



УДК 66.011

DOI: 10.37482/0536-1036-2022-1-173-187

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОМЫЛЕНИЯ ТАЛЛОВОГО ПЕКА МЕТОДОМ ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

А.О. Коршунов¹, аспирант, инж.; ResearcherID: [0-8530-2017](https://orcid.org/0000-0002-4819-9106),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-9106>

Е.А. Лаврентьева^{1,2}, инж.; ResearcherID: [AAZ-2913-2020](https://orcid.org/0000-0002-7645-1831),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7645-1831>

М.А. Лазарев^{1,2}, канд. хим. наук, зав. лаб.; ResearcherID: [AAZ-2946-2020](https://orcid.org/0000-0002-9252-4359),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9252-4359>

А.Б. Радбиль^{1,2}, д-р техн. наук, вед. науч. сотр.; ResearcherID: [AAZ-6166-2020](https://orcid.org/0000-0002-4949-633X)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4949-633X>

¹НИИ химии Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, д. 23, корп. 5, г. Нижний Новгород, Россия, 603950; e-mail: korshalexey@gmail.com

²Управляющая компания Биохимического холдинга «Оргхим», ул. Белинского, д. 55 а, г. Нижний Новгород, Россия, 603950; e-mail: m.lazarev@orgkhim.com

Оригинальная статья / Поступила в редакцию 01.10.20 / Принята к печати 11.12.20

Аннотация. Рациональная переработка отходов лесохимического производства является одной из актуальных проблем современной технологии. Талловый пек, побочный продукт целлюлозно-бумажного производства, нашел применение как потенциальный источник фитостероидов. Фитостероиды, или растительные стеролы, – природные соединения, полициклические спирты, по строению близкие к стероидам. Благодаря своей биологической активности фитостероиды используются в таких сферах, как фармацевтика, косметология, в качестве функциональных продуктов и др., что делает их коммерчески привлекательными. Рассмотрена стадия омыления таллового пек, в результате которой удается получить фитостероиды в свободной форме из их сложных эфиров с жирными и смоляными кислотами. Центральный композиционный план, дополненный шестью звездными точками, был выбран для определения совокупного влияния трех факторов и для планирования минимального количества опытов, а методология поверхности отклика использована для нахождения оптимальных значений переменных. На основании экспериментальных данных разработаны регрессионные модели, отражающие влияние основных технологических факторов (избыток щелочи, температура и время омыления) на степень омыления фитостероидов в омыленном талловом пек и сложных эфиров в получаемом экстракте. Проведен статистический анализ этих моделей. При помощи дисперсионного анализа доказана их адекватность. Экспериментальные и предсказанные значения находились в тесном согласии. Разработанные математические модели в виде регрессионного полинома посредством программного обеспечения Minitab позволяют найти оптимальные значения входных переменных процесса при одновременном достижении максимальной степени омыления фитостероидов (98,1 %) с минимальным значением эфирного числа в экстракте (4 мг КОН/г): температура омыления – 121,7 °С, продолжительность процесса – 3,18 ч и избыток щелочи – 100 %. Таким

образом, были получены надежные модели для прогнозирования степени омыления фитостеринов и эфирного числа в экстракте, которые могут быть использованы в промышленном процессе омыления таллового пека.

Для цитирования: Коршунов А.О., Лаврентьева Е.А., Лазарев М.А., Радбиль А.Б. Оптимизация процесса омыления таллового пека методом планирования эксперимента // Изв. вузов. Лесн. журн. 2022. № 1. С 173–187. DOI: 10.37482/0536-1036-2022-1-173-187

Ключевые слова: талловый пек, фитостерины, омыление, оптимизация процесса, центральный композиционный план, методология поверхности отклика.

OPTIMIZATION OF TALL OIL PITCH SAPONIFICATION BY EXPERIMENTAL DESIGN

*Alexey O. Korshunov*¹, Postgraduate Student, Engineer; ResearcherID: [O-8530-2017](https://orcid.org/0000-0002-4819-9106),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-9106>

Elizaveta A. Lavrenteva^{1,2}, Engineer; ResearcherID: [AAZ-2913-2020](https://orcid.org/0000-0002-7645-1831),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7645-1831>

Mikhail A. Lazarev^{1,2}, Candidate of Chemistry, Head of Laboratory;

ResearcherID: [AAZ-2946-2020](https://orcid.org/0000-0002-9252-4359), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9252-4359>

Arkadiy B. Radbil^{1,2}, Doctor of Engineering, Leading Research Scientist;

ResearcherID: [AAZ-6166-2020](https://orcid.org/0000-0002-4949-633X), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4949-633X>

¹Research Institute for Chemistry, Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, prosp. Gagarina, 23, korp. 5, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation; e-mail: korshalexey@gmail.com

²ORGKHM Biochemical Holding Management Company, ul. Belinskogo, 55a, Nizhny Novgorod, 603950, Russian Federation; e-mail: m.lazarev@orgkhim.com

Original article / Received on October 1, 2020 / Accepted on December 11, 2020

Abstract. Sustainable recycling of wood chemical production wastes is one of the current issues of modern technology. As a by-product of the pulp and paper industry, tall oil pitch has found application as a potential source of phytosterols. Phytosterols or plant sterols are natural compounds, polycyclic alcohols structurally similar to steroids. Due to their biological activity, phytosterols are used in such areas as pharmaceuticals and cosmetology, as functional products, etc., which makes them commercially attractive. This paper considers the stage of saponification of tall oil pitch, which yields free phytosterols from their esters with fatty and resin acids. A central composite design complemented by six star points was chosen to determine the combined effect of the three factors and to plan the minimum number of experiments; the response surface methodology was used to determine the optimal values of the variables. Regression models showing the impact of the basic technological factors (excess alkali, temperature and duration of saponification) on the degree of saponification of phytosterols in saponified tall oil pitch and esters in the obtained extract were developed based on the experimental data. A statistical analysis of the models was carried out. Their validity has been proved by means of analysis of variance. The experimental and predicted values closely correlated. The developed mathematical models in the regression polynomial form enable to find the optimal values of the input process variables using the Minitab software while simultaneously reaching the maximum degree of saponification (98,1 %) with the minimum value of the ether number in the extract (4 mg KOH/g): saponification temperature – 121.7 °C, process duration – 3.18 h, and excess alkali – 100 %. Thus, reliable models for predicting the degree of saponification of phytosterols and the ester number in the extract were obtained. These models can be used in industrial saponification of tall oil pitch.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) license • The authors declare that there is no conflict of interest

For citation: Korshunov A.O., Lavrenteva E.A., Lazarev M.A., Radbil' A.B. Optimization of Tall Oil Pitch Saponification by Experimental Design. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2022, no. 1, pp. 173–187. DOI: 10.37482/0536-1036-2022-1-173-187

Keywords: tall oil pitch, phytosterols, saponification, process optimization, central composite design, response surface methodology.

Введение

Комплексная переработка отходов лесохимических производств становится все более актуальным направлением, позволяющим наиболее эффективно потреблять имеющиеся ресурсы и при этом получать высокомаржинальные продукты. Одним из примеров такого разумного использования побочных продуктов может являться переработка таллового пека (ТП) – нелетучего остатка от ректификации сырого таллового масла.

ТП, полученный на целлюлозно-бумажных предприятиях, чаще всего сжигается как побочный продукт [25]. Существуют и рациональные способы его использования: при производстве лаков и красок [7], в качестве воздуховолекающей добавки [3], антисептических компонентов [9] и др. Однако наибольшее значение для промышленности талловый пек имеет, находя применение как природный возобновляемый источник фитостероидов [1].

Фитостероиды представляют собой выделяемые из неомыляемой части липидов растений стероидные спирты со структурой, близкой к структуре холестерина [12]. Фитостероиды являются ценными компонентами, поскольку обладают высокой биологической активностью, благодаря чему могут применяться в различных отраслях промышленности [10, 17].

В процессе ректификации сырое талловое масло подвергается воздействию высоких температур (до 250...270 °С), в результате чего этерификация фитостероидов с жирными и смоляными кислотами протекает очень интенсивно, и большая часть спиртов образует сложные эфиры. Кроме того, свободные жирные и смоляные кислоты также под воздействием высоких температур димеризируются, что приводит к образованию димеров жирных и смоляных кислот, спиртовых составляющих и сложных эфиров [22].

Для эффективного выделения свободных фитостероидов необходимо на первой стадии разорвать эфирные связи с жирными и смоляными кислотами и их димерами. Для этого, как правило, используют такие способы, как щелочной гидролиз [11] и трансэтерификация.

Сложный состав ТП [8, 18] и условия его образования при высоких температурах обуславливают возможность присутствия в пеке кроме сложных эфиров фитостероидов других сложных эфиров, которые при экстракции переходят в экстракт вместе с фитостероидами. В связи с этим целесообразно использовать такой показатель, как эфирное число (ЭЧ) в экстракте, свидетельствующее о наличии значительных количеств сложных эфиров.

В разработанном нами ранее способе [13] выделения фитостероидов подобраны условия омыления ТП раствором щелочи в среде многоатомного спирта при атмосферном давлении. Однако условия не были оптимизированы. При анализе литературы обнаружено, что исследований, касающихся улучшения процесса омыления, не так много. Оптимизация условий омыления ТП изуче-

на в работе советских ученых [11]. Авторами работы предложен симплексный метод оптимизации, учитывающий наиболее важные факторы, влияющие на процесс омыления: давление в растворе, продолжительность омыления, количество щелочи. 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 [2, 20]. Данная методология использует множественный регрессионный и корреляционный анализ в качестве инструментов для оценки влияния двух или более независимых факторов на зависимые переменные.

Цель исследования – изучить влияние основных факторов (температура, продолжительность, избыток щелочи) на процесс омыления ТП с использованием методологии поверхности отклика и оптимизировать данные условия для достижения максимальной степени омыления фитостеринов с минимально возможным ЭЧ в экстракте.

Объекты и методы исследования

Исследованы неочищенные холестерин, гексаметилдисилазан, триметилхлорсилан, β -ситостерин, циклоартенол, 24-метиленициклоартенол и бетулинол фирмы «Sigma-Aldrich». Этиленгликоль, гексан и гидроксид натрия имели степень чистоты ЧДА и не требовали дополнительной очистки.

Образец ТП, исследуемый в данной работе, предоставлен Котласским целлюлозно-бумажным комбинатом (г. Коряжма, Архангельская обл.) и проанализирован в соответствии с известными методиками (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики исследуемого ТП

Показатель	Значение	Методика определения
Кислотное число (КЧ), мг КОН/г	46,7	[4]
Число омыления (ЧО), мг КОН/г	105,5	[5]
Содержание свободных фитостеринов, %	0,45	[19]
Содержание всех фитостеринов, %	10,0	[19]

Омыление ТП проводили в обогреваемом реакторе вместимостью 1 л с верхнеприводной мешалкой, термопарой и обратным холодильником. В реактор загружали 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 реакцию смесь анализировали на содержание свободных фитостеринов и ЭЧ.

Анализ омыленного таллового пека (ОТП) проводили так: к образцу ОТП добавляли внутренний стандарт – холестерин, после чего образец гомогенизировали с водой и экстрагировали петролейным эфиром, из объединенных экстрактивных вытяжек отгоняли растворитель, экстракт сушили до постоянной

массы. Затем к экстракту добавляли дериватирующий реагент, переводя свободные фитостерины в триметилсилил эфирные производные, и проводили газохроматографический анализ.

Содержание фитостеринов определяли газофазной хроматографией с использованием газового хроматографа «Хроматек 5000.1» (Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной хроматографической колонкой длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм.

Условия хроматографирования были следующие. Неподвижная фаза – 5 % фенил и 95 % диметилполисилоксан, толщина пленки – 0,125 мкм. В качестве газа-носителя применяли гелий при давлении на входе в колонку 95 кПа. Инжектор и детектор нагревали до 310 °С. Применяемая температурная программа: 60 °С в течение 1 мин, затем градиент от 15 °С/мин до 200 °С, после с градиентом 2,5 °С/мин до 300 °С. Для идентификации фитостеринов использовали стандарты: β-ситостерин, циклоартенол и 24-метиленициклоартенол, а также бетулин.

КЧ и ЧО находили по стандартизированным методикам [4, 5].

Определение ЭЧ в экстракте проводили так: образец ОТП экстрагировали углеводородным растворителем С10-С13, из объединенных экстрактивных вытяжек отгоняли растворитель, экстракт сушили до постоянной массы. После чего в экстракте устанавливали КЧ и ЧО, ЭЧ находили как разницу между ЧО и КЧ.

Степень омыления фитостеринов (далее – степень омыления) – показатель, характеризующий процесс щелочного гидролиза сложных эфиров фитостеринов и показывающий, какая доля фитостеринов перешла в свободную форму от теоретически возможного. Степень омыления рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{Степень омыления} = \frac{\text{Свободные фитостерины в ОТП (экспериментальное значение)}}{\text{Свободные фитостерины в ОТП (теоретическое значение)}} \cdot 100 \%$$

Для того чтобы изучить влияние независимых переменных на степень омыления и ЭЧ в экстракте, использовали центральный композиционный план (ЦКП) с тремя факторами: температура (°С), продолжительность (ч) и избыток щелочи (%) (расчет по ЧО пека) (табл. 2).

Таблица 2

Факторы и уровни ЦКП для изучения омыления ТП

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

Уровни факторов основаны на предварительных экспериментах и выбраны для охвата диапазона значений, представляющих практический интерес. ЦКП, состоящий из 3-факторного 2-уровневого плана, включал в себя 15 экспериментальных точек – 8 точек, дополненных 6 звездными точками с плечом, равным 1, и 1 точкой в центре плана. Эксперименты выполне-

ны в случайном порядке в целях компенсации систематических погрешностей. Значение отклика в каждой экспериментальной точке определено как минимум по двум опытам. Для математической обработки полученных данных использовали пакет прикладных программ Minitab 19.1.0 (trial version). Проводили регрессионный анализ и строили полиномиальные модели второго порядка по общей формуле:

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

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

Дисперсионный анализ выполняли для проверки адекватности и пригодности прогнозируемых моделей с уровнем достоверности 95 % ($\alpha = 0,05$). Экспериментальные данные проверяли с помощью нескольких описательных статистических анализов, таких как коэффициент детерминации (R^2), его скорректированное ($R^2_{\text{скор}}$) и предсказанное ($R^2_{\text{пред}}$) значения, F-критерий (Критерий Фишера) и р-значение для оценки статистической значимости разработанных моделей.

Результаты исследования и их обсуждение

Чтобы изучить влияние переменных на процесс омыления и определить оптимальные условия, было проведено 34 эксперимента. В табл. 3 показаны условия экспериментов с результатами для моделей Y_1 (степень омыления, %) и Y_2 (ЭЧ в экстракте, мг КОН/г).

Применив множественный регрессионный анализ к полученным данным, нашли коэффициенты регрессионных моделей Y_1 и Y_2 . Значимость коэффициентов определили по критерию Стьюдента (t-критерий) и р-значению.

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 $x_1^2, x_1 x_2$ и $x_1 x_3$ оказались незначимы (р-значение $> 0,05$).

Выразили полиномиальные уравнения, которые использовали для определения оптимизированных значений:

$$Y_1 = 85,746 + 4,290x_1 + 4,606x_2 + 19,229x_3 - 1,971x_1x_2 - 2,588x_1x_3 - 3,297x_2x_3 - 4,270x_1^2 - 5,610x_2^2 - 7,080x_3^2;$$

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

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

Таблица 3

Результаты экспериментов с использованием ЦКП

x_1 , °С	x_2 , ч	x_3 , %	Степень омыления, %	ЭЧ в экстракте, мг КОН/г
130	5	100	91,2 ± 2,8	4,7 ± 0,1
110	5	100	88,1 ± 1,7	8,0 ± 0,3
130	5	0	61,2 ± 1,3	27,5 ± 0,5
110	5	0	52,3 ± 1,8	31,6 ± 0,2
130	1	100	90,4 ± 2,0	7,0 ± 0,2
110	1	100	84,0 ± 3,0	11,4 ± 0,2
130	1	0	51,8 ± 1,8	33,4 ± 0,2
110	1	0	30,4 ± 1,8	36,3 ± 0,2
130	3	50	83,5 ± 0,8	8,1 ± 0,1
110	3	50	80,5 ± 1,7	10,9 ± 0,1
120	3	0	62,0 ± 1,8	27,9 ± 0,1
120	3	100	96,4 ± 0,6	4,5 ± 0,2
120	5	50	85,5 ± 1,7	9,8 ± 0,1
120	1	50	75,8 ± 2,1	15,2 ± 0,2
120	3	50	87,5 ± 1,1	9,8 ± 0,9
			84,0 ± 0,4	9,1 ± 0,4
			83,7 ± 2,1	10,0 ± 0,8

Адекватность моделей анализировали путем оценки R^2 , который является мерой силы линейного отношения между экспериментальными и прогнозируемыми значениями. В частности, модель может считаться приемлемой, если $R^2 > 0,95$. 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 соответственно. Для большего количества факторов $R^2_{\text{скор}}$ является более предпочтительным для проверки адекватности модели. $R^2_{\text{скор}} > 0,95$ (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 $R^2_{\text{пред}}$ 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. Если р-значение, превышает 0,05, то 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 рис. 1 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.

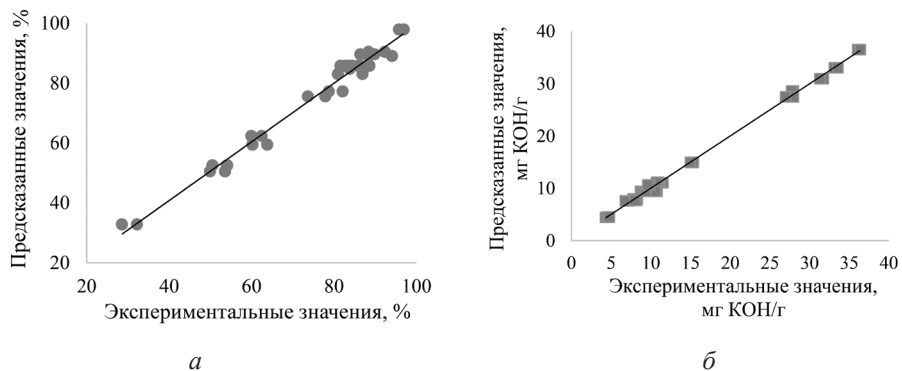


Рис. 1. График зависимости: *a* – экспериментальной степени омыления от степени омыления, предсказанной моделью Y_1 ; *b* – экспериментального ЭЧ от ЭЧ, предсказанного моделью Y_2

Fig. 1. The plot of the dependence: *a* – the experimental degree of saponification on the degree of saponification predicted by the Y_1 model; *b* – the experimental ester number on the ester number predicted by the Y_2 model

Кроме того, провели анализ остатков регрессии, которые позволяют оценивать ошибки модели. Чем лучше регрессионная модель согласуется с данными, тем меньше величина остатков. На рис. 2 показаны нормальные графики остатков Y_1 и Y_2 . Как видно, большая часть остатков лежит близко к диагональной линии. Это говорит о том, что данные были нормально распределены, а отклонение предсказанных значений от фактических случайно. Если остатки лежат близко к диагональной линии, как показано на рисунке, значит экспериментальные результаты представляют собой точные и достоверные данные [24].

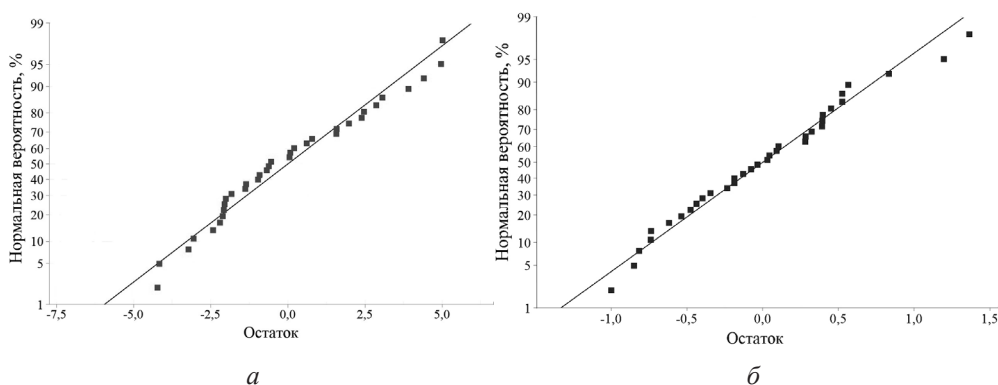


Рис. 2. График нормальной вероятности остатков для моделей Y_1 (*a*) и Y_2 (*b*)

Fig. 2. The normal probability plot of residuals for the Y_1 (*a*) and Y_2 (*b*) models

Таким образом, анализ всех данных показал, что разработанные модели Y_1 и Y_2 являются значимыми и точными и могут быть применены для построения поверхностей отклика и поиска оптимальных параметров процесса.

Влияние независимых переменных и их взаимодействия оценивали путем построения 3-мерных графиков поверхности отклика, 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.

На рис. 3, *a* показано влияние 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.

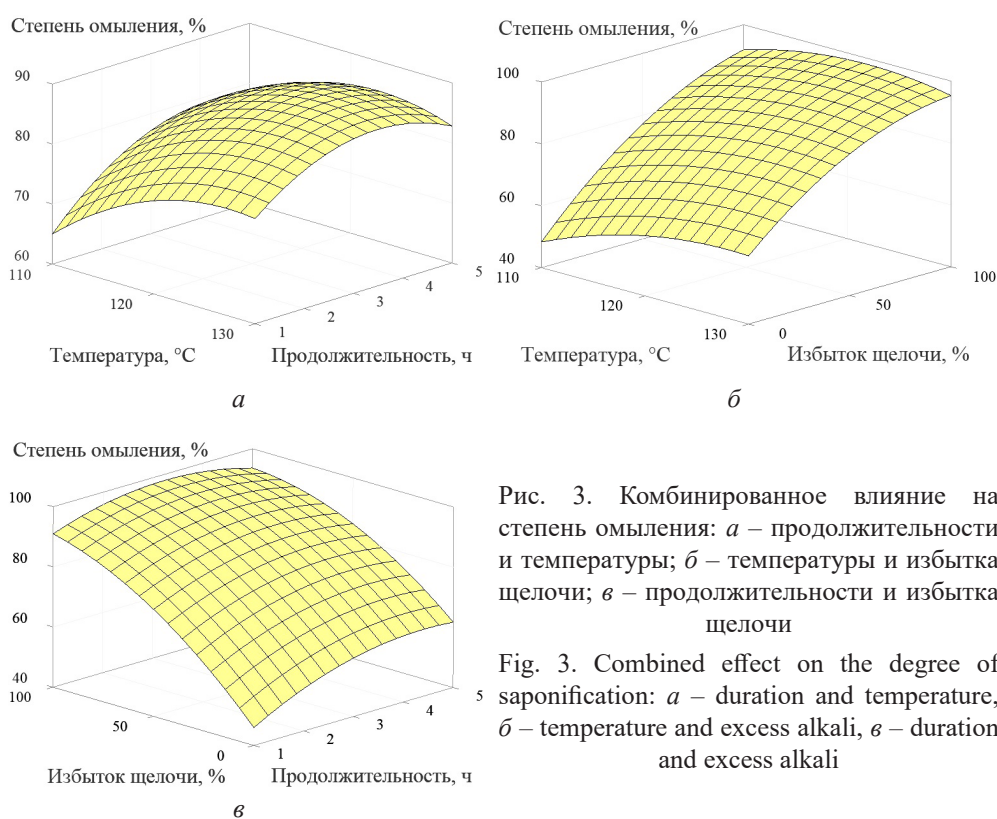


Рис. 3. Комбинированное влияние на степень омыления: *a* – продолжительности и температуры; *б* – температуры и избытка щелочи; *в* – продолжительности и избытка щелочи

Fig. 3. Combined effect on the degree of saponification: *a* – duration and temperature, *б* – temperature and excess alkali, *в* – duration and excess alkali

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 ростом 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 [14].

График на рис. 3, *б* иллюстрирует значительное воздействие независимых переменных – температуры и избытка щелочи – на процесс омыления, приводящее в область с самой высокой прогнозируемой степенью омыления, которая превышает 95 %. Отсюда предположение: наибольшая степень омыле-

ния будет достигаться только при максимальных уровнях избытка щелочи. При этом в интервале избытка щелочи от 0 до 90 % степень омыления практически не изменятся с ростом температуры.

Поверхность на рис. 3, в аналогична поверхности на рис. 3, б. Существует отрицательное взаимодействие между избытком щелочи и продолжительностью 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 фитостерина к омылению.

На графике (рис. 4, 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 при дальнейшем росте продолжительности.

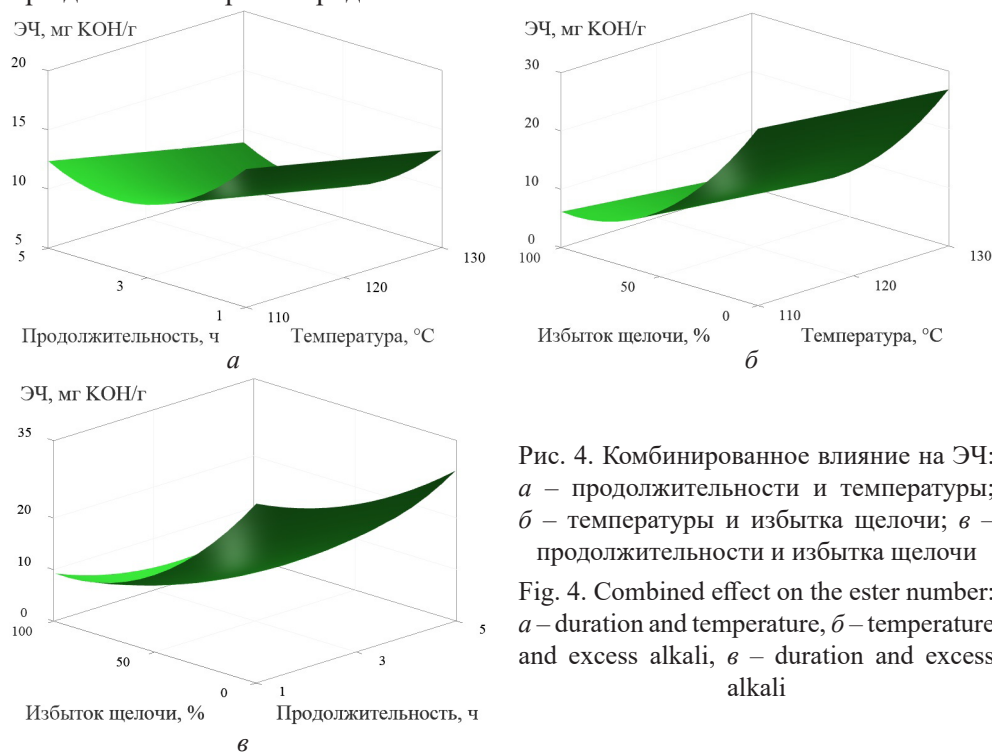


Рис. 4. Комбинированное влияние на ЭЧ: а – продолжительности и температуры; б – температуры и избытка щелочи; в – продолжительности и избытка щелочи
Fig. 4. Combined effect on the ester number: а – duration and temperature, б – temperature and excess alkali, в – duration and excess alkali

На рис. 4, б представлен график 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 графике (рис. 4, 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 [6], но и с термоокислительной деградацией фитостероинов, в результате которой образуются стерольные димеры, тримеры, а также их олигомеры [21].

Чтобы определить оптимальные условия процесса омыления ТП, использовали метод, основанный на функции желательности Деррингера [16], 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 [15], которая оптимизируется для нахождения оптимального набора входных переменных:

$$D = \sqrt[n]{d_1^{r_1} d_2^{r_2} \dots d_n^{r_n}},$$

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

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 [23]. Таким образом, если отклик должен быть максимальным, $d_i(Y_i)$ описывается следующим уравнением:

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

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

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

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

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 табл. 4. Регулируя коэффициенты важности, веса и диапазон откликов в соответствии с определенными целями, можно получить оптимальные условия процесса.

Таблица 4

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 (рис. 5) 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.

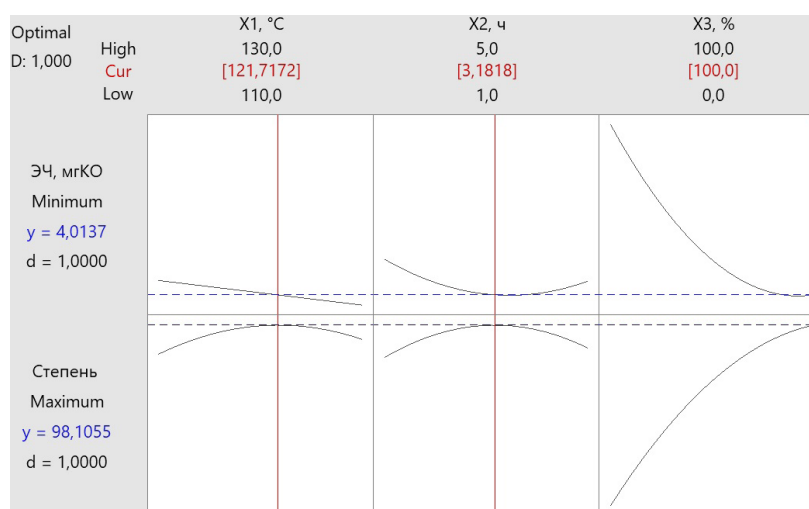


Рис. 5. Графики желательности переменных для максимального отклика степени омыления и минимального ЭЧ в экстракте

Fig. 5. The desirability plots of variables for the maximum response of the degree of saponification and the minimum ester number in the extract

Проверку правильности модели осуществили путем проведения трех параллельных экспериментов в предсказанных оптимальных условиях. Результаты рассчитали 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 точны и надежны 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 %).

Заключение

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 эфирного числа (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. Полученная информация является фундаментальной и полезна для разработки технологии процесса омыления в целях эффективного производства фитостеринов в больших масштабах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Богомолов Б.Д., Сапотницкий С.А., Соколов О.М. и др. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков / под. ред. Б.Д. Богомолова, С.А. Сапотницкого. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 360 с. Bogomolov B.D., Sapotintskiy S.A., Sokolov O.M. et al. *Processing of Sulphate and Sulphite Liquors*. Ed. by B.D. Bogomolov, S.A. Sapotnitskiy. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1989. 360 p.

2. Веденяпина М.Д., Стопп П., Вайхгребе Д., Веденяпин А.А. Применение метода поверхности отклика для изучения адсорбции диклофенака натрия из водных растворов на активированном угле // Химия твердого топлива. 2016. № 4. С. 61–63. Vedenyapina M.D., Vedenyarin A.A., Stopp P., Weichgrebe D. Application of a Response Surface Method to Studying the Adsorption of Diclofenac Sodium from Aqueous Solutions on Activated Carbon. *Khimiya tverdogo topliva* [Solid Fuel Chemistry], 2016, no. 4, pp. 61–63. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0023117716040113>

3. Гордон Л.В., Скворцов С.О., Лисов В.И. Технология и оборудование лесохимических производств. 5-е изд., перераб. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 360 с. Gordon L.V., Skvortsov S.O., Lisov V.I. *Technology and Equipment for Chemical Production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 360 p.

4. ГОСТ 17823.1–72. Продукты лесохимические. Метод определения кислотного числа: дата введения 1973–07–01. М.: Изд-во стандартов, 1999. 4 с. *State Standard. GOST 17823.1–72. Wood Chemical Products. Method of Acid Number Determination*. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1999. 4 p.

5. ГОСТ 5478–2014. Масла растительные и натуральные жирные кислоты. Метод определения числа омыления: дата введения 2016–01–01. М.: Стандартиформ, 2015. 8 с. *State Standard. GOST 5478–2014. Vegetable Oils and Natural Fatty Acids. Method for Determination of Saponification Value*. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 8 p.

6. Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М. Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976. 376 с. Dyment O.N., Kazanskiy K.S., Miroshnikov A.M. *Glycols and Other Derivatives of Ethylene and Propylene Oxides*. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 376 p.

7. Исмагилов Р.М. Технология получения новых продуктов на основе таллового пека: дис. ... канд. техн. наук. Нейво-Рудянка, 2004. 125 с. Ismagilov R.M. *Technology for Obtaining New Products Based on Tall Oil Pitch*: Cand. Eng. Sci. Diss. Neyvo-Rudyanka, 2004. 125 p.

8. Исмагилов Р.М., Радбиль А.Б., Радбиль Б.А. Пути квалифицированного использования таллового пека // Химия растит. сырья. 2004. № 2. С. 73–76. Ismagilov R.M., Radbil' A.B., Radbil' B.A. Ways of Qualified Use of Tall Oil Pitch. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw material], 2004, no. 2, pp. 73–76.

9. Ключев А.Ю., Скаковский Е.Д., Козлов Н.Г., Прокопчук Н.Р., Латышевич И.А. Получение и антисептические свойства состава на основе таллового пека // Изв. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2016. № 1. С. 82–87. Kliuuev A.Yu., Skakovskiy E.D., Kozlov N.G., Prokopchuk N.R., Latyshevich I.A. Preparation and Antiseptic Properties of the Composition Based on Tall Pitch. *Vesci Nacyónal'naj akadèmiì navuk Belarusi. Seryâ himiçnyh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series], 2016, no. 1, pp. 82–87.
10. Некрасова В.Б., Безбородова Т.Г. Получение и применение биокорректоров питания из биомассы дерева // Изв. СПбЛТА. 2012. № 198. С. 190–201. Nekrasova V.B., Bezborodova T.G. Preparation and Application of Biocorrector Supply from Wood Biomass. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehničeskoj Akademii* [News of the Saint Petersburg State Forest Technical Academy], 2012, no. 198, pp. 190–201.
11. Некрасова В.Б., Евстигнеев Э.И. Определение оптимальных параметров процесса омыления таллового пека // Изв. вузов. Лесн. журн. 1976. № 4. С. 113–116. Nekrasova V.B., Evstigneyev E.I. Determination of Optimal Parameters of Tall Oil Pitch Saponification. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 1976, no. 4, pp. 113–116. URL: <http://lesnoizhurnal.ru/apxiv/1976/1976-%E2%84%9664.pdf>
12. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. М.: Просвещение, 1987. 815 с. Ovchinnikov Yu.A. *Bioorganic Chemistry*. Moscow. Prosveshcheniye Publ., 1987. 815 p.
13. Патент 2655444 С1 РФ. МПК C07J 9/00, C07J 75/00. Способ выделения фитостеринов из таллового пека: № 2017131803: заявл. 11.09.2017: опубл. 29.05.2018 / И.Н. Чернов, А.О. Коршунов, Т.И. Долинский, М.А. Лазарев, Е.А. Маврина, И.С. Ильичев, А.Б. Радбиль. Chernov I.N., Korshunov A.O., Dolinskij T.I., Lazarev M.A., Mavrina E.A., Illichev I.S., Radbil A.B. *Method for the Isolation of Phytosterols from Tall Pitch*. Patent RF no. RU 2655444 C1, 2018.
14. Barriuso B., Ansorena D., Astiasaran I. Oxysterols Formation: A Review of a Multifactorial Process. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2017, vol. 169, pp. 39–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2016.02.027>
15. Candiotti L.V., De Zan M.M.D., Cámara M.S., Goicoechea H.C. Experimental Design and Multiple Response Optimization. Using the Desirability Function in Analytical Methods Development. *Talanta*, 2014, vol. 124, pp. 123–138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.01.034>
16. Derringer G., Suich R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 1980, vol. 12, iss. 4, pp. 214–219. DOI: <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>
17. Fernandes P., Cabral J.M.S. Phytosterols: Applications and Recovery Methods. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, iss. 12, pp. 2335–2350. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.006>
18. Holmbom B., Erä V. Composition of Tall Oil Pitch. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1978, vol. 55, iss. 3, pp. 342–344. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02669926>
19. Laakso P.H. Determination of Plant Stanols and Plant Sterols in Phytosterol Enriched Foods with a Gas Chromatographic-Flame Ionization Detection Method: NMKL Collaborative Study. *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 2014, vol. 97, iss. 4, pp. 1097–1108. DOI: <https://doi.org/10.5740/jaoacint.14-011>
20. Montgomery D.C. *Design and Analysis of Experiments*. Wiley, 2013. 752 p.
21. Rudzinska M., Przybylski R., Zhao Y.Y., Curtis J.M. Sitosterol Thermo-Oxidative Degradation Leads to the Formation of Dimers, Trimers and Oligomers: A Study Using Combined Size Exclusion Chromatography/Mass Spectrometry. *Lipids*, 2010, vol. 45, iss. 6, pp. 549–558. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11745-010-3433-0>

22. Shoichi Y. *Method for Recovering Non-Saponified Product from Tall Oil Pitch and Method for Producing Sterols*. Patent JP no. JP 2002194384 A, 2002.

23. Swamy G.J., Sangamithra A., Chandrasekar V. Response Surface Modeling and Process Optimization of Aqueous Extraction of Natural Pigments from Beta Vulgaris Using Box-Behnken Design of Experiments. *Dyes and Pigments*, 2014, vol. 111, pp. 64–74. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.05.028>

24. Ullah I., Ahmad M.I., Younas M. Optimization of Saponification Reaction in a Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) Using Design of Experiments. *PJEAS*, 2015, vol. 16, pp. 84–92.

25. Zinkel D.F., Russell J. *Naval Stores: Production, Chemistry, Utilization*. New York, Pulp Chemicals Association, 1989. 1060 p.