

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Нижний Новгород – 2023

Работа выполнена в лаборатории лесохимии Научно-исследовательского института химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Лазарев Михаил Алексеевич

Официальные оппоненты:

Грачев Андрей Николаевич, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры химической технологии древесины ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Кряжев Анатолий Максимович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заместитель генерального директора по развитию производства ООО «Техсервис»

Ведущая организация:

Институт химии ФИЦ Коми научного центра Уральского отделения РАН,
г. Сыктывкар

Защита диссертации состоится «22» декабря 2023 г. в 10.00 на заседании диссертационного совета 24.2.403.03 в ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, ауд. Гл.139.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, ученому секретарю диссертационного совета.

E-mail: dissovetsibgtu01@mail.ru

В отзыве указывается фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица, представившего отзыв (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» и на официальном сайте <https://sibsau.ru/disfiles/42410/>

Автореферат разослан «_____» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Матыгулина Венера Нурулловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 переработка таллового пека – нелетучей фракции, отделяемой при вакуумной ректификации сырого таллового масла.

Одни из уникальных продуктов химической переработки таллового пека являются фитостерины, пользующиеся огромным спросом во всем мире. Фитостерины или растительные стеролы – природные соединения, полициклические спирты, по строению близкие к стероидам. Благодаря своей биологической активности фитостерины находят свое применение в таких сферах как фармацевтика, функциональные продукты, косметика и других, что, в свою очередь, делает их коммерчески привлекательными. Второстепенные продукты переработки, например жирные спирты, жирные и смоляные кислоты, также представляют собой востребованные ценные продукты.

Таким образом, разработка промышленной технологии комплексной переработки таллового пека с получением ценных продуктов с высокими выходами, минимальным количеством стадий переработки и приемлемой 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. 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.

Ведущие зарубежные лесохимические 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 сырьевой базой в данных работах являлся талловый пек, 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 сырое талловое масло получается смешанным, 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 легковоспламеняющиеся горючие жидкости.

Несмотря на то, что в мире существует уже достаточно много технологий переработки таллового пека и многие из этих процессов внедрены в промышленность, 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, содержащего неомыляемые вещества таллового пека, 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. 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 при охлаждении образца.

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. По результатам работы разработаны исходные данные на проектирование и ООО «Технология и инжиниринг» выполнен комплекс проектно-изыскательских 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 (Aspen Technologies Inc.).

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.

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;
- 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.

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 результатов работы. 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.

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 конференция “Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья” (Барнаул, 2020 г.), Всероссийская научная конференция “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 г.), дипломом за лучший доклад на всероссийской научной конференции (2022 г.).

Публикации. По материалам настоящей диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 2 патента, 2 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и входящих в международную

реферативную базу данных Web of Science и Scopus, и 9 тезисов докладов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа представлена на 147 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка цитируемой литературы (121 наименование) и приложений. Диссертация содержит 39 рисунков и 48 таблиц в основном тексте, а также 2 таблицы в приложениях.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Настоящая диссертация соответствует п. 2 «Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки», п. 4 «Технология и продукция в производствах: лесохозяйственном, лесозаготовительном, лесопильном, деревообрабатывающем, целлюлозно-бумажном, лесохимическом и сопутствующих им производствах» паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, приведены цель и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** (литературный обзор) собраны сведения об основных способах переработки таллового пека, в том числе с целью выделения фитостеринов. Рассмотрены перспективы применения продуктов переработки таллового пека.

Во **второй главе** представлены методики выполнения экспериментов и измерений, а также описание пилотных установок.

Третья глава настоящей диссертации состоит из восьми разделов, в которых приведены результаты экспериментальных исследований.

1. Характеристика объекта исследования

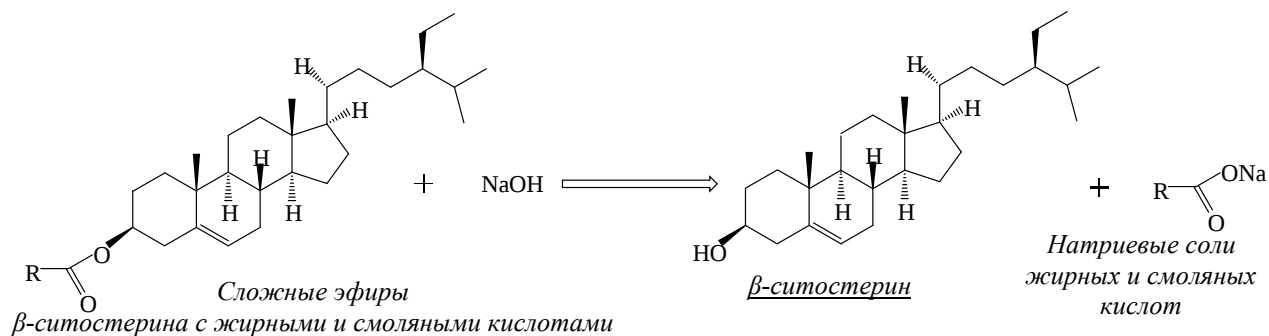
Талловый пек, получаемый на Котласском ЦБК по СТО 05711131-020-2011, анализировали на основные показатели по известным методикам (таблица 1).

Таблица 1 – Усредненные показатели исследуемого таллового пека

Наименование	Значение
Кислотное число, мг КОН/г	46,7
Число омыления, мг КОН/г	105,5
Массовая доля неомыляемых веществ, %	33,5
Суммарное содержание свободных и связанных жирных спиртов, %	2,5
Содержание свободных фитостеринов, %	0,45
Суммарное содержание свободных и связанных фитостеринов, %	10,5
Суммарное содержание свободных и связанных кислот, %	36,7

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

Согласно известным литературным данным, а также по результатам ГЖХ анализа фитостерина в талловом пеке находятся как в свободной форме, так и в виде эфиров с жирными и смоляными кислотами, которые при определенных условиях подвергаются щелочному гидролизу с образованием свободных фитостеринов по схеме:



В ходе предварительных экспериментов по омылению таллового пека раствором едкого натра в среде этиленгликоля (ТП : этиленгликоль : вода = 1 : 1,5 : 0,2) при атмосферном давлении были выбраны основные факторы, представляющие практический интерес: температура и продолжительность омыления, избыток щелочи (в расчете от числа омыления таллового пека).

Для определения совокупного влияния выбранных переменных и для планирования минимального количества опытов использовался центральный композиционный план (ЦКП), дополненный шестью звездными точками, а для определения оптимальных значений переменных применялась методология поверхности отклика. В качестве основных выходных параметров рассматривались показатели: степень омыления (%) – модель Y_1 и эфирное число (ЭЧ) в экстракте (мг КОН/г) – модель Y_2 . В таблице 2 представлены диапазоны варьирования выбранных факторов.

Таблица 2 – Факторы и уровни ЦКП для изучения омыления таллового пека

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

Всего было проведено 34 эксперимента, чтобы изучить влияние переменных на омыление ТП и определить оптимальные условия. Для математической обработки полученных данных использовался пакет прикладных программ Minitab 19.1.0. Применив множественный регрессионный анализ к полученным данным, определили коэффициенты регрессионных моделей Y_1 и Y_2 . Значимость коэффициентов регрессии определили по критерию Стьюдента (t-критерий) и р-значению.

Для Y_1 определили, что все коэффициенты модели значимы (р-значение < 0,05), в то время как для Y_2 коэффициенты x_1^2 , x_1x_2 и x_1x_3 были незначимы (р-значение > 0,05).

После чего выразили полиномиальные уравнения (1) и (2), которые использовали для определения оптимизированных значений.

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

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

Дисперсионный анализ был выполнен для оценки адекватности и пригодности прогнозируемых моделей Y_1 и Y_2 . Адекватность была проверена также путем построения диагностических графиков и по анализу остатков регрессии. 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 значений.

Влияние независимых переменных и их взаимодействия оценивали путем построения трехмерных графиков поверхности отклика, описанных регрессионными моделями Y_1 и Y_2 (рисунок 1 и 2). Нелинейный характер графиков поверхностей отклика указывает на взаимодействие между каждой из независимых переменных.

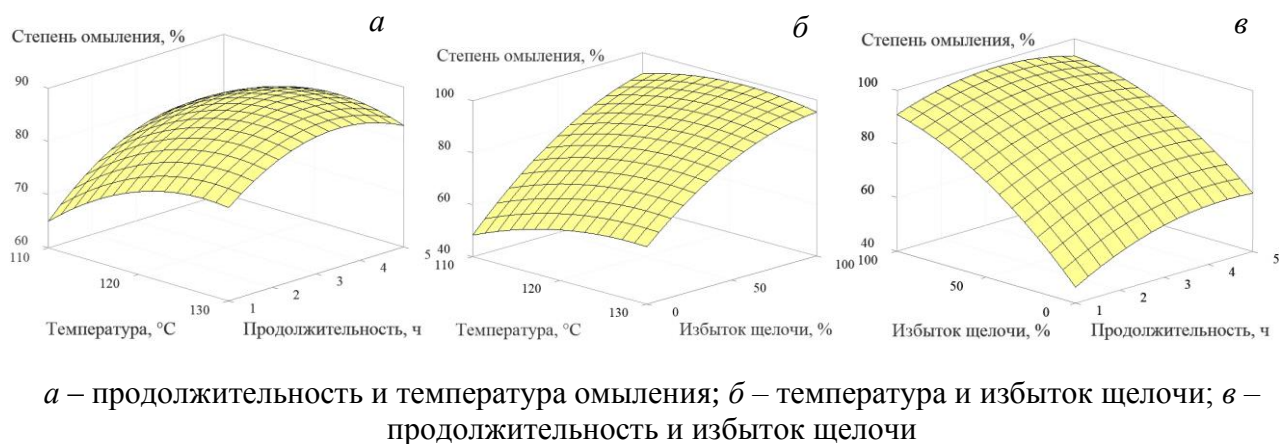


Рисунок 1 – Поверхности отклика. Комбинированное влияние на степень омыления

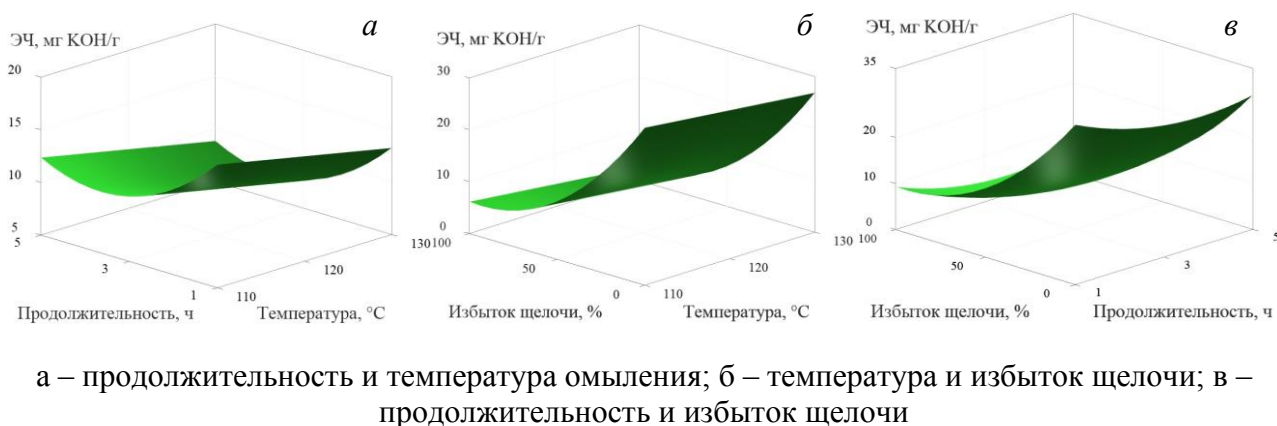


Рисунок 2 – Поверхности отклика. Комбинированное влияние на ЭЧ

Для поиска оптимальных условий процесса омыления таллового пека, использовали метод, основанный на функции желательности Деррингера, с целью оптимизации двух откликов с разными целями. Каждый прогнозируемый отклик Y_i и экспериментально полученный отклик Y_i можно преобразовать в функцию

желательности d_i . Этот преобразованный отклик d_i будет иметь значение от 0 до 1, где $d_i = 0$ представляет полностью нежелательный отклик, а $d_i = 1$ - полностью желаемый или идеальный отклик. Индивидуальные оценки желательности d_i объединяются с использованием среднего геометрического для общей желательности D (3), которая оптимизируется для нахождения оптимального набора входных переменных:

$$D = \sqrt[n]{\sum_{i=1}^n (d_i^{r_1} \times d_i^{r_2} \times \dots \times d_i^{r_n})}, \quad (3)$$

где n - количество откликов,

r_i - важность каждой переменной по отношению к другим.

Соответствующие расчеты, проведенные с помощью ПО Minitab 19.1.0, показали, что при температуре (x_1) 121,7 °С, продолжительности омыления (x_2) 3,18 ч и избытке щелочи (x_3) 100 % достигаются оптимальные значения для Y_1 и Y_2 при общей желательности равной единице.

Таким образом, в полученных условиях достигаются следующие показатели: степень омыления – $(98,1 \pm 1,5) \%$ и эфирное число в экстракте – $(4 \pm 0,1)$ мг КОН/г. Кроме того, оптимизированные условия улучшили степень омыления с 91,2 % до 98,1 %, а также позволили уменьшить температуру и продолжительность омыления.

3. Исследование экстракционного процесса извлечения фитостеринов из омыленного таллового пека

На следующей стадии изучали возможность дальнейшего выделения неомыляемых веществ из омыленного таллового пека. В основном используются два технологических метода выделения ценных соединений: вакуумная фракционная перегонка и экстракция жидкость – жидкость. Анализ литературных данных, позволил сделать вывод, что оптимальным способом, позволяющим выделить неомыляемые вещества эффективно и безопасно при нормальном давлении с помощью простых операций и без использования специального оборудования, может быть экстракция омыленного таллового пека органическим растворителем. При этом подходящий экстракционный растворитель должен соответствовать определенным требованиям.

На первом этапе были проведены предварительные эксперименты по экстракции омыленного таллового пека в периодическом и непрерывном режимах, чтобы оценить их эффективность и выбрать режим для дальнейшего изучения. В качестве выходных показателей были выбраны: выход неомыляемых веществ (от теоретического) и степень извлечения фитостеринов. В результате проведенных экспериментов продемонстрирована наибольшая эффективность непрерывной противоточной экстракции (таблица 3).

Таблица 3 – 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 непрерывная	95	95

На втором этапе подбирали оптимальный экстрагент. В качестве экстрагента были выбраны 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 (скипидар). Эффективность экстрагента оценивали также по выходу неомыляемых веществ и степени извлечения фитостеринов. (таблица 4).

Таблица 4 – 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, показал хороший выход неомыляемых веществ, однако степень извлечения фитостеринов оказалась невысокая, что также подтверждается литературными данными. Наилучшие показатели достигаются с использованием фракции парафинов C₁₀–C₁₃ и C₁₄–C₁₇. Однако температура кипения фракции C₁₄–C₁₇ находится в диапазоне 254–302 °С, что в дальнейшем приведет к слишком большим энергетическим затратам при отгонке растворителей. Для дальнейшего изучения экстракции фракция C₁₀–C₁₃ была выбрана в качестве основного экстрагента.

На третьем этапе проводили эксперименты по оптимизации условий экстракции с использованием фракции парафин C₁₀–C₁₃. Основными факторами для оптимизации были выбраны температура проведения экстракции и модуль экстракции (рисунок 3).

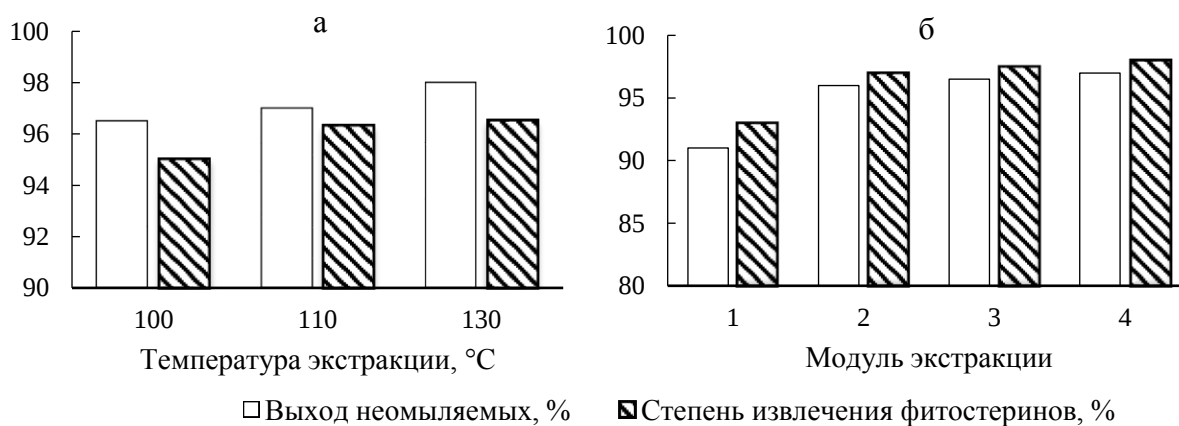


Рисунок 3 – Зависимость выхода неомыляемых веществ и степени извлечения фитостеринов от температуры (а) и модуля экстракции (б)

Учитывая достаточно высокую температуру кипения фракции парафинов C₁₀–C₁₃, был проведен сравнительный анализ теплофизических характеристик отгонки растворителя из экстрактивного раствора с целью поиска оптимального модуля экстракции. Представленные результаты на рисунке 4 показывают, что с целью достижения минимальных затрат энергии при высокой степени извлечения целесообразно работать с модулем экстракции в диапазоне от 2 до 2,5.

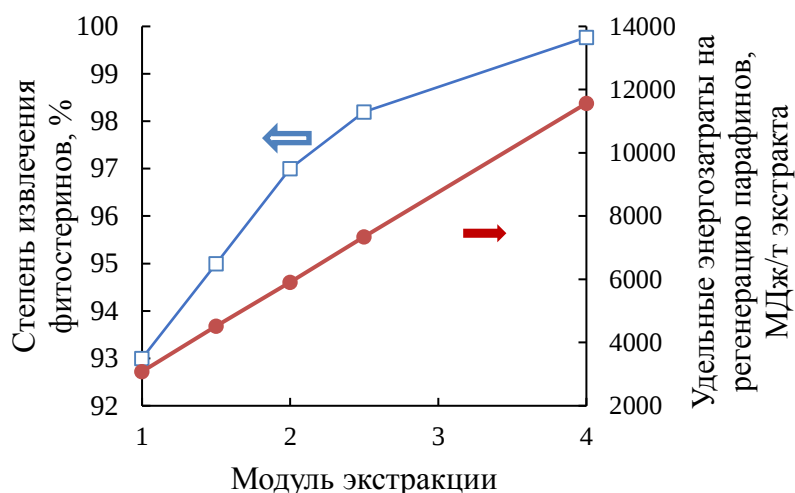


Рисунок 4 – Результаты теплофизического сравнения отгонки растворителя

Таким образом, в результате исследований были определены 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 – 110 °С.

4. Лабораторная технология выделения жирных и смоляных кислот

После экстракции омыленного таллового пека рафинатный раствор представляет собой смесь, преимущественно состоящую из растворителей, солей жирных и смоляных кислот, а также смол (рисунок 5).

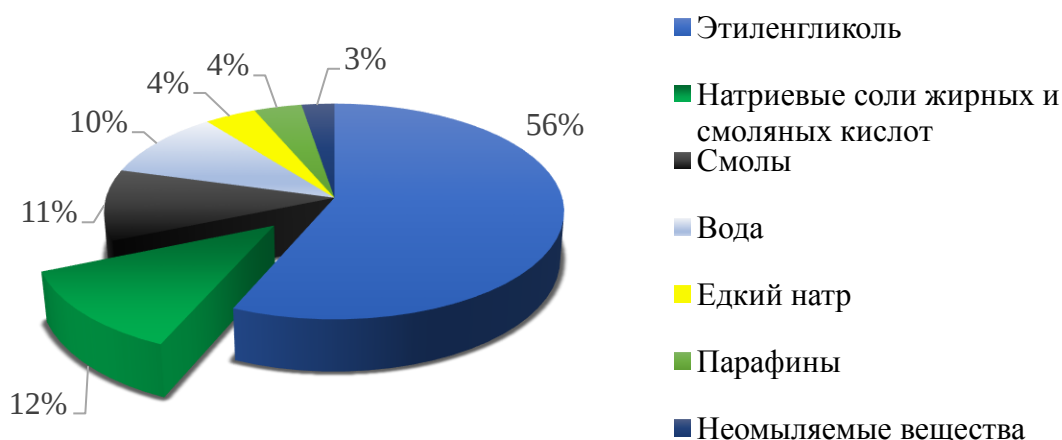
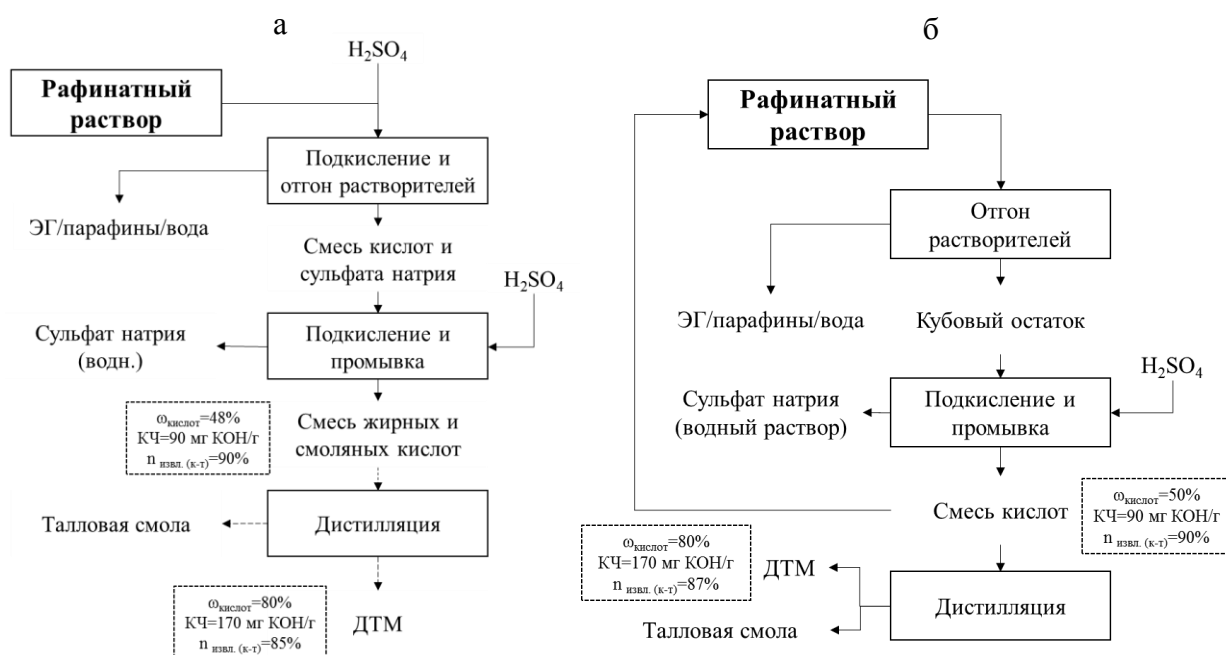


Рисунок 5 – Состав рафинатного раствора

Переработка рафинатного раствора позволяет вернуть этиленгликоль в рецикл и выделить фракцию жирных и смоляных кислот. В следствие чего данный процесс представляется перспективным и экономически целесообразным.

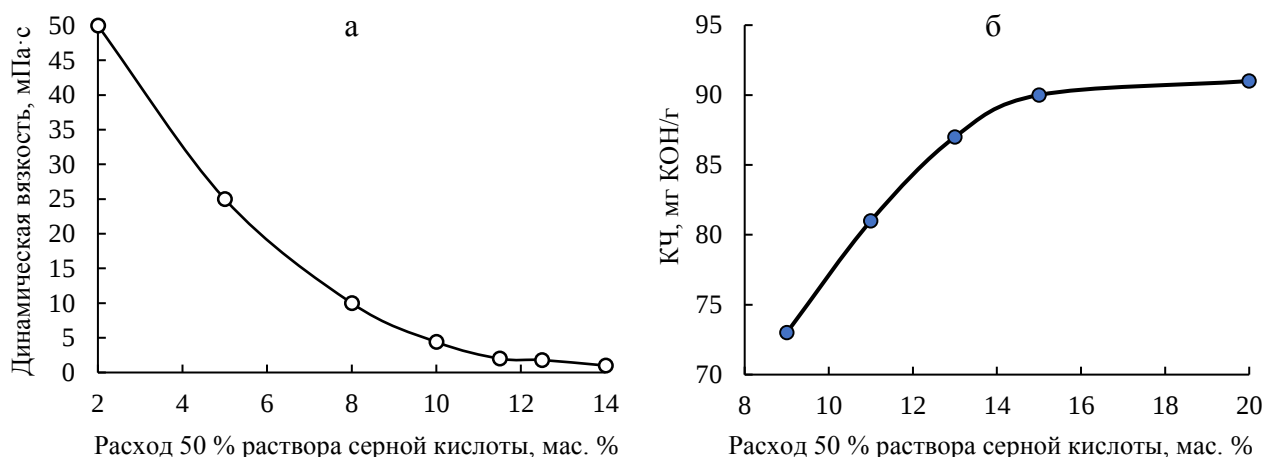
В ходе работы были проработаны две возможные схемы переработки рафинатного раствора, представленные на рисунке 6.

Первая схема основана на частичном подкислении рафинатного раствора в две стадии – до и после отгонки растворителей. При этом расход серной кислоты контролировали по динамический вязкости кубового остатка после отгонки растворителей и по кислотному числу образующейся смеси кислот после полного подкисления (рисунок 7).



а – частичное подкисление; б – рецикл смеси кислот

Рисунок 6 – Схема переработки рафинатного раствора



а – первое подкисление; б – второе подкисление

Рисунок 7 – Контроль расхода серной кислоты

5. Изучение термической устойчивости и теплофизических свойств 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**.

Термогравиметрический (ТГ) анализ использовали для оценки термической стабильности образцов фитостеринов (рисунок 8). По результатам измерений было установлено что для всех образцов на ТГ кривых отчётливо 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. 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.

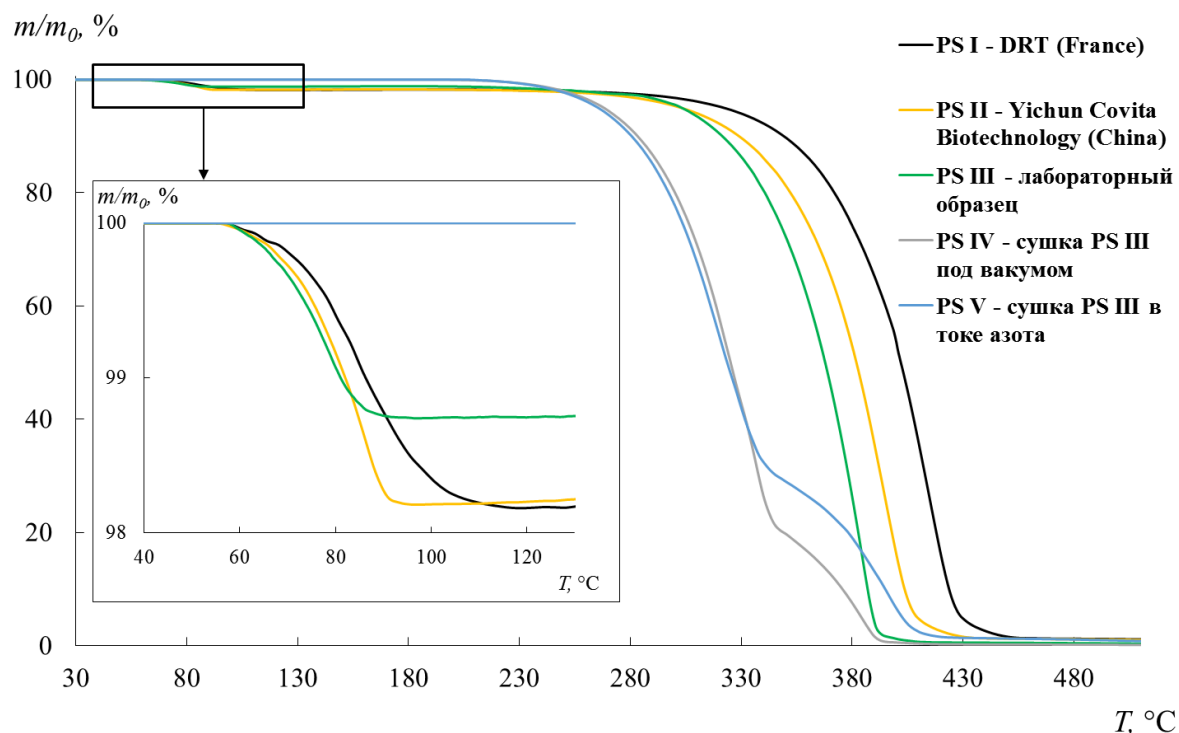


Рисунок 8 – ТГ кривые **PS I–V**

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 фитостеринов.

Экспериментальные результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для **PS I–V** представлены на рисунке 9. Получены стандартные термодинамические характеристики энтальпии ($\Delta H_{\text{пл}}^0$) и температуры начала

плавления ($T_{пл}^o$), энтальпии ($\Delta H_{крист}^o$) и температуры начала кристаллизации ($T_{крист}^o$). Кроме того, была определена зависимость теплоемкости от температуры для **PS III** в диапазоне от -10 до 300 °С. По данным теплоемкости рассчитаны термодинамические функции для **PS III**.

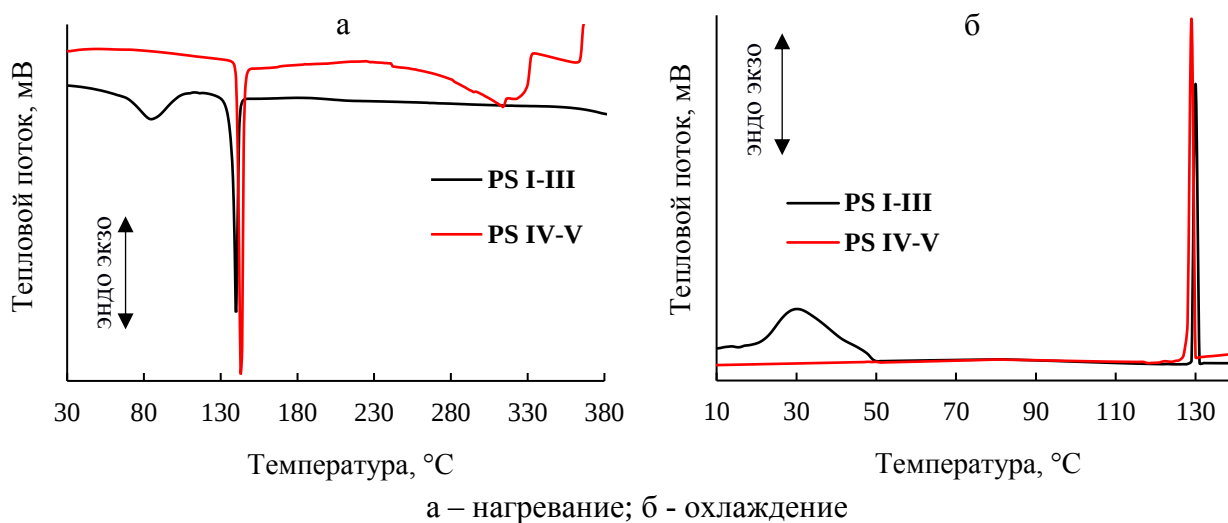


Рисунок 9 – ДСК кривые **PS I–V**

В ходе работы изучены закономерности и параметры устойчивости к термической деструкции фитостеринов в условиях технологического цикла.

В результате термостатирования на воздухе с увеличением температуры в образце наблюдаются значительные потери фитостеринов, и образование окисленных, стероидных и неэлюируемых соединений. Экспериментальные данные в условиях без доступа воздуха показывают, что концентрация фитостеринов относительно не изменяется почти во всем интервале температур, однако при 300 °С фиксируется образование стероидных соединений вследствие дегидратации стероидных соединений, а также увеличение неэлюированных компонентов в результате термодеструкции (таблица 5).

Таблица 5 – Результаты термостатирования без доступа воздуха в течение 1 часа

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

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

Экстракт, содержащий неомыляемые вещества, представляет собой многокомпонентную систему и поиск оптимальных условий ректификации путем экспериментов является очень сложной задачей. Для решения таких задач эффективны методы математического моделирования, с помощью которых могут быть просчитаны различные варианты решения с выбором наилучшего.

Моделирование ректификации многокомпонентной смеси, а также определение оптимальных режимных параметров процесса проведено на базе программного комплекса aspenONE (v.10.0).

Первым и наиболее важным шагом в проектировании ректификации является моделирование парожидкостного равновесия, адекватно описывающее фазовое равновесие системы. Трудность расчета заключается в сложном составе экстракта, содержащем большое количество соединений, при этом многие из них затруднительно идентифицировать. Кроме того, практически для всех соединений отсутствуют данные о бинарном взаимодействии.

Были идентифицированы 15 компонентов неомыляемых веществ, представляющие собой терпеновые и сесквитерпеновые углеводороды, жирные спирты, фитостерины, бетулин и его производные, а также недетектируемые компоненты - низкомолекулярные соединения или так называемые смолы, наличие которых обусловлено особенностью получения таллового пека.

Для упрощения решения задачи состав неомыляемых веществ был разделен на группы по ключевым компонентам с известными физико-химическими свойствами, а недетектируемые соединения были объединены в псевдокомпонент с определенными свойствами (таблица 6).

Таблица 6 – Состав неомыляемых веществ

Компонент	мас. %	Ключевой компонент	Молекулярная формула	Молекулярная масса, г/моль	Температура начала кипения, °С (760 мм рт. ст.) *
Скларен	1,4	<i>Скларен</i>	$C_{20}H_{32}$	272.47	337,9
Сквален	0,4				
Пимарал	3,2				
Докозано́л	2,4	<i>Тетракозано́л</i>	$C_{24}H_{50}O$	354.65	394,5
Тетракозано́л	3,1				
Октакозано́л	0,6				
Стигмастандиен	1,7				
Кампестерин	4,6	<i>β-ситостерин</i>	$C_{29}H_{50}O$	414.71	501,9
Кампестано́л	1,4				
β-ситостерин	19,7				
Ситостано́л	3,8				
α-ситостерин	1,6	<i>Бетулин</i>	$C_{30}H_{50}O_2$	442.72	522,3
24-метиленциклоартано́л	5,7				
Метилбетула́т	2,6				
Бетулин	1,3				
Недетектируемые	44,6	<i>Смолы</i>	-	482 Да**	550

* Температуры кипения предсказаны с использованием UNIFAC

** Средневзвешанная молекулярная масса

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 парожидкостного равновесия систем различной физико-химической природы.

Для получения экспериментальных данных ректификацию проводили на пилотной установке непрерывной ректификации при пониженном давлении.

Выбор модели производили на сопоставлении экспериментальных и расчетных данных (рисунок 10). В результате сравнения среднего значения погрешностей установили, что уравнение состояния Пенга-Робинсона наилучшим образом позволяет описывать экспериментальные данные.

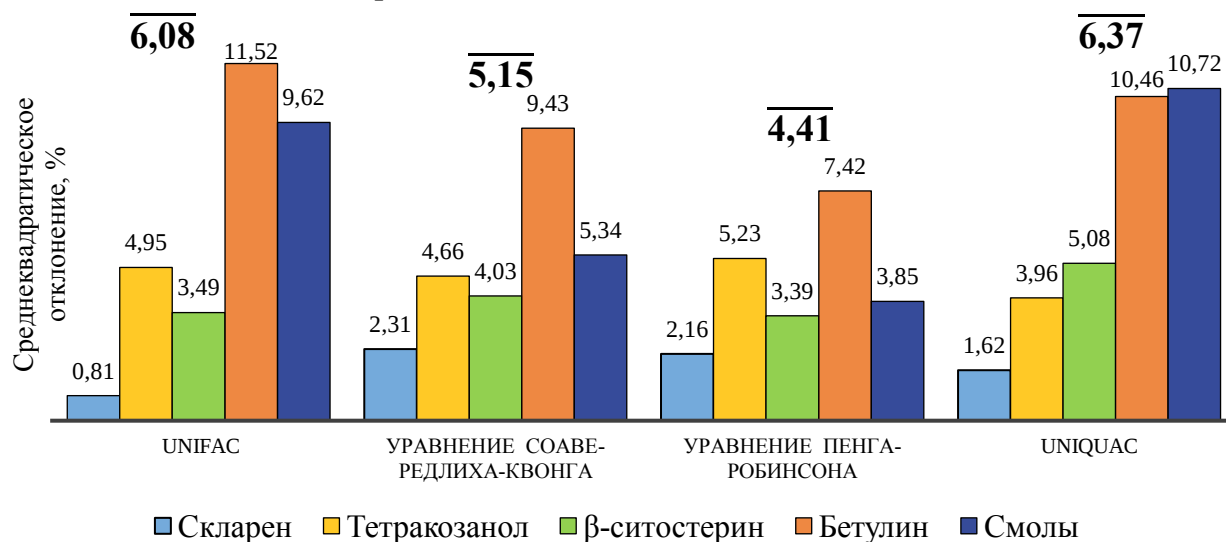
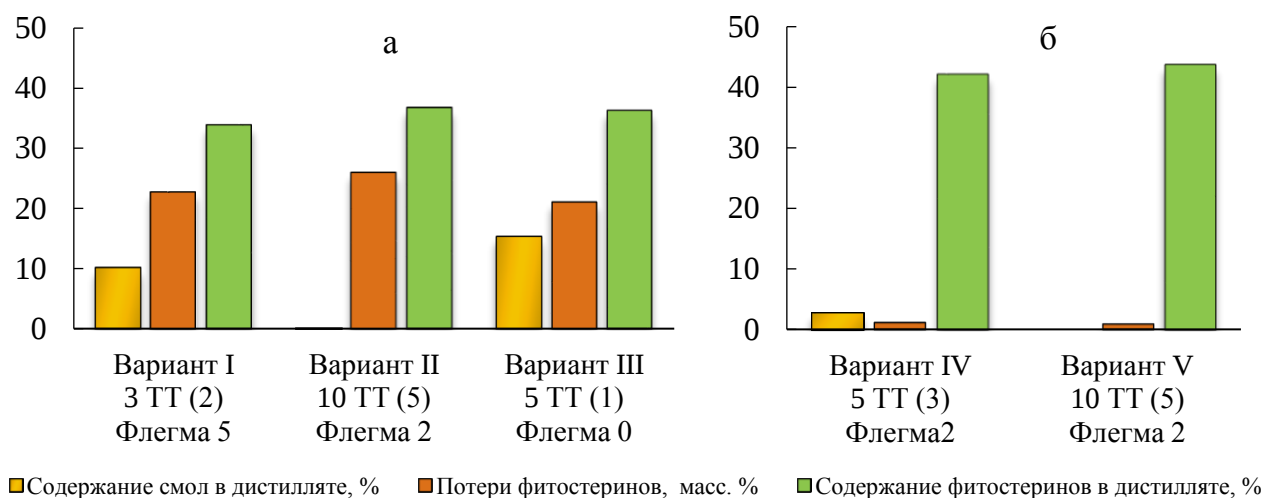


Рисунок 10 – Среднеквадратическое отклонение экспериментальные и расчетных данных

Для исследования процесса ректификации предложена типовая схема выделения, которая заключается в последовательном выделении сначала высококипящих компонентов, с температурой кипения выше, чем у фитостеринов (остальные продукты исходной смеси получают как дистиллят). С последующим разделением на легкокипящие компоненты и целевой продукт – концентрат фитостеринов.

Выполнен расчет для нескольких вариантов работы установки, полученные условия опробованы на пилотной установке непрерывной ректификации (рисунок 11).



а – давление 1 Па; б – давление 0,1 Па

Рисунок 11 – Варианты расчета колоны ректификации на первой стадии отделения высококипящих компонентов

Реализация в промышленности такого вакуума затруднительна, в связи с чем, для снижения парциального давления в системе ректификацию предложено проводить в присутствии инертного газа, в частности, водяного пара.

Моделирование технологической схемы ректификации неомыляемых веществ с водяным паром было проведено на Aspen HYSYS. Расчетная схема процесса представлена на рисунке 12. Для решения задачи оптимизации выбрали критерии оптимальности, вектора поисковых переменных и задали ограничения.

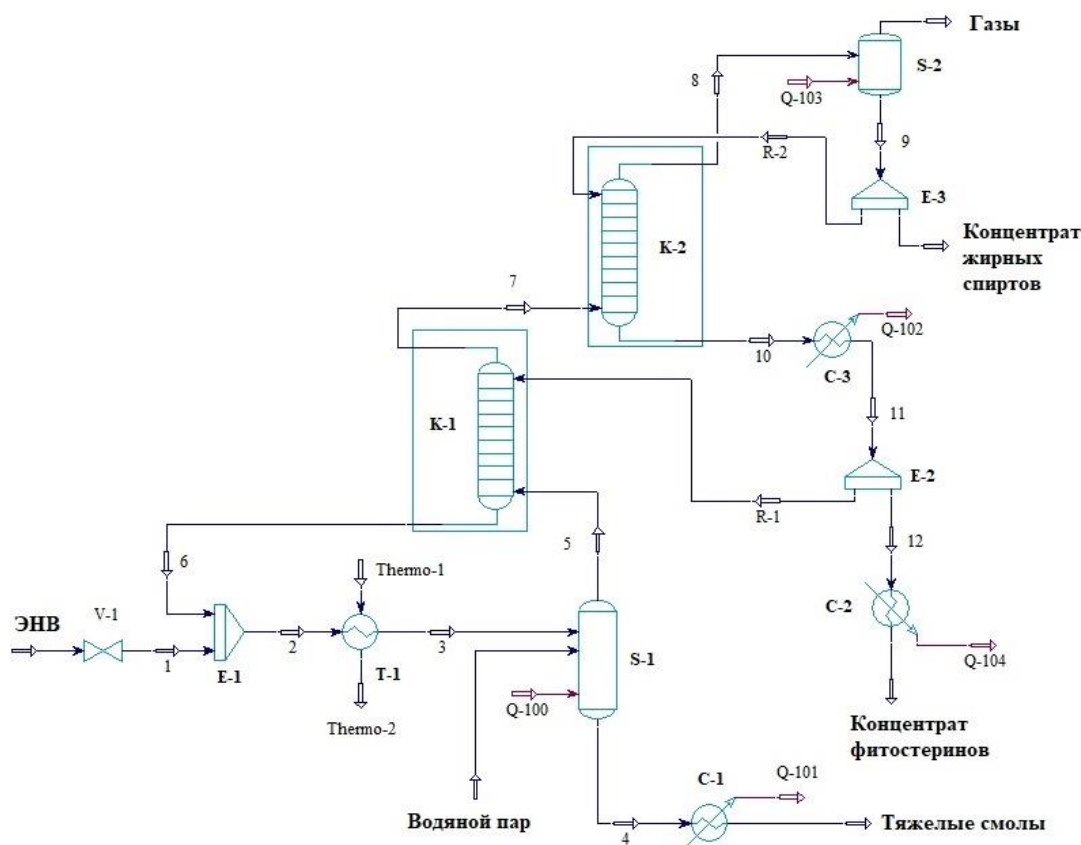


Рисунок 12 – Расчетная схема установки ректификации неомыляемых веществ

Расчет был выполнен с учетом переработки 20000 т в год таллового пека. В качестве критерия оптимальности приняты суммарные энергозатраты (сумма Q-100–104). В качестве поисковых переменных были выбраны переменные исследуемого процесса: расход потока водяного пара (кг/ч); расход флегмы **R-1** (кг/ч) и **R-2** (кг/ч); температура потока **5** (°C), **8** (°C) и **10** (°C).

Для обеспечения условий физической реализуемости процесса, а также требований к качеству продукции (в потоке **12**) учитывали следующие ограничения: суммарное содержание фитостеринов, $S_{\text{фитостеринов}} \geq 0,7$; содержание бетулина, $S_{\text{бетулина}} \leq 0,01$; жирных спиртов (ЖС), $S_{\text{жс}} \leq 0,03$; α -ситостерина, $S_{\alpha\text{-ситостерин}} \leq 0,05$; а также выполнение условий материально-теплового баланса установки, $f(x, u) = 0$.

Задача оптимизации была поставлена следующим образом: найти такие значения переменных с учетом заданных ограничений, при которых суммарные энергозатраты примут минимальное значение.

Для решения поставленной задачи оптимизации был использован встроенный в программный пакет Aspen HYSYS метод последовательного квадратичного программирования – один из наиболее распространённых и эффективных оптимизационных алгоритмов.

В результате оптимизации рассчитаны условия ректификации (таблица 7) с получением фракции, содержащей в сумме 70 % основных фитостеринов, при этом степень извлечения фитостеринов достигает 80 %.

Таблица 7 – Результаты оптимизации режима работы установки ректификации

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

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 технологии были исследованы и переработаны образцы таллового пека, предоставленные российскими и зарубежными компаниями

Из результатов апробации, представленных в таблице 8, следует, что разработанная технология позволяет получать фракцию неомыляемых веществ с содержанием фитостеринов 20-45 мас. % в зависимости от вида используемого сырья, при этом степень извлечения фитостеринов составляет более 95 %.

Таблица 8 – Усредненные результаты апробации на различных образцах таллового пека

Компания-производитель	Выход экстракта, % (от ТП)	Содержание в экстракте, %		Степень извлечения, %		
		Фитостеринов	Бетулина	Жирных спиртов	Фитостеринов	Кислот
Котласский ЦБК	36,2	30	1,2	92	97	90
Усть-Илимский ЛПК	34,7	28,7	1,1	95,1	96,4	96,1
Соломбальский ЦБК	35	32,4	0,1	85,3	95,2	97
Arboris	33,8	44,4	-	97	99,4	96,6
Sunpine	36,5	27,2	2,5	99,5	92,1	85,8
Forchem	41,8	30,5	1,9	99	98,8	98,7
Kemira	34,4	37,1	0,8	78,3	95,9	97

8. Перекристаллизация концентрата фитостеринов

Для оценки перспектив применения концентрата фитостеринов в качестве сырья для получения чистых фитостеринов была опробована перекристаллизация известными способами, используя различные органические растворители: метилэтилкетон/метанол/вода; этилацетат, насыщенный водой; 85% изопропиловый спирт.

В результате проведения очистки концентрата фитостеринов по известным методикам получают образцы чистых фитостеринов (суммарное содержание

фитостеринов более 95 %), по качеству не уступающие лучшим зарубежным аналогам.

В главе четыре представлена принципиальная технология переработки и технико-экономические расчеты для оценки экономической эффективности реализации проекта по комплексной переработке таллового пека.

Разработка технологического процесса переработки таллового пека

Разработанная в результате проведенных теоретических и практических исследований комплексная технологическая схема переработки таллового пека предусматривает производство концентрата фитостеринов, жирных спиртов и жирных и смоляных кислот в едином технологическом цикле. Также в главе представлены материальные балансы и нормы расходных материалов и энергоресурсов на одну тонну таллового пека. Технологические показатели продуктов представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Технологические показатели получаемых продуктов

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

Оценка экономической эффективности

Основные расчеты технико-экономических показателей на годовую переработку таллового пека и инвестиционные показатели проекта представлены в таблице 10 и 11. Техничко-экономически показатели рассчитаны исходя из объема переработки таллового пека 20000 тонн в год.

Таблица 10 – Основные ежегодные технико-экономические показатели

Показатель	Значение
Выручка, тыс. руб.	1687242
Суммарные затраты, тыс. руб.	903165
EBITDA, тыс. руб.	784076
Амортизация, тыс. руб.	122967
EBIT, тыс. руб.	661109
Чистая операционная прибыль после налогообложения, тыс. руб.	528887
Потребность в оборотном капитале, тыс. руб.	337448

Таблица 11 – Основные инвестиционные показатели

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 C₁₀-C₁₃, 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, содержащего 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, целесообразно продолжить исследования по разработке технологии получения чистых фитостеринов (с суммой фитостеринов более 95 %) путем перекристаллизации концентрата фитостеринов. Дальнейшее исследование влияния различных растворителей и условий проведения позволит эффективно и экономически выгодно проводить данный процесс.

Основные материалы диссертации изложены в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базу данных Scopus и Web of Science:

1. Korshunov, A. O. Thermophysical properties of phytosterols / A.O. Korshunov, A. V. Markin, S.R. Kushnir, M. A. Lazarev, A. B. Radbil // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2022. – V. 147. – P. 14175-14182 (автора 0,3 п.л.).

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

2. Коршунов, А. О. Оптимизация процесса омыления таллового пека методом планирования эксперимента / А. О. Коршунов, Е. А. Лаврентьева, М. А. Лазарев, А. Б. Радбиль // Лесной журнал. – 2022. – № 1. – С. 173-187 (автора 0,45 п.л.).

Патенты:

3. Патент № 2655444 РФ, МПК C07J 9/00, C07J 75/00. Способ выделения фитостеринов из таллового пека: № 2017131803 : заявл. 11.09.2017 : опубл. 29.05.2018 / Чернов И. Н., Коршунов А. О., Долинский Т. И., Лазарев М. А., Маврина Е. А., Ильичев И. С., Радбиль А. Б.; Акционерное общество "Управляющая компания "Биохимического холдинга "Оргхим" (автора 0,1 п.л.).

4. Patent № 101374 LU, IPC C07J 9/00, C11B 13/00. Production of an extract of phytosterols and stanols from tall oil pitch: № 101374: appl. 03.09.2019 : publ. 03.03.2021 / Tsebulaev V. A., Khodov N. V., Radbil A. B., Dolinskiy T. I., Korshunov A. O., Chernov I. N., Lazarev M. A.; Bio Chemical Luxembourg Holding S.A. (автора 0,3 п.л.).

Тезисы докладов и материалы конференций:

5. Коршунов, А. О. Комплексная переработка таллового пека в ценные ресурсы / А. О. Коршунов, М. А. Лазарев, А. Б. Радбиль // XXIII Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки). – Нижний Новгород, 2018. – С. 74-75 (автора 0,2 п.л.).

6. Коршунов, А. О. Оптимизация условий омыления таллового пека / А. О. Коршунов, М. А. Лазарев, А. Б. Радбиль // XXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков. Нижний Новгород, 2019. – С. 481 (автора 0,1 п.л.).

7. Коршунов, А. О. Выделение неомыляемых веществ из таллового пека непрерывной экстракцией/А. О. Коршунов, М. А. Лазарев, А. Б. Радбиль//XI Всероссийская научная конференция с международным участием и школа молодых ученых «Химия и технология растительных веществ». – Сыктывкар, 2019. – С. 130 (автора 0,1 п.л.).

8. Коршунов, А. О. Термоустойчивость фитостеринов/А. О. Коршунов, С. Р. Кушнир, М. А. Лазарев, А. Б. Радбиль//Региональная конференция по фундаментальной и прикладной химии "Химия-XXI век". – Ижевск, 2019. – С. 82-83 (автора 0,1 п.л.).

9. Коршунов, А. О. Повышение эффективности извлечения жирных и смоляных кислот из сырого таллового масла / А. О. Коршунов, Е. С. Колчкова, М. А. Лазарев, А. Б. Радбиль // Всероссийская научная конференция с международным участием "Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья". – Барнаул, 2020. – С. 255 (автора 0,1 п.л.).

10. Коршунов, А. О. Оптимизация омыления таллового пека с применением методологии поверхности отклика / А. О. Коршунов, М. А. Лазарев, А. Б. Радбиль // XXVII Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки). – Нижний Новгород, 2021. – С. 196-197 (автора 0,2 п.л.).

11. Korshunov, A.O. Thermophysical properties of phytosterols/A.O. Korshunov, P. E. Goryunova, A. V. Markin, S. R. Kushnir, M. A. Lazarev, A. B. Radbil// XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics. – Kazan, 2022. – P. 206 (автора 0,1 п.л.).

12. Коршунов, А. О. Моделирование процесса извлечения фитостеринов из продуктов переработки природного сырья / А. О. Коршунов, А. Л. Есипович, М. А. Лазарев, А. Б. Радбиль // XII Всероссийская научная конференция с международным участием и школа молодых ученых «Химия и технология растительных веществ». – Киров, 2022. – С. 95 (автора 0,1 п.л.).

13. Коршунов, А. О. Определение модели парожидкостного равновесия при ректификации многокомпонентной смеси из природного сырья / А. О. Коршунов, А. Л. Есипович, М. А. Лазарев, А. Б. Радбиль // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков). – Нижний Новгород, 2023. – С. 476 (автора 0,1 п.л.).

Подписано в печать ...
Объём 1 п.л. Тираж 100 экз.
Заказ №...

Отпечатано в ...