.
7. Оптимизация параметров процесса ректификации в колоннах.
8. Получение конечных результатов.

Выбор модели парожидкостного равновесия (ПЖР)

Одним из важных решений, которые необходимо принять при любом моделировании процесса, является выбор используемой термодинамической модели [111].

Сложность расчета процесса ректификации неомыляемых веществ заключается в необходимости расчета ПЖР смеси, в составе которой содержится большое количество различных соединений, а для многих невозможно провести идентификацию. Кроме того, практически для всех соединений отсутствуют данные о бинарном взаимодействии, что в значительной мере затрудняет расчет ПЖР.

Существуют рекомендации о предпочтительном выборе того или иного уравнения в зависимости от химической природы компонентов бинарной смеси и классов бинарных растворов. При моделировании парожидкостного равновесия в многокомпонентных системах, составленных из разных бинарных составляющих, возникает задача отбора единственной модели. С целью получения надежных данных о ПЖР систем обычно совмещают вычислительный и натурный эксперименты [112].

На основе хроматографического анализа были идентифицированы 15 компонентов неомыляемых веществ экстракта, представляющие собой терпеновые

и сесквитерпеновые углеводороды, жирные спирты, фитостерины, бетулин и его производные, а также недетектируемые компоненты – низкомолекулярные соединения или так называемые смолы, обусловленные особенностью получения таллового пека.

Для упрощения решения задачи состав неомыляемых веществ экстракта разделили на группы по ключевым компонентам с известными физико-химическими свойствами, а недетектируемые соединения были объединены в псевдокомпонент с определенными свойствами (таблица 3.22). Наличие низкомолекулярных соединений или так называемых смол в неомыляемых веществах обусловлено особенностью получения таллового пека.

Таблица 3.22 – Компонентный состав неомыляемых веществ

Компонент	мас. %	Ключевой компонент	Молекулярная формула	Молекулярная масса, г/моль	Температура начала кипения, °С (760 мм рт. ст.)*
Скларен	1,5	<i>Скларен</i>	$C_{20}H_{32}$	272,47	337,9
Сквален	0,5				
Пимарал	3,3				
Докозанол	2,5	<i>Тетракозанол</i>	$C_{24}H_{50}O$	354,65	394,5
Тетракозанол	3,2				
Октакозанол	0,7				
Стигмастандиен	1,8				
Кампестерин	4,7	<i>β-ситостерин</i>	$C_{29}H_{50}O$	414,71	501,9
Кампестанол	1,5				
β-ситостерин	19,9				
Ситостанол	3,9				
α-ситостерин	1,6	<i>Бетулин</i>	$C_{30}H_{50}O_2$	442,72	522,3
24-метиленциклоартанол	5,7				
Метилбетулат	2,6				
Бетулин	1,2				
Недетектируемые	44,6	<i>Смолы</i>	-	482 Да**	550

* Температуры кипения предсказаны с использованием UNIFAC

**Средневзвешанная молекулярная масса

Для получения экспериментальных данных процесс ректификации проводили на пилотной установке в непрерывном режиме при пониженном давлении. Основные параметры процесса и диапазон их изменений представлены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Переменные параметры ректификации

Параметр	Диапазон
Скорость подачи сырья в колонну, мл/ч	100...500
Вакуум, Па	10...1
Флегмовое число	1...4

В качестве примера в таблице 3.24 представлены некоторые экспериментальные результаты ректификации неомыляемых веществ.

Таблица 3.24 – Результаты ректификации экстракта, содержащий неомыляемые вещества, на пилотной установке

Параметр		Значение	
Т потока в колонну, °С		165	
Т колонны, °С		240	
Т куба, °С		260	
Расход, мл/ч		500	
Вакуум, Па		10	
Разница вакуума с кубом, Па		300	
Флегмовое число		1,5	
Выход фракции, %		16 %	84 %
Компонент	Питающий поток	Дистиллят	Куб
Скларен	5,3	48,3	-
Тетракозанол	8,2	33,0	0,1
β-ситостерин	30	4,1	38,7
Бетулин	11,2	-	2,2
Смолы	44,6	0,4	14,5

Математическое моделированию ПЖР в рассматриваемой системе при различных условиях проводилось с использованием программного комплекса «Aspen Plus® v.10.0».

Для выбора математической модели, позволяющей качественно и количественно воспроизвести все термодинамические особенности фазового поведения указанной системы, были рассмотрены три группы моделей: модель локальных составов (UNIQUAC), уравнение состояния (Пенга-Робинсона и Соаве-Редлиха-Квонга) и групповая модель (UNIFAC), которые широко используются при описании ПЖР систем различной физико-химической природы.

Для проведения численного эксперимента в программе Aspen Plus использовали модуль RadFrac. Расчетная схема ректификации представлена на рисунке 35.

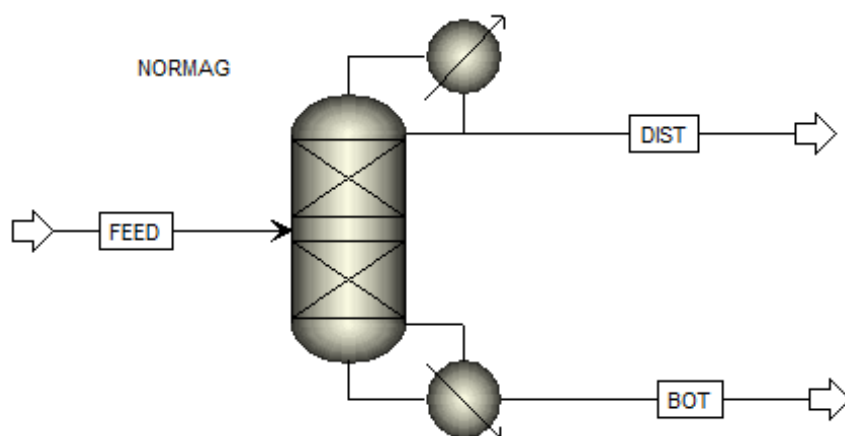


Рисунок 35 – Схема процесса ректификации для проверочного расчета

Это строгая модель для моделирования всех многоступенчатых операций разделения пара и жидкости, включая ректификацию, которая включает материальные и энергетические балансы и равновесные соотношения на всех стадиях внутри колонны. Адекватность моделирования проверяли путем сопоставления экспериментальных и расчетных значений по заданным моделям. Некоторые результаты проведенного сравнения представлены в таблице 3.25.

Таблица 3.25 – Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных

Модель	Фракция	Скларен	Тетракозанол	β -ситостерин	Бетулин	Смолы
UNIFAC	Дистиллят	46,8	11,10	11,90	27,56	2,58
	Куб	1,21	2,37	34,06	27,50	34,84
Уравнение состояния Соаве-Редлиха-Квонга	Дистиллят	41,82	11,74	13,25	23,77	9,40
	Куб	2,10	2,26	33,61	28,73	33,26
Уравнение состояния Пенга-Робинсона	Дистиллят	37,53	10,63	11,53	19,58	20,72
	Куб	2,95	2,56	34,10	29,66	30,69
UNIQUAC	Дистиллят	43,86	13,12	16,25	25,97	0,78
	Куб	1,62	1,90	32,90	28,29	35,21
<i>Экспериментальные данные</i>	Дистиллят	46,90	21,30	9,00	4,30	18,50
	Куб	1,40	0,05	36,9	33,15	20,77

Выбор данных проводили таким образом, чтобы погрешности по составу по дистилляту и кубу были наименьшими. Проанализировав полученные результаты (таблица 3.26), можно сделать вывод, что все модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные ПЖР в системе неомыляемых веществ. Однако наиболее точное описание получается с использованием уравнение состояния Пенга-Робинсона.

Таблица 3.26 – Результаты сравнения погрешностей для выбранных моделей

Модель	UNIFAC	Уравнение состояния Соаве- Редлиха-Квонга	Уравнение состояния Пенга- Робинсона	Модель UNIQUAC
Сквален	0,81	2,31	2,16	1,62
Тетракозанол	4,95	4,66	5,23	3,96
Ситостерин	3,49	4,03	3,39	5,08
Бетулин	11,52	9,43	7,42	10,46
Смолы	9,62	5,34	3,85	10,72
<i>Среднеквадратическое отклонение</i>	6,08	5,15	4,41	6,37

Как можно видеть по полученным данным из таблицы 3.26, для всех моделей характерно относительно высокое расхождение по компоненту бетулин. Это объясняется отсутствием недостаточно полной информации о данном компоненте.

Эффективность колонны

В насадочных колоннах эффективность массообмена связана с тесным контактом и передачей скорости между жидкой и паровой фазами [113]. Наиболее часто используемым понятием для оценки высоты насадочной колонны, которая связана с эффективностью разделения, является высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), и определяется по уравнению (9):

$$\text{ВЭТТ} = Z/N, \quad (9)$$

где Z – высота уплотненного слоя, необходимая для получения разделения, эквивалентного N теоретическим стадиям.

По результатам расчета ВЭТТ составила 42,9 мм, таким образом, колонна с высотой уплотненного слоя 424 мм характеризуется 10 Теоретическими тарелками.

Создание технологической схемы

При разделении многокомпонентных смесей, задача разделения становится многовариантной. В нашем случае, смесь, которая подается на разделение, имеет множество вариантов разделения, если ставить цель получить все компоненты по отдельности. Применительно к рассматриваемой системе, ситуацию можно упростить, рассматривая экстракт, содержащий неомыляемые вещества, как трехкомпонентную смесь: фракция легкокипящих компонентов, фракция фитостеринов и фракция высококипящих компонентов.

Разделение многокомпонентной смеси в многоколонной установке может осуществляться по различным вариантам, отличающимся последовательностью выделения чистых компонентов. Так, из смеси могут отгоняться наиболее легколетучие компоненты в порядке убывающей летучести. Противоположным этому варианту является метод последовательного отбора труднолетучих компонентов из куба в порядке возрастающей летучести. Между этим двумя крайними вариантами могут существовать промежуточные, в которых в том или

ином порядке происходит чередование отбора из верхней и нижней частей колонн [114].

Для исследования процесса ректификации экстракта, содержащий неомыляемые вещества таллового пека, предложена типовая схема выделения в соответствии с рисунком 36. Сначала выделяют высококипящие компоненты, с температурой кипения выше, чем у фитостеринов (остальные продукты исходной смеси получают как дистиллят). Затем последующее разделение на легкокипящие компоненты и целевой продукт – концентрат фитостеринов.

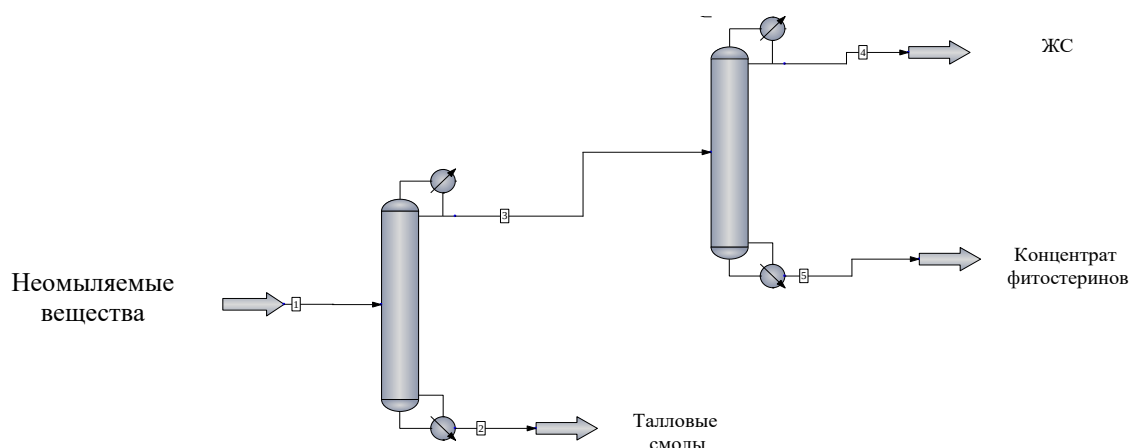


Рисунок 36 – Схема концентрирования фитостеринов с помощью ректификации

Предварительные результаты расчета

Предварительные результаты расчета, полученные в ходе моделирования для первой колонны отделения высококипящих компонентов, представлены в таблице 3.27.

Таблица 3.27 – Результаты расчета колонны для отделения высококипящих компонентов при температуре сырья 100 °С

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Регулируемые параметры												
Колонна	Число теоретических тарелок											
	3	3	3	5	5	10	10	5	5	5	5	10
	Питание на тарелку											
	1	2	2	3	3	5	3	1	3	3	3	5
Флегма	0	2	5	2	5	2	2	0	2	2	5	2

Продолжение таблицы 3.27

Давление, Па	1	1	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Температура куба, °С	200	200	200	200	200	200	200	180	170	180	180	180
Расчетные значения												
Потери фитостеринов, мас. %	21,8	22,8	22,7	26,6	26,7	25,9	25,9	3,1	1,0	1,0	1,3	0,8
Содержание фитостеринов в дистиляте, %	42,9	43,5	43,8	46,2	46,3	46,7	46,7	46,2	48,0	52,1	52,4	53,7
Содержание смол в дистиляте, %	13,0	10,8	10,0	0,7	0,5	0,02	0,02	15,3	0,4	2,7	2,3	-
Энергетические затраты, кВт (ребойлер/конденсатор)	12,7	29,4	54,7	27,7	50,8	27,8	27,8	11,9	25,1	27,7	53,3	27
	- 8,7	- 25,5	-50,7	-23,2	-46	-23,1	-23,1	-11,1	-23,3	-25,5	51,4	-25

Анализ полученных результатов показывает, что наибольшее влияние на процесс ректификации оказывает давление в системе, даже при меньших значениях температуры в кубе. В случае глубокого вакуума (менее 0,1 Па) достигаются наилучшие результаты выделению фитостеринов. Предполагается, что при понижении давления равновесие в системе жидкость – пар сдвигается в направление, благоприятствующему разделению компонент.

При этом стоит отметить незначительное влияние флегмового числа на состав получаемого дистилята. В то время как при увеличении флегмового числа содержание смол в дистиляте снижается незначительно, одновременно возрастают энергетические затраты. Тем самым ограничение флегмового числа более двух является приемлемым.

Основываясь на результатах моделирования процесса ректификации были проведены эксперименты по ректификации экстракта (таблица 3.28). В качестве условий выделения был выбран Вариант 12 с учетом имеющейся ректификационной колонны.

Таблица 3.28 – Результаты ректификации неомыляемых веществ таллового пека на установке непрерывной ректификации NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH

Компонент	Содержание, %				
	Исходный состав	1 стадия – отделение тяжелой фракции после фракции фитостеринов		2 стадия – отделение легкой фракции до фракции фитостеринов	
		Дистиллят	Куб (Талловые смолы)	Дистиллят (Жирные спирты)	Куб (Концентрат фитостеринов)
Терпеновые спирты	5,3	7,4	-	31,6	-
Жирные спирты	6,4	13,2	-	45,4	1,3
Стерадены	1,8	3,6	-	-	4,8
Фитостерины	30	59	4,7	22,4	70
Тяжелые компоненты	11,2	8,7	8,3	-	12,6
<i>в т.ч. бетулин</i>	1,3	-	2,5	-	-
Недетектируемые	44,6	8	87	-	9

Полученные продукты после ректификации анализировали по основным физико-химическим показателям, представленным в таблице 3.29.

Таблица 3.29 – Физико-химические свойства продуктов ректификации

Показатель	Жирные спирты	Концентрат фитостеринов	Талловая смола
	Результаты		
Динамическая вязкость, мПа·с	9,5 (80 °C)	-	-
	5,3 (100 °C)	292 (130 °C)	4380 (130 °C)
	2,9 (130 °C)	19,8 (150 °C)	41 (150 °C)
Температура каплепадения, °C	65	124	71
Температура размягчения, °C	75	128	55

Исходя из проведенных расчетов очевидно, что удовлетворяющее решение, отвечающее максимальному излечению фитостеринов от смол, возможно достигнуть только при глубоком вакууме 0,1 Па. При менее глубоком вакууме – 1 Па увеличиваются потери фитостеринов по причине их низкой летучестью в выбранных условиях ректификации.

Однако реализация в промышленности такого глубокого вакуума (0,1 Па) затруднительна, в связи с чем, для снижения парциальных давлений компонентов разделяемой смеси процесс ректификации предложено проводить в присутствии инертного носителя, в частности, водяного пара. Известно, что применение водяного пара в процессе ректификации – эффективный и недорогой способ увеличения глубины переработки нефти [115].

В результате наиболее низкокипящие соединения переходят в парообразное состояние и вместе с водяным паром поднимаются вверх по колонне. Водяной пар проходит всю ректификационную колонну и уходит с верхним продуктом [116]. По сравнению с обычной ректификацией, при паровой ректификации наблюдаются некоторые специфические явления. В качестве газа-носителя пар может снизить температуру дистилляции, а также может сократить время пребывания продуктов в дистилляционной колонне, предотвращая разложение или полимеризацию [117].

Кроме того, при ректификации создается градиент давлений – при возрастании снизу вверх давления паров смеси. Такое возрастание давления обусловливается вводом водяного пара, парциальное давление которого падает на пути движения снизу вверх, и этим он дает избыток давления, который позволяет перемещать общую массу паров снизу вверх через встречающиеся на пути сопротивления [116]. Также водяной пар взрывопожаробезопасен, его использование не требует дополнительного теплообменного оборудования, а его расход сравнительно просто регулируется [115].

Водяной пар вводят под нижнюю тарелку отгонной части ректификационной колонны, чтобы испарить часть жидкости в низу колонны, образовать восходящий поток паров и обеспечить процесс ректификации в нижней части колонны [118].

Моделирование технологической схемы ректификации

Моделирование технологической схемы ректификации неомыляемых веществ с водяным паром было проведено на базе компьютерного моделирования Aspen HYSYS® (версия 10.0). Данный пакет является частью программного комплекса aspenOne (AspenTech) и предназначен для математического моделирования

химико-технологических процессов, их оптимизации и проектирования, расчета производительности [119].

Для более точного расчета в Aspen HYSYS предварительно добавили все компоненты, представленные в таблице 3.22.

Расчетная схема процесса представлена на рисунке 37. Схема ректификации состоит из 2-х узлов: колонна отделения высококипящих компонентов (**К-1**) и колонна выделения фракции жирных спиртов и фитостеринов (**К-2**). Для работы колонны **К-1** в качестве кипятильника-испарителя предлагается использовать роторно-пленочный испаритель (РПИ). Выбор обусловлен спецификой перерабатываемого продукта – высоковязкие вещества, обладающие удовлетворительной текучестью при высоких температурах. Поскольку в HYSYS нет специального модуля для испарителей РПИ был смоделирован с использованием комбинации теплообменника **Т-1** и флэш-сепаратора **S-1**.

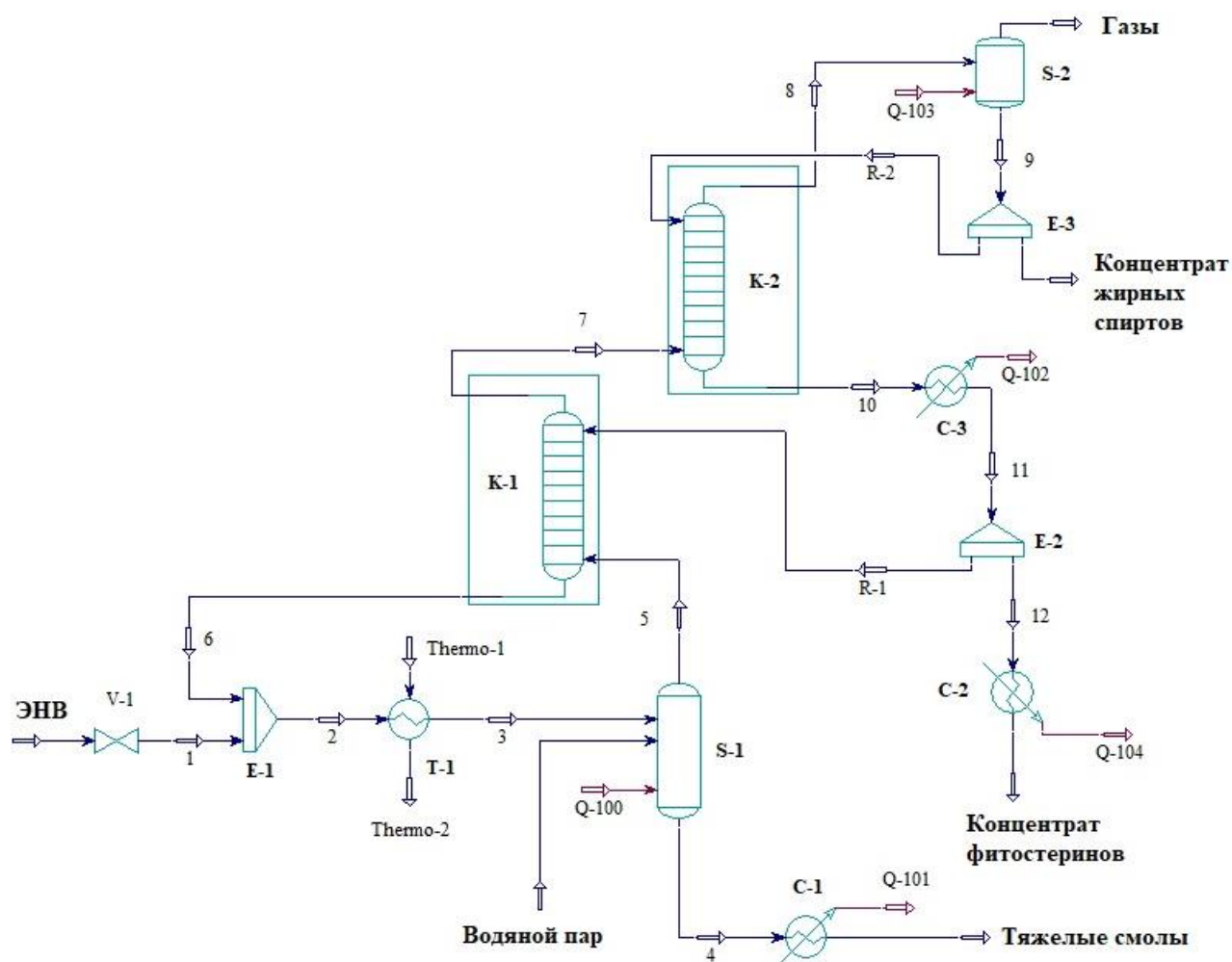


Рисунок 37 – Расчетная схема установки ректификации неомыляемых веществ

Расчет был выполнен с учетом переработки 20000 т в год таллового пека. Таким образом, сырьевая подача экстракта, содержащий неомыляемые вещества, на ректификацию закладывается с расходом 887 кг/ч. Подача водяного пара осуществляется при следующих условиях: давление – 4 атм. абс., температура – 150 °С.

Подача сырья и водяного пара осуществляется в РПИ. Целевой продукт отделяется от высокомолекулярных компонентов и поступает в виде паровой смеси (поток 5) в колонну **К-1**, высококипящие компоненты (тяжелые смолы) выводятся с кубовым потоком через теплообменник **С-1**.

В колонне **К-1** легким компонентом является β -ситостерин, тогда как тяжелым компонентом является бетулин из-за их температуры кипения. Паровая фаза (поток 7) поступает в колонну **К-2**, в то время как жидкая фаза (поток 6) возвращается в РПИ.

В колонне **К-2** легким компонентом является тетракозанол, тяжелым компонентом – β -ситостерин. Паровая фаза (поток 8) поступает в парциальный конденсатор-сепаратор **S-2**, где, частично охлаждаясь, отделяется жидкая фаза (поток 9), в то время как несконденсированные пары, содержащие водяной пар, конденсируются на следующей стадии и поступают на стадию промывки жирных и смоляных кислот. Потоки **R-1** и **R-2** поступают на орошение в колонну **К-1** и **К-2**, соответственно.

Поскольку сведений о разделении смесей, содержащих фитостерины, в открытой литературе не сообщалось, для определения исходных значений количества теоретических тарелок, необходимых для разделения, флегмового числа, расхода дистиллята, скорости испарения сначала была использована модель (Shortcut column), которая требует только желаемого разделения ключевых соединений и использует упрощенный краткий метод Фенске-Андервуда. Данные, полученные с помощью этой модели, были использованы в качестве первой оценки для определения условий эксплуатации колонн.

Таблица 3.30 – Краткая информация для колонн **К-1** и **К-2**

Параметр	Колонна К-1	Колонна К-1
Число теоретических тарелок	29,87 ≈ 30	9,85 ≈ 10
Оптимальная тарелка подачи (нумерация тарелок сверху вниз)	29,55 ≈ 30	9,77 ≈ 10
Минимальное флегмовое число	1,2	3,9

Оптимизация параметров процесса ректификации

После моделирования стационарного состояния была проведена оптимизация установки с использованием того же технологического симулятора Aspen HYSYS путем включения оптимизатора в технологическую схему.

Поливариантность организации технологического процесса ректификации приводит к необходимости выбора такой целевой функции, с помощью которой можно было бы из допустимого множества вариантов однозначно оценивать конкретный вариант технологической схемы. К целевой функции предъявляются следующие требования: она должна быть численной и однозначной, а также универсальной, учитывающей адекватно как все затраты (стоимость) производства, так и все доходы (прибыль) при функционировании производства. Если целевая функция выбрана правильно, то ее максимальное или минимальное значение будет критерием оптимизации предложенного варианта технологии. В общем случае критерий оптимизации является функцией входных, выходных параметров и управляющих воздействий в соответствии с уравнением (10):

$$y=x(a_1, a_2, \dots a_n, b_1, b_2, \dots b_n, z_1, z_2, \dots z_n) \quad (10)$$

В качестве критериев оптимизации могут быть использованы различные экономические (себестоимость продукции, приведенные затраты, средняя прибыль и т.п.) и технологические (качество продуктов, разделительный потенциал и т. п.) критерии. Как правило, в качестве критерия оптимизации выбираются минимальные суммарные приведенные затраты на разделение для всей схемы в целом. Точный расчет приведенных затрат весьма трудоемок и требует расчета всего оборудования, входящего в технологическую схему разделения. Поэтому для

предварительных оценок часто используют другие критерии, пропорциональные такого рода экономическим зависимостям, например, энергозатраты на разделение, так как они составляют большую часть от общих затрат (от 50 до 80 %). Для процесса ректификации энергозатраты определяются суммарной тепловой нагрузкой [120].

Диапазоны поисковых переменных, используемых для оптимизации, приведены в таблице 3.31.

Таблица 3.31 – Результаты оптимизации режима работы установки ректификации

Параметр	Нижнее значение	Верхнее значение
Расход потока водяного пара, кг/ч	100	900
Флегмовое число R-1 , кг/ч	250	740
Флегмовое число R-2 , кг/ч	300	650
Температура потока 5 , °C	230	310
Температура потока 8 , °C	180	245
Температура потока 10 , °C	200	310

При оптимизации режима работы установки ректификации для обеспечения условий физической реализуемости процесса, а также требований к качеству продукции учитывали следующие ограничения:

- 1) суммарное содержание фитостеринов в потоке **9**:

$$C_{\text{фитостеринов}} \geq 0,7 \quad (7)$$

- 2) содержание бетулина в потоке **9**:

$$C_{\text{бетулина}} \leq 0,01 \quad (8)$$

- 3) содержание жирных спиртов (ЖС) в потоке **9**:

$$C_{\text{ЖС}} \leq 0,03 \quad (9)$$

- 4) содержание α -ситостерина в потоке **9**:

$$C_{\alpha\text{-ситостерин}} \leq 0,05 \quad (10)$$

- 5) выполнение условий материально-теплового баланса установки:

$$f(x, u) = 0 \quad (11)$$

где x - вектор входных переменных; u - вектор поисковых переменных.

Задача оптимизации была поставлена следующим образом – найти такие значения переменных с учетом заданных ограничений, при которых суммарное количество тепла ($Q-100 \dots Q-104$, рисунок 37), подведенное в РПИ и отведенное в конденсаторе и теплообменнике, примет минимальное значение.

Для оптимизации использовали встроенный в программный пакет метод последовательного квадратичного программирования – один из наиболее распространенных и эффективных оптимизационных алгоритмов [121].

Оптимальные расчетные значения условий ректификации, полученные ходе оптимизации процесса, приведены в таблице 3.32. Из приведенных результатов следует, что в оптимальном режиме суммарное количество тепла работы установки составляет 2700 МДж/ч. В результате ректификации получается поток концентрата фитостеринов, содержащей в сумме 70 % основных фитостеринов. Массовый выход данной фракции составил 302,16 кг/ч, из чего можно заключить, что степень извлечения фитостеринов в данном режиме работы установки составляет 80 %.

Таблица 3.32 – Результаты оптимизации режима работы установки ректификации

Параметр	Оптимальное значение
Флегмовое число R-1 , кг/ч	871,3
Флегмовое число R-2 , кг/ч	248,4
Расход потока водяного пара, кг/ч	300
Температура потока 5 , °C	310
Температура потока 10 , °C	288
Температура потока 8 , °C	224

По результатам проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы: во-первых, теоретические и экспериментальные данные очень хорошо согласуются, во-вторых, показана возможность отделения бетулина на стадии ректификации без кристаллизации экстрактного раствора.

3.7. Апробация технологии на различных видах таллового пека

В рамках работ по разработке комплексной технологии переработки таллового пека также провели исследования о возможности применения разработанного способа, учитывающие специфику используемого сырья.

Для апробации способа были исследованы и переработаны образцы таллового пека, предоставленные российскими и зарубежными компаниями: Котласский ЦБК – Россия (1), Усть-Илимский ЛПК – Россия (2), Соломбальский ЦБК – Россия (3), Братский ЦБК – Россия (4), Arboris – США (5), Sunpine – Швеция (6), UPM – Финляндия (7), Forchem – Финляндия (8), Kemira – Финляндия (9).

Таблица 3.33 – Усредненные показатели таллового пека разных производителей

Образец	КЧ, мг КОН/г	ЧО, мг КОН/г	Массовая доля неомыляемых, %	Общее содержание, %		Бетулин
				Жирные спирты	Фитостерины (свободные и связанные)	
1	46,7	105,5	33,5	2,5	10,5	0,8
2	43,3	110,6	42,6	8,7	12,6	0,2
3	41,6	109,1	35,2	2,4	11,9	0,4
4	37	104,2	33,4	0,8	7,9	0,5
5	38,9	94,1	33,8	2,1	15,1	-
6	39,1	103,3	30,5	1,4	11,1	1,1
7	30,4	103	38,7	0,2	7,8	2,9
8	35,7	101,1	39,9	1,9	12,9	1
9	35,1	103,8	34,2	3,4	14,2	0,1

Из данных таблицы 3.33 видно, что содержание фитостеринов в талловом пеке варьируется в широком интервале от 7,8 до 15 мас. %. При этом большая часть образцов содержит фитостерины от 10 до 13 мас. %. Образцы 4 и 7 содержат наименьшее количество фитостеринов в ТП, вероятно, это вызвано жесткими условиями при перегонки сырого таллового масла, в результате чего происходит термическое разрушение фитостеринов. В то же время образец таллового пека 5, исходным сырьем для которого является древесина только хвойных пород,

содержит наибольшее количество фитостеринов, а также отсутствуют примеси бетулина и его производных, характерных при сульфатной варке смеси хвойных и лиственных пород.

Образцы таллового пека омыляли и экстрагировали на пилотных установках в соответствии с условиями технологии с получением экстрактов, содержащие неомыляемые вещества, которые анализировали по известным методикам. Образцы 4 и 7 не были рассмотрены для дальнейшей переработки, учитывая достаточно низкое содержание фитостеринов (менее 8 %).

Таблица 3.34 – Усредненные результаты апробации на различных образцах таллового пека

Образец	Выход экстракта, % (от ТП)	Содержание в экстракте, %		Степень извлечения, %		
		Фитостеринов	Бетулина	Жирных спиртов	Фитостеринов	Кислот
1	36,2	30	1,2	92	97	90
2	34,7	28,7	1,1	95,1	96,4	96,1
3	35	32,4	0,1	85,3	95,2	97
5	33,8	44,4	-	97	99,4	96,6
6	36,5	27,2	2,5	99,5	92,1	85,8
8	41,8	30,5	1,9	99	98,8	98,7
9	34,4	37,1	0,8	78,3	95,9	97

В таблице 3.34 приведены результаты апробации новой технологии до стадии ректификации с получением промежуточного товарного продукта – экстракта, содержащий неомыляемые вещества. Как показали проведенные исследования, разработанная технология позволяет получать фракцию неомыляемых веществ с содержанием фитостеринов от 20 до 45 мас. % в зависимости от вида используемого сырья, при этом степень извлечения фитостеринов практически во всех случаях составляет более 95 %. Наилучшие результаты получаются при концентрации фитостеринов более 14 % в исходном талловом пеке.

3.8. Промышленная очистка фитостеринов

Для оценки перспектив применения концентрата фитостеринов в качестве сырья для получения чистых фитостеринов (сумма основных фитостеринов более 95 %) была опробована перекристаллизация известными способами, используя различные органические растворители. Результаты представлены в таблице 3.35.

Таблица 3.35 – Результаты получения чистых фитостеринов по известным способам очистки

Растворитель		85%-ный изопропиловый спирт [10]	Этилацетат, насыщенный водой [6]	Метилэтилкетон/ метанол/вода [43]
Выход, %		55	61,2	75
Степень извлечения фитостеринов, %		75,4	83	71,5
Группы компонентов	Исходный состав, %	Состав кристаллов, %		
Алифатические спирты	1,3	1,5	-	0,8
Фитостерины	70	96	95,1	95,4
Тяжелые компоненты	12,6	1	2	2,6
Недетектируемые	9	1,5	2,9	1,2

В результате кристаллизации концентрата фитостеринов по известным способам получают образцы высокочистых фитостеринов, по качеству не уступающие лучшим зарубежным аналогам. Однако каждый растворитель подбирался под конкретный состав “сырца-фитостеринов”, в связи с чем выход и степень извлечение чистых фитостеринов будут зависеть от типа растворителя и условий проведения кристаллизации. Кроме того, надо учитывать технико-экономические ограничения при проведении данной стадии процесса выделения и концентрирования фитостеринов. В дальнейшем нами планируется разработать способ получения высокочистых фитостеринов (с суммой основных фитостеринов более 95 %) путем кристаллизации концентрата фитостеринов, позволяющий эффективно и экономически выгодно проводить данный процесс.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТАЛЛОВОГО ПЕКА И ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ

4.1. Разработка технологического процесса переработки таллового пека

Выполненные теоретические и экспериментальные исследования по выделению фитостеринов из таллового пека были положены в основу для разработки исходных данных для проектирования производства по переработке таллового пека. Полученная технология переработки таллового пека малоотходна и отвечает современным экологическим и безопасным требованиям. Значительным преимуществом разработанной технологии является возможность применения любого вида таллового пека как хвойного, так и смешанного с лиственным.

Разработанная принципиальная технологическая схема переработки таллового пека приведена на рисунке 38.

Стадия омыления таллового пека

Реакция омыления таллового пека осуществляется в реакторе **P1**. Для поддержания необходимой температуры в реакторе предусмотрена паровая рубашка. Предварительно расплавленный талловый пек из емкости **E2** подается дозировочным насосом **H1** в реактор **P1**. Одновременно из емкостей **E3** и **E1** подаются расчетные количества раствора щелочи и моноэтиленгликоля, соответственно. После загрузки требуемого количества подача прекращается. Реакция проходит при атмосферном давлении. Контроль за протеканием процесса осуществляется аналитически по содержанию свободных фитостеринов в ОТП и по эфирному числу. Для отгонки излишек воды предусмотрен обратный конденсатор **T2**, через конденсатор **T3** вода подается в емкость **E3**.

Стадия экстракции омыленного таллового пека

Перед подачей омыленного таллового пека на экстракцию, буферную емкость **E6** заполняют парафиновым растворителем, предварительно нагретым до 90 °С. Далее экстрагент из емкости **E6** с помощью насоса **H5** подается в экстракционную колонну, заполненную массообменной насадкой. Перед запуском колонна **K1** должна быть полностью заполнена растворителем с температурой 90 °С. После заполнения колонны **K1** с помощью дозировочных насосов **H2** и **H3** в реактор **P1**

начинают подавать с заданным расходом едкий натр и моноэтиленгликоль. Далее открывают краны забора омыленного таллового пека, который подается в буферную емкость **Е5** и далее через насос **Н4** подается в верх экстракционной колонны **К1**.

Из верхней части колонны **К1** непрерывно отбирается экстрактивный раствор неомыляемых веществ таллового пека в парафиновых углеводородах с температурой 110 °С. Из нижней части колонны **К1** непрерывно отводится рафинатный раствор (раствор солей жирных и смоляных кислот в моноэтиленгликоле) с температурой 90 °С.

Экстрактивный раствор после колонны **К1** с температурой 110 °С подается в буферную емкость **Е7**, снабженную электрообогревом для компенсации тепловых потерь. Из емкости **Е7** экстрактивный раствор подается в испаритель **Т6**. Пары растворителя с температурой 170...175 °С конденсируются и охлаждаются через **Т7** до температуры 90 °С. Далее дистиллят через промежуточную емкость **Е8** с помощью насоса **Н6** подается на рецикл. Кубовый остаток с температурой 170...175 °С из испарителя **Т6** непрерывно отводится самотеком в роторно-пленочный испаритель – **РПИ1**. Кубовый остаток из **РПИ1** с температурой 232,3 °С непрерывно отводится самотеком в емкость **Е9**. Пары растворителя с температурой 145,6 °С конденсируются и охлаждаются в теплообменнике **Т8** до температуры 90 °С. Далее дистиллят через промежуточную емкость **Е10** с помощью насоса **Н8** возвращается на рецикл на стадию экстракции. Из емкости **Е9** кубовый остаток насосом **Н10** направляется на стадию выделения концентрата фитостеринов.

Стадия ректификации неомыляемых веществ

В колонну **К2** подается с заданным расходом водяной пар (4 атм. абс.), после чего в системе создается вакуум (остаточное давление в верхней части колонны **К3** – 6,3 кПа). После отгонки растворителя кубовый остаток **РПИ1** с температурой 232,3 °С из емкости **Е9** насосом **Н10** через распределительное устройство подается в **РПИ3**. Легколетучие компоненты испаряются и непрерывно поступают в колонну **К2**. Тяжелокипящие компоненты поступают в емкость **Е13** через насос

Н11. После заполнения емкости **Е11** насосом **Н13** смолы подаются в теплообменник **Т13**, в котором охлаждаются до 130...150 °С и далее направляются на склад.

Из верхней части колонны **К3** (зона отделения жирных спиртов) пары с температурой 220...230 °С направляются в конденсатор **Т10**, в котором охлаждаются до 130 °С. Сконденсированные пары собираются в емкость **Е11**. Жирные спирты из емкости **Е11** с помощью насоса **Н13** через теплообменник **Т13** насоса **Н14** направляются на склад готовой продукции. Часть жирных спиртов направляется с заданным расходом на орошение в верхнюю часть колонны **К3** в качестве флегмы.

В нижней части колонны **К3** жидкость, стекающая с вышерасположенной насадочной части, направляется с заданным расходом на орошение в верхнюю часть колонны **К2** в качестве флегмы. Оставшаяся часть концентрата фитостеринов охлаждается в теплообменнике **Т12** до температуры 150...170 °С и направляется на склад.

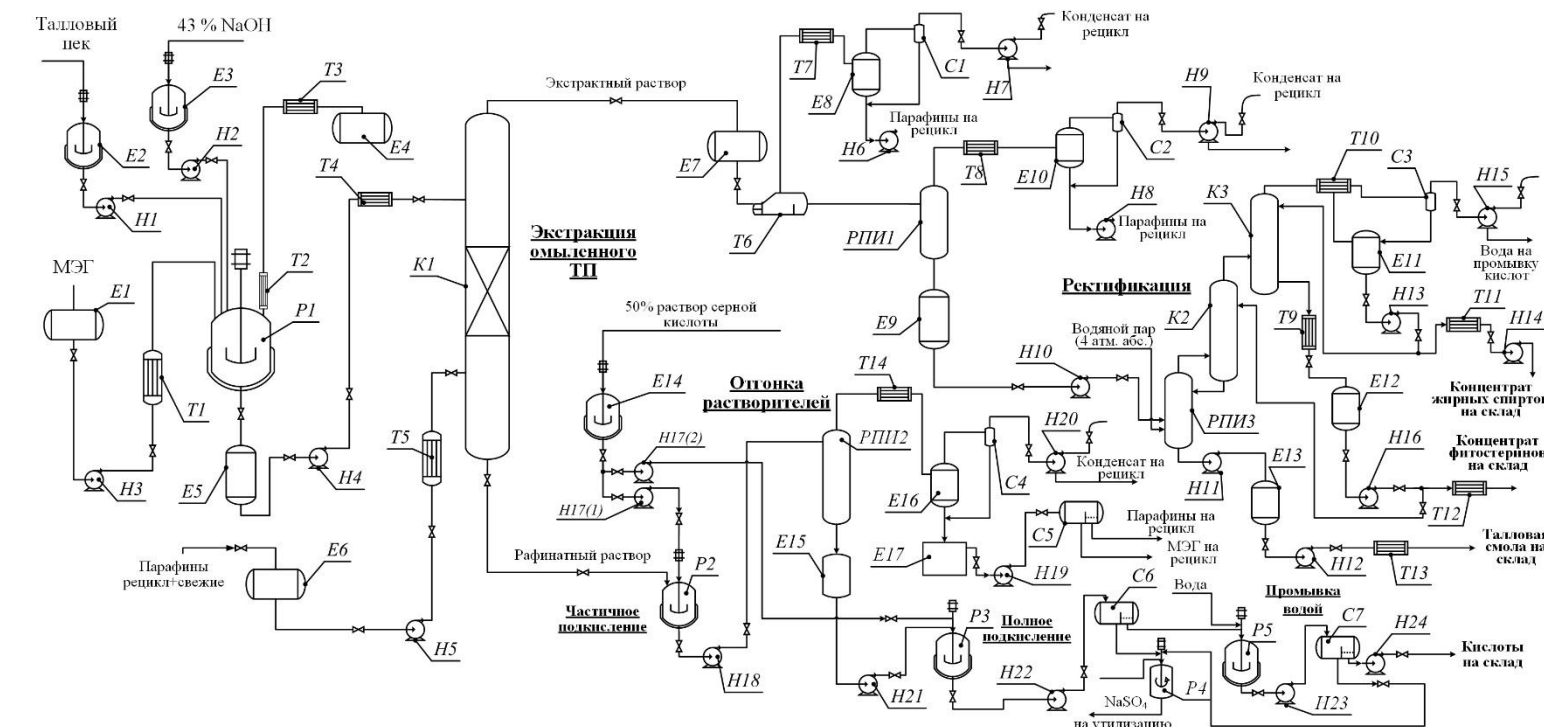
Стадия выделения жирных и смоляных кислот

В буферную емкость **Е14** подается 50 % раствор серной кислоты. Рафинатный раствор из колонны **К1** самотеком подается в нейтрализатор **Р2**. Из емкости **Е14** в нейтрализатор самотеком начинают дозировать раствор серной кислоты. После заполнения **Р2**, частично нейтрализованный рафинатный раствор насосом **Н18** подается в **РПИ2**. Кубовый остаток с температурой 197 °С из **РПИ2** непрерывно отводится самотеком в барометрическую емкость **Е15**, из которой насосом **Н21** подается в нейтрализатор **Р3**. Пары моноэтиленгликоля конденсируются и охлаждаются в теплообменном аппарате **Т14** до температуры 57 °С. Далее дистилят через промежуточную емкость **Е16** и **Е17**, с помощью насоса **Н19** подается в сепаратор **С5**, в котором отделяются остаточные парафины. Из сепаратора парафины направляются на стадию экстракции. МЭГ после **С5** направляется на стадию омыления. После начала подачи возвратного МЭГ в емкость **Е1** начинают снижать подачу свежего МЭГ.

После заполнения нейтрализатора **Р3** кубовый остаток охлаждают до 90 °С и начинают дозировать раствор серной кислоты из емкости **Е14**. Продукт нейтрализации далее насосом **Н22** подается в сепаратор **С6**.

Кислоты отделяются в **С6** в качестве легкой фазы и направляются на дальнейшую на промывку в **Р5**. Для промывки в **Р5** подается вода/конденсат. После установления стационарного технологического режима в **Р5** подается конденсат из вакуумной линии колонны **К2**, свежая вода в **Р5** подается в качестве подпитки.

Эмульсию из **Р5** с помощью насоса **Н23** направляют в сепаратор **С7**. Отделенная в **С7** промывная вода направляется на разбавление сульфата натрия в смеситель **Р4**. Промытые кислоты направляются насосом **Н24** направляются на склад.



Поз.	Наименование	Поз.	Наименование	Поз.	Наименование	Поз.	Наименование
K1	Колонна экстракции омыленного ТП	T8	Конденсатор РПИ1	E13	Сборник кубовой жидкости РПИ3	H7	Вакуум-насос 240 мбар
K2	Колонна ректификации от смол	T9	Холодильник промежуточный	E14	Буферная емкость кислоты	H8	Подача парафинов в Е1
K3	Колонна ректификации от ЖС	T10	Холодильник промежуточный	E15	Сборник кубовой жидкости РПИ2	H9	Вакуум-насос 8 кПа
РПИ1	Роторно-пленочный испаритель	T11	Холодильник продуктовый	E16	Сборник конденсата	H10	Подача ЭНВ на ректификацию
РПИ2	Роторно-пленочный испаритель	T12	Холодильник продуктовый	E17	Сборник конденсата	H11	Насос кубовых РПИ3
РПИ3	Роторно-пленочный испаритель	T13	Холодильник продуктовый			H12	Промежуточный насос
		T14	Конденсатор РПИ2	C1	Сборник конденсата	H13	Конденсат ЖС на разделение
P1	Реактор омыления ТП	E1	Промежуточная емкость МЭГ	C2	Сборник конденсата	H14	Подача ЖС на склад
P2	Реактор подкисления рафината	E2	Обогреваемый сборник ТП	C3	Сборник конденсата	H15	Вакуум насос 6,3 кПа
P3	Реактор полного подкисления	E3	Сборник щелочи	C4	Сборник конденсата	H16	Промежуточный насос
P4	Реактор нейтрализации Na_2SO_4	E4	Сборник воды	C5	Сепаратор	H17 (1)	Дозирование серной кислоты
P5	Реактор промывки жирных кислот	E5	Промежуточная емкость парафинов	C6	Сепаратор	H17 (2)	Дозирование серной кислоты
		E6	Буферная емкость ОТП	C7	Сепаратор	H18	Подача подкисленного рафината
T1	Подогреватель МЭГ	E7	Сборник экстракционного раствора	N1	Дозирование ТП на омыление	H19	Промежуточный насос
T2	Обратный конденсатор	E8	Сборник конденсата	N2	Дозирование NaOH	H20	Вакуум-насос 80 мбар
T3	Конденсатор воды	E9	Сборник кубовой жидкости РПИ1	N3	Подача МЭГ	H21	Насос кубовых РПИ2
T4	Подогреватель ОТП	E10	Сборник конденсата	N4	Подача ОТП	H22	Подача кислот на разделение
T5	Подогреватель парафинов	E11	Сборник концентрата ЖС	N5	Подача парафинов в К1	H23	Подача кислот на разделение
T6	Испаритель парафинов	E12	Сборник концентрата фитостерина	N6	Подача парафинов в Е1	H24	Подача кислот на сушку
T7	Конденсатор Т6						

Рисунок 38 – Принципиальная технологическая схема переработки таллового пека

Схема материальных потоков по переработке 1 т таллового пека с получением основных продуктов приведена на рисунке 39.

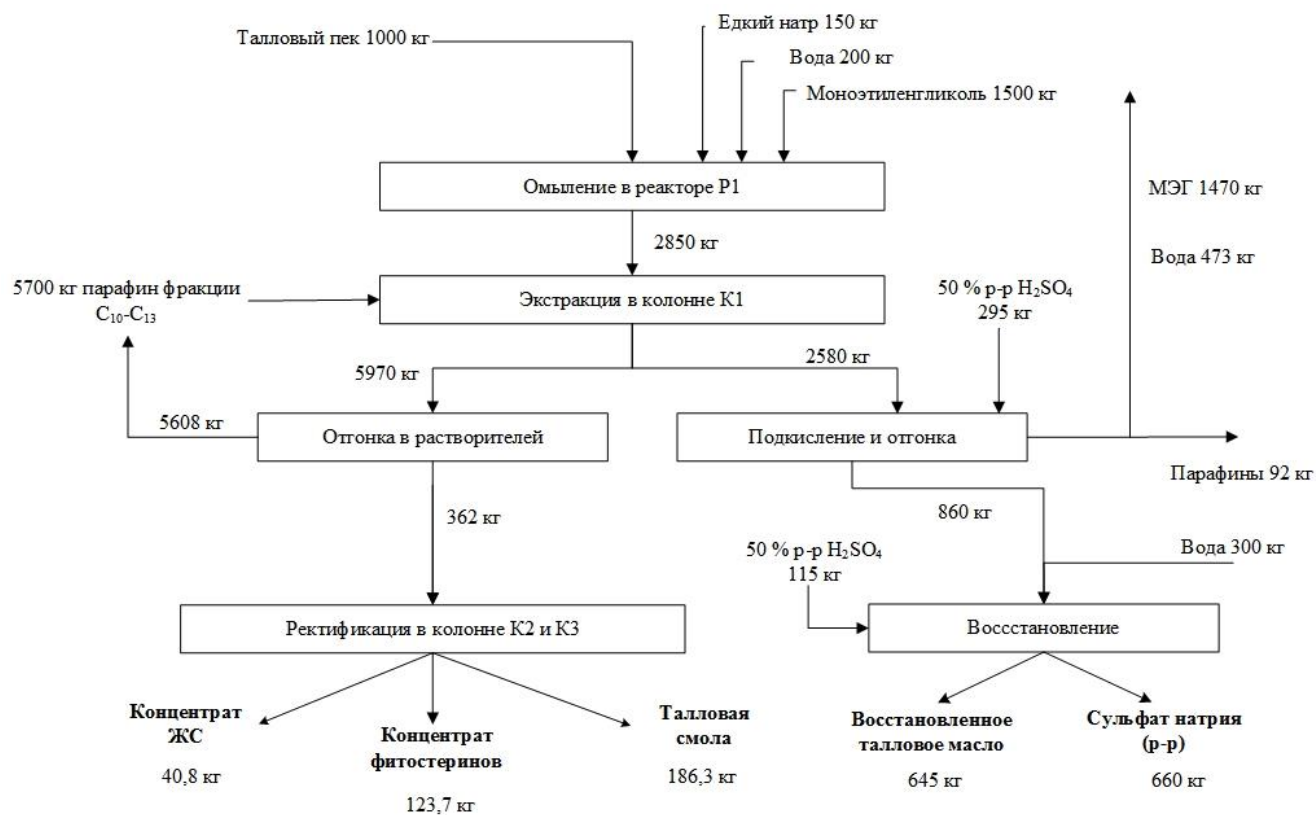


Рисунок 39 – Схема материальных потоков выделения концентрата фитостеринов из 1 т таллового пека

Расходные нормы расходных материалов и энергоресурсов на 1 тонну пека в соответствие со схемой 39 с учетом регенерации растворителей представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Расходные нормы на 1 тонну пека по сырью и материалам

Наименование сырья, материалов, энергоресурсов	Норма расхода
Талловый пек, кг/т	1000,0
Едкий натр (43 %), кг/т	350,7
Моноэтиленгликоль, кг/т	30
Парафин нефтяной жидкий. C ₁₀ -C ₁₃ , кг/т	10,1
Серная кислота регенерированная, кг/т	210,8
Вода очищенная, м ³ /т	0,45

Продолжение таблицы 3.27

Расходные нормы по энергоресурсам	Норма расхода
Энергозатраты на нагрев теплоносителя, МДж/т	8727,4
на омыление, МДж/т	1612,3
на экстракцию, МДж/т	748,0
на регенерацию МЭГ, МДж/т	2904,8
на регенерацию растворителя, МДж/т	2704,5
на выделение концентрата фитостеринов, МДж/т	757,8
Пар, кг/т	123,1
Электроэнергия на подогрев трубопроводов, кВт·ч/т	200
Электроэнергия на насосное оборудование и приводы перемешивающих устройств, кВт·ч/т	180
Электроэнергия на АВО, кВт·ч/т	80
Электроэнергия на РПИ, кВт·ч/т	133

Разработанный технологический процесс позволяет получать продукты с технологическими показателя представленными в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Технологические показатели получаемых продуктов

Показатель	Концентрат жирных спиртов	Концентрат фитостеринов	Смесь жирных и смоляных кислот
Суммарное содержание ключевых веществ, %	55	70	48
Степень извлечения, %	90	80	90
Выход от ТП, %	4,1	12,4	64,5
Степень концентрации	22	6,3	1,4

По разработанной технологии была проведена опытно промышленная выработка 0,46 т экстракта, содержащий неомыляемые вещества, и 66 кг концентрата фитостеринов на производственном оборудовании АО «Сибирский лесохимический завод». Результаты исследований диссертационной работы использованы для подготовки Исходных данных для проектирования производства по переработке таллового пека (Приложение В).

4.2. Оценка экономической эффективности

На основе данных, полученных в настоящем диссертационном исследовании, были выполнены технико-экономические расчеты из расчета переработки 20 000 т таллового пека в год.

В таблице 4.3 заложены основные данные для расчетов технологии переработки таллового пека. Выручка, возможная при полной реализации всех продуктов представлена в таблице 4.4. Стоимость материалов и реагентов принята по данным заводов поставщиков (таблица 4.5). Расчет затрат на энергетику приведен в таблице 4.6. Расчет капитальных вложений единовременно необходимых для осуществления проекта представлен в таблице 4.7, включающий затраты на оборудование, строительно-монтажные работы и прочие затраты. Стоимость основного технологического оборудования взята с учетом данных заводов-изготовителей КНР и РФ на конец 2018 года. В отношении стоимости доставки продуктов сделано допущение, что продукция отгружается покупателю по условиям базиса поставки Франко-перевозчик (Свободный перевозчик). Таким образом, продукция отгружается с завода/склада производителя, а транспортные расходы берет на себя покупатель.

Таблица 4.3 – Основные исходные данные для экономического расчета

№	Показатель	Значение
1	Количество рабочих часов в год	8205 ч
2	Отчисления от фонда оплаты труда (ЕСН)	30,25 %
3	Годовая норма амортизации (H_a)	10 %/год (от капитальных затрат)
4	Техническое обслуживание и ремонт	0,45 %/год (от капитальных затрат)
5	Ставка налога на прибыль	20 %
6	Административно-управленческие расходы	2 % (от оборота)
7	Ставка потребности в оборотном капитале	20 % (от оборота)
8	Средняя заработная плата	49 тыс. руб.
9	Количество рабочих на предприятии	60 чел.
10	Прочие расходы	0,5 % / год (от маржинальной выручки)
11	Ставка дисконтирования (r)	15 %

Таблица 4.4 – Расчет выручки из расчета переработки 20 000 т таллового пека

Наименование продукции	Цена*, тыс. руб./т	Объем реализации, т	Выручка, тыс. руб.
Концентрат фитостеринов (концентрация фитостеринов не менее 70 %)	455,0	2474	1125670
Жирные спирты	71,5	822	58773
Восстановленное талловое масло	32,5	13353	433972
Смола талловая	18,4	3740	68816
Годовая выручка	-	-	1687231
Маржинальная выручка	-	-	1318199

*цена продукта на месте производства с учетом НДС

Таблица 4.5 – Расчет затрат на сырье и расходные материалы

№	Наименование	Цена, руб./кг	Норма расхода, кг/т (табл. 4.1)	Сумма на 1 т сырья, руб./т	Сумма затрат на годовой объем производства, тыс. руб.
1	Сырье	18,45	-	-	369032
	Итого сырье:	-	-	-	369032
2.	Расходные материалы, в т.ч.				
2.1.	Едкий натрий (46 %)	30,81	341,6	10524,7	210494
2.2.	Моноэтиленгликоль*	75,86	29,6	2241,1	44822
2.3.	Парафиновая фракция C ₁₀ -C ₁₃ *	82,72	10,1	834,8	16696
2.4.	Серная кислота	7,67	210,8	1616,6	32332
2.5.	Вода механически очищенная	2,17	0,6	1,3	26
	Итого расходные материалы:	-	-	15218,7	304370

* - с учетом годовых потерь 5 %

Таблица 4.6 – Расчет затрат на энергетику из расчета переработки 20 000 т таллового пека

Наименование	Цена, руб./ед.	Норма расхода, ед./т (табл. 4.1)	Сумма, руб./т	Сумма, тыс. руб.
Воздух сжатый, м ³	0,33	61,55	20,3	406
Теплоэнергия, Гкал	1315,40	0,42	550,1	11002
Электроэнергия, кВт·ч	2,99	814,17	2431,6	48632
Газ, м ³	4,91	324,67	1594,6	31892
Итого	-	-	4596,6	91932

Таблица 4.7 – Расчет капитальных вложений (K_n) для осуществления проекта

Статьи затрат	Стоимость, тыс. руб.
<i>Оборудование</i>	709765
Оборудование технологическое	415123
Трубопроводы	153869
Контрольно-измерительные приборы и автоматика	89786
Электрическая часть	50987
<i>Строительно-монтажные работы</i>	354539
Общестроительные работы	84944
Стальные конструкции	55356
Разное (водоснабжение и канализация, отопление и вентиляция, дороги, пожаротушение)	50386
Затраты на труд	163853
<i>Прочие</i>	139371
Пусконаладка, шефмонтаж, технадзор, транспортировка оборудования, контроль банком	49942
Базовое проектирование, проектная и рабочая документация, экспертизы	43642
Управление проектом	13511
Непредвиденные расходы 3 %	32277
Итого (сумма п.1, 2, 3)	1203676

Расчет суммарных затрат в год и основные технико-экономические показатели на годовую переработку таллового пека приведены в таблице 4.8. Основные технико-экономические и инвестиционные показатели проекта представлены в таблицах 4.9 и 4.10. Основные технико-экономические и инвестиционные показатели проекта рассчитывались по известным формулам.

Расчет экономической эффективности организации производства по переработке таллового пека с получением фитостеринов проведен по укрупненным показателям. Расчеты проводились без учета макроэкономических показателей таких как индекс потребительских цен в России, индекс цен на отечественные химикаты и другие показатели. Расчеты проводились с допущением, что запуск

производства запланирован на второй год проекта со 100 % производительностью по переработке сырья.

Таблица 4.8 – Расчет суммарных затрат (тыс. руб./год) при переработке 20 000 т таллового пека

Статьи затрат	Сумма, тыс. руб.
Сырье (см. п. 1 табл. 4.5)	369032
Расходные материалы (см. итог табл. 4.5)	304373
Энергетика (см. итог табл. 4.6)	91932
Зарплата производственных рабочих, в т.ч. административно-управленческую часть (п. 8 табл. 4.3 * п. 9 табл. 4.3 * 12)	35246
Отчисления на социальные нужды (см. табл. 4.3, п. 2)	10574
Административно-управленческие расходы (итог табл. 4.4 * п. 6 табл. 4.3)	33745
Техническое обслуживание и ремонт (см. п. 4 табл. 4.3 * итог табл. 4.4)	6450
Прочие расходы (см. п. 10 табл. 4.3 * итог табл. 4.4)	6591
Суммарные затраты	903165

Таблица 4.9 – Основные ежегодные технико-экономические показатели

№	Показатель	Значение
1	Выручка (ВР), тыс. руб. (см. табл. 4.4)	1687242
2	Суммарные затраты (СЗ), тыс. руб. (см. табл. 4.8)	903165
3	ЕВITDA (п.2 – п.3), тыс. руб.	784076
4	Амортизация (А _{год}) (п.1 * Н _а , см. п. 3 табл. 4.3), тыс. руб.	122967
5	ЕВIT (п.4 – п.5), тыс. руб.	661109
6	Чистая операционная прибыль после налогообложения (П _ч) (п. 5 * (1 – ставка налога на прибыль, см. п. 5 табл. 4.3)), тыс. руб.	528887
7	Потребность в оборотном капитале (ОК _п) (п. 2 * см. п. 7 табл. 4.3)), тыс. руб.	337448

Свободный денежный поток от основной деятельности (СДП_{осн}) определялся по уравнению (11):

$$\text{СДП}_{\text{осн}} = \text{П}_\text{ч} + \text{А}_{\text{год}} - \Delta\text{ОК}_\text{п} - \text{К}_\text{н}, \quad (11)$$

где $\Delta\text{ОК}_\text{п}$ – разница между потребностями в обратном капитале за предыдущий и текущий год.

Чистая приведенная стоимость (ЧПС) рассчитывалась по уравнению (12):

$$\text{ЧПС} = \sum_{t=0}^N \left(\frac{\text{СДПосн}_t}{(1 + K_d)^t} \right), \quad (12)$$

где t – год проекта, K_d – ставка дисконтирования в долях единицы.

$$\text{ЧПС} = \sum_{t=0}^N \left(\frac{\text{СДПосн}_t}{(1 + \text{ВНД})^t} \right) = 0 \quad (13)$$

$$T = \frac{K_n}{\Pi_{\text{ч}} + A_{\text{год}}} \quad (14)$$

По уравнениям (13) и (14) определили внутреннюю норму доходности (ВНД) и срок окупаемости инвестиций (T).

Результаты расчетов представлены в итоговой таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Основные инвестиционные показатели

Показатель	Размерность	Значение
Чистая приведенная стоимость	тыс. руб.	1425639
Внутренняя норма доходности	%	42,6
Срок окупаемости	лет	1,84

Технико-экономические показатели рассчитаны исходя из предположения, что весь объем продукции реализуется на рынке. Однако необходимо учитывать емкость рынка данной продукции в современных условиях и возможные ограничения в их потреблении. Поэтому при определении и планировании реального производства стоит делать акцент на исследование рынка и организацию сбыта продуктов, в особенности на самый маржинальный продукт – концентрат фитостеринов. По результатам расчетов можно сделать вывод, что создание данного производства экономически оправдано, и организация может быть заинтересована в его реализации.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса омыления таллового пека позволило установить влияние основных переменных и определить оптимальные условия, позволяющие достигнуть максимальной степени омыления (98 %) при минимальном значении эфирного числа (4 мг КОН/г): температура – 121,7 °С, избыток щелочи 100 %, продолжительность процесса – 3,18 ч.
2. По результатам экспериментальных исследований определены рациональные режимные параметры процесса экстракции омыленного таллового пека: метод экстракции – непрерывная противоточная, экстрагент – фракция парафин C_{10} - C_{13} , температура экстракции – 110 °С, модуль процесса – 2. При этом максимальная степень извлечения фитостеринов возрастает до 97 %.
3. Исследованы теплофизические свойства фитостеринов в широком диапазоне температур. Установлено, что фитостерины могут быть устойчивы до температуры деструкции 290...310 °С. Полученные результаты позволили повысить температуру проведения ректификации неомыляемых веществ.
4. Определено, что термодинамическая модель парожидкостного равновесия на основе уравнения состояния Пенга-Робинсона, позволяет адекватно описывать экспериментальные данные при ректификации неомыляемых веществ.
5. Проведено моделирование ректификации экстракта, содержащий неомыляемые вещества таллового пека. Показано, что в оптимальных условиях ректификации с водяным паром возможно получение фракции с содержанием основных фитостеринов не менее 70 %, при этом степень извлечения фитостеринов составляет 80 %.
6. На основе проведенных исследований предложена технологическая схема переработки таллового пека, включающая 4 стадии: омыление, экстракция, подкисление и ректификация, с получением концентратов фитостеринов, жирных спиртов и жирных и смоляных кислот. Техничко-экономические расчеты демонстрируют, что реализация проекта по разработанной схеме экономически оправдана, и организация может быть заинтересована в его реализации.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Учитывая высокую стоимость чистых фитостеринов в сравнении с концентратом фитостеринов, целесообразно продолжить исследования по разработке технологии получения чистых фитостеринов (с суммой фитостеринов более 95 %) путем кристаллизации концентрата фитостеринов. Дальнейшее исследование влияния различных растворителей и условий проведения кристаллизации позволит эффективно и экономически выгодно проводить данный процесс. При этом также перспективными являются исследования по изучению талловой смолы с целью создания дополнительных перспективных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исмагилов, Р. М. Пути квалифицированного использования таллового пека / Р. М. Исмагилов, А. Б. Радбиль, Б. А. Радбиль // Химия растительного сырья. - 2004. - № 2. - С. 73-76.
2. Fernandes, P. Phytosterols: Applications and recovery methods / P. Fernandes, J. M. S. Cabral // Bioresour. Technol. - 2007. - Vol. 98. - № 12. - P. 2335-2350.
3. Некрасова, В. Б. Получение и применение биокорректоров питания из биомассы дерева / В. Б. Некрасова, Т. Г. Безбородова // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. - 2012. - № 198. - С. 190-201.
4. Трофимов, А. Н. Технология получения бета-ситостерина из талловых продуктов / А. Н. Трофимов, В. А. Чупрова // Химия растительного сырья. - 2002. - № 2. - С. 129-132.
5. Патент № 2139293 Российская Федерация, МПК C07J 9/00. Способ получения ситостерина: № 98104894: заявл. 16.03.1998: опубл. 10.10.1999 / Трофимов А. Н., Чупрова В. А., Рябова Е. Н.; заявитель Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесохимической промышленности. – 6 с.
6. Патент № 2128662 Российская Федерация, МПК C07J 9/00. Способ получения ситостерина из таллового пека: № 98105727: заявл. 17.03.1998: опубл. 10.04.1999 / Радбиль Б. А., Кочев Д. М., Золин Б. А. [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью НВФ “Лесма”. – 9 с.
7. Peters, D. Crude tall oil low ILUC risk assessment - Comparing global supply and demand / D. Peters, V. Stojcheva. - Utrecht, Netherlands: UPM, 2017. - P. 1-23.
8. Aryan, V. The crude tall oil value chain: Global availability and the influence of regional energy policies / V. Aryan, A. Kraft // J. of Cleaner Prod. - 2020. - Vol. 280. - P. 124616.
9. Богомолов, Б. Д. Направления использования таллового пека / Б. Д. Богомолов, В. С. Буцаленко, А. А. Мариев // Лесохимия и подсочка. Обзор. информ. вып. 1. - Москва: ВНИПИЭИлеспром, 1989. - 28 с.
10. Некрасова, В. Б. Получение и использование биологически активных и

- сопутствующих продуктов из сульфатного мыла : дис. ... д-ра техн. наук : 05.21.03 / Некрасова Валерия Борисовна. - Санкт-Петербург, 2006. - 355 с.
11. Богомолов, Б. Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков : учебник для вузов / Б. Д. Богомолов, С. А. Сапотинцкий, О. М. Соколов. - Москва : Лесная промышленность, 1989. - 360 с. - ISBN 5-7120-0160-8.
 12. Holmbom, B. Composition of tall oil pitch / B. Holmbom, V. Erä // J. Am. Oil Chem. Soc. - 1978. - Vol. 55, № 3. - P. 342-344.
 13. Patent № 8865922 USA, IPC C07C 51/09, C07J 9/00, C11C 1/04, C11C 3/00, C11B 13/00. Method of treating tall oil pitch : № 20105307 : appl. 28.03.2011 : publ. 21.10.2014 / Kiviranta E., Saviainen J., Rintola M. ; applicant Forchem Oy. – 5 p.
 14. Zinkel, D. F. Naval stores: production, chemistry, utilization / D. F. Zinkel, J. Russell. - New York, USA : Pulp Chemicals Assoc., 1989. - 1060 p. - ISBN 0-9600416-2-5.
 15. Исмагилов, Р. М. Технология получения новых продуктов на основе талового пека: дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / Исмагилов Рафаел Мансурович. - Нейво-Рудянка, 2004. - 125 с.
 16. Гордон, Л. В. Технология и оборудование лесохимических производств: учебник для техникумов / Л. В. Гордон, С. О. Скворцов, В. И. Лисов. - 5-е изд. перераб. - Москва : Лесная промышленность, 1988. – 360 с. - ISBN 5-7120-0065-2.
 17. Получение и антисептические свойства состава на основе таллового пека / А. Ю. Ключев, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Козлов [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. - 2016. - № 1. - С. 82-87.
 18. Patent № 6846941 USA, IPC C11C 1/02, C11C 1/04, C11C 1/10, C11B 3/00. Process for separating unsaponifiable valuable products from raw materials : № 10079062 : appl. 20.02.2002 : publ. 25.01.2005 / Rohr R., Rohr R., Trujillo-Quijano J. A. ; applicant Resitec Industria Quimica Ltda. – 19 p.
 19. Patent № 20050010061 USA, IPC C07J 9/00, C11B 13/00. Process for the isolation of sterols and/or wax alcohols from tall oil products : № 10487937 : appl.

- 01.09.2004 : publ. 13.01.2005 / Hamunen A. – 7 p.
20. Patent № 2002194384 JP, IPC C07C 29/88, C07C 33/05, C07J 75/00, C07J 9/00, C11B1/10. Method for recovering non-saponified product from tall oil pitch and method for producing sterols : № 2000395013 : appl. 26.12.2000 : publ. 10.07.2002. ; applicant Harima Chemical Inc. – 6 p.
 21. Patent № 6297353 USA, IPC B01D 3/146, C11B 13/005, B01D 1/22, B01D 3/12, Y02W 30/74. Process for obtaining unsaponifiable compounds from black-liquor soaps, tall oil and their by-products : № 09294303 : appl.19.04.1999, publ. 02.10.2001 / Fuenzalida Diaz M. A., Rojas A. M., Leiva Hinojosa R. B., Schersl E. M. ; applicant Harting, S.A. – 11 p.
 22. Patent № 20110082307 USA, IPC C07J 9/00. Recovery of phytosterols from residual vegetable oil streams : № 12921610 : appl. 10.02.2009 : publ. 07.04.2011 / Stigsson L., Naydenov V. – 10 p.
 23. Patent № 20030144536 USA, IPC C07J 9/00, C11B 3/00, C11B 3/06, C11B 3/12. Process of extracting and purifying phytosterols and phytostanols from tall oil pitch : № 10060022 : appl. 28.01.2002 : publ. 31.07.2003 / Sonnier W., Schultz M. ; applicant Forbes Medi-Tech Inc.–12 p.
 24. Patent № 5770749 USA, IPC C07J 75/00. Process of isolating a phytosterol composition from pulping soap : № 706354 : appl. 30.08.1996 : publ. 23.01.1998 / Kutney J. P., Novak E., Jones P. J. ; applicant The University of British Columbia - University Maison Office (Industrial). – 19 p.
 25. Овчинников, Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников. - Москва : Просвещение, 1987. - 815 с. - ISBN 978-5-458-37023-3.
 26. Ostlund, R. E. Phytosterols in human nutrition / R. E. Ostlund // Annu. Rev. Nutr. - 2002. - Vol. 22. - P. 533-549.
 27. Moreau, R. A. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: Structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses / R. A. Moreau, B. D. Whitaker, K. B. Hicks // Prog. Lipid Res. - 2002. - Vol. 41, № 6. - P. 457-500.
 28. Jiang, Y. Phytosterols in cereal by-products / Y. Jiang, T. Wang // J. Am. Oil Chem.

- Soc. - 2005. - Vol. 82, № 6. - P. 439-444.
29. Critical analysis on characterization, systemic effect, and therapeutic potential of beta-sitosterol: a plant-derived orphan phytosterol / M. S. Bin Sayeed, S. M. R. Karim, T. Sharmin, M. M. Morshed // Med. - 2016. - Vol. 3, № 4. - 29 p.
 30. Phytosterols, phytostanols and their esters: From natural to functional foods / T. Bacchetti, S. Masciangelo, V. Bicchiera [et al.] // Med. J. Nutrition Metab. - 2011. - Vol. 4, № 3. - P. 165-172.
 31. Moreau, R. A. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: Structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses / R. A. Moreau, B. D. Whitaker, K. B. Hicks // Prog. Lipid Res. - 2002. - Vol. 41, № 6. - P. 457-500.
 32. Терентьева, Э. П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие / Э. П. Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова. - Ч. 2. - Санкт-Петербург : СПбГТУРП, 2015. - 83 с.
 33. Patent № 2835682 USA, IPC C07J9/00. Sterol recovery process : № 527166 : appl. 08.08.1955 : publ. 20.05.1958 / Steiner C. S., Earle F. – 5 p.
 34. Patent № 3840570 USA, IPC C07J 9/00. Process for preparing sterols from tall oil pitch : № 9573570 : appl. 04.08.1972 : publ. 08.10.1974 / Julian, D. ; applicant Procter and Gamble Co. – p.7.
 35. Patent № 4298539 USA, IPC C07J9/00. Process for the isolation of β -sitosterol : № 202068 : appl. 30.10.1980 : publ. 03.11.1981 / Koskenniska, L. A. ; applicant Farnos-Yhtma OY. – 4 p.
 36. Patent № 4279827 USA, IPC C07J 9/00. Process for the preparation of a beta-sitosterol concentrate containing less than 5% by weight of alpha-sitosterol : № 87517 : appl. 23.10.1979 : publ. 21.01.1981 / Ukkonen K. A., Simpura E. J. ; applicant Oy Kaukas AB. – 5 p.
 37. Patent № 4849112 USA, IPC B01D 15/00. Adsorption separation of sterols from tall oil pitch with carbon adsorbent : № 131612 : appl. 11.12.1987 : publ. 18.07.1989 / Barder T. J., Johnson S. P. ; applicant UOP. – 12 p.
 38. Patent № 3887537 USA, IPC C09F 8/07. Process for recovering fatty acids and/or

- rosin acids : № 503873 : appl. 06.09.1974 : publ. 03.06.1975 / Harada T., Yumoto T. ; applicant Japan Synthetic Rubber Company Limited. – p. 6.
39. Patent № 4044031 USA, IPC C07J 9/00. Process for the separation of sterols : № 702118 : appl. 02.07.1976 : publ. 23.08.1977 / Johansson A., Kivikari R., Suokas E. – 6 p.
 40. Patent № 3965085 USA, IPC C11D 13/02. Method for refining of soaps using solvent extraction : № 482564 : appl. 24.06.1974 : publ. 22.06.1976 / Holmbom B., Avela E. – 7 p.
 41. Patent № 3926936 USA, IPC C11B 13/005, Y02W 30/74. Process for manufacturing valuable products from tall oil pitch : № 416101 : appl. 15.11.1973 : publ. 16.12.1975 / Lehtinen T. P. ; applicant Oulo Osakeyhtio. – 7 p.
 42. Patent № 2000064921 WO, IPC C07J 9/00, C11B 13/00, A61K 31/575, A61P 3/06. Process of purifying phytosterols from wood or plant-derived sources by means of metal salt complexes and composition : № 09300135 : appl. 27.04.2000; publ. 02.11.2000 / Coss J. L., Jollez P., Kutney J. P., Milanova R. K. ; applicant Forbes Medi Tech Inc. – 34 p.
 43. Patent № 2000065004 WO, IPC C 07J 75/00, C11B 13/00, C11D 9/00. Extraction and isolation methods : № 60131304 : appl. 27.04.1999; publ. 02.11.2000 / Hamunen A. ; applicant Sterol Technologies Ltd. – 28 p.
 44. Patent № 6344573 USA, IPC C11B 13/00. Process for extraction and concentration of liposoluble vitamins and provitamins, growth factors and animal and vegetable hormones from residues and by-products of industrialized animal and vegetable products : № 09668370 : appl. 25.09.2000 : publ. 05.02.2002 / Rohr. R., Trujillo-Quijano J. A. ; applicant Resitec Industria Quimica LTDA. – 5 p.
 45. Patent № 20020107168 USA, IPC C11D 13/02, C11D 15/00, C11D 3/00, C11D 7/34. Process for separating unsaponifiable valuable substances from sulphate soap based materials : № 10061346 : appl. 04.02.2002 : publ. 08.08.2002 / Hamunen A. ; applicant Raisio Benecol Oy. – 7 p.
 46. Patent № 2004074233 WO, IPC C07J 75/00, C07C 67/02, C11B 13/00. Process for obtaining fatty acid alkyl esters, rosin acids and sterols from crude tall oil :

- № 2003000024 : appl. 21.02.2003 : publ. 02.09.2004 / Sato S., Sales H. J. S., Peloggia H., Kempers P. ; applicant Cognis Brasil Ltda. – 12 p.
47. Patent № 2005116048 WO, IPC C07J 9/00. Process for the recovery of sterols from organic material : № 2004000082 : appl. 31.05.2004; publ. 08.12.2005 / Sato S., Albiez W., Araujo A. S., De Almeida W. B. ; applicant Cognis Brasil Ltda. – 17 p.
 48. Patent № 20080161586 USA, IPC C07J 75/00. Process for recovering sterols from a crude source containing sterol esters : № 11961463 : appl. 20.12.2007 : publ. 03.07.2008 / Kang S. I., Falatek J. J., Thiesen B. P. ; applicant Cognis IP Management GmbH. – 5 p.
 49. Patent № 0952208 EP, IPC C11B 13/00. High efficiency method for obtaining an unsaponifiable fraction from black-liquor soaps or crude tall oil : № 993031285 : appl. 22.04.1998 : publ. 27.10.1999 / Diaz M. A. F., Rojas A. M., Hinosoja B. L., Schersl E. M. ; applicant Cabby Business Inc. – 38 p.
 50. Patent № 1999042471 WO, IPC C07J 9/00, C11B 13/00. Method for the preparation of phytosterols from tall oil pitch : № 2230373 appl. 20.02.1998 : publ. 26.08.1999 / Wong A., Norman H. S. O., Macmillan A. K. ; applicant Chemicals LTD. – 23 p.
 51. Patent № 6107456 USA, IPC C09F 7/00; C11D 15/00. Method for separating sterols from tall oil : № 09153728 : appl. 15.09.1998 : publ. 22.08.2000 / Huibers D. T. A., Robbins A. M., Sullivan D. H. ; applicant Arizona Chemical Co LLC. – 12 p.
 52. Patent № 20130041192 USA, IPC C10G 3/00, C10L 1/04. Method of utilizing tall oil pitch : № 13637002 : appl. 28.03.2011 : publ. 14.02.2013 / Saviainen J., Rintola M., Saarenko T. ; applicant Forchem Oy. – 6 p.
 53. Patent № 20100137556 USA, IPC C11B 13/00. Process for isolation of fatty acids, resin acids and sterols from tall oil pitch : № 12524675 : appl. 15.02.2008; publ. 03.06.2010 / Hamunen A. ; applicant Ravintoraiso Oy. – 8 p.
 54. Patent № 103923147 China, IPC C07J 75/00, C07J 9/00. Preparation method of sterol ester : № 2014101597768 : appl. 21.04.2014; publ. 16.07.2014 / Yongqiang Z., Yaqiong M., Yi B., Hongtao J., Xiaoxue L. – 4 p.

55. Patent № 2019228602 WO, IPC C07J 9/00, C10L 1/02, C11B 13/00. Process for isolation of sterols and a fraction rich in fatty acids and resin acids : № 2018000284 : appl. 01.06.2018 : publ. 05.12.2019 / Nieminen V., Suominen T., Kaatrasalo S., Ekblom J. ; applicant Raisio Nutrition Ltd. – 17 p.
56. Patent № 2009106696 WO, IPC C07J 9/00, C11B 13/00, C11B 3/12. Process for separating sterols and acids from tall oil pitch : № 2009050170 : appl. 27.02.2009; publ. 03.09.2009 / Hamunen A., Orte J., Kalmari R., Mokka K., Kallio-Meriluoto M. ; applicant Raisio Nutrition Ltd. – 23 p.
57. Patent № 2016189200 WO, IPC C07C 67/03, C07J 75/00, C07J 9/00; C11B 13/00. Production of sterols : № 2016050353 : appl. 24.05.2016; publ. 01.12.2016 / Orte J., Rintola M. ; applicant Forchem Oy. – 34 p.
58. Manabe, K. Dehydration reactions in water. Surfactant-type Brønsted acid-catalyzed direct esterification of carboxylic acids with alcohols in an emulsion system / K. Manabe, X. M. Sun, S. Kobayashi // J. Am. Chem. Soc. - 2001. - Vol. 123, № 41. - P. 10101-10102.
59. Patent № 1999016785 WO, IPC C07C 9/00. Method for separating sterols from tall oil : № 6044197 : appl. 25.09.1998 : publ. 08.04.1999 / Huibers D. T. A., Robbins A. M., Sullivan D. H. ; applicant International Paper Company. – 35 p.
60. Patent № 2000027867 WO, IPC C07J 9/00, C11B 13/00. Isolation and purification of sterols from neutrals fraction of tall oil pitch by single decantation crystallization : № 09187448 : appl. 06.11.1998 : publ. 18.05.2000 / Robinson P., Cuff T., Parker J. ; applicant Westvaco Corporation. – 20 p.
61. Patent № 20050033068 USA, IPC C07J 9/00. Process for the purification of sterols from hydrocarbon extracts using evaporative fractionation : № 10931043 : appl. 01.09.2004: publ. 10.02.2005 / Hamunen A., Ukkonen K. ; applicant Sterol Technologies Ltd. – 6 p.
62. Pollack, J. Reduction of Blood Cholesterol in Man / J. Pollack // Circulation. - 1953. - Vol. 7, № 5. - P. 702-706.
63. Salo, P. Phytosterols / P. Salo, I. Wester, A. Hopia // Lipids for Functional Foods and Nutraceuticals. - 2012. - P. 183-224. // Lipids for Functional Foods and

- Nutraceuticals. 2012. P. 183–224.
64. Reduction of serum cholesterol with sitostanol-ester margarine in a mildly hypercholesterolemic population / T. A. Miettinen, P. Puska, H. Gylling [et al.] // *N. Engl. J. Med.* - 1995. - Vol. 333, № 20. - P. 1308-1312.
 65. New insight into the cholesterol-lowering effect of phytosterols in rat cardiomyocytes / F. Danesi, A. M. Gómez-Caravaca, D. de Biase [et al.] // *Food Res. Int.* - 2016. - Vol. 89. - P. 1056-1063.
 66. Gómez, M. A. Study of the topical anti-inflammatory activity of *Achillea ageratum* on chronic and acute inflammation models / M. A. Gómez, M. T. Sáenz, M. D. García, M. A. Fernández // *Zeitschrift fur Naturforsch.* - 1999. - Vol. 54, № 11. - P. 937-941.
 67. Okoli, C. O. Mechanisms of the anti-inflammatory activity of the leaf extracts of *Culcasia scandens* P. Beauv (Araceae) / C. O. Okoli, P. A. Akah // *Pharmacol. Biochem. Behav.* - 2004. - Vol. 79, № 3. - P. 473-481.
 68. Antiatherogenic effects of dietary plant sterols are associated with inhibition of proinflammatory cytokine production in apo E-KO mice / B. Nashed, B. Yeganeh, K. T. HayGlass, M. H. Moghadasian // *J. Nutr.* - 2005. - Vol. 135, № 10. - P. 2438-2444.
 69. Plat, J. Plant stanol and sterol esters in the control of blood cholesterol levels: Mechanism and safety aspects / J. Plat, R. P. Mensink // *Am. J. Cardiol.* - 2005. - Vol. 96, № 1. - P. 15-22.
 70. Cantrill, R. Phytosterols, phytostanols and their esters (chemical and technical assessment) / R. Cantrill, Y. Kawamura // *Proceedings of 69th JEFCA.* - 2008. - P. 1-13.
 71. Industrial biocatalysis today and tomorrow / A. Schmid, J. S. Dordick, B. Hauer [et al.] // *Nature.* - 2001. - Vol. 409, № 6817. - P. 258-268.
 72. Microbial conversion of steroid compounds: Recent developments / P. Fernandes, A. Cruz, B. Angelova [et al.] // *Enzym. Microb. Technol.* - 2003. - Vol. 32, № 6. - P. 688-705.
 73. Донова, М. В. Трансформация стероидных соединений актинобактериями

- (обзор) / М. В. Донова // Прикладная биохимия и микробиология. – 2007. - Т. 43, № 1. - С. 5-18.
74. Swamy, G. J. Response surface modeling and process optimization of aqueous extraction of natural pigments from Beta vulgaris using Box-Behnken design of experiments / G. J. Swamy, A. Sangamithra, V. Chandrasekar // Dye. Pigment. - 2014. - Vol. 111. - P. 64-74.
 75. Phytosterols Market - Global Trends & Forecast To 2020 / USA : MarketsandMarkets, 2015. - 185 p. 2020.
 76. Ataman chemicals : [сайт]. - URL: https://www.atamanchemicals.com/1-docosanol_u26859/?lang=RU (дата обращения 21.09.2022). - Текст : электронный.
 77. Antiviral activity of 1-docosanol, an inhibitor of lipid-enveloped viruses including herpes simplex / D. H. Katz, J. F. Marcelletti, M. H. Khalil [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. - 1991. - Vol. 88, № 23. - С. 10825-10829.
 78. Губергриц, Н. Б. Поликозанол в лечении хронического панкреатита (ХП) на фоне стеатоза поджелудочной железы (ПЖ) / Н. Б. Губергриц, Н. В. Беляева, Г. М. Лукашевич // Гастроэнтерология Санкт-Петербурга. - 2018. - № 2. - С. 62-62а.
 79. Patent № 1994007830 WO, IPC C07C 29/76, C07C 31/02, A61P 15/08. A mixture of higher primary aliphatic alcohols, its obtention from sugar cane wax and its pharmaceutical uses : № 10792 : appl. 25.02.1993 : publ. 14.04.1994 / Granja A. L., Hernandez J. M., Quintana D. C., Valmana L. A., Ferreiro R. M. – 81 p.
 80. Родионова, Н. С. Современная теория и технология получения, обработки и применения продуктов комплексной переработки зародышей пшеницы / Н. С. Родионова, Т. В. Алексеева // Вестник ВГУИТ. - 2014. - Т. 62, №4. - С. 99-109.
 81. Евдокимов, А. Н. Перспективы переработки и применения жирных и смоляных кислот таллового масла / А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин, А. А. Трубникова // Химия и химическая технология достижения и перспективы Материалы IV Всероссийской конференции, Кемерово, 27–28

- ноября 2018 года. - Кемерово Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2018. - С. 213.1-213.3.
82. Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals / W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai. - Oxford, UK : Butterworth-Heinemann, 2013. - 1002 p. - ISBN 978-0-12-382161-4.
 83. Hohne, G. W. H. Differential Scanning Calorimetry / G. W. H. Hohne, W. F. Hemminger, H. F. Flammersheim. - Berlin, Germany : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. - 298 p. - ISBN 978-3-642-05593-5.
 84. Drebuschak, V. A. Calibration coefficient of a heat-flow DSC; Part II. Optimal calibration procedure / V. A. Drebuschak // J. Therm. Anal. Calorim. - 2005. - Vol. 79, № 1. - P. 213-218.
 85. Некрасова, В. Б. Определение оптимальных параметров процесса омыления таллового пека / В. Б. Некрасова, Э. И. Евстигнеев / Лесной журнал. - 1976. - № 4. - С. 113-116.
 86. Веденяпина, М. Д. Применение метода поверхности отклика для изучения адсорбции диклофенака натрия из водных растворов на активированном угле / М. Д. Веденяпина, П. Стопп, Д. Вайхгребе, А. А. Веденяпин // Химия твердого топлива. - 2016. - № 4. - С. 61-63.
 87. Montgomery, D. C. Design and analysis of experiments. / D. C. Montgomery. - Eighth edition. - New Jersey : John Wiley & Sons, 2013. - 752 p. - ISBN 978-1-118-14692-7.
 88. Ullah, I. Optimization of saponification reaction in a continuous stirred tank reactor (CSTR) using design of experiments / I. Ullah, M. I. Ahmad, M. Younas // Pak. J. Engg. Appl. Sci. - 2015. - Vol. 16. - P. 84-92.
 89. Barriuso, B. Oxysterols formation: A review of a multifactorial process / B. Barriuso, D. Ansorena, I. Astiasaran // J. Steroid Biochem. Mol. Biol. - 2017. - Vol. 169. - P. 39-45.
 90. Дымент, О. Н. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена / О. Н. Дымент, К. С. Казанский, А. М. Мирошников. - Москва : Химия, 1979. - 376 с.

91. Sitosterol thermo-oxidative degradation leads to the formation of dimers, trimers and oligomers: a study using combined size exclusion chromatography/mass spectrometry / M. Rudzinska, R. Przybylski, Y. Y. Zhao, J. M. Curtis // *Lipids*. - 2010. - Vol. 45. - P. 549-558.
92. Derringer, G. Simultaneous optimization of several response variables / G. Derringer, R. Suich // *J. Qual. Technol.* - 1980. - Vol. 12, № 4. - P. 214-219.
93. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development / L. V. Candioti, M. M. D. Zan, M. S. Camara, H. C. Goicoechea // *Talanta*. - 2014. - Vol. 124. - P. 123-138.
94. Аверьянова Е. В. Оценка эффективности экстракционных методов извлечения флавоноидов из облепихового шрота при масштабировании в малых объемах / Е. В. Аверьянова, Е. Д. Рожнов, М. Н. Школьников // *Food Ind.* - 2021. - Т. 6, № 4. - С. 93-101.
95. Патент № 2460752 Российская Федерация, МПК C09K 8/035. Добавка для буровых растворов Смолополимер: № 2010153704/03: заявл. 27.12.2010: опубл. 10.09.2012 / В. И. Ноздря, В. Д. Саморукова, В. В. Романов [и др]. – 9 с.
96. Кудяков, А. И. Морозостойкие кладочные растворы пониженной плотности с добавками микрокремнезема и омыленного таллового пека / А. И. Кудяков, А. А. Зиновьев, Н. В. Дворянинова // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. - 2008. - №. 4. - С. 99-105.
97. Степанов, Н. В. Новая защитная смазка для хранения сельскохозяйственной техники / Н. В. Степанов, С. Н. Шуханов // *Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса наука и высшее профессиональное образование*. - 2019. - Т. 53, № 1. - С. 352-358.
98. Characterisation of non-polar dimers formed during thermo-oxidative degradation of β -sitosterol / E. Sosińska, R. Przybylski, P. Hazendonk [et al.] // *Food Chem.* - 2013. - Vol. 139, № 1. - P. 464-474.
99. Sterols heating: Degradation and formation of their ring-structure polar oxidation products / B. Barriuso, A. Otaegui-Arrazola, M. Menéndez-Carreño [et al.] // *Food Chem.* - 2012. - Vol. 135, № 2. - P. 706-712.

100. Rudzińska, M. Products formed during thermo-oxidative degradation of phytosterols / M. Rudzińska, R. Przybylski, E. Wąsowicz // *J. Am. Oil Chem. Soc.* - 2009. - Vol. 86, № 7. - P. 651-662.
101. Phase transitions, solubility, and crystallization kinetics of phytosterols and phytosterol-oil blends / H. Vaikousi, A. Lazaridou, C. G. Biliaderis, J. Zawistowski // *J. Agric. Food Chem.* - 2007. - Vol. 55, № 5. - P. 1790-1798.
102. Effect of β -sitosterol on precipitation of cholesterol from non-aqueous and aqueous solutions / L. Christiansen, M. Karjalainen, T. Seppänen-Laakso [et al.] // *Int. J. Pharm.* - 2003. - Vol. 254, № 2. - P. 155-166.
103. Sublimation thermodynamic parameters for cholesterol, ergosterol, β -Sitosterol, and stigmasterol / V. Oja, X. Chen, M. R. Hajaligol, W. G. Chan // *J. Chem. Eng. Data.* - 2009. - Vol. 54, № 3. - P. 730-734.
104. A new microcrystalline phytosterol polymorph generated using CO₂-expanded solvents / E. Moreno-Calvo, F. Temelli, A. Cordoba [et al.] // *Cryst. Growth Des.* - 2014. - Vol. 14, № 1. - P. 58-68.
105. Mel'nikov, S. M. Can cholesterol absorption be reduced by phytosterols and phytostanols via a cocrystallization mechanism? / S. M. Mel'nikov, J. W. M. Seijen Ten Hoorn, B. Bertrand // *Chem. Phys. Lipids.* - 2004. - Vol. 127, № 1. - P. 15-33.
106. Acevedo, N. C. Analysis of co-crystallized free phytosterols with triacylglycerols as a functional food ingredient / N. C. Acevedo, D. Franchetti // *Food Res. Int.* - 2016. - Vol. 85. - P. 104-112.
107. A novel method of producing a microcrystalline β -sitosterol suspension in oil / L. I. Christiansen, J. T. Rantanen, A. K. Von Bonsdorff [et al.] // *Eur. J. Pharm. Sci.* - 2002. - Vol. 15, № 3. - P. 261-269.
108. Colloidal phytosterols: Synthesis, characterization and bioaccessibility / L. Rossi, J. W. M. Seijen Ten Hoorn, S. M. Melnikov, K. P. Velikov // *Soft Matter.* - 2010. - Vol. 6, № 5. - P. 928-936.
109. Ceriani, R. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems / R. Ceriani, A. J. A. Meirelles // *Fluid Phase Equilib.* - 2004. - Vol. 215, № 2. - P. 227-236.

110. Аникин, А. В. Моделирование процесса ректификации с помощью свободно распространяемых программных средств / А. В. Аникин // Тенденции развития науки и образования. - 2019. - № 48 -6. - С. 55-58.
111. Sandler, S. I. Using Aspen Plus in thermodynamics instruction: a step-by-step guide / S. I. Sandler // Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2015. – 358 p. - ISBN 978-1-118-99691-1.
112. Челюскина, Т. В. Математическое моделирование и исследование парожидкостного равновесия в системах этанол-вода-этилендиамин и этанол-вода-бутиламин / Т. В. Челюскина, М. Ю. Марченкова, А. А. Кулакова // Вестник МИТХТ. - 2010. - Т. 5, № 3. - С. 18-25.
113. Mendes, M. F. HETP evaluation of structured and randomic packing distillation column / M. F. Mendes // Markoš, J. Mass Transf. Chem. Eng. Process. / J. Markoš. - Rijeka, Croat. InTech, 2011. - P. 41-68.
114. Компьютерный расчет процесса ректификации: учебное пособие / Ф. Р. Гариева, А. А. Караванов, Р. Р. Мусин [и др.]. - Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. - 99 с. - ISBN 978-5-7882-1637-9.
115. Определение оптимальных параметров греющего пара на установках фракционирования нефти / М. А. Самборская, В. П. Гусев, И. А. Грязнова, А. В. Вольф // Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. - 2015. - Т. 59, №2. - С. 157-168.
116. Гречухина, А. А. Совершенствование работы установок подготовки нефти : учебное пособие / А. А. Гречухина, А. А. Елпидинский, А. Е. Пантелеева. - Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2008. - 120 с. - ISBN 978-5-788.
117. Effects of water on steam rectification in a packed column / Q. L., Qian, H. X. Wang, P. Bai, G.Q. Yuan // Chem. Eng. Res. Des. - 2011. - Vol. 89. - P. 2560-2565.
118. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии / А. И. Скобло, Ю. К. Молоканов, А. И. Владимиров, В. А. Щелкунов. - 3-е изд., перераб. и

- доп. - Москва : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. - 677 с.
119. Aspen HYSYS Unit Operations Guide V 8.8. - Burlington, USA : Aspen Technology, Inc., 2015. - 1722 p.
120. Боровкова, Е. А. Моделирование технологических процессов с газофазными гетерогенно-каталитическими реакциями в производствах синтез-газа и ароматических углеводородов : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.04 / Боровкова Екатерина Алексанровна. - Москва, 201.
121. Оптимизация режима работы блока ректификации установки гидроочистки тяжелого газойля коксования в среде моделирующей программы HYSYS / Н. Н. Зиятдинов, А. А. Караванов, Р. С. Леонтьева, А. В. Мингалиева // Вестник Казанского технологического университета. - 2016. - Т. 19, № 22. - С. 112-115.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Результаты патентно-информационного поиска теме «Комплексная переработка таллового пека в ценные продукты с высокой добавленной стоимостью»

Описание регламента патентно-информационного поиска.

База данных: WIPO “PATENTSCOPE”, «Федеральный институт промышленной собственности» ФИПС, Евразийская патентно-информационная система (ЕАПАТИС).

Формулировка запроса: EN_AB:("tall oil pitch") AND EN_AB:(C07J or sterols or phytosterols or sitosterol). Поиск в англоязычном реферате к патенту словосочетаний "tall oil pitch" в обязательном сочетании со словом “C07J” или “C11B” или “sterols” или “phytosterols” или “sitosterol”.

Результаты поиска представлены в таблице 1А.

Таблица 1А – Первичные данные найденных патентных документов

№	Страна выдачи и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патентообладатель)	Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения (полезной модели, промышленного образца)
1	РФ № 2128662 C 07 J 9/00	Общество с ограниченной ответственностью НВФ "Лесма"	98105727/04 17.03.1998 10.04.1999	Способ получения ситостерина из таллового пека
2	EP № 0952208 C 11 B 13/00	Cabby Business Inc.	1998000873 22.04.1998 27.10.1999	High efficiency method for obtaining an unsaponifiable fraction from black-liquor soaps or crude tall oil
3	РФ № 2139293 C 07 J 9/00	Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесохимической промышленности	98104894/04 16.03.1998 10.10.1999	Способ получения ситостерина
4	CA № 2230373 C 07 J 9/00 C 11 B 13/005 Y 02 W 30/74	B.C. CHEMICALS LTD	002230373 20.02.1998 20.08.1999	Method for the preparation of phytosterols from tall oil pitch
5	US № 6107456 C 09 F 1/02 C 11 B 13/005 Y 02 W 30/74	Arizona Chemical Co LLC	09/153,728 31.08.1998 22.08.2000	Method for separating sterols from tall oil
6	WO № 2000064921 C07J 9/00 C11B 13/00 A61K 31/575 A61P 3/06	Forbes Medi-Tech Inc	09/300,135 27.04.1999 11.02.2000	Process of purifying phytosterols from wood or plant-derived sources by means of metal salt complexes and compositions resulting therefrom

7	WO № 2000065004 C 11 D 9/00 C 11 B 13/005 Y 02 W 30/74	Sterol Technologies Ltd.	60/131,304 27.04.1999 02.11.2000	Extraction and isolation method
8	US № 6297353 C 11 B 13/005 Y 02 W 30/74 B 01 D 3/146 B 01 D 1/22 B 01 D 3/12	Harting, S.A.	09/294,303 19.04.1999 02.10.2001	Process for obtaining unsaponifiable compounds from black-liquor soaps, tall oil and their by-products
9	US № 6344573 C 11 B 13/00 C 11 B 13/005 Y 02 W 30/74	Resitec Industria Quimica Ltda	09/668,370 25.09.2000 05.02.2002	Process for extraction and concentration of liposoluble vitamins and provitamins, growth factors and animal and vegetable hormones from residues and by-products of industrialized animal and vegetable products
10	JP № 2002194384 Y02W30/74	Harima Chemical Inc	2000395013 26.12.2000 10.07.2002	Method for recovering non-saponified product from tall oil pitch and method for producing sterols
11	US № 2002/010716 C 11 D 13/02 C 11 D 15/00 C 11 D 3/001 C 11 D 7/34	Raisio Benecol, Ltd.	10/061,346 02.02.2001 08.08.2002	Process for separating unsaponifiable valuable substances from sulphate soap based materials
12	US № 20030120095 C 11 D 1/28 C 07 C 51/58 C 07 C 46/10 C07 D 311/40 C 07 J 9/00	Resitec Industria Quimica Ltda	10/079,062 17.12.2001 26.06.2003	Process for separating unsaponifiable valuable products obtained from miscellaneous raw materials
13	EP № 1291355 C 07 J 9/00 C 11 B 13/005	Sterol Technologies Ltd	01660162.7 07.09.2001 12.03.2003	Process for the isolation of sterols and/or wax alcohols from tall oil products
14	US № 20030144536 C 07 J 9/00 C 11 B 3/001 C 11 B 3/06 C 11 B 3/12	Forbes Medi-Tech Inc	10/060,022 28.01.2002 31.07.2003	Process of extracting and purifying phytosterols and phytostanols from tall oil pitch
15	WO № 2004074233 C 07 C 51/42 C 07 J 75/00 C 07 J 9/00 C 11 B 13/005 Y 02 W 30/74	Cognis Brasil Ltda	PCT/BR2003/000 024 21.02.2003 02.09.2004	Process for obtaining fatty acid alkyl esters, rosin acids and sterols from crude tall oil
16	WO № 2005116048 C 07 J 9/00	Cognis Ip Management Gmbh	PCT/BR2004/000 082 31.05.2004 08.12.2005	Process for the recovery of sterols from organic material
17	US № 20080161586 C 07 J 75/00 A 61 P 3/06 C 11 B 13/005 C 11 C 1/08 Y 02 W 30/74	Cognis Ip Management Gmbh	60/882,611 29.12.2006 03.07.2008	Process for recovering sterols from a crude source containing sterol esters
18	US № 20100137556 C 11 B 13/005 Y 02 W 30/74	Raisio Benecol Oy	12/524,675 15.02.2007 03.06.2010	Method for the isolation of fatty acids, resin acids and sterols from tall oil pitch

19	WO № 2009106696 C 07 J 9/00 C 11 B 13/00 C 11 B 3/12	Raisio Nutrition Ltd	PCT/FI2009/0501 70 29.02.2008 03.09.2009	Process for separating sterols and acids from tall oil pitch
20	WO № 2009113935 C 07 J 75/00 C 11 C 3/003 C 11 C 3/04	Sunpine Ab	PCT/SE09/00076 10.03.2008 17.09.2009	Recovery of phytosterols from residual vegetable oil streams
21	WO № 2011117474 C 10 G 3/00 C 10 L 1/08 C 07 J 9/00 C 11 B 13/00	Forchem Oy	PCT/FI2011/0502 56 26.03.2010 27.09.2011	Procedure for utilizing tall oil pitch
22	FI № 122420 C 07 J 9/00 C 11 B 13/005 C 07 C 51/09 C 11 C3/003 Y 02 W 30/74 C11C1/04	Forchem Oy	20105307 26.03.2010 27.09.2011	Procedure for the treatment of tall oil pitch
23	CN № 103923147 C 07 J 9/00 C 07 J 75/00	白心亮	201410159776 21.04.2014 16.07.2014	A kind of preparation method of sterol ester
24	FI № 20155387 C 07 J 9/00 C 11 B 13/005 C 11 C 3/003 C 07 C 67/03	Forchem Oyj	126958 25.05.2015 26.11.2016	Production of sterols
25	RU № 2655444 C 07 J 9/00 C 07 J 75/00	АО "Управляющая компания "Биохимического холдинга "Оргхим"	2017131803 11.09.2017 29.05.2018	Способ выделения фитостеринов из таллового пека
26	WO № 2019228602 C 11 B 13/00 C 10 L 1/02 C 07 J 9/00	Raisio Nutrition Ltd	PCT/EP2018/000 284 01.06.2018 05.12.2019	Process for isolation of sterols and a fraction rich in fatty acids and resin acids
27	CN № 108912196 C 07 J 9/00	JIANGSU CONAT BIOLOGICAL PRODUCTS Co Ltd	201810644427.3 21.06.2018 30.11.2018	The method and system of one plant sterols stripping desolventizing
28	LU № 101374 C 07 J 9/00 C 11 B 13/00	Bio Chemical Luxembourg Holding S A	101374 03.09.2019 03.03.2021	Production of an extract of phytosterols and stanols from tall oil pitch
29	FI20206236 C 07 J 9/00 C 11 B 13/02 C 11 C 1/02	Forchem Oyj	20206236 01.12.2020 02.06.2022	Process for purifying sterols from tall oil pitch
30	WO2022185258 C 07 J 9/00 C 11 B 13/02 C 11 B 3/04	American Bioprocess Limitada	PCT/IB2022/0519 01 03.03.2022 09.09.2022	Recovery method for neutral and lipid components contained in tall oil soap or its saponified derivatives: lipid components such as fatty acids, rosinic acids, neutral components or neutral material including phytosterols

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

Матрица планирования экспериментов по оптимизации омыления таллового пека представлена в таблице 1Б.

Таблица 1Б – Матрица планирования эксперимента второго порядка для трехфакторного эксперимента

Номер опыта	x_1	x_2	x_3
1	0	-1	0
2	0	1	0
3	0	1	0
4	-1	1	1
5	1	1	1
6	0	0	-1
7	-1	1	1
8	0	0	0
9	0	0	0
10	1	-1	1
11	1	0	0
12	0	0	0
13	1	-1	1
14	1	1	-1
15	0	0	1
16	1	0	0
17	0	0	0
18	0	0	1
19	-1	0	0
20	-1	0	0
21	1	-1	-1
22	1	1	-1
23	0	0	0
24	0	0	0
25	1	1	1
26	0	0	-1
27	-1	-1	1
28	-1	1	-1
29	0	-1	0
30	-1	-1	-1
31	1	-1	-1
32	-1	1	-1
33	-1	-1	1
34	-1	-1	-1

ПРИЛОЖЕНИЕ В



Акционерное общество
«Управляющая компания «Биохимического
холдинга «Оргхим» («Управляющая
компания БХХ «Оргхим», АО)

Белинского ул., д. 55А
г. Нижний Новгород, 603950, бокс 403
Тел./факс: (831) 259-77-47
www.orgkhim.com

ОКПО 57184037, ОГРН 1025202263327
ИНН/КПП 5256038700/525601001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
по качеству,
проектированию и развитию бизнеса



И.Е. Сенников

№ _____
На № _____ от _____

А К Т

**об использовании результатов диссертационной работы Коршунова Алексея Олеговича
«Комплексная переработка таллового пека в ценные продукты с высокой добавленной
стоимостью» на соискание учёной степени кандидата технических наук при проектировании
производства**

Настоящий акт подтверждает, что результаты диссертационной работы Коршунова Алексея Олеговича «Комплексная переработка таллового пека в ценные продукты с высокой добавленной стоимостью» на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 4.3.4. – Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины (технические науки) были использованы для подготовки Исходных данных для проектирования «Комплексной технологии переработки таллового пека общей производительностью по сырью 20000 т» в соответствии с требованиями Положения об исходных данных для проектирование, утвержденных заместителем министра промышленности, науки и технологий Российской Федерации Терешенко Г.Ф. от 30 января 2002 г., и проектной организацией ООО «Технология и инжиниринг» в 2021 г. выполнен комплекс проектно-изыскательских и опытно-конструкторских работ, комплект документации прошёл негосударственную экспертизу в экспертной организации ООО «Риск эксперт».

Также на базе АО «Сибирский лесохимический завод» по разработанной технологии в 2019г. была проведена опытно промышленная выработка и было наработано 0,46 т экстракта нейтральных веществ и 66 кг концентрата фитостеринов.

Потенциальным инвестором принято решение о реализации проекта на территории Акционерного Общества Производственное объединение «Оргхим», г. Урень, Нижегородской обл. в 2023–2025 гг.

Руководитель юнита «Инновации и перспективные
направления развития»

Ведущий инженер-технолог
Службы научно-технического развития и инноваций

И.А. Кузнецов

А.Е. Павлов