



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 665.944.54: 664.046

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.130

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОСНОВОЙ ЖИВИЦЫ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА*

С. Бакиер¹, д-р с.-х. наук, проф.

Э. Байко¹, магистр

Н.В. Черная², д-р техн. наук, проф.

В.Л. Флейшер², канд. техн. наук, доц.

¹Белостокский технологический университет, ул. Пилсутского, д. 8, г. Гайновка, Польша, 17200; e-mail: s.bakier@pb.edu.pl

²Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, д. 13а, Минск, Беларусь, 220006; e-mail: v_fleisher@list.ru

Способ получения сосновой живицы сверхкритической экстракцией диоксидом углерода является альтернативой традиционному, который основан на применении органических растворителей (бензина, петролейного эфира и т. д.). Сущность этого способа заключается в обработке опилок или «монолита» из древесины сосны (*Pinus sylvestris* L.) диоксидом углерода при давлении до 50,0 МПа и температуре до 100 °С. Дозировка диоксида углерода в процессе экстракции – 20...100 кг на 1 кг сырья, продолжительность экстракции – до 240 мин. Опыты проведены при одно- и двухстадийной сепарации. Одностадийную сепарацию проводили через декомпрессию до 5,3 МПа при температуре 27 °С, двухстадийную осуществляли вначале до давления 21,0 МПа при температуре 50 °С, затем до 5,3 МПа при 27 °С. Во всех экспериментах после снятия давления диоксид углерода вновь сжимали и использовали для экстракции в замкнутом контуре. Продуктами сверхкритической экстракции древесины *Pinus sylvestris* L. являются порошкообразная канифоль и живичный экстракт, суммарный выход которых достигал

*Исследования проведены в рамках проекта S/ZWL/1/2014 и финансировались из научных фондов Министерства науки и высшего образования Республики Польша.

Для цитирования: Бакиер С., Байко Э., Черная Н.В., Флейшер В.Л. Альтернативный способ получения сосновой живицы методом сверхкритической экстракции диоксидом углерода // Лесн. журн. 2016. № 6. С. 130–141. (Изв. высш. учеб. заведений). DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.130

25 % от веса древесины. Результаты исследований свидетельствуют о следующих преимуществах этого способа по сравнению с традиционным: возможность получения живицы из сухой сосновой древесины в монолитной или измельченной форме; отсутствие изменений в структуре древесного сырья; снижение трудоемкости и сокращение продолжительности процесса выделения живицы из древесины; отсутствие загрязнения окружающей среды. Проведенные опыты показали, что полученные порошкообразная канифоль и живичный экстракт являются чистыми высококачественными продуктами, в состав которых в основном (до 56,9 %) входят смоляные кислоты (изопимаровая, пимаровая, дегидроабиетиновая, абиетиновая). Внедрение способа сверхкритической экстракции сосновой древесины в производство позволит получать значительное количество чистых живичных материалов без высоких технологических затрат.

Ключевые слова: сосновая древесина, экстрактивные вещества, живица, смоляные кислоты, экстракция, сверхкритическая экстракция, диоксид углерода.

Введение

Живица – смесь, состоящая из множества соединений, среди которых доминируют растворимые в терпеновых углеводородах смоляные кислоты (левопимаровая, декстропимаровая, изопимаровая, абиетиновая, неоабиетиновая, дигидроабиетиновая, дегидроабиетиновая, палюстровая и др.). Содержание смоляных кислот в живице древесины рода *Pinus*, произрастающих в России, Франции, США и Республике Беларусь, приведено в табл. 1 [13], общий состав живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) – в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Содержание смоляных кислот в живице представителей рода *Pinus*

Смоляные кислоты	Содержание смоляных кислот, %			
	<i>Pinus sylvestris</i> L. (Россия)	<i>Pinus maritima</i> Poir. (Франция)	<i>Pinus palustris</i> Dougl. (США)	<i>Pinus sylvestris</i> L. (Республика Беларусь)
Левопимаровая	18	35	30...35	36
Декстропимаровая и изопимаровая	28	27	8	20
Абиетиновая	13	17	15...20	15
Неоабиетиновая	13	21	15...20	10
Дигидро- и дегидро- абиетиновая	12	–	4	5
Палюстровая	16	–	–	12

**Химический состав живицы сосны обыкновенной
в древесине и экстракте *Pinus sylvestris* L.**

Компоненты	Содержание компонентов, %			
	в заболони		в ядре древесины	
	Древесина	Экстракт	Древесина	Экстракт
Смоляные кислоты	0,3	10,3	9,4	62,9
Жирные кислоты	1,4	44,5	1,9	12,6
Другие кислоты	0,4	11,4	1,1	7,4
Сложные эфиры	0,7	22,4	0,9	6,3
Фенольные соединения	0,2	5,3	0,6	4,0
Неомыляемые соединения	0,1	6,1	1,0	6,8

Невысокая экономическая эффективность получения живицы подсочкой хвойных деревьев явилась одной из основных причин полного прекращения ее добычи в Польше в 90-х гг. XX в. и сокращения в Республике Беларусь. Альтернативный, на наш взгляд, способ – экстракция хвойного древесного сырья органическими растворителями.

Существующая технология получения живичных продуктов путем экстракции древесины традиционными органическими растворителями (бензином, петролейный эфиром, нефрасом) не позволяет выпускать высококачественный продукт. Кроме того, применение больших количеств органических растворителей значительно усложняет процесс их рекуперации из-за высокой адсорбционной способности древесины и повышенной степени удержания растворителя.

К перспективным технологическим приемам получения сосновой живицы относится сверхкритическая экстракция (СКЭ) углекислым газом CO₂ (или экстракция сверхкритической жидкостью), которая относится к числу «зеленых» технологий.

Возможность практического использования CO₂ для экстракции растительного сырья впервые была исследована в 1960 г. [12]. С того времени многие лаборатории в разных странах приобрели оборудование для проведения СКЭ. Наиболее широкое применение она получила при выделении кофеина из плодов кофе, чайного листа, шишек хмеля, а также ароматических компонентов из приправ. Этот способ используется в фармацевтической, парфюмерной и химической промышленности, при переработке угля, нефти и различных продуктов для извлечения из них биологически активных веществ, антиоксидантов и жирорастворимых витаминов [3]. В последние годы возрос спрос на биологически активные соединения, извлекаемые из разных частей дерева и проявляющие антиокислительные и антимикробные свойства [6]. Поэтому СКЭ оказалась перспективным способом выделения природных соединений из хвойной древесины.

Большинство исследователей считают [1–7, 9–11], что способ СКЭ с применением CO₂ может быть использован для удаления смолистых веществ

из древесной щепы и опилок перед их пропариванием или перед проведением других процессов переработки, однако сообщения и результаты, полученные в этом направлении, противоречивы.

Установлено, что сверхкритический CO_2 в весовом соотношении с древесиной 1,5:1,0 можно использовать для количественной экстракции и выделения смоляных и жирных кислот, а также монотерпенов из древесины сосны при давлении 7,98 МПа и температуре 40 °С [7]. Установлено, что полученные экстрактивные вещества содержат только 30 % смоляных кислот, растворимых в петролейном эфире [10].

В работе [11] показано, что при использовании сверхкритической жидкости выход экстрактивных веществ зависит от размеров частиц древесины, но он существенно ниже, чем при экстракции того же материала диэтиловым эфиром. Выход экстрактивных веществ в процессе СКЭ составлял 60,0 % от полученного в случае экстракции сосновой древесины диэтиловым эфиром только при обеспечении высокого давления, достигающего 30,0 МПа. Для образцов древесины сосны южной выход экстрактивных веществ возрастал с увеличением температуры, тогда как для сосны желтой – уменьшался. Эфирные экстракты характеризовались более высоким содержанием смоляных кислот, экстракты с применением сверхкритического CO_2 – более высоким содержанием жирных кислот.

Авторы работы [2] утверждают, что сверхкритический CO_2 является перспективным растворителем для экстракции жирных и смоляных кислот из древесных опилок *Pinus sylvestris* L., которые были использованы в качестве модельного материала при изучении СКЭ древесной биомассы. Максимальный выход (77,0 %) экстрактивных веществ (смесь жирных и смоляных кислот) был достигнут после 20 мин СКЭ при давлении 25,0 МПа и температуре 40 °С. Кроме того, они исследовали влияние продолжительности процесса экстракции и наличие дополнительно вводимого этанола на выход экстрактивных веществ. В присутствии 10 % этанола выход экстрактивных веществ достигал 97,0 % в течение 2 ч, без добавления этанола примерно такой же выход (92,7 %) был получен лишь через 8 ч.

Заслуживает внимание тот факт, что удаление смоляных и жирных кислот из сосновых опилок с помощью СКЭ не повлияло на топливную ценность пеллет из проэкстрагированных опилок [1]. Пеллеты из опилок с пониженным содержанием смоляных и жирных кислот характеризовались повышенной насыпной плотностью и устойчивостью к истиранию по сравнению с пеллетами, полученными из свежих опилок. Удаление липофильных соединений также значительно уменьшило потенциальную возможность автоокисления опилок, тем самым, снижая опасность неконтролируемого самовозгорания в процессе их хранения [2].

Сверхкритическую экстракцию CO_2 можно использовать не только для выделения смоляных и жирных кислот, но и для фенольных и низкомолекулярных липофильных соединений. В результате СКЭ *Pinus pinaster* [4] уста-

новлено, что максимальная концентрация фенольных (80,0 %) и липофильных (49,0 %) соединений в выделенных экстрактивных веществах достигается при следующих условиях: соответственно 5 % этанола – при давлении 25,0 МПа и температуре 30 °С, 1 % этанола – при 10,0 МПа и 50 °С.

Кроме этанола, в качестве соэкстрагента применение нашел метанол. Авторами работы [8] был исследован процесс выделения липидных компонентов из древесины (в виде стружки) *Eucalyptus globus* с использованием сверхкритического CO₂ и добавлением метанола при давлении 8,0...30,0 МПа и температуре 70 °С.

Экстракцию сверхкритическим CO₂ использовали для выделения из коры эфирных масел и биологически активных соединений. Чаще всего экстрагируют кору деревьев рода *Eucalyptus* по причине содержания в ней ценных тритерпеновых кислот (урсуловой и бетулиновой) [5]. Способ СКЭ также с успехом применяли для получения эфирных масел: коричневого с высоким содержанием коричневого альдегида из коры *Cinnamomum zeylanicum* [9]; соснового из коры *Pinus brutia* (сосна турецкая); кедрового [6] из древесины *Juniperus virginiana* и др.

Таким образом, экстракция древесины сверхкритическим CO₂ позволяет получать смоляные и жирные кислоты, эфирные масла и фенольные соединения. До настоящего времени экстракцию проводили в основном при давлении не выше 25,0...30,0 МПа. Анализ литературных данных показал, что увеличение давления способствует повышению выхода экстрактивных веществ, чего нельзя утверждать о температуре. Увеличению выхода способствует добавление некоторых спиртов. Следует заметить, что проводимая в тех же условиях экстракция древесины разных видов древесного сырья рода *Pinus* характеризуется не только разным выходом, но и составом экстрактивных веществ. Сообщения о возможности использования процесса сепарации при изменении давления для фракционирования получаемых экстрактов отсутствуют.

Цель работы – проведение СКЭ для получения сосновой живицы из древесины сосны (в виде опилок или монолита) с использованием чистого CO₂ при давлении менее 50,0 МПа, а также разделение экстрактов на две фракции при давлении 21,0 МПа.

Объект и методы исследований

Основные исследования проводили в отделе сверхкритической экстракции Института новых методов химического синтеза в Пулавах (Польша). Объект исследований – древесина сосны *Pinus sylvestris* L. (происхождение – Беловежская Пуща, Республика Беларусь).

В первом (А) и во втором (Б) экспериментах использовали опилки сосновой древесины, дополнительно просеянные через сито с диаметром отверстий 1,6 мм. Масса навески опилок для экстракции составляла 150 г. В третьем эксперименте (В) применяли сухую сосновую древесину в виде паралле-

пипедов, вырезанных из заболони и сердцевина. Было приготовлено пять фрагментов сосновой древесины следующих размеров:

- I (сердцевина) – 280×20×20 мм, масса 75,63 г;
- II (сердцевина) – 280×40×10 мм, масса 71,98 г;
- III (заболонь) – 280×10×10 мм, масса 12,50 г;
- IV (сердцевина) – 280×10×10 мм, масса 17,71 г;
- V (заболонь) – 280×10×8 мм, масса 9,07 г.

Вырезанные фрагменты сосновой древесины общей массой 186,89 г помещали в экстракционный сосуд таким образом, чтобы они не соприкасались друг с другом своими поверхностями.

Эксперимент А: экстракцию проводили при давлении 50,0 МПа, температуре 80 °С и удельном расходе CO₂ от 20 до 100 кг/кг сырья; двухстадийную сепарацию осуществляли вначале до давления 21,0 МПа при температуре 50 °С, затем – до 5,3 МПа при 27 °С; продолжительность экстракции – 240 мин.

Эксперимент Б: использовали одностадийную экстракцию при давлении 30,0 МПа и температуре 100 °С, остальные параметры аналогичны эксперименту А; в эксперименте изучали влияние давления на выход экстрактивных веществ.

Эксперимент В: давление – 50,0 МПа, температура – 100 °С; удельный расход CO₂ (как и в эксперименте А) повышали от 20 до 100 кг/кг сырья; одностадийную сепарацию осуществляли до давления 5,3 МПа при температуре 27 °С.

Во всех экспериментах после снятия давления CO₂ был вновь сжат и использован для экстракции в замкнутом контуре.

Исследование химического состава полученного экстракта проведено методом хромато-масс-спектрометрии. Идентификация выполнена по зарегистрированным масс-спектрам, которые в ходе анализа сравнивали с имеющимися в библиотеке масс-спектрами NIST Mass Spectral Date Base, а также с использованием вычисленных хроматографических индексов удерживания, сравниваемых с имеющимися в собственной базе экспериментальных значений индексов удерживания. Процентное содержание отдельных соединений вычисляли методом внутренней нормализации по зарегистрированным значениям поверхностей хроматографических пиков этих соединений.

Результаты исследований

В эксперименте А на этапе I при сепарации получен порошок соломенно-желтого цвета, образованный очень мелкими гранулами без запаха, на этапе II – вязкая масса с сильным бальзамическим запахом. Специфический запах продукта, полученного на этапе II, свидетельствовал о содержании в выделенной субстанции монотерпенов. Весьма интересным оказался эксперимент, заключающийся в нагревании обоих продуктов до температуры выше

100 °С: порошок плавился с образованием прозрачной жидкости, после охлаждения которой получался прозрачный твердый материал светло-желтого цвета; вязкая масса при нагревании превращалась в однородную жидкость соломенного цвета с характерным запахом живицы. Первый продукт – хрупкий порошок, который, по существу, является канифолью. Выход экстрактивных веществ – 24,57 %. Масса порошка на этапе I – 1 % от количества всех экстрактивных веществ (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

**Условия проведения экспериментов (А – В)
и выход экстрактивных веществ**

Показатель	Значение показателя в эксперименте		
	А	Б	В
Давление экстракции, МПа	50	30	50
Масса сырья, г	150,0	150,0	186,9
Масса сырья после экстракции, г	113,1	125,2	168,2
Суммарная масса экстрактивных веществ, г	36,5	24,8	18,7
В том числе на этапе:			
I	1,5	–	–
II	35,4	–	–
Выход экстрактивных веществ, масс. %	24,6	16,6	10,0

Т а б л и ц а 4

Состав (масс. %) выделенных экстрактивных веществ в эксперименте В

Компоненты	Состав
Монотерпены	18,5
В том числе:	
α-пинен	8,8
3-карен	3,7
Сесквитерпены	0,1
Дитерпены вместе со смоляными кислотами	73,7
Смоляные кислоты	56,9
В том числе:	
изопимаровая	3,1
пимаровая	9,2
дегидроабетиновая	11,7
абетиновая	14,1
Ароматические соединения	0,1
Алифатические кислоты	3,6
В том числе олеиновая	1,7
Неидентифицированные соединения	4,1

В эксперименте Б был получен экстракт вязкой консистенции с интенсивным бальзамическим запахом, подобным запаху продукта этапа II в эксперименте А. Следует обратить внимание на то, что выход продукта был значительно меньше (более 8 %), чем в эксперименте А. Следовательно, увеличение давления от 30,0 до 50,0 МПа оказало существенное влияние на снижение (от 36,9 до 24,8 г) выхода экстрактивных веществ.

В эксперименте В свойства экстракта были аналогичны свойствам продуктов, полученных на этапе II в экспериментах А и Б. Это была полутекучая вязкая масса с интенсивным живичным запахом. Из табл. 4, где представлен ее химический состав, видно, что продукт содержал 18,5 % моно- и 73,7 % дитерпенов, в том числе 56,9 % смоляных кислот, в состав которых входили в основном изопимаровая, пимаровая, дегидроабетиновая и абетиновая. На долю других соединений приходилось 7,8 %.

Установлено, что эффективность экстракции в эксперименте В была значительно меньше, чем в экспериментах А и Б, но все же достаточно высокой, поскольку выход экстрактивных веществ составлял 10,0 масс. % (см. табл. 3). Это означает, что использованная сосновая древесина богата живичными веществами и их содержание намного больше, чем указано в литературных источниках [13].

Заключение

По результатам проведенных экспериментов можно сделать важный вывод о том, что использование чистого CO₂ (без соэкстрагента) позволяет проводить эффективную экстракцию живичных компонентов из сосновой древесины (как в виде опилок, так и монолита). Выход экстрактивных веществ в последнем случае достигает 25,0 %. Подтверждено сделанное на основании литературных данных предположение о том, что увеличение давления экстракции от 30,0 до 50,0 МПа повышает эффективность процесса экстракции. Процесс может быть реализован при температуре выше 80 °С. Применение сепарации при давлении 21,0 МПа дает практическую возможность выделения канифоли в виде порошка. Экстракция монолитной древесины сверхкритическим CO₂ способствует удалению избытка живицы без нарушения ее структуры.

Способ получения живичных продуктов с использованием СКЭ диоксидом углерода имеет существенные преимущества по сравнению с применением органических растворителей. Во-первых, он позволяет получать живицу из сухой сосновой древесины в монолитной или измельченной форме, которые в настоящее время не используются. Во-вторых, процесс не приводит к нарушению структуры древесного сырья, но облагораживает его за счет удаления живицы, что необходимо при производстве древесностружечных плит и др. В-третьих, в случае монолитной древесины исключается (после проведения экстракции) вытекание живицы из готовой продукции. Такие

натеки являются недостатком продукции, изготовленной из хвойной древесины. В-четвертых, процесс сверхкритической экстракции CO₂ можно проводить без использования органических соэкстрагентов, поэтому загрязнение окружающей среды исключено.

Экстракция с использованием сверхкритического CO₂ дает возможность получать живичные компоненты непосредственно из древесины при минимальных временных затратах. Полученные порошкообразная канифоль и живичный экстракт являются чистыми высококачественными продуктами. Для их производства не использовалась высокая температура и исключено автоокисление, поскольку процесс проводится в атмосфере CO₂. Производство канифоли и скипидара может быть осуществлено путем сплавления порошка или отгонки скипидара традиционными способами.

Таким образом, применение СКЭ позволяет устранить главные недостатки традиционного способа получения живицы – невысокое качество продукта и высокую трудоемкость. Однако для практической реализации способа СКЭ требуется дорогостоящая аппаратура, обеспечивающая протекание процесса при высоком давлении. В последнее время, несмотря на технологические трудности, аппаратура для проведения экстракции сверхкритическими жидкостями в промышленных масштабах становится более доступной, стоимость ее снижается. Внедрение этого способа в производство позволит получать значительное количество чистых живичных материалов без чрезмерных технологических затрат и с соблюдением экологических требований.

Авторы выражают благодарность В.А. Исидорову за проведение хромато-масс-спектрометрического анализа живичных продуктов в Белостокском технологическом университете (проект S/ZWL/1/2014) и помощь в переводе части статьи польских авторов на русский язык.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arshadi M., Gref R., Geladi P., Dahlqvist S., Lestander T. The Influence of Raw Material Characteristics on the Industrial Pelletizing Process and Pellet Quality. *Fuel Processing Technology*, 2008, vol. 89(12), pp. 1442–1447.
2. Arshadi M., Hunt A.J., Clark J.H. Supercritical Fluid Extraction (SFE) as an Effective Tool in Reducing Auto-Oxidation of Dried Pine Sawdust for Power Generation. *RSC Advances*, 2012, no. 2, pp. 1806–1809.
3. Brignole E.A. Supercritical Fluid Extraction. *Fluid Phase Equilibria*, 1986, vol. 29, pp. 133–144.
4. Conde E., Hemming J., Smeds A., Diaz Reinoso B., Moure A., Willfor S., Dominguez H., Parajó J.C. Extraction of Low-Molar-Mass Phenolics and Lipophilic Compounds from *Pinus pinaster* Wood with Compressed CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, vol. 81, pp. 193–199.
5. Domingues R.M.A., de Melo M.M.R., Neto C.P., Silvestre A.J.D., Silva C.M. Measurement and Modeling of Supercritical Fluid Extraction Curves of *Eucalyptus Globu-*

lus Bark: Influence of the Operating Conditions Upon Yields and Extract Composition. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, vol. 72, pp. 176–185.

6. Eller F.J., Taylor S.L. Pressurized Fluids for Extraction of Cedarwood Oil from *Juniperus virginiana*. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, vol. 52, pp. 2335–2338.

7. Fremont H.A. Extraction of Coniferous Woods with Fluid Carbon Dioxide and Other Supercritical Fluids. Patent US, no. 4308200 A, 1981.

8. González-Vila F.J., Bautista J.M., Gutiérrez A., Del Rio J.C., González A.G. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Lipids from *Eucalyptus globulus* Wood. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2000, vol. 43, pp. 345–351.

9. Marongiu B., Piras A., Porcedda S., Tuveri E., Sanjust E., Meli M., Sollai F., Zucca P., Rescigno A. Supercritical CO₂ Extract of *Cinnamomum zeylanicum*: Chemical Characterization and Antityrosinase Activity. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, vol. 55(24), pp. 10022–10027.

10. McDonald E.C., Howard J., Bennett B. Chemicals from Forest Products by Supercritical Fluid Extraction. *Fluid Phase Equilibria*, 1983, vol. 10, pp. 337–344.

11. Ritter D.C., Campbell A.G. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Southern Pine and Ponderosa Pine. *Wood and Fiber Science*, 1991, vol. 23(1), pp. 98–113.

12. Sovová H., Stateva R.P. Supercritical Fluid Extraction from Vegetable Materials. *Reviews in Chemical Engineering*, 2011, vol. 27, no. 3-4, pp. 79–156.

13. Surmiński J. *Żywność naturalne. Składniki chemiczne i reakcje*. Poznań, 1994.

Поступила 11.04.16

UDC 665.944.54: 664.046

DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.130

Alternative Method for the Pine Turpentine Production by Supercritical Carbon Dioxide Extraction

*S. Bakier*¹, Doctor of Agricultural Sciences, Professor

*E. Bayko*¹, Master

*N.V. Chernaya*², Doctor of Engineering Sciences, Professor

*V.L. Fleysheer*², Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor

¹Bialystok University of Technology, Pilsudskiy str., 8, Hajnówka, 17-200, Poland;

e-mail: s.bakier@pb.edu.pl

²Belarusian State Technological University, Sverdlova ul., 13a, Minsk, 220006, Belarus;

e-mail: v_fleisher@list.ru

A method for the pine turpentine production by supercritical carbon dioxide extraction is an alternative method, based on the use of organic solvents such as benzene, petroleum-ether, etc. The essence of this method consists in the *Pinus sylvestris* L. wood sawdust or “monolith” treatment by carbon dioxide at a pressure up to 50 MPa and a temperature up to

For citation: Bakier S., Bayko E., Chernaya N.V., Fleysheer V.L. Alternative Method for the Pine Turpentine Production by Supercritical Carbon Dioxide Extraction. *Lesnoy zhurnal*, 2016, no. 6, pp. 130–141. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2016.6.130

100 °C. The carbon dioxide dosage in the extraction process is 20...100 kg per 1 kg of raw material, the extraction duration is up to 240 min. The experiments are conducted at the single- and two-stage separation. The single-stage separation is conducted by the decompression up to 5.3 MPa at a temperature of 27 °C. Two-stage separation is initially conducted at a pressure of 21 MPa at a temperature of 50 °C, then at a pressure up to 5.3 MPa at 27 °C. In all experiments after pressure decreasing CO₂ was compressed again and used in a closed loop circuit. The supercritical extraction products of *Pinus sylvestris* L. wood are the powdered rosin and turpentic extract, the total output of which amounts by 25 % by wood weight. The results of these studies testify the following advantages of this method compared to the traditional one: the turpentine obtaining of dry pinewood in a monolithic or particulate form; a lack of change in the structure of the wood raw material; reduction of labour intensity and of the process duration of oleoresin exudation from wood; no environmental pollution. The conducted experiments showed that the obtained powdered rosin and turpentic extract are pure and high-quality products consisting of mainly (up to 56.9 %) rosin acids (isopimaric, pimaric, dehydroabietic, abietic). The introduction of the supercritical extraction of pinewood into production will allow obtaining a significant amount of pure oleoresin materials without high technological costs.

Keywords: pinewood, extractive, turpentine, rosin acid, extraction, supercritical extraction, carbon dioxide.

REFERENCES

1. Arshadi M., Gref R., Geladi P., Dahlqvist S., Lestander T. The Influence of Raw Material Characteristics on the Industrial Pelletizing Process and Pellet Quality. *Fuel Processing Technology*, 2008, vol. 89(12), pp. 1442–1447.
2. Arshadi M., Hunt A.J., Clark J.H. Supercritical Fluid Extraction (SFE) as an Effective Tool in Reducing Auto-Oxidation of Dried Pine Sawdust for Power Generation. *RSC Advances*, 2012, no. 2, pp. 1806–1809.
3. Brignole E.A. Supercritical Fluid Extraction. *Fluid Phase Equilibria*, 1986, vol. 29, pp. 133–144.
4. Conde E., Hemming J., Smeds A., Diaz Reinoso B., Moure A., Willfor S., Dominguez H., Parajó J.C. Extraction of Low-Molar-Mass Phenolics and Lipophilic Compounds from *Pinus pinaster* Wood with Compressed CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, vol. 81, pp. 193–199.
5. Domingues R.M.A., de Melo M.M.R., Neto C.P., Silvestre A.J.D., Silva C.M. Measurement and Modeling of Supercritical Fluid Extraction Curves of *Eucalyptus Globulus* Bark: Influence of the Operating Conditions Upon Yields and Extract Composition. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, vol. 72, pp. 176–185.
6. Eller F.J., Taylor S.L. Pressurized Fluids for Extraction of Cedarwood Oil from *Juniperus virginiana*. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, vol. 52, pp. 2335–2338.
7. Fremont H.A. Extraction of Coniferous Woods with Fluid Carbon Dioxide and Other Supercritical Fluids. Patent US, no. 4308200 A, 1981.
8. González-Vila F.J., Bautista J.M., Gutiérrez A., Del Rio J.C., González A.G. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Lipids from *Eucalyptus globulus* Wood. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2000, vol. 43, pp. 345–351.

9. Marongiu B., Piras A., Porcedda S., Tuveri E., Sanjust E., Meli M., Sollai F., Zucca P., Rescigno A. Supercritical CO₂ Extract of *Cinnamomum zeylanicum*: Chemical Characterization and Antityrosinase Activity. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, vol. 55(24), pp. 10022–10027.

10. McDonald E.C., Howard J., Bennett B. Chemicals from Forest Products by Supercritical Fluid Extraction. *Fluid Phase Equilibria*, 1983, vol. 10, pp. 337–344.

11. Ritter D.C., Campbell A.G. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Southern Pine and Ponderosa Pine. *Wood and Fiber Science*, 1991, vol. 23(1), pp. 98–113.

12. Sovová H., Stateva R.P. Supercritical Fluid Extraction from Vegetable Materials. *Reviews in Chemical Engineering*, 2011, vol. 27, no. 3-4, pp. 79–156.

13. Surmiński J. *Żywice naturalne. Składniki chemiczne i reakcje*. Poznań, 1994.

Received on April 11, 2016