

КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

СИЛИНСКАЯ Светлана Михайловна

**РАЗРАБОТКА ИНТЕНСИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
КУПАЖИРОВАННЫХ СО₂-ЭКСТРАКТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО
СЫРЬЯ МЕТОДАМИ ДО - И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

05,18.01 - Технология обработки, хранения и переработки злаковых, бобовых культур, крупяных продуктов, плодовоовощной продукции и виноградарства

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Г.И.Касьянов

Краснодар

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Гл.1. Аналитический обзор патентно-информационной литературы по проблеме извлечения ценных компонентов из растительного сырья	7
1.1 Теоретические основы суб- и сверхкритической экстракции.	7
1.2. Обзор существующего технологического оборудования для до- и сверхкритической экстракции	23
1.3. Методы математического планирования эксперимента и математической статистики в технологии до и сверхкритической экстракции.	
1.4. Задачи исследования	
Гл.2. Методы исследования, лабораторная аппаратура, характеристика сырья	
2.1 Характеристика объектов исследования	
2.2 Методы анализа и схема исследований	
2.3 Методы планирования эксперимента	
2.4 Оценка растворимости веществ в сверхкритических растворителях	
Гл.3. Экспериментальная часть	
3.1 Отработка технологии до- и сверхкритической экстракции из плодов облепихи, лимонника китайского.	
3.2 Оптимизация процесса экстрагирования ценных компонентов диоксидом углерода при Р-30-60 МПа.	
3.3 Сравнение качественного состава экстрактов, полученных методами до- и сверхкритической экстракции.	
Гл.4. Практическая реализация результатов исследований	
4.1. Разработка рекомендаций по аппаратурному дооснащению экстракционных установок цеха экстракции компании «Караван», с целью осуществления сверхкритической экстракции.	
4.2. Разработка режимов сверхкритической экстракции ценных компонентов из растительного сырья в опытно-промышленных условиях.	
4.3. Оценка качественных показателей и химического состава экстрактов облепихи, шиповника, лимонника китайского, полученных методами сверхкритической экстракции.	
Выводы	
Литература	171
Приложения	

Введение

Извлечение ценных компонентов из растительного сырья обычно осуществляется отгонкой с водяным паром, в среде инертных газов или экстрагированием с помощью органических растворителей.

К наиболее перспективным способам выделения органических соединений из целлюлозной растительной матрицы относится экстрагирование веществ сжиженными газами и десорбция компонентов сжатыми газами (в сверхкритическом, флюидном состоянии).

В Российской Федерации накоплен опыт экстрагирования веществ из сухого растительного сырья жидким диоксидом углерода.

Диоксид углерода экологически безопасен, может быть устранен из любого растворенного вещества с большой легкостью и наиболее полно благодаря его чрезвычайной летучести (удаление растворителей при общепринятых методах осложнено), а полученные экстракты имеют уникальную микробиологическую частоту. Углекислый газ негорюч, не является взрывчатым веществом, также имеется в достаточно больших количествах, что служит его преимуществом для производства экстрактов в промышленных масштабах.

Технология CO_2 -экстрагирования ценных компонентов из эфиромасличного, пряноароматического и лекарственного растительного сырья была освоена в опытно-промышленных условиях на экспериментальном заводе краснодарского НИИ пищевой промышленности (КНИИПП) с 1965 года, переданного затем в Краснодарский НИИ хранения и переработки сельскохозяйственной продукции (КНИИХП).

В тот же период было создано оригинальное нестандартизированное оборудование для осуществления процесса получения CO_2 -экстрактов в докритическом режиме работы (от 3,0 до 6,4 МПа). Такие CO_2 -экстракты хорошо зарекомендовали себя в качестве натуральных пищевых добавок, и нашли широкое применение в отраслях пищевой промышленности.

Известно, что в докритическом режиме жидкий диоксид углерода высоко селективен и инее позволяет извлекать из зернового сырья жирные масла, белковые компоненты и углеводы. Этими возможностями, по мнению многих ис-

следователей, обладает сверхкритический диоксид углерода в диапазоне от 7,5 до 100 МПа.

В настоящее время использование сверхкритических флюидов в роли экстрагентов и растворителей в процессах выделения, очистки и фракционирования – как научно-биотехнологическое направление достигло высокого уровня.

Результаты широкомасштабных исследований находят применение (в том числе в крупнотоннажных производствах) в пищевой, фармацевтической, парфюмерной, химической, нефтедобывающей и нефте- и углеперерабатывающей отраслях промышленности, решаются экологические проблемы.

В сверхкритических условиях углекислый газ приобретает свойства универсального растворителя биологически-активных соединений, что позволяет извлекать из растительных источников натуральные экстракты максимально приближенные по свойствам к исходному растительному сырью.

Речь идет о новом подходе в технологии, за которым имеет место решение проблем выработки принципиально новых особо чистых медикаментов; экологической безопасности и малоотходности технологических процессов; энергосбережение.

Существенный вклад в развитие теории и практики до- и сверхкритической экстракции внесли известные ученые специалисты: Б.С. Алаев, В.С. Банашек, Х.Р. Блягоз, А.Р. Водяник, Ф.М. Гумеров, В.А. Карамзин, Г.И. Касьянов, Е.П. Кошевой, Б.И. Леончик, Я.С. Мееров, А.В. Пехов, Т.К. Рослякова, Р.И. Шаззо, G.V. Schneider, E. Schultz, E. Stahl. Наибольшее распространение в нашей стране получила технология докритической CO₂ - экстракции, освоенная на экстракционных предприятиях Краснодар, Красноярск, Москвы, Томска. Процессы сверхкритической экстракции освоены на ряде предприятий Москвы, Ростова-на-Дону, Томска.

Существующие технологии извлечения ценных компонентов из растительного сырья в докритическом или сверхкритическом состояниях диоксида углерода имеют как преимущества, так и ряд существенных недостатков, относящихся к полноте химического состава экстрактов, величинам энергетических затрат и трудоемкости изготовления аппаратуры. Это обстоятельство приводит

к ненужной конкуренции между производителями до- и сверхкритических CO₂ - экстрактов и дезориентирует потребителей.

В связи с вышеизложенным, весьма перспективна авторская гипотеза о сочетании в едином экстракционном модуле процессов до- и сверхкритической CO₂ – экстракции ценных компонентов из некоторых видов витаминосодержащего растительного сырья.

Диссертация выполнена в соответствии с «Концепцией государственной политики в области здорового питания населения РФ на период до 2005 г.», научно-технической программы Министерства образования и науки Российской Федерации «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» (приказ Минобразования РФ от 11.02.2003г. № 475), а также в соответствии с госбюджетной тематикой НИР КубГТУ № 1.5.01.-05 «Совершенствование технологии производства сбалансированных по химическому составу продуктов функционального питания на основе сырья растительного и животного происхождения» (2001-2005 гг.).

Глава 1. Аналитический обзор патентно-информационной литературы по проблеме извлечения БАВ из растительного сырья сжиженными и сжатыми газами

1.1 Теоретические основы до- и сверхкритической экстракции.

Разработка высокоэффективных технологических процессов, обеспечивающих сохранение и содержание в готовом продукте необходимого количества биологически активных, ароматических и вкусовых веществ является основной задачей пищевых отраслей промышленности. Определяющим фактором производства полноценных продуктов питания является обогащение их состава недостающими природными ингредиентами /11/.

Экстракция является одним из эффективных методов выделения биологически активных веществ (БАВ) из природных растительных материалов и остается основным методом получения ценных компонентов из растительного сырья.

Вначале определяемся по терминологии. Извлечение веществ в системе «твердое тело - жидкость» будем называть экстрагированием, в системе «жидкость - жидкость» - экстракцией, в системе «твердое тело – газ» - десорбцией.

Анализ научно-технической и патентной литературы показывает, с одной стороны перспективность использования сжиженных и сжатых инертных газов в качестве экстрагентов ценных компонентов из витаминосодержащего растительного сырья, с другой стороны отсутствие единой системы научно обоснованного применения в пищевой промышленности сжиженного и сжатого газа – диоксида углерода/ /.

Накопленный научный и практический опыт показывает, что CO_2 как экстрагент для пряно-ароматического, эфиромасличного и лекарственного растительного сырья, в большей мере удовлетворяет требованиям к промышленным растворителям/ /.

Фазовые состояния диоксида углерода позволяют рассматривать его в качестве перспективного экстрагента, антисептика и т.д. для широкого спектра сы-

рья /22/. Это обусловлено термодинамическими, физико-химическими и эксплуатационными свойствами газа:

-низкая температура кипения и высокая летучесть позволяет осуществить практически мгновенную дистилляцию мисцеллы в щадящих температурных условиях, что обеспечивает получение высококачественных экстрактов, сохраняющих летучие свойства из эфиромасличного, пряно-ароматического и лекарственного сырья;

-возможность проведения экстракции при термодинамических условиях, определяемых до- и сверхкритическими давлениями, позволяет существенно изменить селективность процесса, добиваясь получения экстрактов с прогнозируемым составом и направленными свойствами;

-высокая внутренняя энергия, относительно небольшая вязкость и скрытая теплота испарения позволяют создавать эффективные в энергетическом отношении технологические схемы экстракции;

-высокое парциальное давление сжиженного газа позволяет использовать его с целью изменения структурных свойств капиллярно-пористых растительных материалов, вплоть до их измельчения, что дает возможность его применение при предварительной подготовке сырья к последующей экстракции;

-высокая энергоотдача при фазовых переходах газообразной и жидкой фаз диоксида углерода через критическую и тройную точку;

-предотвращение протекания в экстрактах окислительных процессов за счет защитной атмосферы углекислого газа;

-отсутствие в экстрактах, после отгонки растворителя, постороннего запаха и вредных для человека веществ;

-энергетические затраты на проведение энергоемких технологических процессов, при использовании диоксида углерода, существенно меньше, чем при использовании традиционных методов.

Помимо технологических преимуществ, применение жидкого CO_2 как растворителя экономически выгодно, так как он является сравнительно дешевым и доступным летучим растворителем. Диоксид углерода является побочным продуктом многих технологических процессов (в процессе брожения, при

производстве минеральных удобрений, при сжигании воздуха, при сжигании топлива) и может быть получен на месте потребления.

Среди большого числа сжиженных и сжатых газов диоксид углерода наиболее подходящий экстрагент для большинства растительного сырья. Он занимает особое положение среди остальных растворителей - сжиженных газов, используемых как самостоятельно, так и в смесях CO_2 //.

Газ, который при нормальных условиях ($P=101,3\text{кПа}$, $t=20^\circ\text{C}$) находится только в газообразном состоянии, а в жидкое переходит при охлаждении его ниже температуры насыщения при данном давлении, при 20°C и выше может находиться в жидком состоянии, но только при избыточном давлении, сугубо индивидуальном, определяется как сжиженный.

Физико-химические свойства диоксида углерода (химическая формула CO_2) приведены в таблице 1.1.

Таблиц 1.1. Физико-химические свойства CO_2

№п/п	Наименование показателя	Ед.измерения	Значение
1	Молярная масса, М	г/моль	44,011
2	Температура плавления, $t_{\text{пл}}$.	$^\circ\text{C}$	$-56,6^{5,2 \text{ ат}}$
3	Температура сублимации, $t_{\text{возг}}$.	$^\circ\text{C}$	-78,47
4	Плотность: - $\rho_{\text{г}}$. - $\rho_{\text{тв}}$. - $\rho_{\text{ж}}$.	г/л	1,977 ⁰ 1,560 ⁷⁹ 1,101 ³⁷
5	Критические параметры: - $t_{\text{кр}}$. - $P_{\text{кр}}$. - $\rho_{\text{кр}}$.	$^\circ\text{C}$ Мпа г/см ³	31,05 7,383 0,468
6	Растворимость в воде	мл/100г воды	88 ²⁰ 24 ⁷⁵
7	Газовая постоянная, R	КДж/(кг*К)	0,188915

Для разработки экстракционной технологии большое значение имеют PVT-данные (удельный объем в зависимости от давления и температуры), вязкость, коэффициенты диффузии, растворимость, зависимость от плотности от V и T.

При 40°C плотность газа резко изменяется в пределах до 20МПа, она возрастает до 785,13 кг/м³, т.е. превышает плотность жидкого диоксида углерода (при

20°C и $P=5,9\text{МПа}$). Свыше 30МПа плотность повышается более плавно (при 40МПа – $924,05\text{ кг/м}^3$, при 60МПа - $\approx 1000\text{ кг/м}^3$) //.

Плотность зависит не только от давления, но и от температуры. При давлении 20МПа и температуре 40°C - $\rho=785,13\text{ кг/м}^3$, при 100°C - $\rho=481,3\text{ кг/м}^3$, а при 200°C- $\rho=258,15\text{ кг/м}^3$.

Таблица 1.2

Плотность газообразного и жидкого CO_2 , ρ , кг/м^3 //.

Температура, °C	Давление, кПа				
	101,32	5000	7000	10000	400000
-53,15	2,47	1175,7	1179,5	1185,1	-
-43,15	2,36	1140,3	1146,1	1151,9	1205,7
-23,15	2,17	1059,1	1066,5	1076,9	1150,6
0	1,976	939,7	954,8	973,9	1082,0
1,85	1,97	928,0	944,3	954,6	1076,3
20,00	1,84	140,92	808,4	856,5	1020,4
26,85	1,79	128,47	706,4	802,1	998,8
76,85	1,54	89,74	136,98	228,9	834,4
126,85	1,35	72,86	106,3	161,7	672,7
176,85	1,20	62,30	89,23	131,72	534,5

Для описания термодинамических свойств диоксида углерода в жидком состоянии очень важно знать уравнение состояния. В силу специфических особенностей жидкостей, занимающих промежуточное положение между газами и кристаллами не только по структуре и интенсивности межмолекулярного взаимодействия, но и по способу теплового движения частиц, их теория заметно отстает в своем развитии от теории газового и кристаллического состояния вещества. Статистическая теория газов дает возможность получить практически ценные результаты в ограниченной области плотностей //.

Развитие вириального представления уравнения состояния на область жидкости или плотного газа позволяет получить во многих случаях удовлетворительные результаты с теоретической точки зрения, но для проведения практических числовых расчетов при высоких плотностях в настоящее время не

имеет значение /23/. Эти причины обусловили широкое распространение эмпирических и полуэмпирических форм, как для локальных, так и для единых уравнений состояния.

Известно несколько уравнений, описывающих состояние жидкого диоксида углерода. Одно из них для интервала от 0,1 до 2000 МПа имеет вид:

$$V_{co_2} = \frac{RT}{p} + B_o + \frac{p}{Ap + E} + Dp \exp(Kp), \quad (1.1)$$

B_o, A, E, D, K - зависит только от T ;

$B_o, \frac{p}{Ap + E}, Dp \exp(Kp)$ - корректировочные функции.

Расчет коэффициентов уравнения (1.1) производился с контролем получаемых значений молярных объемов по графической интерполяции между данными от 1 до 60МПа и данными свыше 200МПа. Графически интерполяция проводилась для первой корректировочной функции α (рис1.1)

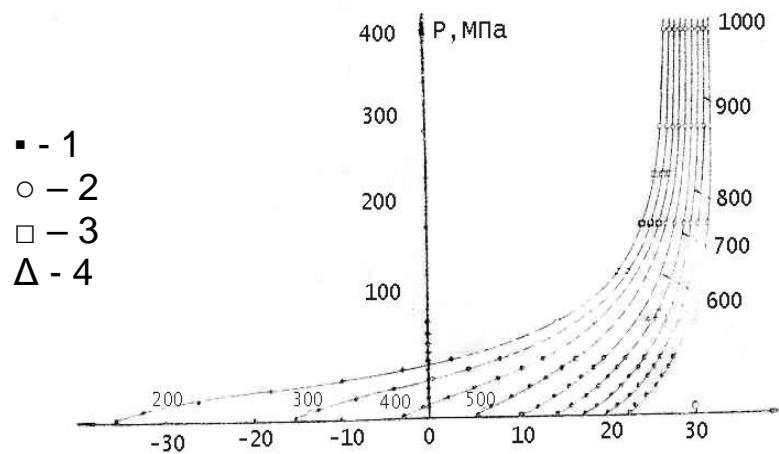


Рис.1. Зависимость первой корректировочной функции α от p .

$$\alpha = V_{co_2} - \frac{RT}{p} \quad (1.2)$$

B_o – интерполирована в пределах от 450 до 1300К уравнением

$$B_o = \frac{0,536\dot{O} - 380,4}{0,01268\dot{O} - 2,5345} \quad (1.3)$$

Вторая корректировочная функция β аппроксимируется обратной функцией

$$\text{вида } \beta = V_{CO_2} - \frac{RT}{p} - B_o = \frac{p}{Ap + E} \quad (1.4)$$

Зависимость коэффициентов корректировочной функции β от температуры описывается уравнениями:

$$A = \frac{T - 273,15}{0,00003851T^3 - 0,1158055T^2 + 106,0165T - 13222} \quad (1.5)$$

$$E = 2000 \cdot \frac{1}{0,0091481 + 19,977 - B_o} - A \quad (1.6)$$

Для интервала, ограниченного температурой 900К и давлением 80-100МПа, необходимо ввести дополнительную корректировочную функцию, описываемую экспонентой

$$\Delta = Dp \cdot \exp(Kp), \quad (1.7)$$

$$D = \frac{16T - 16210,4}{(T - 273,15)^2}, \quad (1.8)$$

$$K = 0,002 \lg(T - 273,15) - 0,0109, \quad (1.9)$$

Результаты расчета V_{CO_2} по уравнению (1.1) сопоставлялись с данными различных авторов в интервалах 20-60МПа и 200-800°C, и 100-300 бар и 200-400 °C, отклонение рассчитывалось по формуле

$$\delta = \frac{V_{\text{экт}} - V_{\text{табл}}}{V_{\text{табл}}} \cdot 100, \quad (1.10)$$

где $V_{\text{экт}}$ – мольный объем CO_2 , вычисленный по уравнению (1.1);

$V_{\text{табл}}$ – сравниваемые значения.

Наиболее пригодным из существующих является уравнение Путилова, которое в отличие от остальных, дает горизонтальную касательную к критической изотерме в критической точке.

Уравнение Путилова для жидкого диоксида углерода:

$$P = \frac{R \cdot T}{V} - \frac{A}{V^M} + \frac{B}{V^N}, \quad (1.11)$$

где A и B – функции температуры.

На рисунке (1.2) приведена зависимость плотности жидкого CO_2 в широком диапазоне давлений и температур.

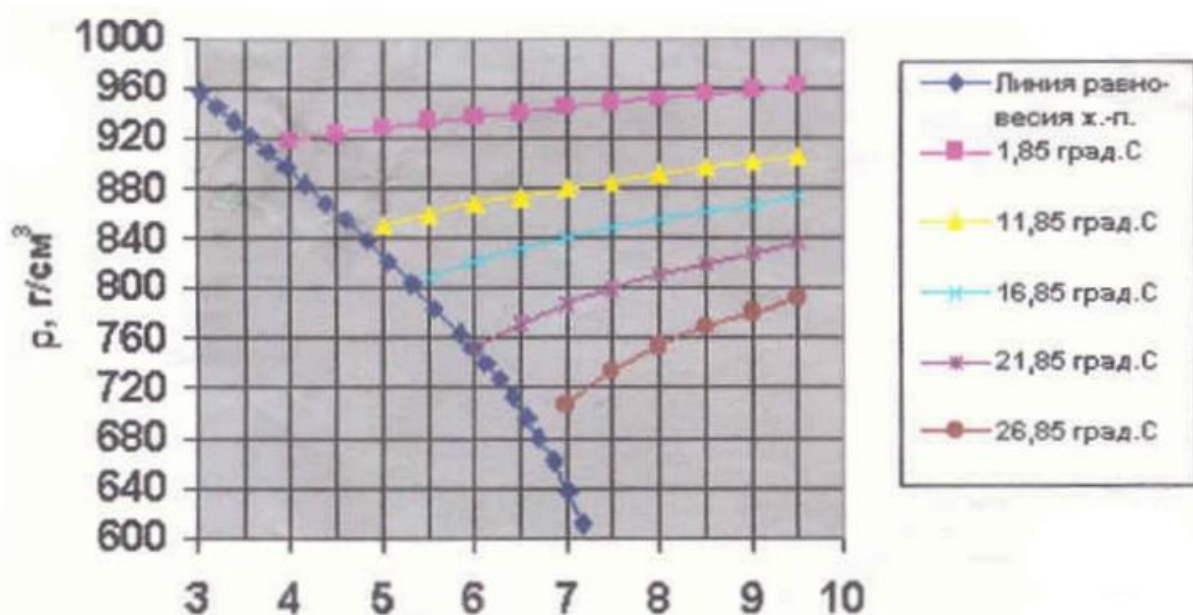


Рис. 1.2 Зависимость плотности жидкого диоксида углерода от P и t, линия равновесия ж.-п.

Так же интерес представляет единое уравнение, разработанное на основании статистической обработки опытных данных.

Уравнение содержит 50 коэффициентов, область его применения достигает $P_{\max}=250\text{МПа}$ и получено в следующей форме:

$$Z = 1 + \rho \sum_{i=0}^r \sum_{j=0}^{Si} C_{ij} (\rho - \rho_0)^i \cdot \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)^j, \quad (1.12)$$

где $\tau_0=1$, $\rho_0=\rho_{\text{кр}}$; ρ – плотность диоксида углерода, г, s – степени полинома.

По этому уравнению произведен расчет многих термодинамических характеристик диоксида углерода /21, 23/.

В таблице 1.3 приведены коэффициенты единого для жидкой и газовой фаз уравнения состояния диоксида углерода (при $\rho_0=0,468 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{кр}}=304,20\text{К}$) для случая, когда плотность ρ выражается в г/см³.

Таким образом, плотность сжатого газа меняется в широких пределах и является важной величиной, характеризующей систему.

Использование PVT – данных требуют энергетические и массообменные расчеты экстракции.

Таблица 1.3. Значения $\{C_{ij}\}$ при $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$

$i \setminus j$	0	1	2	3	4	5	6
0	-1,55097	-3,59685	0,55467	0,80543	-1,43323	-1,86208	- 0,31871
1	2,044840	5,755108	27,2553	70,60682	88,77998	39,48793	—
2	-1,67811	-17,8977	-45,0217	-37,2790	35,13756	48,02439	—
3	0,093035	-36,7510	-232,297	-579,959	-566,348	-133,866	—
4	11,38013	105,7493	334,4778	294,4826	-108,083	-114,893	—
5	5,659772	111,3311	707,8258	1433,786	911,3018	—	—
6	-30,0900	-344,163	-952,201	-637,588	—	—	—
7	5,940662	-43,6682	-711,146	-812,956	—	—	—
8	36,42407	409,9414	823,3501	—	—	—	—
9	-23,7826	-167,856	92,16952	—	—	—	—

$$\{S_i\} = (S_0, S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8, S_9) = (6,5,5,5,5,4,3,3,2,2)$$

Для расчета массопередачи при экстракции требуется знание плотности смеси при различных составах, температуре и давлении.

Существуют и другие уравнения состояния при $200 < P \leq 1000$ МПа.

Как впервые было показано Д.С. Циклисом и в последствии подтверждено рядом экспериментальных работ [5, 7, 12, 14, 15, 16, 20, 22], одним из наиболее точных и простых уравнений для сжатых газов является изотермическое уравнение Тейта в интегральной форме:

$$V = V_o - V_o C \ln \frac{B + P}{B + P_o}, \quad (1.14)$$

где B и C - функции температуры.

Большое количество работ, опубликованных за последние несколько лет, посвящены анализу этого уравнения. В них предприняты попытки поиска физического смысла коэффициентов B и C и их связи с потенциалами молекулярного взаимодействия.

Анализ и проверка описания свойств CO_2 показывают достаточную точность уравнения Тейта в области температур 100-400°C и давлений 200-700 МПа [78, 76, 23].

Плотность смеси может определяться из модифицированного уравнения состояния Пенга-Робинсона [6]. Средняя плотность смеси используется для расчета средней разности плотностей ($\Delta\rho_m$) между плотностями смеси сверхкритических на границе раздела и в основной массе сверхкритической жидкости, которая, в свою очередь, определяет важнейшие в массопередаче величины: числа Рейнольда Re , Шмидта Sc и Грасгофа Gr . уравнение Пенга-Робинсона имеет вид:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)}, \quad (1.13)$$

где R - универсальная газовая постоянная, P - абсолютное давление, T - абсолютная температура, $v\left(\rho = \frac{1}{v}\right)$ - молярный объем жидкой или паровой фаз (плотность). Параметр b не зависит от температуры, а параметр a зависит. Для CO_2 параметры a и b определяются по зависимостям, включающим температуру и давление в критической точке и фактор ацентричности.

Уравнение состояния (1.13) во всем диапазоне, особенно вблизи критической точки, не имеет точность табличных данных (1.2), поэтому следует рассмотреть другие методы уточнения параметров a и b .

Вязкость чистого CO_2 необходима для расчета экстракционной аппаратуры, она является функцией давления и температуры и может быть рассчитана по уравнению для определения динамической вязкости [5].

$$\ln n^* = \sum_{i=1}^4 \left(\sum_{j=0}^1 \frac{\alpha_{ij}}{\tau_j} \right) \varpi^i, \quad (1.14)$$

где $\{\alpha_{ij}\}$ равны

$$\alpha_{10}=0,2485661120,$$

$$\alpha_{11}=0,0048949420,$$

$$\alpha_{20}=0,373300660,$$

$$\alpha_{30}=0,363854523$$

$$\alpha_{31}=-0,774559021$$

$$\alpha_{40}=-0,0639070755$$

$$\alpha_{21}=1,22753488$$

$$\alpha_{41}=0,142507049$$

$$N\eta^* = \frac{\eta}{\eta_{om}} - \text{приведенная динамическая вязкость } (\eta_{om}=136 \cdot 10^{-7} \text{ Г/(см*с)});$$

$$\varpi = \frac{\rho}{\rho_0}, - \text{приведенная прочность.}$$

В окрестности критической точки «жидкость-пар» наблюдается аномальный рост восприимчивости системы к внешним воздействиям //.

Незначительные изменения давления приводят к существенным изменениям экстрагента, его плотности и растворяющей способности. На рис. 2-8 приведены

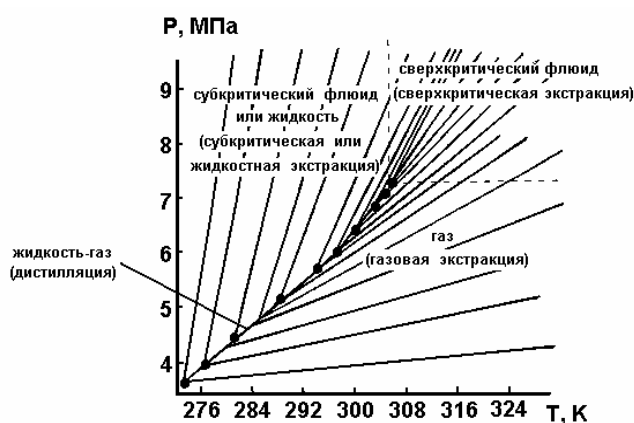


Рис. 1. $P - T$ - фазовая диаграмма чистого диоксида углерода для различных изохор. Пунктирными линиями ограничена сверхкритическая область.

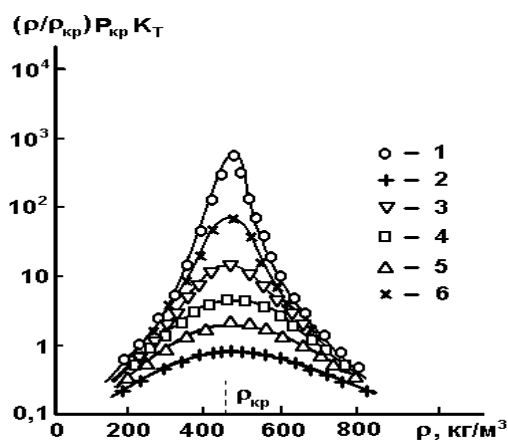


Рис. 2. Изотермическая сжимаемость сверхкритического диоксида углерода, рассчитанная на основе P, ρ, T данных [3]:
1 - $T=304,35$ К; 2 - $305,25$ К; 3 - $307,95$ К; 4 - $313,15$ К; 5- $323,15$ К; 6- $343,15$ К.

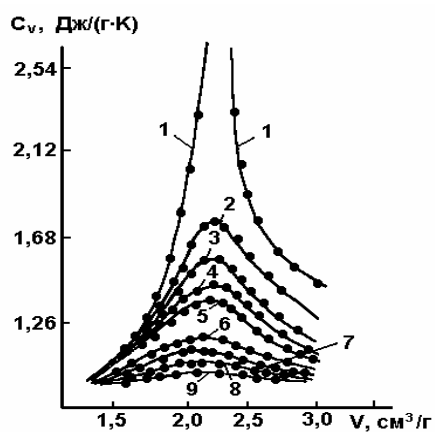


Рис. 3. Изохорная теплоемкость сверхкритического диоксида углерода по данным [4]: 1 - $T = 304,15 \text{ К}$; 2 - $305,15 \text{ К}$; 3 - $306,15 \text{ К}$; 4 - $307,15 \text{ К}$; 5 - $308,15 \text{ К}$; 6 - $313,15 \text{ К}$; 7 - $318,15 \text{ К}$; 8 - $333,15 \text{ К}$; 9 - $375,15 \text{ К}$.

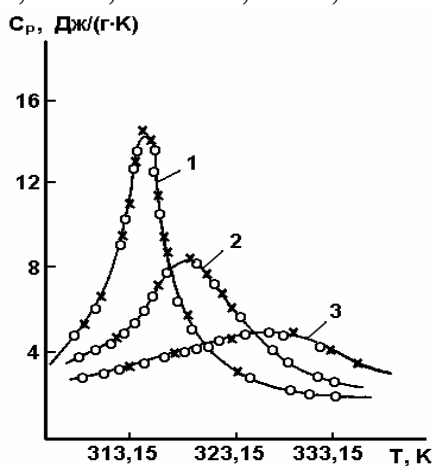


Рис. 4. Изобарная теплоемкость сверхкритического диоксида углерода по данным [5]: 1 - $P = 8,826 \text{ МПа}$; 2 - $9,856 \text{ МПа}$; 3 - $10,000 \text{ МПа}$.

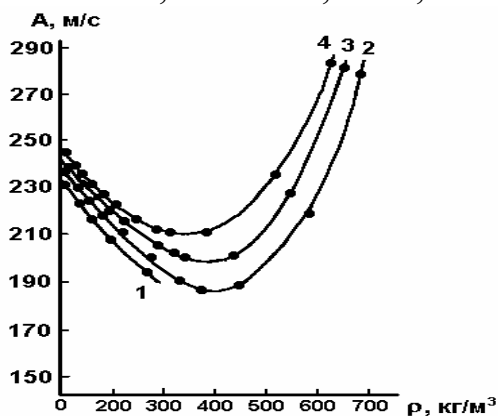


Рис. 5. Скорость звука суб- и сверхкритического диоксида углерода, рассчитанная на основе скейлингового уравнения состояния [6]:- 1 - $T = 303,15 \text{ К}$; 2 - $308,15 \text{ К}$; 3 - $313,15 \text{ К}$; 4 - $318,15 \text{ К}$.

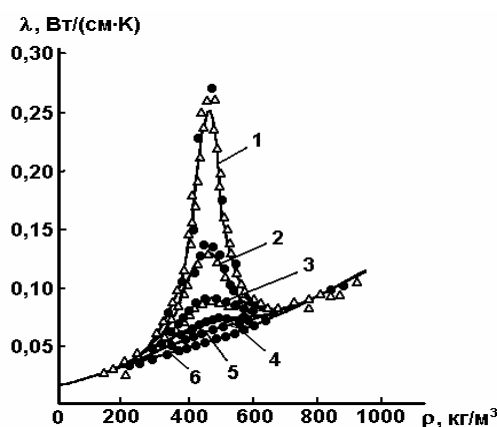


Рис. 6. Теплопроводность сверхкритического диоксида углерода (о- [7]; Δ - [8]). 1 - 304,25 К; 2- 305,21 К; 3- 307,92 К; 4- 313,13 К; 5- 323,15 К; 6- 348,15 К.

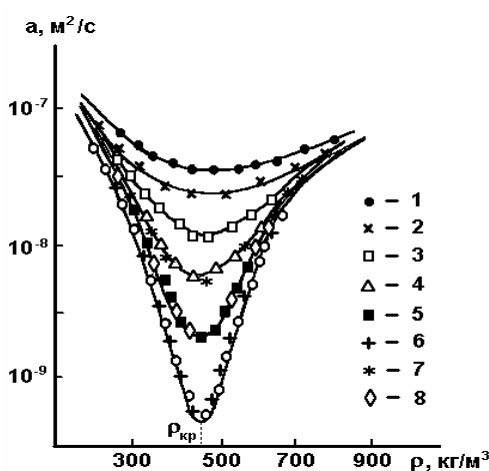


Рис.7. Температуропроводность сверхкритического диоксида углерода по данным [9]: 1 - $T=348,15$ К; 2 - 323,15 К; 3 - 313,15 К; 4 - 307,95 К; 5 - 305,25 К; 6 - 304,25 К; 7 - 307,95 К; 8 - 305,25 К.

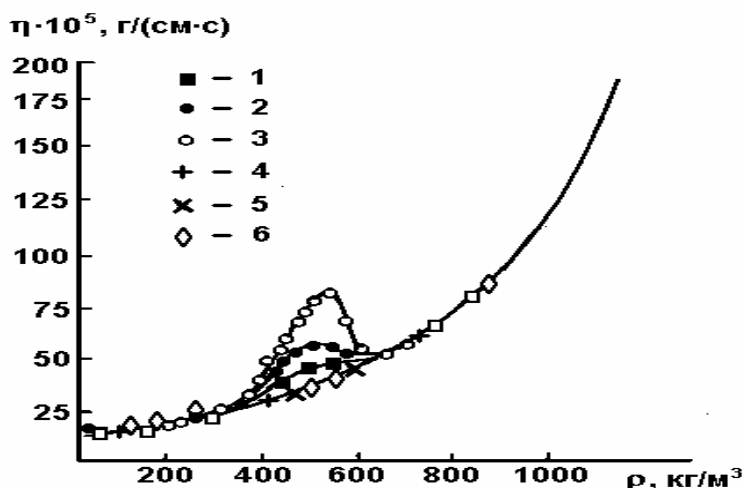


Рис. 8. Динамическая вязкость сверхкритического диоксида углерода по данным [10, 11]: 1- $T=307,75$ К; 2- 305,35 К; 3- 304,25 К; 4- 313,15 К; 5- 323,15 К; 6- 348,15 К.

Коэффициент диффузии растворимых веществ в сверхкритических растворителях требуется при проектировании и разработке процессов и оборудования.

Традиционные прогнозирующие уравнения для диффузии в жидкостях или для диффузии в газах не применимы в сверхкритической области, получаемые оценки которых могут отклоняться на несколько порядков.

Предложенные методы, коррелирующие диффузию в сверхкритических жидкостях, основаны:

1. на уравнении Стокса - Эйнштейна (14, 15);
2. на теориях «жесткость сферы»;
3. на модели свободного объема (14, 15);
4. на молекулярной динамике (14, 15, 75).

С целью определения области режимов наиболее эффективных для экстракции важна точность предсказания бинарных коэффициентов диффузии для различных компонентов. Более точные зависимости могут быть получены при обработке экспериментальных данных непосредственно для тех веществ, которые представляют интерес.

В соответствии с этой точкой зрения предложены и опубликованы работы, содержащие большую базу экспериментальных данных по различным веществам и виды зависимостей для корреляции /80,81/.

При построении обобщенных переменных учитывались следующие свойства и характеристики: D – коэффициент диффузии растворимых веществ при бесконечном разбавлении в диоксиде углерода; T – температура; P – давление; ρ_1 – плотность растворителя; M_2 – молекулярная масса растворителя; ρ_2 – плотность растворимого; V_1 – молекулярный объем растворителя; V_2 – молекулярный объем растворимого; V_{c2} – критический молярный объем растворимого; h_1 – коэффициент динамической вязкости растворителя, также не изменяются свойства растворителя: $T_{c1} = 304,2$ К – критическая температура CO_2 ; $M_1 = 44,01$ кг/кмоль – молекулярная масса CO_2 и $V_{c1} = 94,04$ см³/моль – критический объем CO_2 .

Корреляцию предложено было осуществлять в виде

$$Y = F(x), \text{ где } Y = \frac{D\rho_1}{\eta_1 \sqrt{T/T_{c1}}}, \quad X = \frac{V_1/V_{c1}}{V_2/V_{c2}},$$

рис. (1.) можно описать зависимостью.

Обязательным требованием к экстракту является свойство растворять экстрагирующие вещества. Диоксид углерода имеет уникальные свойства селективного растворителя, за счет возможности изменять его термодинамические параметры.

В работе /82/ были определены растворители витаминов А, D, Е и К в сверхкритическом CO₂ весьма различных растительных источников.

Было установлено, что растворимости всех жирорастворимых витаминов в сверхкритическом CO₂ при исследованных условиях находятся в диапазоне 10г/кг, кроме β-каротина (провитамин А), имеющего растворимость меньшую на 3 порядка величины. С увеличением молекулярной массы витамина его растворимость в сверхкритическом диоксиде углерода уменьшается.

Обзор литературы по разделению или экстракции веществ приведен в работе 2.

Таблица 7. Обзор литературы по разделению веществ сжатыми газами

Условия экстракции	Задача разделения или экстракции	Лит-ра	Год
45-50°C, 280-350 бар	Экстракция жирного масла из молотых кокосовых орехов, земляных орехов, соевых бобов или семян подсолнечника	11	1971*
90-200°C, 200-245 бар	Дезодорация и удаление кислоты из соевого масла и пальмового жира путем противоточной экстракции в колонне, адсорбция экстрагированных веществ активированным углем	12	1973*
20-50°C, 200-700 бар	Экстракция маслосемян из соевых бобов, семян подсолнечника и рапса	17	1980
31-150°C, 72-1000 бар	Экстракция карнауба, пчелиного, шерстяного и горного воска, а также масла жожоба	18	1982*
25-80°C, 90-2600 бар	Свойства растворимости соевого масла при высоком давлении	19	1982
80°C, 200 бар	Фракционирование масляного жира, обогащение короткоцепных триглицеридов в экстракте, длинноцепных триглицеридов - в остатке	20	1982
50-80°C, 500-1000 бар	Экстракция хлопковых семян	21	1984
22°C, 63 бар	Получение ароматических концентратов из свежих гомогенизированных фруктов	1	1970

	(яблоки, апельсины, груши) и фруктовых соков		
жидкостная	Экстракция преимущественно легко-летучих пряностей и ароматических веществ из 20 различных натуральных продуктов, например, аира, аниса, гвоздики, имбиря, кориандра, лаврового листа, петрушки, ромашки, листьев эвкалипта и т.д.	27	1974
40°C, 70-400 бар	Микроэкстракция в прямом соединении с тонкослойной хроматографией, многочисленные примеры	2	1976
20-40°C, 90-250 бар	Экстракция термолабильных пиретринов из цветков пиретрума	29	1980
0-40°C, 80-200 бар	Производство концентрированных экстрактов из свежих растений, особенно из зелени, например, укропа, эстрагона, лука, цветков мимозы	30	1981*
34°C, 90 бар	Экстракция цветков сирени	31	1982
Условия экстракции	Задача разделения или экстракции	Лит-ра	Год
40°C, 100 бар	Экстракция ядовитого туйона из полыни	32	1983
20°C, 80 бар	без снижения содержания определяющих значения горьких веществ		
0-10°C, 80 бар	Экстракция можжевельниковых ягод, цветков хмеля и корней имбиря	33	1984
	<i>Продолжение таблицы 7</i>		
740-80°C, 70-100 бар	Непрерывное детерпенирование лимонного масла путем противоточной экстракции в колонне с наполнителями	34	1984
10-100°C, 30-150 бар	Растворимость и отделяемость эфирных масел, а также возможности фракционирования	35	1985
40°C, 70-300 бар	Растворимость каротиноидов, микро-экстракция моркови, томатной пасты, водорослей и паприки в прямом соединении с тонкослойной хроматографией	37	1980
40°C, 81 бар	Экстракция еловой и сосновой древесины, отделение экстракта в 3 фракции: смоляные кислоты, жирные кислоты, скипидар	38	1980*
40°C, 80-200 бар	Качественное определение растворимости стероидов, определение связи между химической структурой и растворимостью	4	1984
40-80°C, до 1000 бар	Растворимость поливинилхлорида, полиметилметакрилата и полистирола	43	1976
55,5°C, 170 бар	Регенерация адсорбентов, например, удаление фенола из кислоты активного угля	58	1974*
100°C, 120-280 бар	Экстракция полихлорированного бифенила из трансформаторного масла (силиконовое масло)	60	1982
50-120°C, 90-280 бар	Экстракция адсорбированного алахлора из активированного угля, экстракция липофильных органических соединений из водных растворов		
Условия экстракции	Задача разделения или экстракции	Лит-ра	Год

60°C, 100-350 бар	Удаление остатков пестицидов из аптекарских товаров, например, DDT и HCH	61	1984
95°C, 155 бар	Отделение этанола из водных растворов	62	1985
60°C, 150 бар	Отделение бутанола, глицерина, этиленгликоля и уксусной кислоты из водных растворов		

*патент или заявка на получение патента

1.2 Классификация и обзор существующего оборудования для до- и сверхкритической экстракции

В мировой технологической практике известны установки для проведения CO_2 – экстракции, которые можно разделить:

- для экстракции сжиженными газами при докритических параметрах давления и температур //
- для экстракции жидкими газами при давлении выше и температуре ниже критической //'
- для экстракции сжатыми сверхкритическими газами //
- со смешанными процессами - многостадийными//

В установках первого типа экстракция проводится в двухфазной системе и принцип ее не отличается от экстракции традиционными растворителями: имеются экстрактор, испаритель, конденсатор. Следующие два типа установок отличаются тем, что в них в зависимости от давления и температуры Можно извлекать определенные компоненты. Экстракт от экстрагента отделяется в результате изменения параметров процесса (давления и температуры). В установках на жидком газе при сверхкритических давлениях лучше отделяются легколетучие продукты, а в установках при сверхкритических давлениях и температурах - труднолетучие компоненты.

Установки, использующие сжатые сверхкритические газы, могут классифицироваться на

- работающие на чистых газах;
- использующие соразтворитель;
- смешанного действия.

Все установки можно разделить на одностадийные (простые) и многостадийные (сложные). Так же как и при использовании традиционных растворителей, они делятся на установки для экстракции твердофазного материала и жидкости.

По исполнению установки можно разделить на лабораторные, экспе-

риментальные (камеральные или пилотные) и промышленные, Лабораторные и экспериментальные установки обычно делаются многоцелевыми, работающими на различных сжиженных газах, а промышленные - одноцелевыми, использующими один экстрагент и предназначенными для одного или небольшого числа видов сырья.

По ведению процесса установки можно разделить на работающие без регенерации растворителя и с регенерацией растворителя. Также различают установки с непрерывной подачей растворителя для экстракции порции твердого материала или жидкости и непрерывно действующие - с непрерывной подачей сырья и растворителя. К последним относятся многотоннажные установки, работающие на жидких продуктах и на сыпучем сырье. К первым относятся малые лабораторные установки, использующие малое количество сырья для исследования.

Установки, работающие на жидком сжиженном газе, могут быть с механическим побуждением и без него.

Установки для экстракции растительного сырья сжиженными газами при докритических параметрах давления и температуры

Аппаратурное оформление периодического процесса экстракции растительного сырья сжиженными газами впервые в нашей стране было предложено Б. С. Алаевым. Опытно-конструкторские работы, проведенные в НИИ синтетических жирозаменителей (ВНИИСЖИМС) и Краснодарском НИИ пищевой промышленности КНИИПП, позволили создать ряд периодических и непрерывно действующих установок для экстракции растительного сырья //.

В нашей стране предложен процесс экстракции сжиженной двуокисью углерода и в работе [2] приводится схема установки для его осуществления (см. рис. 4.10). На установках подобного типа в настоящее время экстрагируют до 60 наименований растительного сырья: аир, анис, бадьян, базилик эвгенольный, гвоздика, кориандр, лавровый лист, укроп, фенхель, хвоя пихты сибирской, ромашка аптечная и др. Ассортимент CO₂-экстрактов постоянно растет.

Растительное сырье предварительно измельчают на дробилке типа ДКУ, затем обрабатывают на плющильных вальцах для получения лепестка. Насыпная масса перерабатываемого эфирномасличного сырья колеблется от 210 до 400 кг/м³. Процесс экстракции сжиженной двуокисью углерода проводят периодически в экстракционной установке, работающей под давлением до 7 МПа. Установка состоит из экстрактора, испарителя, конденсатора и сборников жидкой двуокиси углерода. Экстрактор представляет собой вертикальный сосуд из нержавеющей стали, снабженный крышкой с быстросъемным затвором и патрубками для подачи сжиженной двуокиси углерода, ее паров и отвода мисцеллы. Испаритель - сосуд из нержавеющей стали, обогреваемый через рубашку и змеевики горячей водой. Конденсатор выполнен в виде кожухотрубного горизонтального теплообменника, который охлаждается холодным рассолом, циркулирующим в системе охлаждения. Сборники сжиженной двуокиси углерода представляют собой горизонтальные сосуды. Они снабжены смотровыми стеклами для наблюдения за уровнем растворителя, манометрами и предохранительными клапанами. После экстрагирования и слива из экстрактора мисцеллы газообразную двуокись углерода, находящуюся в экстракторе, сдувают по газовой линии в газгольдер. Оттуда растворитель поступает на регенерацию: сжимается компрессором, очищается на сорбционных фильтрах и конденсируется. Затем углекислота сливается в сборники. Экстрактор открывают, проэкстрагированный материал выгружают и после загрузки новой порцией сырья повторяют процесс экстракции.

Полученный СО₂-экстракт из испарителя сливают под давлением и фасуют в банки. Установка не содержит механического побудителя циркуляции - насоса или компрессора. Процесс проточный, до полного обеднения сырья экстрактивными веществами. Продолжительность цикла экстракции зависит от вида используемого сырья и длится от 90 до 210 мин. Выход СО₂-экстрактов из эфирномасличного сырья составляет от 2 до 11 %, а для наиболее богатой экстрактивными веществами гвоздики - 16-20%.

Опытно-промышленные установки периодического действия для экстракции растительного сырья жидкой двуокисью углерода изготовлены и эксплуа-

тировались на экспериментальном заводе КНИИППа. На них можно получать CO₂-экстракты практически любого вида растительного сырья в воздушно-сухом состоянии. Применяемый растворитель - жидкая двуокись углерода при температуре 20-30°C, т. е. ниже критической.

Установка работает следующим образом. В экстракторы загружают подготовленное сырье. После герметизации быстродействующим затвором экстракторы заполняются жидкой двуокисью углерода из сборной емкости за счет гидростатического давления. Процесс осуществляется перколяцией в результате фильтрования через неподвижный слой сырья (фильтрационно-проточный метод) или при механическом перемешивании многократно рекуперированным растворителем. Выходящая из экстракторов мисцелла (раствор проэкстрагированных веществ в экстрагенте) разделяется выпариванием на экстракт и газообразную двуокись углерода в испарителе, обогреваемом водой с температурой не более 50°C. Отходящий газообразный растворитель сжижается при охлаждении в конденсаторе, расположенном в верхней точке установки, и вновь подается через термостатированные сборники на экстракцию. Готовый экстракт периодически сливается через специальный сборный узел. Снижение потерь растворителя обеспечено газгольдером и установкой УВЖС-250 для сжижения газообразной двуокиси углерода, отводимой из экстракторов. Большинство процессов механизировано.

Установка экспериментального завода КНИИППа проста по конструкции, компактна, удобна в обслуживании. Отсутствие насосов для перекачки растворителя придает ей высокую степень надежности.

Применение компрессоров позволяет расширить возможности процесса. Так, фирмой The distillers company (Gabon dioxydi) (Австралия) в сотрудничестве с Бирмингемским университетом спроектирована установка для экстракции хмеля и других веществ жидкой двуокисью углерода [3]. Номинальная производительность этой установки 30 тыс. т хмеля в год. Такие же установки созданы в Великобритании и США [4]. Они имеют четыре модифицированных варианта: схема основного из них приведена на рис. 4.1 [5].

Устройство состоит из двух идентичных экстракционных камер 1 и 2, рас-

положенных параллельно и имеющих на противоположных концах каждой камеры по паре разделительных клапанов 3 и 4. Камера выполнена в форме колонны, на входе и выходе которой стоит фильтрующая пластина, препятствующая перемещению хмеля, но пропускающая жидкую двуокись углерода. Выходные отверстия в верхней части камер соединены трубой 5, на которой расположен клапан 6 для регулирования расхода двуокиси углерода. От клапана труба ведет ко второму ходу теплообменника 8. Работа клапана регулирования расхода двуокиси углерода контролируется датчиком, следящим за уровнем жидкости таким образом, что в образе, что в межтрубном пространстве теплообменника 8 поддерживается постоянный уровень растворителя.

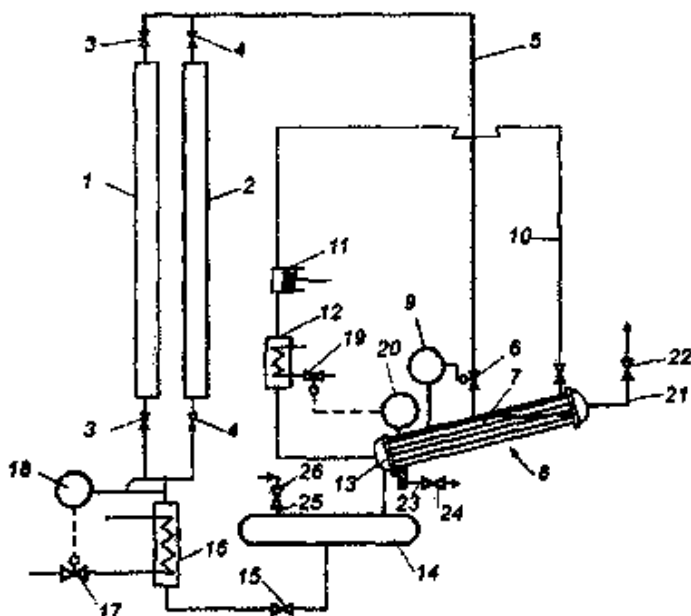


Рис. 4.1. Установка для экстракции хмеля жидким диоксидом углерода: 1, 2 – экстракционные камеры; 3, 4, 15 - разделительные клапаны; 5, 10 - трубы; 6, 17, 19, 22, 24, 26 - клапаны регулировки расхода; 7 - межтрубное пространство теплообменника; 8, 12 - теплообменники; 9 - датчик уровня жидкости; 11 - компрессор; 13 - трубное пространство теплообменника; 14 - сборник сжиженной двуокисью углерода; 16 - преохладитель; 18 - датчик температуры; 20 - датчик давления; 21, 23, 25 – патрубки

Труба 10 соединяет выход межтрубного пространства теплообменника 8 с входом компрессора, подключенного к теплообменнику 12, который в данной схеме является охладителем. Выход последнего соединен с трубным пространством теплообменника 8. Выход трубного пространства теплообменника сообщается с входом компрессора.

щается с резервуаром для сбора жидкости 14, который через разделительный клапан 15 соединен с переохладителем 16, подсоединенным к клапанам 3 и 4 входа в экстракционные камеры. Количество охлаждающей жидкости, проходящей через переохладитель, регулируется клапаном 17, работой которого управляет датчик температуры 18, измеряющий температуру жидкой двуокиси углерода, выходящей из переохладителя.

Расход охлаждающей жидкости, которая поступает в теплообменник 12, регулируется клапаном 19. Его работа зависит от датчика давления 20. Теплообменник 12 обеспечивает общее тепловое равновесие в системе. Когда давление внутри системы увеличивается, регулирующий его клапан 19 открывается, чтобы усилить охлаждение в теплообменнике 12.

Межтрубное пространство теплообменника имеет выпускное отверстие 21 с клапаном 22, регулирующим расход двуокиси углерода, и с отверстием 23 для отвода продукта с расходным клапаном 24. Патрубок 21 предназначен для отвода летучих (неконденсирующихся) веществ из межтрубного пространства теплообменника 8. Через патрубок 25 с клапаном 26 система пополняется растворителем.

Установка изготовлена из нержавеющей стали, рабочее давление в системе 5,3 МПа. Поскольку двуокись углерода находится одновременно в пространствах 7 и 13 теплообменника 6, разница давления в аппарате будет равна той, которую создает компрессор, т.е. около 0,7 МПа. Это позволяет упростить его конструкцию.

Экстракционную камеру заполняют измельченным хмелем при закрытых клапанах 3 и 4. Для удаления воздуха ее продувают газообразной двуокисью углерода, затем открывают клапан 3. Делают это для поднятия давления и создания возможности жидкой двуокиси углерода подняться в кг меру и пропитать сырье. Полученная мисцелла поступает по трубе 5 через регулирующий клапан 6 в межтрубное пространство 7, где она нагревается от труб. Жидкая двуокись углерода испаряется из раствора и по межтрубному пространству теплообменника и трубе 10 поступает в компрессор. Парообразный растворитель сжимается компрессором, нагреваясь во время сжатия газа. Последний через

теплообменник 12 попадает в трубное пространство теплообменника 8. Здесь сжатый газ конденсируется (сжижается). Тепло газа, охлаждавшегося до температуры конденсации, также скрытая теплота парообразования передаются раствору экстракта в межтрубном пространстве теплообменник 8. Это приводит к тому, что жидкая двуокись углерода, находящаяся в межтрубном пространстве 7, меняет свое состояние и выделяется из раствора в виде пара. Жидкий растворитель, образующийся в трубном пространстве теплообменника 8, поступает в резервуар 14. Затем он охлаждается переохладителе 16 до 8°C и далее поступает в экстракционную камеру 1. После экстрагирования всех веществ и хмеля клапаны 6 и 13 закрывают и оставшийся в камере жидкий растворитель используют для очистки камеры 20 воздуха. Во время разгрузки камеры 1 аналогично работает камера 2.

Следует обратить внимание, что температура в межтрубном пространстве 7 теплообменника поддерживается чуть выше 10°C . При более низкой температуре образуется кристаллогидрат $\text{CO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который, выходя из теплообменника 8, в межтрубном пространстве 7 ухудшает теплообмен

По мере увеличения концентрации, экстрагированных веществ в межтрубном пространстве теплообменника 8 какой-то момент она превышает их растворимость в жидко двуокиси углерода и образует подвижный слой в нижней части межтрубного пространства 7. Периодически продукт сливают через отверстие 23 и клапан 24.

Экстракция растительного сырья сжиженными газами при сверхкритических параметрах

Физические свойства CO_2 и их отношения к экстракционной процедуре при сверхкритических условиях показаны на рис. 4.2 [б].

Варианты экстракционных процедур перечислены ниже:

1). Полная экстракция. При этом требуется максимум рабочих давлений и температуры. Максимальная температура ограничивается необходимостью сохранения качества обрабатываемых материалов, в то время как максимум давления будет вообще зависеть от конструкции оборудования.

2). Фракционирование. Этот процесс может быть проведен при последовательном прохождении через различные условия температуры и давления. Для этих целей, добавляемый носитель может иметь весьма благотворный эффект.

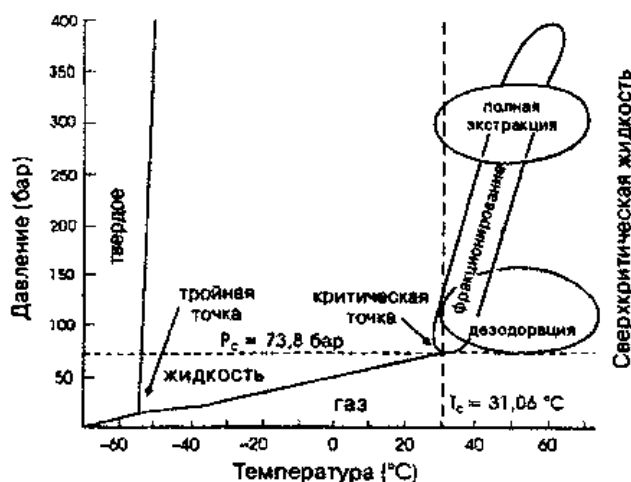


Рис.4.2. Физические состояния двуокиси углерода при различных температурах и давлениях, выделенные области используются для процессов пищевой технологии

3). Дезодорация. В общем, условия для дезодорации ограничены меньшими давлениями, чем для полной экстракции и фракционирования, так как требуется удалить лишь наиболее растворимые компоненты.

Четыре главных составляющих требуются для сверхкритической экстракционной установки: компрессор (насос) для растворителя; экстрактор; регулятор температуры или давления и сепаратор или адсорбер. Вспомогательное оборудование, такое как насосы, регуляторы и измерители потоков, также необходимо. По крайней мере, три схемы подходят для сверхкритической экстракции (см. рис. 4.3).

В первой схеме температура меняется для извлечения желаемого компонента. Экстрактор загружается и сжатый газ вводится при температуре, обеспечивающей максимум растворимости. Получающийся раствор пропускается через теплообменник и температура устанавливается на минимум растворимости извлеченных веществ в сжатом газе. Извлеченные вещества собираются в сепараторе и освобожденный от растворенных сжатый газ сжимается и рециркулирует.

Во второй схеме изменение давления используется для проведения сепарации. В этом случае обогащенная растворенными компонентами фаза подвергается

ется сбросу давления и растворенные отделяются. Затем растворитель может рециркулировать после повторного сжатия. Использование этого способа сдерживается затратами на поддержание давления. Чтобы преодолеть это предложено использовать турбину для сброса давления и для частичного возврата энергии.

Третья схема использует процесс с неподвижным слоем при соблюдении изобарных и изотермических условий. Растворяемые удаляются из смеси адсорбцией в неподвижном слое материала, такого как активированный уголь.

Следует остановиться на, так называемых, "установках для простой экстракции при высоких давлениях". Необходимо отметить, что в последнее время используют процессы, происходящие в зоне III (см. рис. 1.13, раздел 1.2). В ней давление выше критического при докритических значениях температуры и это позволяет иметь вблизи критического состояния повышенную растворимость (см. рис. 4.4).

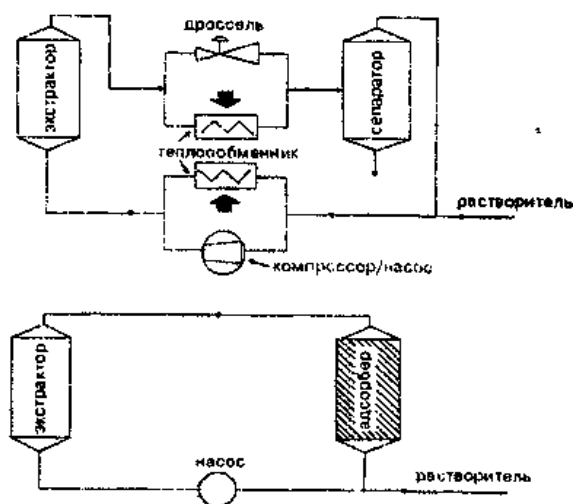


Рис. 4.3. Схемы экстракционных установок для сверхкритической экстракции: верхняя - система с устанавливаемыми давлением и температурой для извлечения растворенных; нижняя - адсорбционная система для удаления растворенного.

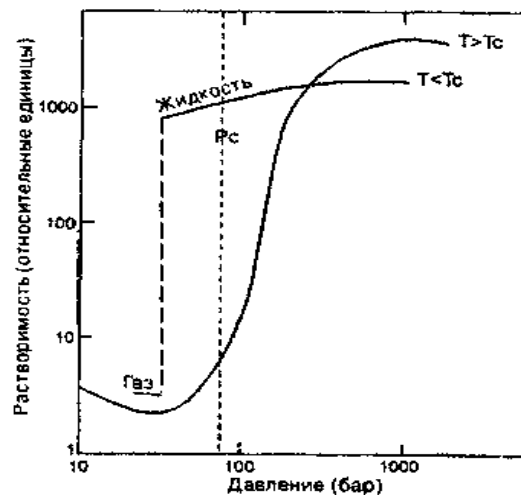


Рис. 4.4. Растворимость (при постоянной температуре) от давления.

Установка подобного типа изображена на рис. 4.5. Впервые этот способ использовался фирмой Pfizer при строительстве цеха натуральных экстрактов в США. Затем фирма Над G.F. использует этот метод для извлечения кофеина из кофе, а фирмы Jran Mayer-Bass и SKW Jrotsborg A.G. проводят опыты по извлечению натуральных ароматических и биологически активных веществ этим методом.

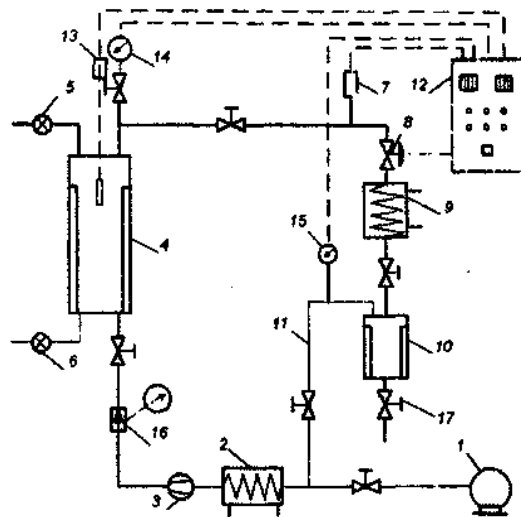


Рис. 4.5. Установка для получения хмелевых продуктов жидкой двуокисью углерода при сверхкритических давлениях: 1 - резервуар с жидкой двуокисью углерода; 2, 9 - теплообменники; 3 - насос; 4 - экстрактор; 5,6 - шлюзовые затворы; 7 - расходомер; 8 - регулирующий клапан; 10 - резервуар; 11 - трубопровод; 12 - прибор управления, 13 - датчик температуры; 14,15 - датчики давления; 16 - датчик расхода; 17 - вентиль

Растительное сырье, поступающее в тюках или кипах, распаковывается,

разрыхляется и очищается на сепараторах от металлических примесей, камней и стеблей. Измельчение растительного сырья проводят в атмосфере инертного газа. Сырье загружают в экстрактор. Сжиженный газ подается насосом в теплообменник, в котором нагревается до 31,2 °С, находясь в критическом состоянии, растворитель проходит через сырье и экстрагирует целевые компоненты. После экстрактора мисцелла проходит через редуцирующий клапан, при этом давление понижается, двуокись углерода частично испаряется. В сепараторе-испарителе экстракт подогрывается и из него удаляется остаток растворителя. Он конденсируется в конденсаторе, поступает в сборник и затем снова на экстракцию. Полученный экстракт из сепаратора-испарителя поступает на гомогенизирование и кондиционирование.

Опытная установка по переработке растительного сырья работает с 1980 г. на заводе SKW de Trotsberg. Первая промышленная установка вступила в строй в 1981 г. Производительность ее 200 кг растительного сырья в сутки.

Анализ экстрактов показал, что они полностью воспроизводят естественный состав некоторого растительного сырья по ароматическим продуктам и биологически активным веществам. Сравнивая хроматограммы летучих веществ сырья и экстракта замечено, что ни одно дополнительное вещество не образовалось в результате экстракции за счет реакции между растворителем и летучими веществами или при деструкции веществ в процессе удаления растворителя. Данный способ экстракции растительного сырья, протекавший в атмосфере инертных газов, с использованием двуокиси углерода, предохраняет компоненты растительного сырья от окисления. Именно поэтому ароматические вещества сохраняют свои начальные качества, химический состав и не содержат растворителя. Наличие же двуокиси углерода оказывает консервирующее действие.

Экстракты, полученные в сверхкритических условиях, не содержат в своем составе остатков пестицидов, например, хлорида меди, дитиокарбанатов и продуктов их разложения. Во всяком случае, в экстракте остаточное количество пестицидов по сравнению с исходным сырьем уменьшается в сотни раз и не превышает нескольких миллионных частей. При экстракции традиционными

растворителями эти значения выше. Экстракты, полученные двуокисью углерода, не содержат в себе нитратов, нет необходимости хранить их в холодильной камере. Полученный в атмосфере инертного газа экстракт не подвержен разложению при продолжительном хранении. Даже многолетние испытания такого лабильного экстракта, как экстракт хмеля, на стабильность показали, что он не меняет состав при номинальной температуре при многолетнем хранении.

Представляет интерес способ получения хмелевых продуктов с использованием двуокиси углерода в жидком состоянии в области докритических температур и сверхкритических давлений [7]. Верхняя граница сверхкритического давления составляет 100 МПа, преимущественно 50 МПа; процесс может осуществляться как периодически, так и непрерывно. Хмель используется в основном в измельченной и гранулированной форме.

Экстракция хмеля протекает быстрее с более полным извлечением ценных веществ, чем при использовании в качестве растворителя жидкой двуокиси углерода при докритическом давлении или газообразной двуокиси углерода при сверхкритических параметрах давления и температуры.

Процесс может быть осуществлен в устройстве, приведенном на рис. 4.5. Жидкий растворитель отводится из резервуара в состоянии докритического давления и докритической температуры. В теплообменнике устанавливается требуемая докритическая температура двуокиси углерода, а высоконапорным насосом достигается необходимое сверхкритическое давление. Через расходомер двуокись углерода попадает в экстрактор 4, где происходит экстракция исходного материала.

Заполняется и разгружается экстрактор либо прерывно путем открытия и закрытия верхнего штуцера после каждой экстракции, либо непрерывно за счет использования высоконапорных шлюзовых затворов 5 и 6, которые без существенного снижения давления обеспечивают постоянную подачу свежих гранул и выгрузку проэкстрагированного шрота.

Давление жидкой двуокиси углерода после выхода из экстрактора определяется с помощью датчика давления 14. Мисцелла, содержащая проэкстрагированные компоненты хмеля, подается через регулирующий клапан и теплооб-

менник 9 в напорный резервуар 10, в котором при уменьшении давления одновременно находятся проэкстрагированный продукт, жидкий и газообразный CO_2 . Жидкий растворитель, находящийся в области сверхкритического давления, отделяется через регулирующий клапан. В напорном резервуаре экстракт хмеля выпадает в осадок и выводится через вентиль.

Выходящая из напорного резервуара двуокись углерода может рециркулировать по трубопроводу. Для контроля давлений на линиях предусмотрены манометры.

Фирма Extractionstechnik [8] предусматривает применение экстракторов для переработки лекарственного сырья, чая, хмеля и т.д. сверхкритической жидкой двуокисью углерода. Предлагаемый способ отличается широким диапазоном регулирования растворяющей способности экстрагента за счет изменения давления и температуры, возможностью многоступенчатой экстракции. Продукт не окисляется, отсутствует загрязнение окружающей среды. В большинстве случаев оборудование изготавливается на заводах стран ЕЭС или в стране-покупателе. Фирма Extractionstechnik осуществляет монтаж, пусконаладочные работы поставляемого оборудования.

Экстракция растительного сырья сжатыми газами при сверхкритических параметрах

Этот вид экстракции распространен во многих странах. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционной технологией [9].

Изменением параметров давления и температуры, в случае сжатых газов, растворитель получает свойства селективного растворителя.

Установка для экстракции сверхкритическим газом (рис. 4.6) состоит из одного или нескольких экстракторов; одного или нескольких конденсаторов (если отделение производится в газообразном состоянии), системы циркуляции экстрагента; теплообменника; одного или нескольких сепараторов (испарителей).

Принцип работы установки следующий. Из промежуточного бака двуокись углерода отсасывается и сжимается до желаемого давления. Затем она нагревается в теплообменнике до желаемой температуры экстрагирования и поступает

в экстрактор, в котором находится обрабатываемый исходный материал. Из последнего селективно экстрагируется комплекс веществ, растворимых в сжатом газе при этой температуре и давлении.

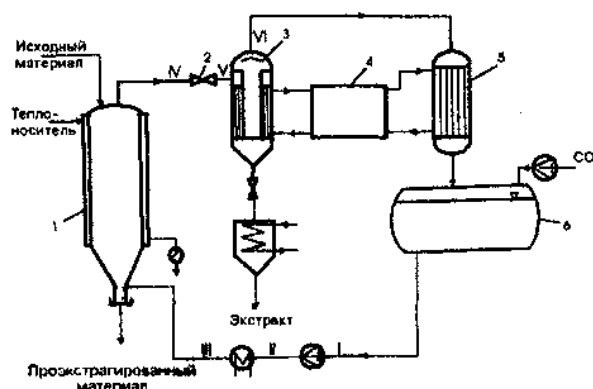


Рис. 4.6. Установка для экстракции растительного сырья сверхкритическим газом: 1 - экстрактор, 2 - вентиль, 3 - испаритель, 4 - тепловой насос, 5 - конденсатор, 6 - промежуточный бак

В испарителе экстрагент полностью испаряется из образовавшейся жидкой фазы, экстракт отделяется после охлаждения в виде готового продукта. В конденсаторе газообразная двуокись углерода сжижается и может быть возвращена в круговой процесс в качестве экстрагента.

Схема экспериментальной экстракционной установки для сверхкритической экстракции из твердого материала [9] представлена на рис.4.7.

В этой установке возможно экстрагировать твердые частицы (например, зародыши пшеницы, лепестки сои, чай и т.п.), которые размещаются в большем (емкость 4 литра) сосуде (экстрактор) из двух в установке.

Экстрактор выдерживает давление до 700 бар, может нагреваться в диапазоне 5 - 80 °С через рубашку. Экстрагируемый материал размещается между перегородками фильтровальной ткани или пористых нержавеющей стальных дисков, что обеспечивает хорошее распределение растворителя по сечению слоя и предотвращает унос мелких частиц.

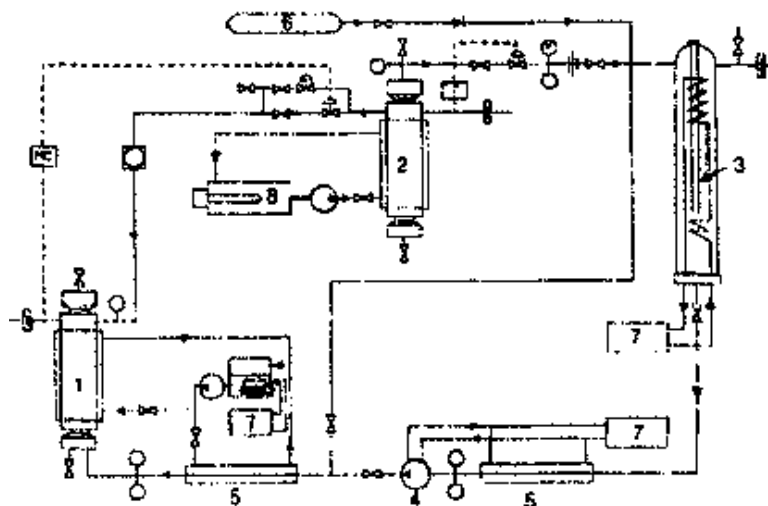


Рис. 4.7. Экспериментальная установка для сверхкритической экстракции: 1 - экстрактор, 2 - сепаратор, 3 - конденсатор, 4 - насос CO_2 , 5 - теплообменники, 6 - сборник CO_2 , 7 - холодильные машины, 8 - нагреватель

После вытеснения воздуха из системы сверхкритический CO_2 при требуемой температуре и давлении движется через неподвижный слой экстрагируемого материала и экстрагирует растворимые компоненты. Плотность сверхкритического CO_2 обычно $700-1\ 000\ \text{кг/м}^3$ и время его пребывания в сосуде 5-10 минут. Выходящий из экстрактора насыщенный растворимыми сверхкритический CO_2 может быть расширен через клапан до докритического давления (например, 65-70 бар с плотностью около $100\ \text{кг/м}^3$) во втором обогреваемом сосуде (емкость 2 литра). При этих условиях растворимость падает круто и растворимые выпадают в этом сепарационном сосуде. Свободный от растворенных CO_2 может затем пройти через второй клапан и затем сжижается в охлаждаемом конденсаторе-сборнике, чтобы быть готовым для перекачивания на следующий цикл. Процесс продолжается до тех пор пока концентрация растворимых в сверхкритическом CO_2 , выходящем из экстрактора (контроль ведется УФ спектрометром или отбором проб из сепаратора в случае жидких растворенных) становится мала и желаемая степень экстракции достигнута. В системе сбрасывается давление и после этого шрот и экстракт извлекаются.

При периодическом процессе газ-растворитель, приведенный к сверхкритическому состоянию сжатием компрессором, либо насосом с подогревателем, при прохождении через экстрактор (автоклав) способен экстрагировать из рас-

тительного сырья состав веществ, соответствующий определенному термодинамическому состоянию растворителя (давлению и температуре). Извлеченные вещества он транспортирует в однофазной смеси (в виде "насыщенного" газа-носителя). После экстрактора параметры газа-носителя изменяют таким образом, что начинается разделение фаз газа-носителя и экстракта или компонентов сложного по составу экстракта (при поэтапном изменении параметров газа-носителя).

Более или менее "разряженный" газ-носитель вновь приводится в сверхкритическое состояние и направляется в экстрактор. Таким образом, создается замкнутый контур циркуляции газа-носителя, который после многократного прохождения через экстрактор постепенно выводит экстрактивные вещества из экстрагируемого сырья. При данном способе возникает проблема, заключающаяся в том, что циркулирующий газ-носитель в сверхкритическом состоянии проходит через сырье в экстракторе, не полностью контактируя с поверхностью материала, т.е. имеются застойные зоны и возникает неравномерный контакт. Это ухудшает массообмен и увеличивает продолжительность процесса экстракции. Были сделаны попытки предусмотреть в экстракторе перемешивающее устройство для устранения этого недостатка. Однако при этом возникает сложность уплотнения валов при высоком давлении, которое может превышать 30 МПа. Применение в качестве привода перемешивающего устройства, погружного электродвигателя с защищенным статором усложняет конструкцию, затрудняет эксплуатацию экстрактора и сокращает его рабочий объем. Неудачной оказалась попытка увеличить поверхность массообмена путем добавления к экстрагируемому сырью инертных твердых наполнителей. Это уменьшало количество растительного сырья, загружаемого в экстрактор, соответственно снижалось количество готового экстракта. Для сохранения производительности экстрактора по количеству переработанного сырья, процесс потребует прерываться через более короткие промежутки времени. В течение этого времени экстрактор не участвует в извлечении экстрактивных веществ, т.е. снижается эффективность способа.

В обычных периодических установках постоянно приходится прерывать

экстракцию при снижении скорости процесса ниже известного граничного предела. При этом недостаточно полно извлекаются экстрактивные вещества из растительного сырья. Необходимость при периодической экстракции открывать и закрывать экстракторы связана с большим расходом энергии и трудовыми затратами из-за проводимого при этом периодического снижения давления до атмосферного. Кроме того, уменьшается общая продолжительность эксплуатации экстрактора и уплотняющих устройств. Возможность удержания в определенных границах вышеупомянутого расхода энергии и трудовых затрат, обусловленных периодическим открытием и закрытием экстрактора, может быть реализована при увеличении объема экстрактора. Но так как он работает при экстремально высоком давлении и напряжение на корпус экстрактора возрастает с увеличением объема и диаметра сосуда, то общие затраты на процесс повышаются сверхпропорционально увеличению объема.

Периодический экстрактор подвержен пульсирующей растягивающей нагрузке за счет периодического открытия и закрытия. Поэтому для выполнения инструкций, предписанных для сосудов, работающих под давлением, могут быть сделаны ограничения для числа допустимых пульсирующих изменений нагрузки экстрактора, в особенности при увеличенных размерах. Может случиться, что ограничение числа допустимых изменений нагрузки потребует быстрой замены экстрактора.

Таким образом, периодический экстрактор может использоваться эффективно только при сравнительно малых объемах. Для экстракции продуктов, которые поступают и должны быть обработаны в промышленных масштабах, периодический способ экстракции сверхкритическим газом не экономичен.

Фирмой Extraka Strauss GmbH (ФРГ) [10] предложены непрерывно действующая установка и способ экстракции растительного сырья сверхкритическими газами при быстром массообмене. Предложенный способ предназначен для получения кофеина из кофе или чая, для экстракции хмеля, изготовления пряных экстрактов и получения фармацевтических, биологически активных веществ из растительного сырья. Более крупные установки подобного типа могут быть использованы для переработки масличных семян, для обезжиривания

натуральных веществ. В качестве газа-носителя в сверхкритическом состоянии используют двуокись углерода, закись азота, этан, пропан, этилен, пропилен, аммиак, галогеноза-мещенные хлором и (или фтором) низкомолекулярные углеводороды и гексафторид серы. Лучший экстрагент из перечисленных веществ - двуокись углерода. Упрощенная конструкция экстракционной установки представлена на рис. 4.8. На рис. 4.8 знаком "О" обозначены дозирующие или блокирующие ventили, а знаком "М" - приводные устройства для насосов, компрессоров или других машин. Свежий газ-носитель из сборника попадает через запорный клапан 13 и дозирующий ventиль 12 к компрессору высокого давления. Последний останавливается автоматически в случае, когда номинальное давление в линии нагнетания газа-носителя слишком велико или низко в области всасывания. Сжатый компрессором газ через дозирующий ventиль 10 подводится к регулирующему, блокирующему ventилю и подается в высоконапорный накопитель 6, который через трубопровод соединен с регулирующим ventилем 5. Оттуда газ-носитель направляется в промежуточный накопитель с экстрагируемым сырьем. Их смесь проводится в непрерывном потоке через вторичную систему подачи 28, выполненную, например, в виде экструдера, через минимум одно статическое трубчатое смешительное устройство и одно фильтрующее устройство. В нем газ-носитель отделяется от осадка (шрота). После снижения давления в дросселирующем ventиле 20 растворитель в сепараторе 19 разделяется на газ-носитель и экстракт.

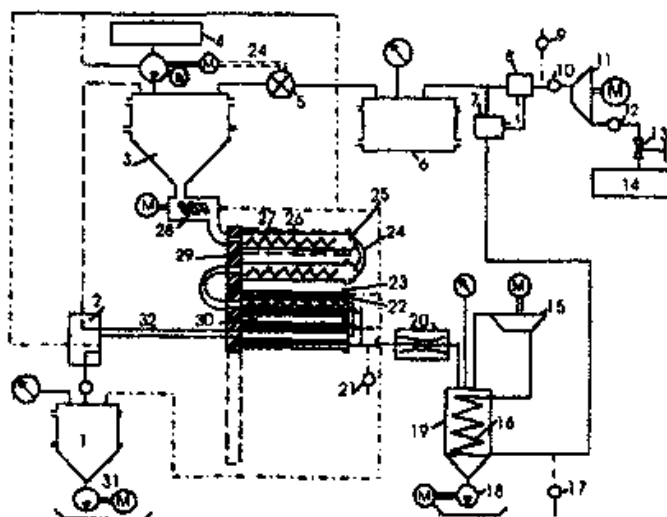


Рис. 4.8. Непрерывно действующая установка для сверхкритической экстрак-

ции: 1 - накопитель шрота; 2 - двухпозиционный клапан; 3 - промежуточный накопитель, 4 - система подачи сырья; 5, 7 - регулирующие вентили; 6 - высоконапорный накопитель; 8 - блокирующий вентиль; 9, 10, 12, 17, 21 - дозирующие вентили; 11 - компрессор высокого давления; 13 - запорный вентиль; 14 – сборник сжиженной CO₂; 15 - промежуточный компрессор; 18 - змеевик; 18 - система выгрузки экстракта; 19 - сепаратор; 20 – дросселирующий вентиль; 22 - фильтр твердых веществ; 23, 27 - напорные трубы; 24 - проводящий элемент; 25 - смесительное устройство, 26 – нагревательное устройство, 28 - вторичная система подачи; 29 - несущая плита; 30 - фильтрующее устройство; 31 - система выгрузки шрота

Давление и температуру газа-носителя повышают в промежуточном компрессоре 15. Это тепло полезно используется в змеевике 16 для избежания обледенения сепаратора. Оно может произойти из-за адиабатического расширения газа в вентиле 20. После осуществленной теплоотдачи газ* носитель вновь подается через регулирующий вентиль 13 в циркуляционный контур высокого давления.

Растительное сырье подается в устройство первичной подачи 4, из которого экстрагируемый продукт под высоким давлением поступает в промежуточный накопитель 3. От фильтрующего устройства твердых веществ отходит коллектор для шрота, Последний ведет к двухходовому двухпозиционному клапану 2, который образует соединение или через отвод с промежуточным накопителем 3, или через другой дозирующий вентиль с принимающим накопителем шрота 1. Шрот выгружается из циркуляционного контура через выпускной отводящий узел 31. Сепаратор 16 снабжен отводящим устройством 18 для слива экстракта.

Статические трубчатые смесительные устройства состоят из напорной трубы 27, где находятся один или несколько элементов для направления потока. Наружная часть смесительных устройств снабжена нагревательным устройством.

Фильтрующее устройство твердых веществ 30 имеет также трубчатую конструкцию. Внешняя напорная труба герметично закреплена с двух сторон и фиксирует у себя внутри фильтр твердых веществ. Он может быть выполнен из трубы металлокерамического сплава. Так как в фильтрующем устройстве твер-

дых веществ только внешний трубчатый кожух подвержен давлению сверхкритического газа-носителя, то металлокерамический сплав должен рассчитываться только для внутренней сжимающей нагрузки. Такие трубы имеют различную пропускную способность. За счет этого экстракционная установка может быть переоборудована индивидуально, посредством смены труб из металлокерамического сплава. Таким образом, постоянно обеспечивается максимальный расход растворителя. Через фильтр проходит только газообразная фаза газа-носителя, а осадок остается внутри него.

Количество последовательно соединенных статических трубчатых смесительных устройств и фильтров твердых веществ определяется в зависимости от вида перерабатываемого сырья и производительности установок. Первичная система подачи и дозирующий вентиль соединены друг с другом через общую линию управления или регулирования.

В установке предусмотрены предохранительные устройства, закрепленные на крышках сосудов, каждое из которых состоит из манометра и предохранительной мембраны. В различных местах контура циркуляции газа-носителя предусмотрены точки взятия проб, которые подключены к управлению процессом работы экстракционной установки через анализирующие устройства. Привод вторичной система подачи осуществляется через погружной электродвигатель с защищенным статором или через электромагнитную муфту,

Сложные процессы и установки

Преимуществом экстракции сжиженными и сжатыми газами является возможность проводить многоступенчатые процессы в течение одного производственного цикла. Первоначальные усилия и были направлены на прямую экстракцию, но во многих случаях давления, требуемые для того,

что бы добиться растворяющей способности сверхкритического растворителя, приемлемой для экономически обоснованного использования в промышленном масштабе, были чрезмерно высокими. Исследования сейчас движутся в направлении комбинирования экстракции сжиженными и сжатыми газами с

другими операциями, такими как адсорбция, абсорбция или реакция, а также к использованию носителей и соразтворителей. Интересными комбинациями являются сверхкритическая экстракция плюс реакция [11] и сверхкритическая экстракция с последующей дистилляцией [12].

Носители и соразтворители улучшают экстракцию, значительно изменяя поведение фаз. Одним из примеров является использование воды в экстракции двуокисью углерода основных азотсодержащих компонентов, таких как кофеин, никотин и пиридин. Мало известно о том, как работают носители или как подобрать их, однако, когда с ними работают, они могут значительно улучшить растворимость и зависимость растворимости от температуры. Таким образом, малое изменение температуры при постоянном давлении улучшает растворимость и ведет к снижению затрат на сжатие. Это важно для теплочувствительных растворяемых.

Другие разработки, которые будут рассчитаны на расширение применения экстракции сжиженными и сжатыми газами, должны будут увеличить приспособленность оборудования, сконструированного специально с учетом свойств сжиженных и сжатых газов и возможностью извлечения энергии на ступенях сброса давления.

Сложные процессы и установки для экстракции сжиженными газами в докритических и сверхкритических областях можно разделить на следующие основные группы:

- установки для многоступенчатого фракционирования посредством изменения параметров экстракции и изменением параметров осаждения;
- фракционирование по времени проведения процесса;
- установки для фракционирования посредством последовательной экстракции различными сжатыми газами;
- установки с использованием газов с соразтворителями;
- установки с использованием последовательно сжиженных, а затем сжатых газов, т.е. сжиженных газов докритических параметров и затем сжатых газов сверхкритических параметров;

- специализированные установки, например, для отделения солей из водных растворов.

К первому типу можно отнести установку для разделения восков [13]. Процесс экстракции проводится сжатым газом со сверхкритическими параметрами: давлением от 7,3 до 100 МПа (преимущественно 30-60 МПа) и температурой 31,4-150 °С (в основном 50 °С). Вещества разделяются при давлениях от 4 до 13 МПа (чаще всего при 3-8 МПа) и температуре 31,4-100 °С (лучше 40-80 °С).

Установка состоит из экстрактора и двух разделительных емкостей, снабженных рубашками для термостатирования процесса. Газ из емкости направляется в компрессор, предварительно нагреваясь до температуры выше критической, и в компрессоре сжимается до заданного давления. Затем он охлаждается до заданной температуры в теплообменнике и прокачивается через экстрактор. Далее растворитель направляется в один или оба разделителя одновременно. Схема позволяет включать их последовательно. В этом случае после первого разделителя находится второй разделительный клапан. Перед ними расположено по одному теплообменнику для ведения разделения при заданных температурах, каждый из которых связан тепловым насосом с теплообменником. Процесс разделения может осуществляться как при ступенчатом изменении давления и температуры в процессе экстракции, так и при проведении фракционирования в различных режимах разделения. Сырье подается в экстрактор после измельчения или обогащения.

Установка предназначена для использования различных сжатых газов, таких как: алканы и алкены, содержащие до трех атомов углерода или полностью фторированные их производные, закись азота, двуокись углерода, шестифтористая сера, аргон и азот в чистом виде или смесях.

К подобным установкам можно отнести установку, созданную в ФРГ для двухстадийного экстрагирования и многостадийного фракционирования [13].

Установка имеет два экстрактора вместимостью по 7,5л и пять однолитровых экстракционных разделителей-сепараторов в отсеке разделения экстракта. Каждый сепаратор состоит из разделителя и собственно сепаратора для удале-

ния остатка растворителя от экстракта. Двойные сепараторы используются для улавливания экстракта и рекуперации растворителя. Установка изготовлена из высококачественной нержавеющей стали и выполнена во взрывоопасном исполнении, так как рассчитана на использование различных газов в качестве растворителей. В некоторых опытах применение углеводорода и хлорированного углеводорода оказалось эффективнее, чем двуокиси углерода. Установка позволяет выдерживать рабочие температуры процесса до 350 °С и давление до 35 МПа. Экстракторы могут работать как параллельно, так и последовательно включенными, использоваться для двух-стадийной экстракции.

Для второго типа характерна установка (рис. 4.9) фирмы Studiengesellschaft Kohle mbH (ФРГ). Она состоит из экстрактора, двух разделителей - сепараторов, насоса, теплообменников и сосуда с водой. Установка предназначена для выделения кофеина из чая при сохранении полного аромата в нем [14].

Работа установки - трехстадийная. На первой стадии извлекаются ароматические вещества чистой двуокисью углерода при сверхкритических параметрах и собираются в одном из разделителей-сепараторов. На второй стадии в газообразную двуокись углерода добавляют соразтворитель - пары воды, находящиеся при сверхкритических условиях. Экстрагируют кофеин в другом разделителе-сепараторе. По окончании процесса ароматические вещества можно вернуть в чай.

На первой стадии двуокись углерода сжижается в теплообменнике 9 и насосом при заданном давлении подается в теплообменник 7, в котором нагревается до заданной температуры. При открытых вентилях 2, 3,4,13,17 двуокись углерода прокачивается через систему. Дозирующий вентиль 17 отрегулирован на установленный перепад давлений. В разделителе-сепараторе 11 поддерживается давление ниже критического и температура выше критической. Посредством теплообменника 15 температура в экстракторе и разделителе термостатируется согласно установленным в них режимам. Насос можно заменить компрессором. Для этого роль теплообменников 9 и 7 нужно поменять. Это возможно при достижении температуры выше критической в теплообменнике 9 и охлаждении сжатого газа в теплообменнике 7 до установленной температуры.

После извлечения почти всех ароматических веществ чая в разделителе-сепараторе 11 первую стадию продолжительностью от 2 до 10 ч прекращают. Отключают разделитель-сепаратор 11, а также сосуд, наполненный водой. При этом вентили 4, 5, 6, 14, 18, 23 открыты. Редукционный вентиль 18 обеспечивает заданный перепад давления. Сверхкритическая двуокись углерода проходит в сосуде через воду и насыщается влагой до входа в экстрактор. В экстракторе влажная двуокись углерода экстрагирует кофеин, сепарируя его в разделителе 12. В процессе циркуляции вода в небольших количествах осаждается в разделителе 12, поэтому она из сосуда практически не расходуется. Понижение давления в разделителе 12 или повышение температуры в нем приводит к выделению кофеина. Особенность указанного метода заключается в том, что все другие вещества из чая, кроме кофеина и ароматических, не экстрагируются.

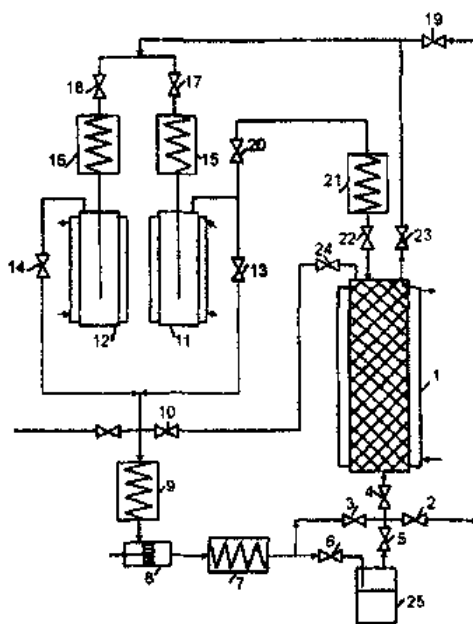


Рис. 4.9. Установка для двухстадийной экстракции растительного сырья сверхкритическим диоксидом углерода: 1 - экстрактор; 2, 3, 4, 5, 6, 10, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24 - вентили; 7, 9, 15, 16, 21 - теплообменники; 8 - насос; 11, 12 - разделители-сепараторы; 25 - сосуд с водой

После окончания второй стадии влажный чай подвергается вакуумной сушке до 50 °С. После достижения естественной влажности разделитель 12 и сосуд для воды отключаются. Вентили 2, 3, 10, 17, 19, 20, 22, 24 открыты. Теплообменник 21 обеспечивает режим разделения. Вентиль 20 играет роль редукционного. Сверхкритическая сухая двуокись углерода подается в сосуд 11, вы-

полняющий в данном случае роль экстрактора. Она экстрагирует ароматические вещества, которые выделяются в экстракторе, и чай насыщается ими - это третья стадия процесса. На этой стадии температура в экстракторе понижается ниже критической от плюс 10 до минус 10. Затем чай в экстракторе освобождается от жидкой двуокиси углерода посредством выпаривания. В результате получают продукт, содержащий кофеина менее 0,1% в сухом веществе. Общая продолжительность процесса - 10ч.

Аналогичная установка [15] предназначена для производства экстракта пряностей. Первая стадия - экстрагирование сухой сжатой двуокисью углерода в сверхкритическом состоянии, при котором экстрагируются ароматические вещества. Вторая стадия - экстракция влажной двуокисью углерода в сверхкритическом состоянии. При этом происходит экстрагирование вкусовых веществ. Могут быть использованы сверхкритические газы: низшие алканы и алкены, галоидосодержащие углеводороды, шестифтористая сера и т.д. Однако предпочтение оказывается двуокиси углерода как наиболее целесообразному растворителю для выделения компонентов пищевых продуктов.

Способ включает и третью стадию удаления водорастворимых компонентов экстракцией водой. Длительность процесса 3-4 ч. На установке фирмы Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien (ФРГ) [16] можно получать пряности в две стадии с использованием в качестве экстрагента докритического жидкого нетоксичного газа. На первой стадии используют температуру ниже критической и сверхкритическое давление. На второй используют газ в сверхкритическом состоянии и далее удаляют из пряностей полисахариды и красители водным выщелачиванием.

Установка состоит из экстрактора, снабженного рубашкой, разделителя-сепаратора, насоса и трех теплообменников. Сжиженный газ, находящийся при давлении выше критического и температуре ниже критической, подается в экстрактор. Растворитель, предварительно охлажденный в теплообменнике, сжимают насосом и доводят до необходимой температуры. Пройдя экстрактор, жидкий газ экстрагирует ароматические вещества и через редуктор и теплообменник направляется в сборник ($T > T_{кр}$, $P > P_{кр}$). В разделителе отделяются аро-

матические вещества, а газ испаряется из экстракта и направляется в теплообменник. В нем растворитель охлаждается ниже критической температуры и снова поступает в экстрактор. На второй стадии в теплообменнике и экстракторе повышается температура выше критической и давление тоже выше критического. Выходящий сжатый газ из экстрактора, насыщенный вкусовыми и ароматическими веществами, расширяется в сепараторе. Причем давление падает ниже критического и температура становится ниже температуры газа в экстракторе. При этом выделяются ароматические вещества и все вещества, отвечающие за вкус. Шрот пряностей подвергается водному выщелачиванию оставшихся полисахаридов и красителей.

Преимущественно применяют двуокись углерода. На первой стадии ее сжимают до 30-35 МПа при 28-30 °С, на второй - экстракция проводится при тех же давлениях, только температура повышается до 55-62 °С.

Экстракция в опытно-промышленных и промышленных условиях в России

Результаты проведенных экспериментальных работ по экстракции растительного сырья сжиженными газами и применению полученных экстрактов послужили основанием для проектирования и создания нового оборудования для производства CO₂-экстрактов - натуральных пищевых ароматизаторов и биологически активных веществ из растительного сырья. Впервые такое производство осуществлено в конце 1965г. на экспериментальном заводе Краснодарского НИИ пищевой промышленности, где был построен первый в мировой практике опытно-промышленный цех по выработке растительных CO₂-экстрактов. Сметно-техническая документация, технологические схемы, рабочие чертежи основного и вспомогательного оборудования, технологические инструкции по технике безопасности, ТУ на CO₂-экстракты были разработаны коллективом отдела экстракции КНИИППа. Строительные, механические и монтажные работы выполнены силами экспериментального завода КНИИППа.

Первоначально цех экстракции был оборудован двумя опытно-промышленными экстракционными установками периодического действия

мощностью по условному сырью 40 т в год каждая. Технологическая схема одной из них представлена на рис.4.10. Описание работы установки дано выше.

В последнее время [17] с использованием результатов термодинамических расчетов, приведенных в работе [48], разработана универсальная экспериментальная установка для экстракции двуокисью углерода в сжиженном и сжатом состоянии (схему смотри на рисунке 4.11), которая предназначена для исследовательских процессных и технологических работ, а также для отработки принципиальных конструкторских решений. Установка должна обеспечивать процесс экстракции как в системе твердое тело-жидкость (Т-Ж), так и жидкость-жидкость (Ж-Ж). Энергообеспечение осуществляется включенным в схему установки тепловым насосом (18).

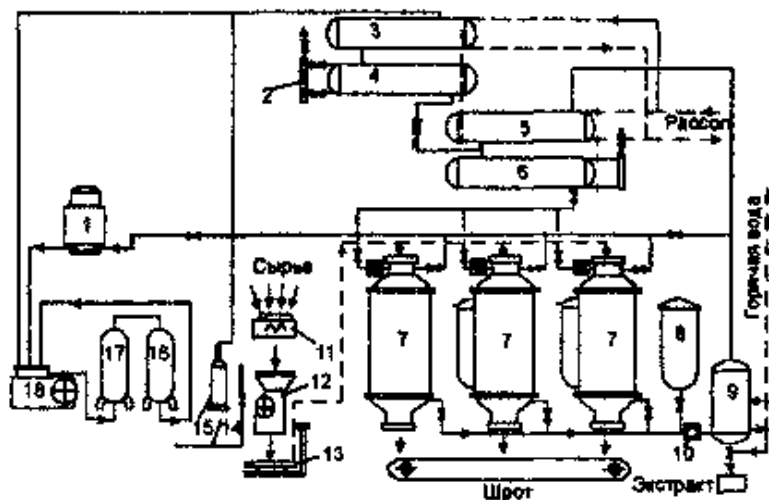


Рис. 4.10. Схема опытно-промышленной установки для обработки растительного сырья жидким CO_2 : 1 - газгольдер; 2 - указатель уровня; 3,5 - конденсаторы; 4,6 - емкости для жидкой CO_2 ; 7 - экстрактор; 8 - пульсатор; 9 - дистиллятор; 10 - смотровое окно; 11 - дозатор-смеситель для сырья; 12 - измельчающее устройство; 13 - весы; 14 – душирующее устройство; 15 - баллон с CO_2 ; 16,17 - адсорберы; 18 – компрессор

Диапазон режимов работы установки: давление P - до 300 бар, температура t - от 20 до 90°C, что обеспечит исследования как в докритической, так и в сверхкритической области.

Схема установки для экстракции газами включает, показанные на рисунке 4.11, следующие основные элементы: жидкостную экстракционную колонну 1; экстрактора для твердофазного материала 2; дистилляторы рафинада и экстракта 6,7; насосы высокого давления для растворителя и разделяемой смеси 11,13; дроссельные клапана 4, 5,17; теплообменники 8,9,10.

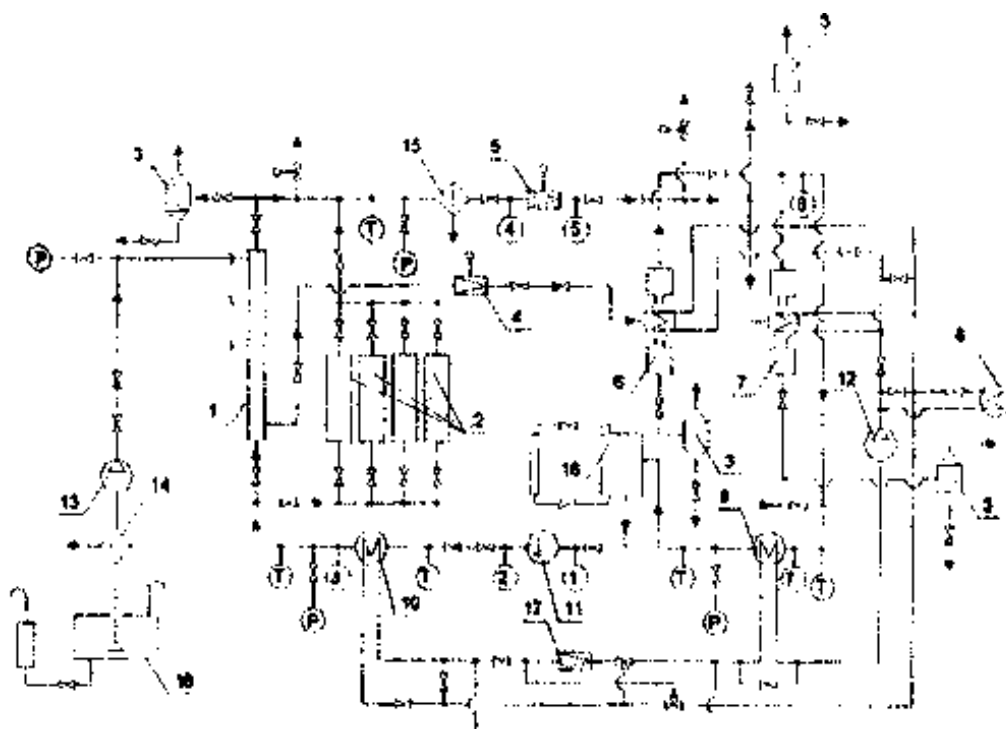


Рис. 4.11. Схема универсальной установки для экстракции диоксидом углерода: 1 - жидкостная экстракционная колонна; 2 - экстрактора для твердофазного материала; 3 - сепараторы-ловушки; 4, 5, 17 - дроссельные клапана; 6, 7 - дистилляторы рафинада и экстракта; 8, 9, 10 - теплообменники; 11, 12, 13 - насосы высокого давления; 14, 15 - фильтры экстракта и растворителя; 16, 18 - сборники разделяемой смеси и растворителя.

Изменение термодинамических параметров CO_2 при ее движении по циклу обозначено точками с номерами в кружочках. Для характерного режима сверхкритической экстракции расчеты дают следующий вариант термодинамических параметров CO_2 по отмеченным точкам: 1 - 60 бар, 17°C ; 2 - 300 бар, 43°C ; 3 - 300 бар, 60°C ; 4 - 300 бар, 60°C ; 5 - 60 бар, 22°C ; 6 - 60 бар, 40°C ; 7 - 60 бар, 40°C .

Работа установки происходит следующим образом.

Цикл начинается с точки 1. Сюда подают жидкую CO_2 из сборника 16 после конденсатора, на который пары CO_2 поступают из дистиллятора или от внешнего источника при заправке установки в начале работы.

Жидкую CO_2 берут насосом высокого давления 17 и сжимают (нагнетают по направлению к экстрактору) В результате CO_2 переходит в точке 2 под высокое давление, при этом возрастает температура (в рассматриваемом случае CO_2 уже после насоса попадает в сверхкритическое состояние).

На пути к экстрактору CO_2 проходит через теплообменник 10, где может быть дополнительно подогрета до требуемого температурного режима экстракции (при необходимости проведения процесса экстракции CO_2 в сжиженном состоянии схема может быть с помощью перекрытия соответствующих вентилях в системе теплового насоса изменена так, чтобы теплообменник стал охладителем).

При прохождении через экстрактора (между точками 3 и 4) термодинамические параметры CO_2 не изменяются, соответствуя выбранному режиму экстракции.

За экстракторами (после точки 4) установлен дроссельный клапан экстракции 5. При прохождении через клапан термодинамические параметры CO_2 изменяются (в точке 5 устанавливается P равное 60 бар, а температура снижается до 22°C), что с учетом подогрева в теплообменнике (точка 6) до 40°C позволяет выделить проэкстрагированные вещества из потока CO_2 в дистилляторе. Освобожденный от проэкстрагированных веществ поток CO_2 (точка 7) имеет те же термодинамические параметры, соответствующие сверхкритическим условиям. Перед подачей в насос 11 поток CO_2 в теплообменнике 7 конденсируется и приобретает термодинамические параметры, соответствующие точке 1 (P 60 бар и t 17°C).

Результаты расчетов [48] удельных затрат энергии на различных участках рассмотренной схемы при различных температурных режимах экстракции показывают, что суммарные удельные затраты тепла на подогрев в теплообменниках не зависят от температуры в процессе экстракции (очевидно, что дополнительный подогрев перед экстракцией позволяет на эту величину снизить подогрев после экстракции) и составляют около 180 кДж/кг CO_2 . Удельные затраты холода на конденсацию не зависят от температуры в процессе экстракции и составляет около 210 кДж/кг CO_2 . Также не зависят от температуры в процессе экстракции затраты механической энергии на привод насоса высокого давления 30 кДж/кг CO_2 . С ростом температуры в процессе экстракции (от 40 до 100°C) нарастают затраты механической энергии на привод компрессора холодильной установки (от 30 до 80 кДж/кг CO_2) и затраты холода в теплообменнике тепло-

вого насоса (от 65 до 115 кДж/кг CO₂).

В случае работы на непрерывной жидкостной экстракционной колонне схема несколько изменяется. Добавленный теплообменник для разделения рафинада не повлияет на удельные затраты энергии, так как общее количество CO₂ перераспределяется между двумя теплообменниками для разделения экстракта и рафинада.

Для универсальной установки (при ведении процесса как в системе Т-Ж, так и Ж-Ж, а также как при сверхкритических, так и докритических режимах) предложена схема, в которой теплообменник 10 до экстракторов в общей схеме энергообеспечения способен подключаться отдельно или к теплу, или к холоду, которые обеспечиваются работой холодильной установки, способной работать в режиме теплового насоса.

Для основных элементов установки приняты следующие размеры для экстракторов Т-Ж труба диаметром 102X8 и высотой 500 мм, а для жидкостной экстракционной колонны труба диаметром 56X6 и высотой 2000 мм.

Рабочий расход растворителя можно ориентировочно оценить по следующим данным.

Для экстракции Т-Ж (при экстракции хмеля принимается подача 10 кг CO₂ на 1 кг хмеля и процесс длится 4 часа), если принять в универсальной установке четыре, работающих параллельно экстрактора, указанного выше размера (для всех четырех рабочий объем составит $V_{\text{раб}}=4 \cdot 0,785 \cdot 0,086^2 \cdot 0,5=0,0116 \text{ м}^3$), то в ней будет обрабатываться количество материала $G=V_{\text{раб}} \cdot \rho_{\text{об}}=0,0116 \cdot 250=2,9$ кг. Таким образом, за весь период экстракции будет подано 29 кг CO₂ или расход 7,25 кг/ч.

Для экстракции в системе Ж-Ж известны [19] данные, что в колонне диаметром 20 мм расход сверхкритической CO₂ был 2,16 кг/ч (0,6 г/с). В расчете на принимаемую колонну с внутренним диаметром 44 мм этот расход составит 10,45 кг/ч.

Следовательно, насос высокого давления для CO₂ в установке может быть принят с паспортной производительностью 16 кг/ч на давление до 400 бар и возможностью регулировки его производительности вплоть до самой малой.

Насос для подачи разделяемой смеси может быть меньшей производительности (в 10 и более раз) и если регулировка позволяет менять производительность в широком диапазоне, то он может быть такой же, как и для CO_2 .

Принимая округленно расход CO_2 10 кг/ч, определено, что тепловой насос должен подавать $386,6 \cdot 10 = 3866$ кДж/ч, что соответствует 1,074 кВт.

Следовательно, с учетом необходимости обеспечения энергообеспечения в установку включен тепловой насос на основе ФАК-1500 на хладоне 12.

Общая характеристика установки следующая.

Все оборудование монтируется на единой раме.

Установка включает ступельную емкость для хранения запаса CO_2 объемом не менее 40 л (углекислотный баллон с уровнемерным стеклом), располагаемую между конденсатором и насосом высокого давления.

Установка обеспечивается контрольно-измерительными приборами для измерения давления и температуры, предохранительными клапанами.

Таким образом, совершенствование техники для экстракции компонентов диоксидом углерода возможно осуществить путем повышения универсальности как в направлении возможности реализации процесса в системах Т-Ж и Ж-Ж, так и использования автономных энергосберегающих систем энергообеспечения.

1.3 Методы математического моделирования технологических процессов, планирование эксперимента и математической статистики в технологии до- и сверхкритической экстракции

Математическое планирование эксперимента – это научно обоснованное предположение о поведении некоторого показателя в будущем, о возникающих направлениях.

Правильная организация эксперимента является одной из наиболее сложных задач в научной работе, направленной на поиск оптимальных условий протекания сложных процессов или на выбор оптимального состава многокомпонентных систем.

Как правило, оптимальные значения переменных в математическом выражении являются экспериментальными (максимальными или минимальными) значениями, поэтому большинство задач оптимизации сводятся к решению задач на нахождение экстремума, для решения подобных задач используются два метода:

создание теории процесса, основанной на всестороннем изучении его механизма. Этот метод применяется редко, так как системы, подлежащие оптимизации, нередко оказываются столь сложными, что не поддаются теоретическому изучению;

экспериментальная оптимизация при неполном знании процесса.

Конечной целью проведения эксперимента является получение математической модели процесса для дальнейшего его изучения, описания и прогнозирования. Математическую модель можно подучить двумя способами:

на базе "пассивных" наблюдений;

в результате планирования эксперимента (постановки опытов).

Оба этих способа имеют свои достоинства и недостатки. Пассивный эксперимент, то есть наблюдение за процессом без вмешательства в него, дает возможность получения большого числа экспериментальных значений, возможности отсева "выбросов" (точек, значения которых явно отклоняются от остальных), получения математической модели процесса. Однако получаемые значения, как правило, далеки от оптимальных. Кроме того, такой способ не да-

ет возможности найти оптимальные параметры процесса, а следовательно, не позволяет решить задачу оптимизации. И, наконец, при длительном наблюдении процесс уже нельзя считать стационарным, а методы моделирования, как правило, рассчитаны на стационарные и квазистационарные процессы.

Постановка опытов, то есть активное влияние на протекание процесса, свободна от этих недостатков, так как позволяет достаточно быстро найти оптимальные параметры процесса методом "крутого восхождения" или симплекс-планированием, однако в настоящее время проведение большого числа экспериментов вызывает значительные затраты и является экономически невыгодным. Поэтому необходимо при планировании сочетать оба этих способа.

В 1951 году Бокс и Уилсон предложили новый метод оптимизации технологических процессов (метод Бокса - Уилсона). Сущность его состоит в использовании последовательного метода изучения поверхности отклика [6]. Исследователь вначале ставит небольшую серию опытов для локального описания небольшого участка поверхности отклика полиномом первого порядка $f = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_k)$. Функция должна быть непрерывной и дифференцируемой достаточное число раз.

Далее исследователь двигается по поверхности отклика в направлении градиента линейного приближения

$$\nabla f = \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \vec{i}_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \vec{i}_2 + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \vec{i}_k, \quad (2.1)$$

где $\vec{i}_1, \vec{i}_2, \dots, \vec{i}_k$ - единичные векторы в направлении координатах осей.

Если одного линейного приближения оказывается недостаточно, то ставится новая небольшая серия опытов и находится новое направление для движения по поверхности отклика до тех пор, пока исследователь не попадает в квазистационарную область, где линейное приближение оказывается уже недостаточным, здесь ставится большая серия опытов и поверхность отклика описывается полиномом второго порядка. Движение в направлении градиента - это движение по кратчайшему пути к точке оптимума; отсюда и название: крутое восхождение.

Если поверхность отклика локально может быть описана линейным уравнением, то частные производные будут равны коэффициентам регрессии. В этом случае для движения по поверхности отклика в направлении крутого восхождения нужно независимые переменные изменять пропорционально величине соответствующих коэффициентов регрессии с учетом их знака.

Расчет "шагов" при движении по градиенту выполняют по правилам:

1) вычисляются произведения $b_i \lambda_i$, где b_i - коэффициент полинома для данного фактора, λ_i , - интервал варьирования (его рекомендуется выбирать таким образом, чтобы получить уравнение с коэффициентами одного порядка). Фактор, для которого это значение по модулю максимально, принимается за базовый, j -тый фактор;

2) для базового фактора выбирают шаг варьирования λ_i , оставляя старый интервал варьирования λ_i или вводя новый, более мелкий. При этом λ_i должен иметь знак коэффициента b_i ;

3) шаги варьирования по другим факторам определяются пропорционально базовому: $\lambda_i' = b_i \lambda_i \Delta_i$, где Δ_i - вычислено для базового фактора. Таким образом, знак шага по каждому фактору совпадает со знаком соответствующего коэффициента. Рассчитанные шаги по отдельным факторам округляются.

При первом шаге (опыте) факторы получают значения, равные основному уровню плюс рассчитанные шаги варьирования. При каждом последующем шаге значения факторов изменяют на величину шага варьирования. Движение продолжается до тех пор, пока наблюдается увеличение (если функция стремится к максимуму) или уменьшение (если функция стремится к минимуму) функции отклика.

Линейные уравнения, получаемые в результате постановки опытов при крутом восхождении, проверяются на адекватность. Как только линейное уравнение оказывается неадекватным, переходят к планированию второго порядка.

При анализе коэффициент может оказаться, что некоторые из них несущественны по нескольким причинам: основной уровень для факторов с несущественными коэффициентами близок к оптимальному; интервал варьирования по этим коэффициентам слишком мал; данные факторы не влияют на параметр

оптимизации. Для выяснения ситуации увеличивают интервалы варьирования и эксперименты повторяют. В первых двух случаях соответствующие коэффициенты увеличиваются. В третьем случае изменения коэффициентов не произойдет.

Вместо крутого восхождения можно пользоваться и симплекс - планированием, предложенным в 1962 году Спиндлей, Хекстом и Химеузором. Начиная восхождение, планируют исходную серию опытов так, чтобы точки, соответствующие условиям проведения этих опытов, образовывали правильный симплекс в многомерном факторном пространстве. Под правильным k -мерным симплексом понимается совокупность $(k+1)$ равноудаленных друг от друга точек в k -мерном пространстве. В одномерном пространстве k -мерным симплексом является отрезок прямой. При $k = 2$ симплекс представляет собой равносторонний треугольник, при $k = 3$ - тетраэдр и т. д. После первой серии опытов выявляется точка (опыт), давшая наихудшие результаты. Эта точка заменяется новой, представляющей собой ее "зеркальное отражение" относительно противоположной грани симплекса. Эта точка вместе с оставшимися снова образует правильный симплекс, центр тяжести которого смещается в направлении: худшая точка - центр тяжести остальных точек. Это направление в любом случае не является наиболее крутым, однако обращено в сторону повышения качества процесса. После реализации опыта в новой точке вновь выявляется наихудшая точка процесса, и весь алгоритм повторяется заново. Эта процедура повторяется до тех пор, пока исследователем не будет найдена квазистационарная область.

Математически симплекс - планирование можно описать в виде матрицы

$$A = \sqrt{\frac{2(k+1)}{k}} \cdot \begin{bmatrix} 1_1 & 1_2 & \dots & 1_{k-1} & 1_k \\ P_1 & 1_2 & \dots & 1_{k-1} & 1_k \\ 0 & P_2 & \dots & 1_{k-1} & 1_k \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1_{k-1} & 1_k \\ 0 & 0 & \dots & P_{k-1} & 1_k \\ 0 & 0 & \dots & 0 & P_k \end{bmatrix}, \quad (2.2)$$

где $P_i = \sqrt{\frac{1_i}{2(i+1)}}$ и $l_i = \sqrt{\frac{1}{2i(i+1)}}$ $i = 1, 2, \dots, k$.

Здесь строки матрицы рассматриваются как точки k -мерного пространства, которые образуют правильный симплекс с центром в начале координат и радиусом сферы, описанной вокруг симплекса, равным единице. То есть матрица представляет собой план исходной серии опытов, составляющих k -мерный симплекс. В столбцах указаны значения варьируемых факторов.

Точка, симметричная наихудшей, находится по формуле

$$x_i^{k+1} = 2x_i^k - x_i^i, i = 1, 2, \dots, k, \quad (2.3)$$

где x_i^k - координата наихудшей точки; x_i^i - координата центра противоположной грани, которая находится по формуле $x_i^k = \frac{\sum_{j=1, j \neq i}^{k+1} x_i^j}{k}$; x_i^{k+2} - координата новой точки, получаемой в результате отражения.

При попадании исследователя в квазистационарную область оценивают значимость квадратных членов в уравнении поверхности, которые характеризуют степень ее кривизны. Для этого ставят несколько опытов в центре симплекса и находят несмещенную оценку свободного члена в уравнении регрессии β_0 . Далее находят среднее арифметическое точек симплекса без центральных точек, которое является совместной оценкой для β_0 . Если разность этих величин мала по сравнению с ошибкой эксперимента, то кривизна поверхности отклика мала, в противном случае необходимо перейти к планированию второго порядка.

Необходимо отметить, что ориентация исходного симплекса практически не сказывается на эффективности движения. Нет надобности и в численной оценке параметра оптимизации - достаточно иметь возможность проранжировать его состояния

Математическим моделированием предусматриваются различные цели. Одной из них является изучение механизма процесса раскрытия основных закономерностей протекающих явлений и установление связей и зависимостей между режимными и конструктивными параметрами процесса. Из со-

ответствующих краевых задач в этом случае иногда удается получить теоретические уравнения и зависимости, которые после сопоставления с экспериментальными данными, коррекции и определения физических констант могут быть использованы для инженерных расчетов процесса и при конструировании аппаратов под этот процесс. Этот уровень моделирования может быть достигнут только для глубоко изученных процессов, когда известны все уравнения и их системы, описывающие связи между параметрами, а также постоянные величины, входящие в уравнения математического описания.

Чем большей новизной отличается процесс, тем меньше степень информативности его сущности. При нулевой информативности о процессе используется метод "черного ящика", то есть экспериментально отыскиваются связи между входными величинами и, используя методы статистического анализа, составляются уравнения регрессии, устанавливающие зависимости между основными факторами и их произведениями, отражающими парные и тройные соотношения.

При наличии некоторого объема информации о процессе возникает средний уровень информативности, позволяющий частично использовать детерминированные модели, представляемые дифференциальными уравнениями и их системами, а недостающую информацию почерпнуть из экспериментально-регрессионных моделей. В зависимости от того, какая частная задача подлежит решению, производится и выбор соответствующей математической модели, чаще всего представленной краевой задачей.

Статистические методы обработки результатов эксперимента

При исследовании временных зависимостей $x(t)$ и $y(t)$ известно, что, поскольку экспериментальные данные зависят от времени, то они являются динамическими рядами [86]. Динамический (временной) ряд - это данные, характеризующие один и тот же исследуемый объект, но в разные моменты времени. Число экспериментальных точек, полученных при изменениях, обычно колеблется от десяти до тридцати; это показывает, что количество уровней (отдель-

ных значений временного ряда) мало. Отсюда вытекает возможность применения для обработки данных эксперимента статистических методов, разработанных для динамических рядов с малым количеством уровней [73].

Статистической является связь переменных, на которую накладываются воздействия случайных факторов, то есть факторов, не учтенных явно в модели, но оказывающих на объект некоторое действие, величина которого заранее неизвестна и может быть описана как случайная функция. Наличие такой связи заключается в том, что изменение одной переменной приводит к изменению математического ожидания другой переменной [74]. Уравнение регрессии - это формула статистической связи между переменными.

Существуют два типа взаимосвязей между переменными x и y . В одном случае может быть неизвестно, какая из двух переменных является независимой, а какая - зависимой. В этом случае переменные равноправны, то есть присутствует статистическая связь корреляционного типа. В случае временных рядов исследуемые переменные неравноправны, так как переменные x и y зависят от времени. В этом случае время рассматривается как объясняющая (или независимая) переменная, а концентрация - как объясняемая (или зависимая) переменная.

Сглаживание экспериментальных данных

При использовании математических методов для анализа экспериментальных данных необходимо предварительное сглаживание (выравнивание) динамических рядов. Целью сглаживания является выявление более четкой тенденции развития исследуемого процесса и расчет некоторых предварительных характеристик ряда [94]. Методы сглаживания разделяются на две основные группировки: выравнивание с применением кривой, проведенной между конкретными уровнями временного ряда таким образом, чтобы она отражала тенденцию, присущую ряду и одновременно освобождала его от незначительных колебаний (регрессионный анализ); сглаживание, или механическое выравнивание отдельных уровней временного ряда с использованием фактических значений соседних уровней.

Применение первой группы методов предполагает существование некоторой закономерности на протяжении всего динамического ряда либо его отдельных периодов. Параметры подобранной кривой остаются неизменными на протяжении всей отображаемой части ряда. Регрессионный анализ проводится каждый раз при построении математической модели результатов экспериментов.

Методы механического сглаживания необходимы для уменьшения случайных погрешностей эксперимента. При реализации этих методов берется несколько первых членов ряда, образующих интервал сглаживания, для них подбирается кривая, аналитическим выражением которой служит полином, степень которого меньше числа уровней, входящих в интервал сглаживания; с помощью полинома определяется новое выравненное значение члена, находящегося в середине интервала сглаживания. Далее интервал сглаживания сдвигается на один член вправо, вычисляется следующее выравненное значение ряда, вновь производится сдвиг, потом вычисления и т. д. Число членов, составляющих интервал сглаживания, берется нечетным, в этом случае сглаженное значение ряда соответствует действительно существующему наблюдению.

Однако сглаживание можно проводить только при условии равномерности временной шкалы. Если временная шкала удовлетворяет условию равномерности, можно выполнять сглаживание рядов остатков.

Наиболее прост для проведения практических расчетов метод простой скользящей средней [93]. Для сглаживания временного ряда методом простой скользящей средней:

1: Определяется интервал сглаживания, то есть число входящих в него уровней $m(m < n)$, используя правило: если необходимо сгладить мелкие, беспорядочные колебания, то интервал сглаживания является по возможности большим и, наоборот, интервал сглаживания уменьшается, когда нужно сохранить более мелкие волны и освободиться от периодически повторяющихся колебаний, возникающих, например, из-за автокорреляции уровней;

2: Среднее значение уровней, образующих интервал сглаживания, которое одновременно является сглаживающим значением уровня, находящегося в цен-

тре интервала сглаживания, вычисляется по формуле:

$$\bar{y}_t = \frac{\sum_{i=t-p}^{t+p} y_i}{m}, \quad (2.4)$$

где i - порядковый номер уровня в интервале сглаживания;

y_i - фактическое значение i -го уровня;

m - число уровней, входящих в интервал сглаживания (всегда нечетное число);

t - текущее наблюдение временного ряда;

p - при нечетном m равно $p = \frac{m-1}{2}$

Далее интервал сглаживания сдвигается на одну точку вправо и повторяется весь алгоритм вычислений для $t + 1$ члена, снова производите сдвиг и т.д. В результате последовательного повторения данной итеративной процедуры получается $n - (m - 1)$ новых сглаженных уровней, где n - число экспериментальных точек. Первые и последние p членов с помощью данного алгоритма сгладить нельзя, их значения теряются.

При применении метода простой скользящей средней возникают следующие проблемы: выравниваются и выпуклые, и вогнутые линии; происходит сдвиг волны вдоль ряда; изменяется знак волны, то есть на кривой, соединяющей сглаженные точки, вместо выпуклого участка образуется вогнутый и наоборот. Последнее имеет место в тех случаях, когда интервал сглаживания в полтора раза превышает длину волны.

Таким образом, можно констатировать, что, если развитие процесса носит нелинейный характер, применение метода простой скользящей средней может привести к значительным искажениям исследуемого процесса. В таких случаях более надежным является применение метода взвешенной скользящей средней.

При применении метода взвешенной скользящей средней уровни, входящие в интервал усреднения, суммируются с различными весами [95]. Это связано с тем, что аппроксимация сглаживаемого динамического ряда в пределах интервала сглаживания осуществляется с использованием уровней, расчи-

тываемых по полиному $y_i = a_0 + a_1 i + a_2 \cdot i^2 + \dots$, где i - порядковый номер уровня в интервале сглаживания. Полином первого порядка $y_i = a_0 + a_1 i$ есть уравнение прямой, следовательно, метод простой скользящей средней является частным случаем метода взвешенной скользящей средней.

Вычисление взвешенной скользящей средней аналогично расчету по методу простой скользящей средней. Отличие состоит лишь в следующем:

1) на первом этапе, кроме интервала сглаживания, одновременно определяется порядок аппроксимирующего полинома, так как сглаживание динамического ряда будет более "гибким" при использовании полиномов высоких степеней и при меньших размерах интервалов сглаживания. Более длинные интервалы сглаживания и невысокий порядок используемых полиномов позволяют избавиться от случайных отклонений и мелких волн;

2) в зависимости от степени полинома и длины интервала выравнивания для расчета сглаженных уровней используются приведенные ниже формулы.

Второй и третий порядок полинома:

$$m = 5\bar{y}_t = \frac{1}{35} \cdot (-3y_{t-2} + 12y_{t-2} + 17y_t + 12y_{t+1} - 3y_{t+2});$$

$$m = 7\bar{y}_t = \frac{1}{21} \cdot (-2y_{t-3} + 3y_{t-2} + 6y_{t-1} + 7y_t + 6y_{t+1} + 3y_{t+2} - 2y_{t+3});$$

$$m = 9\bar{y}_t = \frac{1}{231} \cdot \begin{pmatrix} -21y_{t-4} + 14y_{t-3} + 39y_{t-2} + 54y_{t-1} + 59y_t + 54y_{t+1} + \\ 39y_{t+2} + 14y_{t+3} - 21y_{t+4} \end{pmatrix}.$$

Четвертый и пятый порядок полинома:

$$m = 7\bar{y}_t = \frac{1}{231} \cdot (5y_{t-3} - 30y_{t-2} + 75y_{t-1} + 131y_t + 75y_{t+1} - 30y_{t+2} + 5y_{t+3});$$

$$m = 9\bar{y}_t = \frac{1}{429} \cdot \begin{pmatrix} 15y_{t-4} - 55y_{t-3} + 30y_{t-2} + 135y_{t-1} + 179y_t + 135y_{t+1} + 30y_{t+2} - \\ - 55y_{t+3} + 15y_{t+4} \end{pmatrix};$$

$$m = 11\bar{y}_t = \frac{1}{429} \cdot \begin{pmatrix} 18y_{t-5} + 45y_{t-4} - 10y_{t-3} + 60y_{t-2} + 120y_{t-1} + 143y_t + \\ 120y_{t+1} + 60y_{t+2} - 10y_{t+3} - 45y_{t+4} + 18y_{t+5} \end{pmatrix}.$$

В приведенных формулах веса уровней получены из условия, что сумма квадратов отклонений расчетных (сглаживающих) значений уровней и фактических в интервале выравнивания минимальная.

Метод скользящих средних не дает возможности сгладить первые и последние p уровней временного ряда, что делает невозможным анализ ряда в

начальные и конечные моменты времени. Это может привести к меньшей достоверности при нахождении тренда.

Регрессионный метод

Так как любой набор экспериментальных данных представляет собой статистические данные, то зависимость между ними не является строго функциональной. Регрессионный метод позволяет описать эту зависимость с помощью кривых роста, то есть кривых, форма которых наилучшим образом соответствует характеру изменения временного ряда. Однако необходимо найти не функцию, точно следующую временному ряду, а функцию, обеспечивающую приемлемое согласование с имеющимися данными и при этом дающую правдоподобное описание рассматриваемого явления [96].

Наипростейшим способом аппроксимации данных является аппроксимация полиномом, так как любую дифференцируемую нужное число раз функцию можно разложить в функциональный ряд и затем оценить регрессию объясняемой переменной с членами этого ряда. Распространенным методом подбора полинома является метод дисперсии или метод конечных разностей [79]. Он может быть использован при выполнении следующих предположений: во-первых, уровни временного ряда состоят из случайной и систематической компонент; во-вторых, систематическая компонента является главной и может быть исключена либо уменьшена путем образования последовательных разностей; в-третьих, случайная компонента подчиняется нормальному закону распределения с математическим ожиданием, равным нулю, и постоянной дисперсией. При применении метода дисперсии:

1: вычисляются разности k -го порядка с использованием рекурсивных соотношений.

$$\begin{aligned}\nabla y_t &= y_{t+1} - y_t; \\ \nabla^2 y_t &= \nabla y_{t+1} - \nabla y_t; \\ \nabla^k y_t &= \nabla^{k-1} y_{t+1} - \nabla^{k-1} y_t.\end{aligned}\tag{2.5}$$

Разности исходного временного ряда равны нулю. 2: Для k -го разностного

ряда определяется дисперсия:

$$D_k = \frac{\sum_{t=1}^{n-k} (\nabla^k y_t)^2}{(n-k) \cdot \binom{2k}{k}}, \quad (2.6)$$

где $\binom{2k}{k}$ - биномиальный коэффициент, значения которого приведены в

таблице 2.1:

Таблица 2.1 Значения биномиальных коэффициентов при различных значениях разностных рядов

k	0	1	2	3	4	5	6	7
$\binom{2k}{k}$	1	2	6	20	70	252	924	3432

Дисперсия исходного ряда для нулевых разностей определяется по формуле:

$$D_0 = \frac{\sum_{t=1}^n y_t^2 - \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{t=1}^n y_t \right)^2}{n-1}, \quad (2.7)$$

Вычисленное очередное значение сравнивается с предыдущим k-1 значением. Процесс заканчивается при выполнении условия $|D_{k-1} - D_k| \leq \beta$, .

где β - заранее заданная положительная величина.

В качестве аппроксимирующего принимается полином, имеющей t-1 порядок.

Статистические методы обработки экспериментальных данных предполагают аппроксимацию при помощи нескольких функций из которых затем выбирается наилучшая, потому что аппроксимация полиномом имеет некоторые недостатки. Разложение в функциональный ряд всегда осуществляется в окрестности определенной точки, и лишь в этой окрестности достаточно точно аппроксимирует оцениваемую функцию. В то же время оценить зависимость требуется обычно на более или менее значительном интервале, а не только в окрестности некоторой точки. Возникают и другие проблемы: искажение отклонений и нарушение их первоначальных свойств и статистическая зависимость членов ряда между собой.

Поэтому для аппроксимации данных, кроме полиномов, используются функции различного вида: показательные, логарифмические, тригонометрические, гиперболические и так далее. В этом случае используется метод нелинейной регрессии. Различают два класса нелинейных регрессий: регрессии, нелинейные относительно включенных в анализ объясняющих переменных, но линейные по оцениваемым параметрам; регрессии, нелинейные по оцениваемым параметрам [61].

К первому классу относятся полиномы различных степеней и равно-сторонняя гипербола, у которых параметры включены аддитивно, такую модель можно привести к линейному виду простой заменой переменных. Такие модели могут быть оценены МНК.

Ко второму классу относятся степенная, показательная, экспоненциальная и другие модели. Данный класс подразделяется на два типа: нелинейные модели внутренне линейные и нелинейные модели внутренне нелинейные. Если нелинейная модель внутренне линейна, то она с помощью соответствующих преобразований может быть приведена к линейному виду. Например, степенная функция $y=a \cdot x^b$ нелинейна относительно оцениваемых параметров, однако внутренне линейна, так как приводится к линейному виду логарифмированием обеих частей по основанию e . Соответственно, оценки параметров таких моделей после соответствующих преобразований также могут быть найдены МНК.

Однако большинство моделей внутренне нелинейны по параметрам, то есть их невозможно привести к линейному виду никакими преобразованиями. Для оценки параметров таких моделей используют итеративные процедуры, например, метод Левенберга - Маркардта [72].

При анализе регрессионных моделей используется коэффициент эластичности, показывающий, на сколько процентов изменяется в среднем результат, если фактор изменяется на 1%. Формула расчета коэффициента эластичности:

$$\dot{Y} = f'(x) \cdot \frac{x}{y}, \quad (2-8)$$

где $f'(x)$ - первая производная, характеризующая соотношение приростов фактора и результата для соответствующей формы связи.

Уравнение нелинейной регрессии как и в линейной зависимости дополняется показателем корреляции, а именно индексом корреляции (R):

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sigma_{\text{очн}}^2}{\sigma_y^2}}, \quad (2-9)$$

где σ_y^2 - общая дисперсия результативного признака y ;

$\sigma_{\text{инд}}^2$ - остаточная дисперсия, определяемая исходя из уравнения регрессии $\hat{y}_x = f(x)$;

Так как $\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \cdot \sum (y - \bar{y})^2$, а $\sigma_{\hat{y}_x}^2 = \frac{1}{n} \cdot \sum (y - \hat{y}_x)^2$, то индекс корреляции можно выразить как

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum (y - \hat{y}_x)^2}{\sum (y - \bar{y})^2}}, \quad (2-10)$$

Величина данного показателя находится в границах: $0 \leq R \leq 1$, чем ближе к единице, тем теснее связь рассматриваемых признаков, тем более надежно найденное уравнение регрессии.

Автокорреляционная функция

При наличии во временном ряде тенденции и циклических колебаний значения каждого последующего уровня зависят от предыдущих. Корреляционная зависимость между последовательными уровнями временного ряда называется автокорреляцией уровней ряда.

Количественно она измерима с помощью линейного коэффициента корреляции между уровнями исходного временного ряда и уровнями этого ряда, сдвинутыми на несколько шагов во времени [83, 103].

Формула для расчета коэффициента корреляции имеет вид:

$$r_{xy} = \frac{\sum (x_j - \bar{x}) \cdot (y_j - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_j - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_j - \bar{y})^2}}. \quad (2.11)$$

В качестве переменной x рассматриваем ряд $y_2, y_3, y_4, \dots, y_n$; в качестве переменной y - ряд $y_2, y_3, y_4, \dots, y_{n-1}$. Тогда формула (1.18) примет вид:

$$r_1 = \frac{\sum_{t=2}^n (y_t - \bar{y}_1) \cdot (y_{t-1} - \bar{y}_2)}{\sqrt{\sum_{t=2}^n (y_t - \bar{y}_1)^2 \cdot \sum_{t=2}^n (y_{t-1} - \bar{y}_2)^2}}, \quad (2.12)$$

$$\text{где } \bar{y}_1 = \frac{\sum_{t=2}^n y_t}{n-1}; \bar{y}_2 = \frac{\sum_{t=2}^n y_{t-1}}{n-1}. \quad (2.13)$$

Эту величину называют коэффициентом автокорреляции уровней ряда первого порядка, так как он измеряет зависимость между соседними уровнями ряда t и $t-1$.

Аналогично можно определить коэффициенты автокорреляции второго и более высоких порядков. Так, коэффициент автокорреляции второго порядка характеризует тесноту связи между уровнями y_t и y_{t-2} и определяется по формуле:

$$r_2 = \frac{\sum_{t=3}^n (y_t - \bar{y}_3) \cdot (y_{t-2} - \bar{y}_4)}{\sqrt{\sum_{t=3}^n (y_t - \bar{y}_3)^2 \cdot \sum_{t=3}^n (y_{t-2} - \bar{y}_4)^2}}, \quad (2.14)$$

$$\text{где } \bar{y}_3 = \frac{\sum_{t=3}^n y_t}{n-2}; \bar{y}_4 = \frac{\sum_{t=3}^n y_{t-2}}{n-2}. \quad (2.15)$$

Число периодов, по которым рассчитывается коэффициент автокорреляции, называется лагом. С увеличением лага число пар значений, по которым рассчитывается коэффициент автокорреляции, уменьшается. Некоторые авторы считают целесообразным для обеспечения статистической достоверности коэффициентов автокорреляции использовать правило - максимальный лаг должен быть не больше $(n/4)$.

Важными свойствами коэффициента автокорреляции являются: во-первых, то, что он строится по аналогии с линейным коэффициентом корреляции и таким образом характеризует тесноту только линейной связи текущего и предыдущего уровней ряда. Поэтому по коэффициенту автокорреляции можно судить о наличии линейной (или близкой к линейной) тенденции. Для некоторых временных рядов, имеющих сильную нелинейную тенденцию (например, параболу второго порядка или экспоненту), коэффициент автокорреляции уровней исходного ряда может приближаться к нулю.

Во-вторых, по знаку коэффициента автокорреляции нельзя делать вывод о возрастающей или убывающей тенденции в уровнях ряда. Большинство вре-

менных рядов экспериментальных данных содержит положительную автокорреляцию уровней, однако при этом могут иметь убывающую тенденцию [103].

Последовательность коэффициентов автокорреляции уровней первого, второго и т. д. порядков называется автокорреляционной функцией временного ряда. График зависимости ее значений от величины лага (порядка коэффициента автокорреляции) называется коррелограммой.

Анализ автокорреляционной функции и коррелограммы позволяет определить лаг, при котором автокорреляция наиболее высокая, а, следовательно, и лаг, при котором связь между текущим и предыдущими уровнями ряда наиболее тесная, то есть при помощи анализа автокорреляционной функции и коррелограммы можно выявить структуру ряда.

Если наиболее высоким оказался коэффициент автокорреляции первого порядка, то исследуемый ряд содержит только тенденцию. Если наиболее высоким оказался коэффициент автокорреляции порядка τ , то ряд содержит циклические колебания с периодичностью в τ моментов времени. Если же ни один из коэффициентов автокорреляции не является значимым, то можно сделать одно из двух предположений относительно структуры этого ряда: либо ряд не содержит тенденции и циклических колебаний, то есть не имеет четко выраженной структуры, либо ряд содержит сильную нелинейную тенденцию, для выявления которой нужно провести дополнительный анализ. Поэтому коэффициент автокорреляции уровней и автокорреляционную функцию целесообразно использовать для выявления во временном ряде наличия или отсутствия трендовой компоненты и циклической (сезонной) компоненты.

Однако при исследовании реальных процессов математическая модель не может учитывать всех возможных параметров процесса. Поэтому любое уравнение или система уравнений описывает процесс с большей или меньшей степенью точности.

Множественная регрессия

Любая система является сложной - значения переменных определяются не

одной, а многими объясняющими (независимыми) переменными, в той или иной степени влияющими на изучаемую переменную. Если объясняемую или результативную переменную обозначить через y , а влияющие или факторные переменные через x_j , $j=1, \dots, m$, то связь между этими величинами можно охарактеризовать функцией регрессии $\hat{y} = f(x_1, x_2, \dots, x_m)$ или $\hat{y} = f(X)$, где $X = (x_1, x_2, \dots, x_m)$ - вектор, содержащий m компонент. Поскольку связь между переменными стохастическая, то записанное уравнение надо понимать следующим образом: при каждом фиксированном наборе значений объясняющих переменных уравнение позволяет отыскать некоторое усредненное значение y результативного признака. Записанное выше уравнение называют уравнением множественной регрессии [1].

Процесс построения и использования многофакторных моделей является достаточно сложным и включает в себя несколько этапов. Основными

этапами являются:

1) Отбор факторных признаков.

На этом этапе используется метод корреляционного анализа [105] в оценке характера зависимости между исходными признаками. Строится матрица коэффициентов парной корреляции. Рассчитываются частные и множественные коэффициенты корреляции. Оценивается их значимость на основании t -критерия Стьюдента. Исследуются связи на мультиколлинеарность.

2) Построение модели связи и оценка ее существенности.

На этом этапе используется метод регрессионного анализа [84], позволяющий решить следующие задачи: а) установление формы зависимости (положительная, отрицательная, линейная, нелинейная); б) определение функции регрессии; в) оценка неизвестных значений зависимой переменной.

Реализация этого этапа проводится по следующему плану [97]:

Определение параметров модели методом наименьших квадратов.

Построение уравнения связи методом пошагового регрессионного анализа.

Проверка адекватности регрессионной модели исследуемому явлению.

Проверка значимости коэффициентов регрессии при факторных признаках, вошедших в модель, на основе t -критерия Стьюдента.

Проверка значимости уравнения регрессии на основе F-критерия Фишера - Снедекора.

Расчет и анализ средней ошибки аппроксимации.

Расчет и анализ средней квадратической ошибки и остаточной дисперсии.

Оценка влияния отдельных факторов на основе модели.

С этой целью проводят расчет и анализ:

β -коэффициентов, построение модели связи в стандартизованном виде;

частных коэффициентов эластичности;

частных и множественного коэффициента детерминации;

Δ -коэффициентов

При практической реализации указанных этапов очень важным является построение системы показателей исследуемого процесса и определение перечня факторов, влияющих на каждый показатель. Выбор факторов связан, прежде всего, с представлением о природе взаимосвязи моделируемого показателя с другими явлениями. Однако теоретический анализ часто не позволяет однозначно ответить на вопрос о количественной взаимосвязи рассматриваемых признаков и целесообразности включения факторов в модель. Поэтому отбор факторов обычно осуществляется в две стадии: на первой подбираются факторы, исходя из сущности проблемы; на второй -на основе матрицы показателей корреляции определяют t-статистики для параметров регрессии.

Факторы, включаемые во множественную регрессию, должны отвечать следующим требованиям [100]:

1) Они должны быть количественно измеримы.

2) Факторы не должны быть линейно зависимыми (интеркоррелированными) и тем более находиться в точной функциональной связи. Включение в модель факторов с высокой интеркорреляцией, когда индекс корреляции между зависимой и независимой переменной связан с индексом корреляции между двумя независимыми переменными соотношением $R_{yx1} < R_{x1y2}$ для зависимости $y = a + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + \varepsilon$, может привести к нежелательным последствиям - система нормальных уравнений может оказаться плохо обусловленной и повлечь за собой неустойчивость и ненадежность оценок коэффициентов регрессии. Кро-

ме этого, включение в модель линейно зависимых факторов приводит к явлению мультиколлинеарности.

3) В одну модель нельзя включать совокупный фактор и образующие его частные факторы. Одновременное включение в модель таких факторов приводит к неоправданно увеличенному их влиянию на результативный признак.

4) Количество включаемых в модель факторов не должно быть слишком велико.

При проведении корреляционного анализа вся совокупность рассматривается как множество переменных (факторов), каждая из которых содержит n наблюдений; x_{ik} - i -тое наблюдение k -той переменной, $i = 1, \dots, n$, $k=1, \dots, m$. По данным наблюдениям строится корреляционная матрица размера:

	Y	1	2	...	m
Y	1	y_{x_1}	y_{x_2}	...	y_{x_m}
x_1	x_1y	1	x_1x_2		x_1x_m
2	x_2y	x_2x_1	1	...	x_2x_m
...
m	x_my	x_mx_1	x_mx_2	...	1

, или

	Y	1	2	...	m
Y	1	y_{x_1}	y_{x_2}	...	y_{x_m}
1		1	x_1x_2	...	x_1x_m
2			1	...	x_2x_m
...
m				...	1

Матрица является кососимметрической, так как $r_{x_ix_j} = r_{x_jx_i}$, для любых переменных x и x_1 , что позволяет заполнять лишь одну ее половину. Коэффициенты корреляции r_{xy} рассчитываются по формуле:

$$r_{yx} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\text{cov}(x, y)}{S_x \cdot S_y}, \quad (2.16)$$

где $\text{cov}(x, y) = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})$, $S_x^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$,

$$S_y^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2.$$

Значимость коэффициентов корреляции проверяется на основе t -критерия Стьюдента [108]. Выдвигается гипотеза $\hat{\rho}_{xy} = 0$, где ρ_{xy} - парный коэффициент

корреляции генеральной совокупности. Рассчитывается t-статистика по формуле:

$$t = \frac{|r_{xy} - \rho_{xy}|}{\sqrt{1 - r_{xy}^2}} \cdot \sqrt{n - 2}, \text{ или } t = \frac{r_{xy} \cdot \sqrt{n - 2}}{\sqrt{1 - r_{xy}^2}}. \quad (2.17)$$

Наблюдаемое значение e-статистики сравнивают с табличным, которое определяют по заданному уровню значимости α и числу степеней свободы $\nu = n - 2$. Значимыми признаются лишь те парные коэффициенты корреляции, для которых $t_{\text{наб}} > t_{\text{таб}}$.

Коэффициенты корреляции r_{xy} позволяют проранжировать факторные признаки по степени их линейного влияния на результативный признак. Коэффициенты интеркорреляции, то есть корреляции между объясняющими переменными, позволяют исключить из модели дублирующие факторы. Считается, что две переменные явно коллинеарны, то есть находятся между собой в линейной зависимости, если $r_{xixj} \geq 0,7$.

Поскольку одним из условий построения уравнения множественной регрессии является независимость действия факторов, то есть $r_{xixj} = 0$, то коллинеарность факторов нарушает это условие. Такие факторы дублируют друг друга, и один из них рекомендуется удалить из регрессии. Предпочтение при этом отдается не фактору, более тесно связанному с результатом, а тому фактору, который при достаточной тесноте связи с результативным признаком имеет наименьшую тесноту связи с другими факторами. В этом требовании проявляется специфика множественной регрессии как метода исследования комплексного воздействия факторов в условиях их независимости друг от друга. Если же взаимодействия приблизительно одинаковы, то в модель включают тот фактор, который имеет наиболее тесную связь с результативным признаком.

По величине парных коэффициентов корреляции обнаруживается лишь явная коллинеарность факторов. Наибольшие трудности возникают в том случае, если более чем два фактора связаны между собой линейной зависимостью, то есть имеет место совокупное воздействие факторов друг на друга. Это явление носит название мультиколлинеарности. Совокупное воздействие факторов

друг на друга означает, что некоторые факторы будут действовать в унисон. В результате вариация исходных данных перестает

быть независимой, и нельзя оценить воздействие каждого фактора в отдельности. Чем сильнее мультиколлинеарность факторов, тем менее надежна оценка распределения суммы объясненной вариации по отдельным факторам с помощью метода наименьших квадратов.

Пусть имеются три объясняющие переменные x_1 , x_2 и x_3 и $\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \varepsilon$ - линейное уравнение регрессии. При независимости факторов друг от друга a_j ($j = 1, 2, 3$) имеет смысл скорости изменения результативного признака y по фактор x_j при неизменном значении остальных факторов. Другими словами, a_j показывает, на сколько увеличится y при увеличении x_j на одну свою единицу при неизменном уровне остальных.

Пусть теперь признаки x_2 и x_3 интеркоррелированы, то есть, $x_3 = \lambda \cdot x_2$ (сильная линейная связь). Подставим выражение x_3 в уравнение связи: $\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_3 \lambda x_2$ или $\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + (a_2 + a_3 + \lambda)x_2$. (2.18)

$a_2 + a_3 + \lambda$ в полученном уравнении характеризует быстроту изменения y в зависимости от x_2 , параметры же a_2 и a_3 такого смысла уже не имеют.

Для оценки параметров регрессии применяют метод наименьших квадратов, при использовании которого предполагается выполнимым равенство

$$S_y = S_{\text{факт}} + S_\varepsilon, \quad (2.19)$$

где $S_y = \sum (y_i - \bar{y})^2$ - общая сумма квадратов отклонений, $S_{\text{факт}} = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ - объясняющая (факторная) сумма квадратов отклонений, $S_\varepsilon = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$ - остаточная сумма квадратов отклонений.

При независимости факторов x_1 , x_2 и x_3 $S_{\text{факт}} = S_{x_1} + S_{x_2} + S_{x_3}$, где $S_{x_1} + S_{x_2} + S_{x_3}$ - суммы квадратов отклонений, обусловленные влиянием соответствующего фактора. Если же факторы интеркоррелированы, то данное равенство нарушается.

Итак, включение в модель мультиколлинеарных факторов нежелательно в силу следующих последствий:

затрудняется интерпретация параметров множественной регрессии как ха-

рактических действий факторов в "чистом" виде; параметры линейной регрессии теряют смысл;

оценки параметров ненадежны, обнаруживают большие стандартные ошибки и меняются с изменением объема наблюдений, что делает модель непригодной для анализа и прогнозирования.

Для оценки мультиколлинеарности факторов может быть использован определитель матрицы парных коэффициентов корреляции факторных признаков R .

$$R = \begin{vmatrix} r_{x_1x_1} & r_{x_1x_2} & r_{x_1x_3} & \dots & r_{x_1x_n} \\ r_{x_2x_1} & r_{x_2x_2} & r_{x_2x_3} & \dots & r_{x_2x_n} \\ r_{x_3x_1} & r_{x_3x_2} & r_{x_3x_3} & \dots & r_{x_3x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{x_nx_1} & r_{x_nx_2} & r_{x_nx_3} & \dots & r_{x_nx_n} \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

Если бы факторы не коррелировали между собой, то все $r_{x_ix_j} = 0$ при $i \neq j$ и

$$r_{x_ix_j} = 1 \text{ при } i = j, \text{ то есть } R = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix} = 1.$$

Если между всеми x_j существует линейная зависимость, то все $r_{x_ix_j} = 1$ и

$$R = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Таким образом, чем ближе к нулю определитель R , тем значительнее мультиколлинеарность факторов и ненадежнее результаты множественной регрессии. И наоборот, чем ближе R к единице, тем меньше степень мультиколлинеарности. Оценка значимости мультиколлинеарности факторов

может быть проведена методом испытания гипотезы $\frac{H_0}{R} = 1$. Доказано, что

величина $\left[n - 1 - \frac{1}{6}(2m + 5) \lg R \right]$ имеет приближенное распределение λ^2 с $\frac{1}{2}n(n-1)$ степенями свободы. Если фактическое значение χ^2 превосходит табличное, то гипотеза H_0 отклоняется. Это означает, что $R \neq 1$, следовательно, $r_{x_i x_j} \neq 0$ при $i \neq j$, то есть между факторными признаками существует линейная связь и мультиколлинеарность доказана.

Через коэффициенты множественной детерминации можно найти переменные, ответственные за мультиколлинеарность [89]. Для этого в качестве зависимой переменной рассматривается каждый из факторов. Чем ближе коэффициент детерминации к 1, тем сильнее зависимость. Сравнивая коэффициенты между собой, можно решить проблему отбора факторов, оставляя в модели факторы с наименьшими множественными коэффициентами детерминации.

По смыслу решаемой задачи не всегда можно удалить из модели факторы, ответственные за мультиколлинеарность. Поэтому разработаны методики, позволяющие, не исключая из модели коллинеарные факторы, ослабить мультиколлинеарность.

Парные коэффициенты корреляции опосредованно учитывают влияния других факторов. Для исключения этого влияния определяют частные коэффициенты корреляции.

Частный коэффициент корреляции между факторами x_i и x_j характеризует тесноту их линейной связи при фиксированном значении всех остальных факторов.

Выборочный частный коэффициент корреляции определяется по формуле:

$$r_{ij(\text{част})} = -\frac{R_{ij}}{\sqrt{R_{ii} \cdot R_{jj}}}, \quad (2.21)$$

где R_{ij} , R_{ii} , R_{jj} - алгебраические дополнения к соответствующим элементам матрицы R . Частные коэффициенты корреляции, как и парные, изменяются в пределах от минус единицы до плюс единицы.

Сравнение частных коэффициентов друг с другом позволяет ранжировать факторы по тесноте их связи с результивным признаком. Частные коэффици-

енты корреляции, подтверждая ранжировку факторов по их воздействию на результативный признак, дают конкретную меру тесноты связи каждого фактора с этим признаком в чистом виде. Частные коэффициенты корреляции не имеют самостоятельного значения. В основном их используют на стадии формирования модели в процедуре отсева факторов.

Пусть в модель вводится три фактора, тогда частный коэффициент корреляции будет характеризовать тесноту линейной связи между любыми двумя из них при фиксированном значении третьего. Формула в этом случае принимает вид:

$$r_{x_{ij} \cdot x_k} = \frac{r_{x_{ij} x_k} - r_{x_{ij} x_j} \cdot r_{x_{jk} x_j}}{\sqrt{(1 - r_{x_{ij} x_j}^2)(1 - r_{x_{jk} x_j}^2)}}, \quad (2.22)$$

где $r_{x_{ij} x_j}$, $r_{x_{jk} x_j}$, $r_{x_{ij} x_k}$ - парные коэффициенты корреляции.

Так как значения частных коэффициентов корреляции зависят от количества факторов, введенных в модель, то принято говорить о порядке частных коэффициентов корреляции. Порядок частного коэффициента корреляции определяется количеством факторов, влияние которых исключается. Так, $r_{y x_1 x_2}$ - частный коэффициент корреляции первого порядка, $r_{y x_1 x_2 x_3}$ - частный коэффициент корреляции второго порядка, тогда парные коэффициенты корреляции $r_{y x_j}$ можно рассматривать как частные коэффициенты корреляции нулевого порядка.

Для определения тесноты связи между k -той объясняющей переменной и оставшимися переменными используется выборочный множественный коэффициент корреляции. Выборочный множественный, или совокупный, коэффициент корреляции $R_{j1,2,\dots,m}$ может быть вычислен по формуле:

$$R_{j1,2,\dots,m} = \sqrt{1 - \frac{|R|}{R_{jj}}}, \quad (2.23)$$

где $|R|$ - определитель корреляционной матрицы R , R_{jj} - алгебраическое дополнение элемента k - той же матрицы R .

В частности, в случае трех переменных ($m = 3$) можно получить формулу:

$$R_{jik} = \sqrt{\frac{r_{ij}^2 + r_{jk}^2 - 2r_{ij} \cdot r_{ik} r_{jk}}{1 - r_{jk}^2}}.$$

Множественный коэффициент корреляции заключен в пределах $0 \leq R \leq 1$. Он не меньше, чем абсолютная величина любого парного или частного коэффициента корреляции с таким же первичным индексом.

С помощью множественного (совокупного) коэффициента корреляции делается вывод о тесноте взаимосвязи, но не о ее направлении. Величина R^2 называется выборочным множественным коэффициентом детерминации. Он показывает, какую долю вариации исследуемой переменной объясняет вариация остальных переменных. Чем ближе R^2 к единице, тем большая доля вариации оказывается учтенной, тем полнее набор переменных.

Проверка значимости коэффициента детерминации осуществляется на основе F-критерия Фишера [89]:

$$F = \frac{R^2(n-m)}{(1-R^2)(m-1)}. \quad (2.24)$$

Расчетное значение F сравнивается с табличным, которое определяется заданным уровнем значимости α при числе степеней свободы $\nu_1 = m-1$ и $\nu_2 = n-m$. Если значение статистики F больше $F_{\text{таб}}$, то R^2 значимо отличается от нуля.

Задача научного исследования состоит в отыскании причинных зависимостей. Однако корреляция не вскрывает причинного характера связи. С помощью корреляционного анализа нельзя указать, какую переменную принимать в качестве причины, а какую - в качестве следствия. Иногда при наличии корреляционной связи ни одна из переменных не может рассматриваться причиной другой (например, зависимость между ростом и весом человека). Возможна связь чисто формальная, основанная на количественном соотношении между переменными величинами, не находящая никакого объяснения. Такая корреляция называется ложной. Поэтому при логических переходах от корреляционной связи между переменными к их причинной взаимообусловленности необходимо глубокое проникновение в сущность анализируемых явлений.

На втором этапе моделирования должна быть установлена форма зави-

симости между переменными. На основании корреляционного анализа для описания поведения признака y отбирается t объясняющих факторов, то есть $y = f(X)$, где $X = (x_1; x_2, x_3; \dots; x_m)$. Однако указанная зависимость не может быть строгой по двум причинам:

всегда очень трудно выявить все основные факторы, влияющие на данную переменную y ;

исследователи располагают, как правило, ограниченным набором данных наблюдений, содержащих к тому же различного рода ошибки.

Обычно предполагается, что все факторы, не учтенные явно в модели, оказывают на объект некоторое результирующее воздействие, величина которого неизвестна заранее и может быть описана как случайная функция.

Для ее описания а модель добавляют случайный параметр ε (обычно аддитивным образом), то есть модель записывают в виде:

$$y = f(a \cdot x) + \varepsilon, \quad (2.25)$$

где $a = (a_1; a_2; a_3; \dots; a_m)$ - вектор параметров.

Введение случайного компонента в модель приводит к тому, что взаимосвязь остальных ее переменных становится стохастической, что наблюдается в реальной действительности.

Предполагается, что функция $y = f(a \cdot x) + \varepsilon$, связывает переменную y с вектором независимых переменных X для данной генеральной совокупности.

На функцию ε накладываются определенные условия, такие же, как и при построении однофакторной модели. При каждом наблюдении ошибки ε_i являются случайными величинами с нулевым математическим ожиданием и постоянной дисперсией; ε_i и ε_j статистически независимы для любых i и j . Кроме того, для проверки статистической значимости оценок α предполагается, что ошибки α нормально распределены.

В качестве функции f чаще всего используются линейная, степенная, показательная и другие, допускающие линеаризацию, так как в этом случае оценку параметров α можно выполнять по методу наименьших квадратов.

Ввиду четкой интерпретации параметров наиболее широко используются

линейная и степенная функции. В линейной множественной регрессии $\hat{y}_x = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots + \alpha_m x_m$, параметры при X вносят название коэффициентов "чистой" регрессии. Они характеризуют среднее изменение результативного признака y при изменении факторного признака x на единицу при неизменном значении других факторов, закрепленных на среднем уровне.

Для генеральной совокупности уравнение линейной регрессии записывается в виде:

$$y = \alpha_0 + \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \dots + \alpha_m x_m + \varepsilon, \quad (2.26)$$

здесь α - вектор неизвестных параметров размерности $(m + 1)$. При имеющихся n наблюдениях вектора X и зависимой переменной y , чтобы формально можно было решить задачу, то есть найти некоторый наилучший вектор параметров, n должно быть больше либо равно $m + 1$ ($n \geq m + 1$). Если $n < m + 1$, можно найти бесконечно много векторов параметров, при которых линейная формула связывает y с X абсолютно точно. Если $n = m + 1$, то возникает возможность оптимизации, то есть выбора наилучшей формулы приближения для имеющихся наблюдений. Положительная разность $n - m - 1$ в этом случае называется числом степеней свободы. Если число степеней свободы мало, то статистическая надежность оцениваемой формулы невысока. Для обеспечения статистической надежности оценок параметров множественной регрессии требуется, чтобы число наблюдений по крайней мере в три раза превосходило число оцениваемых параметров.

Модели часто приходится строить при ограниченном объеме информации, поэтому даже из отобранных при помощи корреляционного анализа факторов приходится включать в модель наиболее существенные. Подходы к отбору факторов могут быть разные, поэтому существуют различные методики построения уравнения регрессии. Наиболее широкое применение получили следующие [85]:

метод исключения;

метод включения;

шаговый регрессионный анализ.

Метод исключения предполагает построение уравнения, включающего всю совокупность переменных с последующим пошаговым исключением числа переменных в модели до тех пор, пока не выполнится некоторое, наперед заданное условие.

Метод включения предполагает построение модели с наиболее влияющими факторами и дальнейшим включением других факторов до тех пор, пока регрессионная модель не будет отвечать заранее установленному критерию качества. Последовательность включения определяется с помощью частных коэффициентов корреляции: переменные, имеющие большие частные коэффициенты корреляции относительно результативного признака, первыми включаются в модель.

Шаговый регрессионный анализ предполагает исключение ранее введенного фактора на основе проведенного анализа модели.

Каждый из этих методов по-своему решает проблему отбора факторов, давая в целом близкие результаты.

В линейной модели регрессии с m факторов при l -том наблюдении зависимой переменной y_l , а объясняющих (независимых) переменных -

$$X_{l1}, X_{l2}, X_{l3}, \dots, X_{lm}, y_l = \alpha_0 + \alpha_1 X_{l1} + \alpha_2 X_{l2} + \dots + \alpha_m X_{lm} + \varepsilon_l, .$$

Введем обозначения: $Y = (y_1 y_2 \dots y_n)$ - матрица-столбец, или вектор, значений зависимой переменной размера n ,

$$X = \begin{pmatrix} 1 & X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1m} \\ 1 & X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{nm} \end{pmatrix} \text{ - матрица значений объясняющих переменных раз-}$$

мера $n \times (m + 1)$, в которую введен столбец из единиц, соответствующий наблюдаемым значениям фиктивной переменной x_0 , на которую в уравнении умножается α_0 ; $\alpha = (\alpha_0 \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_m)^T$ - матрица - столбец параметров уравнения размера $(m + 1)$; $\varepsilon = (\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3 \dots \varepsilon_m)^T$ - матрица-столбец случайных ошибок размера n .

Тогда в матричной форме модель примет вид:

$Y = X \cdot \alpha + \varepsilon$, причем матрица X детерминирована и ее столбцы линейно независимы.

Оценкой этой модели по выборке является уравнение $Y = X \cdot A + E$, где $A = (\alpha_0 \ \alpha_1 \ \alpha_2 \ \dots \ \alpha_m)^T$, $E = (\varepsilon_1 \ \varepsilon_2 \ \varepsilon_3 \ \dots \ \varepsilon_m)^T$. Для оценки вектора неизвестных параметров A применяется метод наименьших квадратов.

МТГК-оценки находят из условия минимума функционала $\hat{O} = \sum_{i=1}^n \hat{a}_i^2$.

$\sum_{i=1}^n e_i^2 = e^T \cdot e = (Y - XA)^T \cdot (Y - XA)$, так как $E = (Y - XA)$. Используя необходимое условие существования экстремума и решая систему нормальных уравнений, получают вектор оценок параметров регрессии в виде:

$$A = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y.$$

Полученные оценки являются несмещенными и эффективными. При замене в полученном выражении для вектора оценок $A = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y$ вектора значений результативного признака Y его значением по уравнению регрессии: $Y = X \cdot \alpha + \varepsilon$ получается: $A = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot (X \cdot \alpha + \varepsilon)$. На основании свойств матричных операций:

$$A = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot (X^T \cdot X) \cdot \alpha + (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot \varepsilon = \alpha + (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot \varepsilon. \text{ или}$$

$$A = \alpha + (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot \varepsilon.$$

Таким образом, оценки параметров регрессии, найденные по выборке, содержат случайные ошибки. Величина $A - \alpha$ характеризует расхождение оцененных и истинных коэффициентов регрессии. Вариации этих расхождений и будут, в конечном счете, определять точность уравнения множественной регрессии.

Статистической характеристикой степени рассеяния значений двух переменных относительно их математических ожиданий является ковариация. Она является также мерой взаимосвязи этих величин. Ковариацию величин α_i и α_j обозначают через k_{ij} . Тогда

$$k_{ij} = M[(\alpha_i - M(\alpha_i)) \cdot (\alpha_j - M(\alpha_j))] \quad (2.27)$$

В силу того, что оценки α_j являются несмещенными оценками параметров α_j , то $M(\alpha_j) = \alpha_j$, поэтому $k_{ij} = M[(\alpha_i - \alpha_i) \cdot (\alpha_j - \alpha_j)]$

При $i = j$ $k_{ij} = M[(\alpha_j - \alpha_i)^2] = \sigma_{\alpha_j}^2$

Ковариации k_{ij} при i и j , принимающих значения от единицы до n , образуют ковариационную матрицу K порядка n , диагональными элементами которой являются дисперсии оценок параметров регрессии $\sigma_{\alpha_j}^2$. Ковариационную матрицу можно записать в виде:

$$K = M[(A - \alpha)(A - \alpha)^T] \quad (2.28)$$

Учитывая, что $A = \alpha + (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot \varepsilon$, получим:

$$K = M\left[\left((X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot \varepsilon\right)\left((X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot \varepsilon\right)^T\right] = M\left[(X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon^T \cdot X \cdot (X^T \cdot X)^{-1}\right] = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot M(\varepsilon \cdot \varepsilon^T) \cdot X \cdot (X^T \cdot X)^{-1}.$$

(Матрицы $(X^T \cdot X)^{-1}$, X^T и X состоят из неслучайных элементов и могут быть вынесены за знак математического ожидания). Матрица $(X^T \cdot X)^{-1} \cdot M(\varepsilon \cdot \varepsilon^T) \cdot X \cdot (X^T \cdot X)^{-1}$ является диагональной, так как ε_i и ε_j независи-

мы между собой и $M(\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j) = \begin{cases} \sigma^2 & \text{если } i = j \\ 0 & \text{иначе} \end{cases}$ для любых j по свойству остаточной компоненты. Поэтому $M(\varepsilon \cdot \varepsilon^T) = \sigma^2 E$, тогда

$$K = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot \sigma^2 E \cdot X \cdot (X^T \cdot X)^{-1} = \sigma^2 (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot X \cdot (X^T \cdot X)^{-1} = \sigma^2 (X^T \cdot X)^{-1}.$$

матрица $(X^T \cdot X)^{-1}$ определяет не только сам вектор оценок параметров A , но и дисперсии и ковариации его элементов

Дисперсию возмущенной a можно заменить несмещенной выборочной остаточной дисперсией S^2 , а дисперсии параметров $\sigma_{\alpha_j}^2$ величинами $S_{\alpha_j}^2$ то есть

$$S^2 = \frac{1}{n - (m + 1)} \cdot \sum_{i=1}^n e_i^2 = \frac{e^T \cdot e}{n - m - 1}; \quad \sigma_{\alpha_j}^2 = K_{jj} \approx S_{\alpha_j}^2 \quad (2.30)$$

Тогда оценка дисперсии коэффициента регрессии α_j определит ся по формуле

$$S_{\alpha_j}^2 = S^2 \cdot [(X^T \cdot X)^{-1}]_{jj} \quad (2.31)$$

где $(X^T \cdot X)^{-1}_{jj}$ - диагональный элемент матрицы $(X^T \cdot X)^{-1}$. Обозначив диагональные элементы матрицы $(X^T \cdot X)^{-1}$ через b_{jj} , получим:

$$S_{\alpha_j}^2 = S^2 \cdot b_{jj}, \text{ или } S_{\alpha_j}^2 = S^2 \cdot f_{jj} \quad (2.32)$$

Значимость коэффициентов регрессии α_{ij} можно проверить, если учесть, что статистика t_{aj} имеет t-распределение Стьюдента с $\nu = n - m - 1$ степенями свободы. Для нулевой гипотезы $H_0: \alpha_j = 0$ для каждого α_j рассчитываются наблюдаемые значения t-статистики по формуле:

$$t_{\alpha_j} = \frac{\alpha_j}{S_{\alpha_j}} \quad \text{или} \quad t_{\alpha_j} = \frac{\alpha_j}{S \sqrt{b_{jj}}} \quad (235)$$

Если $t_{aj} > t(\alpha; \nu)$, то α_j значимо отличается от нуля на уровне значимости α , а соответствующий $\gamma = (1-\alpha)\%$ -ный доверительный интервал для параметра α_j есть $\alpha_j - t(\alpha; \nu) S_{\alpha_j} \leq \alpha_j \leq \alpha_j + t(\alpha; \nu) S_{\alpha_j}$

Если число степеней свободы $\nu = n - m - 1$ достаточно велико (не менее 8 - 10), то при пятипроцентном уровне значимости двусторонней альтернативной гипотезе критическое значение t-статист приблизительно равно двум. Тогда оценку α_j можно считать незначимой если $|t_{aj}| < 1$, и весьма надежной при $|t_{aj}| = 3$. Если оценка коэффициента регрессии не является значимой, то факторный признак следует вывести из модели В исследованиях исключению переменных из регрессии должен предшествовать тщательный качественный анализ Поэтому может оказаться целесообразным все же оставить в регрессионной модели одну или несколько объясняющих переменных, не оказывающих значимого влияния на результативный признак.

Регрессионная модель показывает, что вариация результативного признака Y может быть объяснена вариацией независимых переменных $X_1, X_2, X_3, \dots, X_m$ и значением ошибки e . Чтобы оценить модель в целом, нужно знать, насколько вариация обусловлена изменением факторных признаков и насколько она является следствием случайных причин. Другими словами, нужно знать, насколько мала вариация данных вокруг линии регрессии

Для оценки степени соответствия линии исходным значениям y нужно рассчитать общую сумму квадратов отклонений, объясняемую регрессией, и

остаточную сумму квадратов Se , то есть $\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$, $\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ и $\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$ /

При использовании метода наименьших квадратов стандартные отклоне-

ния связаны равенством $S_y = S_{cp} + S_e$, тогда
$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

Отношение суммы квадратов отклонений, объясняемой регрессией, к общей сумме квадратов отклонений дает долю вариации результативного признака, объясняемую изменением факторных признаков. Эта величина получила название коэффициента детерминации R^2 :

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 - \sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.34)$$

В случае парной линейной регрессии R^2 представляет собой квадрат коэффициента корреляции. Из определения следует, что R может принимать значения от нуля до единицы. В качестве меры разброса зависимой переменной обычно используется ее дисперсия; остаточная вариация может быть измерена как дисперсия отклонений вокруг линии регрессии, то есть по формуле

$\frac{1}{n-1} \cdot \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum e_i^2$. Величина $\frac{\sum e_i^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$ определяет долю необъясненной вариации во всей вариации y . При уменьшении этой доли, доля учтенной уравнением регрессии вариации возрастает.

В многофакторной регрессии добавление дополнительных объясняющих переменных увеличивает коэффициент детерминации. Поэтому его необходимо скорректировать с учетом числа объясняющих переменных. Скорректированный коэффициент детерминации вычисляется по формуле:

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{n-1}{n-m-1} \quad (2.35)$$

Скорректированный коэффициент детерминации содержит поправку на число степеней свободы. Чем больше величина t , тем сильнее различие между R^2 и \bar{R}^2 . При заданном объеме наблюдений с увеличением факторных признаков \bar{R}^2 уменьшается и может стать даже отрицательным. В этом случае он должен считаться равным нулю. С увеличением числа наблюдений различие между R^2 и \bar{R}^2 уменьшается.

Величина коэффициента множественной детерминации используется для оценки качества регрессионной модели. Низкое значение этого показателя означает, что в модель не включены существенные факторы, или рассматрива-

емая форма связи не отражает реальные соотношения между переменными, включенными в модель [89].

Тесноту связи объясняемой переменной с совокупностью факторов, включенных в модель, характеризует коэффициент множественной корреляции (индекс корреляции) R , равный корню квадратному из коэффициента детерминации, то есть $R = \sqrt{R^2}$. Его величина изменяется от нуля до единицы. Чем ближе R к единице, тем теснее связь между y и всей совокупностью факторов. Данный коэффициент является универсальным, так как он отражает тесноту связи и точность модели при любой форме связи переменных/

Коэффициенты R^2 и \hat{R}^2 являются случайными величинами, и по их значениям еще нельзя сделать вывод об их достоверности. Поэтому необходимо выполнять проверку значимости найденных случайных характеристик. Проверка значимости осуществляется на основании F -критерия Фишера, вычисляемого как отношение дисперсии исходного ряда и несмещенной дисперсии остаточной компоненты, рассчитанной на одну степень свободы.

$$\hat{r}^2 = \frac{R^2}{m} \cdot \frac{1-R^2}{n-m-1} \quad \text{или} \quad F = \frac{R^2}{1-R^2} \cdot \frac{n-m-1}{m} \quad (2.36)$$

Критическое значение можно определить по таблице по заданному уровню значимости α и числу степеней свободы $\nu_1 = m$ и $\nu_2 = n - m - 1$. Вывод о значимости делается при условии $F_{\text{наб}} > F_{\text{кр}}$.

Проверка значимости R^2 - это также проверка значимости связи между зависимой переменной и независимыми переменными. Поэтому по величине F судят о значимости построенной регрессионной модели.

В качестве меры точности построенной модели применяют несмещенную оценку дисперсии остаточной компоненты, которая представляет собой отношение суммы квадратов уровней остаточной компоненты к величине $n - m - 1$. Квадратный корень из этой величины называется стандартной ошибкой оценки:

$$s_{\hat{y}} = \sqrt{\frac{\sum e_i^2}{n - m - 1}}. \quad (2.37)$$

Помимо этого, необходимо вычислять среднюю относительную ошибку:

$$\bar{E}_{отн} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|e_i|}{y_i} \cdot 100\% . \quad (2.38)$$

Согласованность наблюдаемых значений и рассчитанных по модели считается хорошей при $\bar{E}_{отн} < 5\%$, удовлетворительной при $5\% < \bar{E}_{отн} < 10\%$ и приемлемой при $\bar{E}_{отн} < 15\%$.

Затем проводится оценка влияния отдельных факторов на результативный признак.

С этой целью проводят расчет и анализ частных коэффициентов эластичности, β - и Δ - коэффициентов. Введение этих характеристик обусловлено тем обстоятельством, что коэффициенты регрессии несопоставимы между собой по причине различия единиц измерения и разной степени колеблемости. Для устранения таких различий применяются средние частные коэффициенты эластичности, β - и Δ -коэффициенты, которые рассчитываются по формулам:

$$\varepsilon_i = a_i \cdot \frac{\bar{x}}{\bar{y}} , \quad (2.39)$$

$$\beta_i = a_i \cdot \frac{S_{x_j}}{S_y} \quad (2.40)$$

$$\Delta = r_{yx_j} \cdot \frac{\beta_j}{R^2} , \quad (2.41)$$

$$\text{где } S_{x_j}^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 , \quad S_y^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 .$$

Коэффициент эластичности показывает, на сколько процентов изменяется зависимая переменная при изменении фактора x_j на 1% при закреплённом уровне значений остальных факторов. Этот показатель не учитывает колеблемость факторов. Поэтому рассматриваются β -коэффициенты, смысл которых был указан ранее.

Указанные коэффициенты позволяют упорядочить факторы по степени влияния факторов на зависимую переменную.

Долю влияния фактора в суммарном влиянии всех факторов характеризует Δ -коэффициент. Отсюда следует, что . При корректно проводимом анализе величины Δ -коэффициентов положительны, то есть все коэффициенты регрессии имеют тот же знак, что и соответствующие пар-

ные коэффициенты корреляции. Тем не менее в случаях сильной коррелированностиTM объясняющих переменных некоторые Δ -коэффициенты могут быть отрицательными вследствие того, что соответствующий коэффициент регрессии имеет знак, противоположный парному коэффициенту корреляции.

Исследование процесса на адекватность

Любая модель после ее построения должна быть исследована на адекватность, то есть на соответствие реальному процессу [81]. Рассмотрим в общих чертах математические методы исследования модели на адекватность.

В большинстве случаев исследуемая экспериментальная зависимость в технологических процессах представляет собой динамический (временной) ряд, то есть является зависимостью некоторой величины от времени. В общем случае временной ряд можно разложить на следующие структурно образующие элементы.

- 1) регулярная, или систематическая компонента,
- 2) случайная компонента, обозначаемая ε_t .

Под систематической компонентой, или трендом, понимается изменение, определяющее общее направление развития, основную тенденцию временных рядов. В связи с этим динамическая модель, в которой развитие моделируемой системы отражается через тренд ее основных показателей, называется трендовой моделью. Для выявления тренда во временных рядах, а также для построения и анализа трендовых моделей используется аппарат теории вероятностей и математической статистики.

Составная часть временного ряда, остающаяся после выделения из него регулярной компоненты, представляет собой случайную, нерегулярную компоненту. Она является обязательной составной частью любого временного ряда, так как случайные отклонения неизбежно сопутствуют любому явлению. Если систематическая компонента временного ряда определена правильно, что как раз и составляет одну из главных целей при разработке трендовых моделей, то остающаяся после выделения из временного ряда этой компоненты так называемая остаточная последовательность (ряд остатков) будет случайной компонентой ряда, то есть будет удовлетворять следующим условиям [90]:

- 1) равенством математического ожидания случайной компоненты нулю;
- 2) случайностью колебаний уровней остаточной последовательности;
- 3) соответствием распределения случайной компоненты нормальному закону распределения;
- 4) независимостью значений уровней случайной последовательности, то есть отсутствием автокорреляции.

Независимо от вида и способа построения модели вопрос о возможности ее применения в целях анализа и прогнозирования явления может быть решен только после установления адекватности, то есть соответствия модели исследуемому процессу или объекту. Так как полного соответствия модели реальному процессу или объекту быть не может, то адекватность - в какой-то мере условное понятие. При моделировании имеется в виду адекватность не вообще, а по тем свойствам модели, которые считаются существенными для исследования.

Трендовая модель Y , конкретного временного ряда y , считается адекватной, если правильно отражает систематические компоненты временного ряда. Это требование эквивалентно требованию, чтобы остаточная компонента $\varepsilon_t = y_t - Y_t$, ($t = 1, 2, 3, \dots, n$) удовлетворяла свойствам случайной компоненты временного ряда, случайность колебаний уровней остаточной последовательности, соответствие распределения случайной компоненты нормальному закону распределения, равенство математического ожидания случайной компоненты нулю, независимость значений уровней случайной компоненты.

Проверка адекватности трендовых моделей основана на проверке выполнения у остаточной последовательности указанных четырех свойств. Если не выполняется хотя бы одно из них, модель признается неадекватной, при выполнении всех четырех свойств модель адекватна.

Проверка равенства математического ожидания случайной компоненты нулю, если она распределена по нормальному закону, осуществляется на основе t - критерия Стьюдента [84]. Расчетное значение этого критерия задается формулой:

$$t = \frac{\bar{\varepsilon} - 0}{S_{\varepsilon}} \cdot \sqrt{n}, \quad (2.42)$$

где $\bar{\varepsilon}$ - среднее арифметическое значение уровней остаточной последовательности ε_t .

S_{ε} - стандартное (среднеквадратическое) отклонение для этой последовательности.

Если расчетное значение t меньше табличного значения t_{α} статистики Стьюдента с заданным уровнем значимости α и числом степеней свободы $n-1$, то гипотеза о равенстве нулю математического ожидания случайной последовательности принимается; в противном случае эта гипотеза отвергается и выбранная модель считается неадекватной.

Проверка случайности колебаний уровней остаточной последовательности означает проверку гипотезы о правильности выбора вида тренда. Для исследования случайности отклонений от тренда мы располагаем набором разностей:

$$\xi_t = y_t - Y_{\text{т}}, (t=1, 2, 3, \dots, n). \quad (2.43)$$

Характер этих отклонений изучается с помощью ряда непараметрических критериев. Одним из таких критериев является критерий серий, основанный на медиане выборки [103].

Ряд из величин ε_t располагают в порядке возрастания их значений и находят медиану ε_m полученного вариационного ряда, то есть срединное значение при нечетном n или среднее арифметическое из двух срединных значений при четном n . Возвращаясь к исходной последовательности ε_t , и сравнивая значения этой последовательности с ε_m , ставят знак "плюс", если значение ε_t превосходит медиану, и знак "минус", если оно меньше медианы; в случае равенства сравниваемых величин соответствующее значение опускается. Таким образом, получается последовательность, состоящая из плюсов и минусов, общее число которых не превосходит n . Последовательность подряд идущих плюсов или минусов называется серией. Для того чтобы последовательность ε_t была случайной выборкой, протяженность самой длинной серии не должна быть слишком большой, а общее число серий - слишком малым.

Протяженность самой длинной серии обозначается через K_{\max} , а общее число серий - через ν . Выборка признается случайной, если выполняются следующие неравенства для 5 %-ного уровня значимости:

$$\begin{aligned}
 K_{\max} &< [3.3(\lg n + 1)]; \\
 v &> \left[\frac{1}{2} (n + 1 - 1.96\sqrt{n-1}) \right],
 \end{aligned}
 \tag{2.44}$$

где квадратные скобки означают целую часть числа.

Если хотя бы одно из этих неравенств нарушается, то гипотеза о случайном характере отклонений уровней временного ряда от тренда отвергается и, следовательно, трендовая модель признается неадекватной.

Другим критерием для данной проверки может служить критерий пиков (поворотных точек), основанный на сравнении числа пиков ряда остатков экспериментальных данных, полученных из формулы, и табличного значения числа пиков [83].

В настоящей работе использован критерий поворотных точек, так как этот метод дает хорошие результаты и, кроме того, нагляден и прост в применении.

При использовании критерия поворотных точек уровень последовательности ε_t считается максимумом, если он больше двух рядом стоящих уровней, то есть $\varepsilon_{t-1} < \varepsilon_t > \varepsilon_{t+1}$, и минимумом, если он меньше обоих соседних уровней, то есть $\varepsilon_{t-1} > \varepsilon_t < \varepsilon_{t+1}$. В обоих случаях ε_t считается поворотной точкой; общее число поворотных точек для остаточной последовательности обозначается через p .

В случайной выборке математическое ожидание числа точек поворота \bar{p} и дисперсия σ_p^2 выражаются формулами.

$$\begin{aligned}
 \bar{p} &= \frac{2}{3} \cdot (n - 2), \\
 \sigma_p^2 &= \frac{16n - 29}{90}.
 \end{aligned}
 \tag{245} \tag{246}$$

Критерием случайности с 5%-ным уровнем значимости, то есть с доверительной вероятностью 95%, является выполнение неравенства

$$p > \left[\bar{p} - 1.96\sqrt{\sigma_p^2} \right],
 \tag{2.47}$$

где квадратные скобки означают целую часть числа. Если это неравенство не выполняется, трендовая модель считается неадекватной.

Проверка соответствия распределения случайной компоненты нормальному закону распределения может быть произведена лишь приближенно [81] с помощью исследования показателей асимметрии (γ_1) и эксцесса (γ_2), так как

временные ряды, как правило, не очень велики. При нормальном распределении показатели асимметрии и эксцесса некоторой генеральной совокупности равны нулю. Так как предполагается, что отклонения от тренда представляют собой выборку из генеральной совокупности, то можно определить только выборочные характеристики асимметрии и эксцесса и их ошибки:

$$\hat{\gamma}_1 = \frac{\frac{1}{n} \cdot \sum_{t=1}^n \varepsilon_t^3}{\sqrt{\left(\frac{1}{n} \cdot \sum_{t=1}^n \varepsilon_t^2\right)^3}}; \quad \sigma_{\hat{\gamma}_1} = \sqrt{\frac{6(n-2)}{(n+1)(n+3)}};$$

$$\hat{\gamma}_2 = \frac{\frac{1}{n} \cdot \sum_{t=1}^n \varepsilon_t^4}{\left(\frac{1}{n} \cdot \sum_{t=1}^n \varepsilon_t^2\right)^2} - 3; \quad \sigma_{\hat{\gamma}_2} = \sqrt{\frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2 \cdot (n+3)(n+5)}}. \quad (2.48)$$

В этих формулах γ_1 - выборочная характеристика асимметрии; γ_2 - выборочная характеристика эксцесса, σ_{γ_1} и σ_{γ_2} - соответствующие среднеквадратические ошибки

Если одновременно выполняются следующие неравенства.

$$|\hat{\gamma}_{11}| < 1.5\sigma_{\hat{\gamma}_1}; \quad \left| \hat{\gamma}_2 + \frac{6}{n+1} \right| < 1.5\sigma_{\hat{\gamma}_2} \quad (249)$$

то гипотеза о нормальном характере распределения случайной компоненты принимается.

Если выполняется хотя бы одно из неравенств

$$|\hat{\gamma}_1| \geq 2\sigma_{\hat{\gamma}_1}, \quad \left| \hat{\gamma}_2 + \frac{6}{n+1} \right| \geq 2\sigma_{\hat{\gamma}_2}, \quad (250)$$

то гипотеза о нормальном характере распределения случайной компоненты отвергается, трендовая модель признается неадекватной. Другие случаи требуют дополнительной проверки с помощью более сложных критериев.

Однако, кроме данного метода, известен ряд других методов проверки нормальности закона распределения случайной величины: метод Вестер-гарда, RS-критерий и другие [1]. В данной работе рассматривается наиболее простой из них, основанный на RS-критерии. Этот критерий численно равен отношению размаха вариации случайной величины R к стандартному отклонению S:

$$\frac{R}{S} = \frac{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}}{\sqrt{\sum \frac{\varepsilon_i^2}{n-1}}} \quad (2.51)$$

Вычисленное значение Л5-критерия сравнивается с табличными (критическими) нижней и верхней границами данного отношения, и если это значение не попадает в интервал между критическими границами, то с заданным уровнем значимости гипотеза о нормальности распределения отвергается; в противном случае эта гипотеза принимается. Значения критических границ $\hat{\Lambda}$ -критерия для уровня значимости $\alpha=0,05$ и $\alpha=0,10$ приведены в таблице.

Таблица 2.2. Критические значения RS-критерия для различного количества экспериментальных точек при вероятности ошибки $\alpha=0,05$ и $\alpha=0,10$

Объем вы- борки	k=1		k = 2	
	Вероятность ошибки			
	0,05	0,10	0,10	0,05
10	2,67	2,76	3,57	3,685
11	2,74	2,84	3,68	3,8
12	2,8	2,9	3,78	3,91
13	2,86	2,96	3,87	4,00
14	2,92	3,02	3,95	4,09
15	2,97	3,07	4,02	4,17

Здесь k = 1 - нижняя граница; k=2- верхняя граница RS-критерия.

Проверка независимости значений уровней случайной компоненты, то есть проверка отсутствия существенной автокорреляции в остаточной последовательности может осуществляться по ряду критериев, наиболее распространенным из которых является d - критерий Дарбина - Уотсона [80]. Расчетное значение этого критерия определяется по формуле:

$$d = \frac{\sum (\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1})^2}{\sum \varepsilon_i^2}, \quad (2.52)$$

где ε_i - остаточные величины (отклонения уровней от трендов).

Для проверки гипотезы об отсутствии автокорреляции в остаточных величинах расчетное значение d сравнивается с табличными d_1 и d_2 :

если $d > d_2$ ($4 - d_2$), то гипотеза об отсутствии автокорреляции принима-

ется;

если $d < d_1$, то гипотеза об отсутствии автокорреляции отвергается;

если $d_1 \leq d \leq d_2$ или находится в пределах между $(4 - d_2)$ и $(4 - d_1)$, то ничего определенного сказать нельзя и требуется дальнейшее исследование; если $d > (4 - d_1)$, то имеет место отрицательная автокорреляция.

Некоторые табличные значения критерия Дарбина - Уотсона для различного числа уровней ряда n и числа определяемых параметров модели k представлены в таблице 2.3 (уровень значимости 5%):

Таблица 2.3. Значения критерия Дарбина - Уотсона

n	* = 1		k = 2		A = 3	
	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂
10	0,88	1,32	0,70	1,64	0,53	2,02
И	0,93	1,32	0,66	1,60	0,60	1,93
12	0,97	1,33	0,81	1,58	0,66	1,86
13	1,01	1,34	0,86	1,56	0,72	1,82
14	1,05	1,35	0,91	1,55	0,77	1,78
15	1,08	1,36	0,95	1,54	0,81	1,75

Для случая, когда коэффициент Дарбина - Уотсона попадает в интервал $d_1 \leq d \leq d_2$ или находится в пределах между $(4 - d_2)$ и $(4 - d_1)$, необходимо применить анализ модели по первому коэффициенту автокорреляции

$$k = \frac{n \cdot \sum \varepsilon_t \cdot \varepsilon_{t+1}}{(n-1) \cdot \sum \varepsilon_t^2} \quad (2.53)$$

Если полученное значение $|k| < r_{\text{таб}}$, то гипотеза об отсутствии автокорреляции принимается, в противном случае — отвергается.

1.4 Основные задачи исследования.

Существующие технологии извлечения ценных компонентов из растительного сырья в докритическом или сверхкритическом состояниях диоксида углерода имеют как преимущества, так и ряд существенных недостатков, относящихся к полноте химического состава экстрактов, величинам энергетических затрат и трудоемкости изготовления аппаратуры. Это обстоятельство приводит

к ненужной конкуренции между производителями до- и сверхкритических CO_2 - экстрактов и дезориентирует потребителей.

В связи с вышеизложенным, весьма перспективна авторская гипотеза о сочетании в едином экстракционном модуле процессов до- и сверхкритической CO_2 – экстрагирования или десорбции ценных компонентов из некоторых видов витаминосодержащего растительного сырья.

С целью интенсификации технологических процессов извлечения ценных компонентов из растительного сырья методами газожидкостной экстракции, для улучшения качественного состава CO_2 - экстрактов за счет обогащения высоколетучих ароматических соединений докритических экстрактов компонентами жиросодержащих и фенольных веществ из сверхкритических экстрактов, также для оптимизации совмещенного процесса до- и сверхкритической CO_2 - экстракции методами математического моделирования, были поставлены основные задачи исследования:

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить характерные виды витаминосодержащего растительного сырья для выработки CO_2 - экстрактов и сверхкритических CO_2 - экстрактов;
- разработать математическую модель для оптимизации совмещенного процесса до- и сверхкритической CO_2 - экстракции.
- в лабораторных условиях отработать режимы до- и сверхкритической экстракции лимонника китайского, плодов облепихи, хвои пихты кавказской, хвои пихты сибирской, шиповника яблочного.
- усовершенствовать технологию извлечения ценных компонентов из растительного сырья жидким диоксидом углерода, путем совмещения процессов до- и сверхкритической CO_2 - экстракции, используя бескомпрессорный способ подачи растворителя.
- интенсифицировать газожидкостные методы извлечения ценных компонентов из сырья.

- изучить химический состав экстрактов лимонника китайского, плодов облепихи, хвои пихты кавказской, хвои пихты сибирской, шиповника яблочного, полученных до- и сверхкритическим способами.
- разработать рекомендации по применению совмещенных до- и сверхкритических экстрактов, при производстве и консервировании продуктов питания.
- рассчитать экономическую эффективность производства совмещенных CO₂-экстрактов в условиях цеха экстракции ООО «Компания Караван».

Глава 2. Характеристика сырья, методы анализа, методы планирования эксперимента и статистические методы обработки результатов эксперимента.

2.1 Характеристика объектов исследования.

В соответствии с целью и задачами работы в качестве объектов исследований использовались различные части лекарственных растений.

Некоторые лекарственные растения и пряности поставлялись перерабатывающим предприятием края «Явента - Плюс», а отечественные аналоги, приобретались в фирме «Сортсемоощ» в 2002 году.

Товароведческие характеристики используемых в работе лекарственных растений приведены в табл. 2.1 /22 – 25, 31/.

Таблица 2.1 – Характеристика исследуемых видов растительного сырья.

Название пряности и ГОСТ	Показатели качества				
	Внешний вид и цвет	Вкус и запах	Содержание, %		
			Влаги, не более	Эфирного масла, не менее	Золы, не более
1	2	3	4	5	6
Лимонник китайский					
Облепиха					
Хвоя пихты Сибирской					
Хвоя пихты Кавказской					
Шиповник майский					

2.2 Методы анализа и схема исследований

Схема экспериментальных исследований представлена на рис. 2.1.

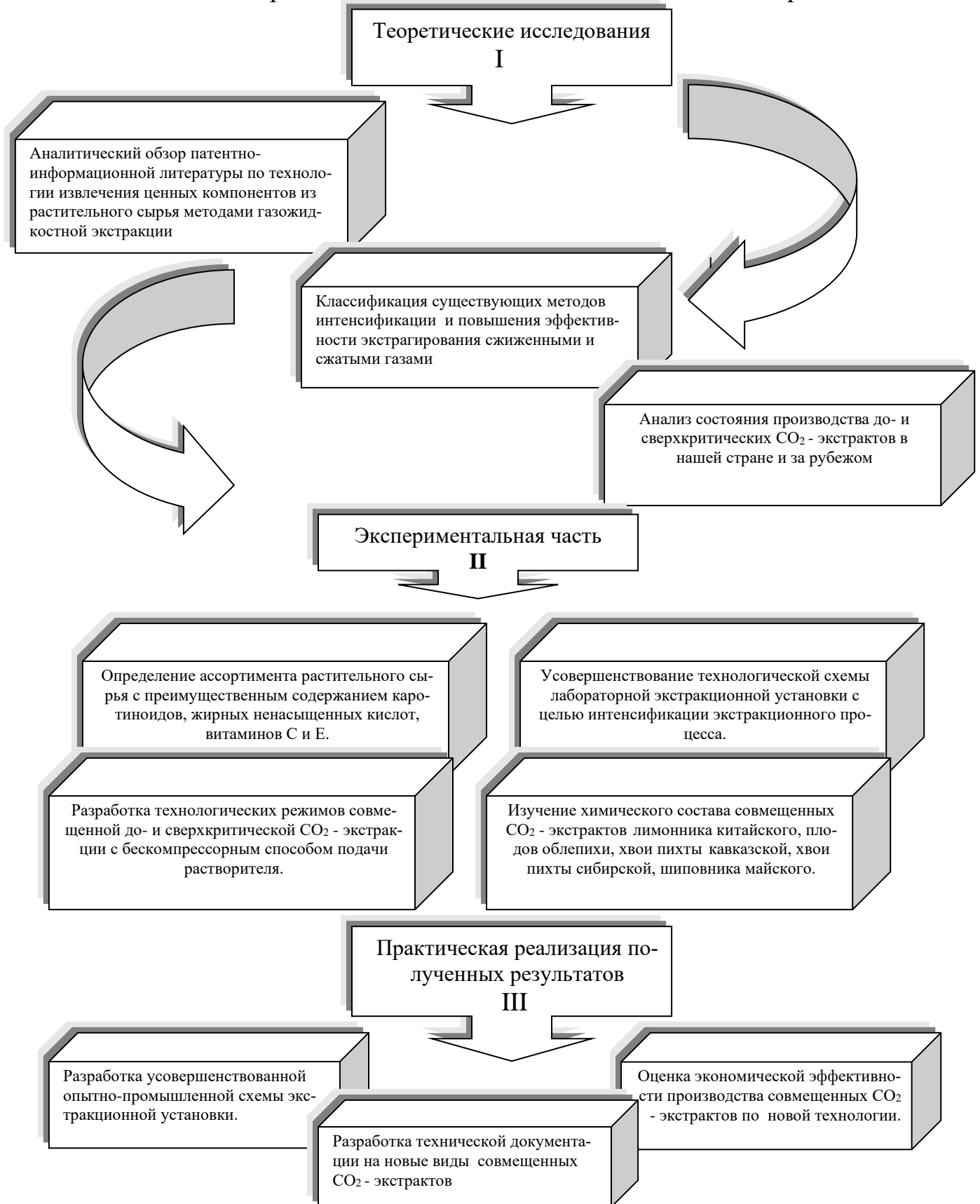


Рисунок 2.1 – Структурная схема аналитико-экспериментальных исследований.

Определение массовой доли эфирного масла в экстрактах производили по ГОСТ 14618.11-78, так, например, докритический CO₂ - экстракт лимонника китайского содержит не менее 12% эфирного масла, пихты сибирской - не менее 18%.

Метод определения массовой доли токоферолов основан на свойстве токоферолов образовывать окрашенные комплексы с реактивом Эммери-Энгеля (смесь хлорного железа и *α*, *α*-дипиридила). В исследуемом экстракте массовую

долю в процентах вычисляли по формуле: $X = \frac{X' \cdot X''}{100}$, где X' - массовая доля неомыляемых веществ в экстракте, %;

X'' - массовая доля токоферолов в неомыляемой части экстракта, %.

За окончательный результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P=0.95$ не должны превышать 0,01.

Сущность метода определения массовой доли каротиноидов состоит в отделении последних от сопутствующих веществ при помощи бумажной хроматографии и количественном определении их методом колориметрии на фотоэлектроколориметре ФЭК-М.

Содержание каротиноидов в экстракте определяли по калибровочной кривой. Массовую долю каротиноидов в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{aV}{m \cdot 10^3}, \text{ где } a - \text{показатель количества каротина, найденный по } m \cdot 10^3$$

калибровочной кривой, мкг/см³; V - объем исследуемого раствора с учетом всех разведений, см³; m - навеска экстракта, г.

За окончательный результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать 0,01

В работе использовали современные физические, химические, физико-химические, биохимические, микробиологические, органолептические и статистические методы анализа //.

Определение массовых долей воды, экстрактивных веществ, рН в сырье, модельных смесях, полуфабрикатах, готовой продукции проводили стандартными методами по ГОСТ 7631 и ГОСТ 7636.

Оценки достоверности экспериментальных данных и воспроизводимости опытов осуществляли по методу Рафалеса – Ламарка и Николаева / /. Величины, указанные в таблицах и на графиках, являются усредненными с погрешностью $\pm 5\%$. Для обработки полученных результатов и построения графических зависимостей использовались пакеты прикладных программ Microsoft Excel, SPSS 11.0, операционная система Windows XP. Для оптимизации отдельных компонентов рецептур готовых продуктов использовались пакеты SPSS 11.0 и Statistica 6.0.

Для контроля качества экстрактов отбирали пробу от партии по ГОСТ 30145-94, раздел 4 «Методика отбора проб», масса средней пробы должна быть не менее 50 г, пробу отбирают в мензурку /7/.

Внешний вид, цвет, вкус и запах определяли органолептически. Внешний вид и цвет экстракта определяли визуально, запах – органолептически, периодически в течение 15 минут, для определения вкуса каплю анализируемого экстракта смешивали с 1 г сахарной пудры и пробовали на язык по методике постоянной дегустационной комиссии при ВНИИКОП по пятибалльной шкале /7/.

Качественный состав CO_2 -экстрактов изучался в исследовательских лабораториях отдела газожидкостных технологий КНИИХП под руководством канд. вет. наук Трунова М.А.

Плотность и показатели преломления определяли перегонкой с водяным паром по Гинзбургу.

Определение эфирных масел в экстрактах осуществляли по методу отгонки с водяным паром летучих веществ в градуированный приемник. Массовую долю эфирного масла в экстракте (X) в процентах, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{V \cdot d_{20} \cdot 100}{m}, \quad (2.1)$$

где V - объем выделившегося масла, см^3 ;

d_{20} - относительная плотность выделившегося масла, $\text{г}/\text{см}^3$;

m - масса навески экстракта, г.

За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $p = 0,95$ не должны превышать 5%.

Большое количество CO_2 -экстракта, используемого в пищевой промышленности, как индивидуальной вкусоароматической добавки, так и использование в различных комплексах пищевых ароматизаторов, требует постоянства их аромата и вкуса, независимо от факторов, влияющих на органолептику CO_2 -экстракта. Большая роль в этом отношении принадлежит определению основных (целевых) компонентов в CO_2 -экстрактах.

Основные компоненты (спирты) в CO_2 -экстрактах определяли методом дегидратации с серной кислотой, основанном на количественном отщеплении молекулы воды от молекулы спирта при нагревании с серной кислотой. Спирт определяли по количеству выделившейся воды.

Массовую долю спирта (X) в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot M \cdot 100}{m \cdot 18}, \quad (2.2)$$

где V - общий объем воды, собранной в приемнике, см^3 ;

V_1 - объем воды, собранной в приемнике до проведения реакции дегидратации, см^3 ;

M - молекулярная масса спирта;

m - масса навески экстракта, г;

18 – молекулярная масса воды.

Определение пиперина в экстракте перца черного горького производили колориметрическим методом.

С целью выявления действия на патогенную микрофлору организма проведено сравнительное тестирование антимикробных и бактерицидных свойств CO_2 -экстрактов методами диффузии в агар и серийных разведений /18, 19, 29/.

Экстракты испытывались на суточных культурах *E. Coli*, *B. anthracis*, *D. Mesentericus*, *B. subtilis*, *Candida albicans*.

Методом диффузии в агар проверялись антимикробные свойства комплексных экстрактов.

Суточную культуру бактерий засеивали газонами на чашке с мясопептонным агаром (МПА), экстракты наносили пастеровской пипеткой по 2 капли (0,05 мл) в лунки, приготовленные в агаре и имевшие диаметр 4 мм каждая. На каждой чашке испытывали 4 вида купажных экстрактов. Результаты учитывали после 24-часовой инкубации в термостате при температуре 37°C. Эффективность антимикробного действия препаратов определяли по величине диаметра зоны задержки роста бактерий вокруг лунки, выраженного в миллиметрах.

Методом серийных разведений проверяли бактерицидный эффект комплексных экстрактов. Исходный 10%-ный спиртовой раствор каждого экстракта разводили в пробирках с МПБ в соотношениях от 1000 мкг/мл до 250 мкг/мл. Контроль показал, что содержание такого количества спирта в МПБ не препятствовало росту культуры.

Для испытания бактерицидных свойств препаратов методом серийных разведений были взяты комплексные экстракты гвоздики и имбиря в соотношении 1:1, перца красного и перца душистого в соотношении 1:2, перца черного и кориандра в соотношении 5:1, перца черного и аниса в соотношении 1:2. После разведения экстрактов в пробирки добавляли суточные культуры бактерий так, чтобы в 1 мл содержалось 200 тыс. микробных тел. После 24-часового инкубирования посевов в термостате, из каждой пробирки на пластинки МПА производили высев петлей с диаметром в 3 мм. За посевами наблюдали в течение 12 дней. Отсутствие роста или рост значительно меньшего числа колоний, в сравнении с контролем, свидетельствовало о бактерицидном эффекте препарата.

2.3 Методы планирования эксперимента.

Конечной целью проведения эксперимента автор ставила получение математической модели процесса для дальнейшего его изучения, описания и прогнозирования. Математическую модель можно получить двумя способами:

на базе «пассивных» наблюдений;

в результате планирования эксперимента (постановки опытов).

Оба этих способа имеют свои достоинства и недостатки. Пассивный эксперимент, то есть наблюдение за процессом без вмешательства в него, дает возможность получения большого числа экспериментальных значений, возможности отсева «выбросов» (точек, значения которых явно отклоняются от остальных), получения математической модели процесса. Однако получаемые значения, как правило, далеки от оптимальных. Кроме того, такой способ не дает возможности найти оптимальные параметры процесса, а следовательно, не позволяет решить задачу оптимизации. И, наконец, при длительном наблюдении процесс уже нельзя считать стационарным, а методы моделирования, как правило, рассчитаны на стационарные и квазистационарные процессы.

Постановка опытов, то есть активное влияние на протекание процесса, свободна от этих недостатков, так как позволяет достаточно быстро найти оптимальные параметры процесса методом «крутого восхождения» или симплекс – планированием, однако в настоящее время проведение большого числа экспериментов вызывает значительные затраты и является экономически невыгодным. Поэтому необходимо при планировании сочетать оба этих способа.

В 1951 году Бокс и Уилсон предложили новый метод оптимизации технологических процессов (метод Бокса – Уилсона). Сущность его состоит в использовании последовательного метода изучения поверхности отклика /63/. Исследователь вначале ставит небольшую серию опытов для локального описания небольшого участка поверхности отклика полиномом первого порядка $f = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_k)$. Функция должна быть непрерывной и дифференцируемой достаточное число раз.

Далее исследователь двигается по поверхности отклика в направлении градиента линейного приближения

$$\nabla f = \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} \vec{i}_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} \vec{i}_2 + \dots + \frac{\partial \varphi}{\partial x_k} \vec{i}_k, \quad (2.3)$$

где $\vec{i}_1, \vec{i}_2, \dots, \vec{i}_k$ - единичные векторы в направлении координатных осей.

Если одного линейного приближения оказывается недостаточно, то ставится новая небольшая серия опытов и находится новое направление для движения по поверхности отклика до тех пор, пока исследователь не попадает в квазистационарную область, где линейное приближение оказывается уже недостаточным, здесь ставится большая серия опытов и поверхность отклика описывается полиномом второго порядка. Движение в направлении градиента – это движение по кратчайшему пути к точке оптимума; отсюда и название: крутое восхождение.

Если поверхность отклика локально может быть описана линейным уравнением, то частные производные будут равны коэффициентам регрессии. В этом случае для движения по поверхности отклика в направлении крутого восхождения нужно независимые переменные изменять пропорционально величине соответствующих коэффициентов регрессии с учетом их знака.

Расчет «шагов» при движении по градиенту выполняют по правилам:

- 1: вычисляются произведения $b_i \lambda_i$, где b_i - коэффициент полинома для данного фактора, λ_i - интервал варьирования (его рекомендуется выбирать таким образом, чтобы получить уравнение с коэффициентами b_i одного порядка). Фактор, для которого это значение по модулю максимально, принимается за базовый, j -тый фактор;
- 2: для базового фактора выбирают шаг варьирования λ_j' , оставляя старый интервал варьирования λ_i или вводя новый, более мелкий. При этом λ_j' должен иметь знак коэффициента b_i .
- 3: шаги варьирования по другим факторам определяются пропорционально базовому: $\lambda_i' = b_i \lambda_i \Delta_i$, где $\Delta_i = \frac{\lambda_j'}{b_i \lambda_i}$ вычислено для базового фактора. Таким образом, знак шага по каждому фактору совпадает со знаком соответствующего коэффициента. Рассчитанные шаги по отдельным факторам округляются.

При первом шаге (опыте) факторы получают значения, равные основному уровню плюс рассчитанные шаги варьирования. При каждом последующем шаге значения факторов изменяют на величину шага варьирования. Движение продолжается до тех пор, пока наблюдается увеличение (если функция стремится к максимуму) или уменьшение (если функция стремится к минимуму) функции отклика.

Линейные уравнения, получаемые в результате постановки опытов при крутом восхождении, проверяются на адекватность. Как только линейное уравнение оказывается неадекватным, переходят к планированию второго порядка.

При анализе коэффициентов может оказаться, что некоторые из них не существенны по нескольким причинам: основной уровень для факторов с не существенными коэффициентами близок к оптимальному; интервал варьирования по этим коэффициентам слишком мал; данные факторы не влияют на параметр оптимизации. Для выяснения ситуации увеличивают интервалы варьирования и эксперименты повторяют. В первых двух случаях соответствующие коэффициенты увеличиваются. В третьем случае изменения коэффициентов не произойдет.

Вместо крутого восхождения можно пользоваться и симплекс – планированием, предложенным в 1962 году Спиндлей, Хекстом и Химеузоров /63, 91/. Начиная восхождение, планируют исходную серию опытов так, чтобы точки, соответствующие условиям проведения этих опытов, образовывали правильный симплекс в многомерном факторном пространстве. Под правильным k -мерным симплексом понимается совокупность $(k+1)$ равноудаленных друг от друга точек в k -мерном пространстве. В одномерном пространстве k -мерным симплексом является отрезок прямой. При $k=2$ симплекс представляет собой равносторонний треугольник, при $k=3$ – тетраэдр и т. д. После первой серии опытов выявляется точка (опыт), давшая наихудшие результаты. Эта точка заменяется новой, представляющей собой ее «зеркальное отражение» относительно противоположной грани симплекса. Эта точка вместе с оставшимися снова образует правильный симплекс, центр тяжести которого смещается в направлении: худшая точка – центр тяжести остальных точек. Это направление

в любом случае не является наиболее крутым, однако обращено в сторону повышения качества процесса. После реализации опыта в новой точке вновь выявляется наихудшая точка процесса, и весь алгоритм повторяется заново. Эта процедура повторяется до тех пор, пока исследователем не будет найдена квазистационарная область.

Математически симплекс – планирование можно описать в виде матрицы

$$A = \sqrt{\frac{2(k+1)}{k}} \cdot \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & \dots & l_{k-1} & l_k \\ P_1 & l_2 & \dots & l_{k-1} & l_k \\ 0 & P_2 & \dots & l_{k-1} & l_k \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & l_{k-1} & l_k \\ 0 & 0 & \dots & P_{k-1} & l_k \\ 0 & 0 & \dots & 0 & P_k \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

где $P_i = -\sqrt{\frac{l_i}{2(i+1)}}$ и $l_i = \sqrt{\frac{l}{2i(i+1)}}$, $i = 1, 2, \dots, k$.

Здесь строки матрицы рассматриваются как точки k -мерного пространства, которые образуют правильный симплекс с центром в начале координат и радиусом сферы, описанной вокруг симплекса, равным единице. То есть матрица представляет собой план исходной серии опытов, составляющих k -мерный симплекс. В столбцах указаны значения варьируемых факторов.

Точка, симметричная наихудшей, находится по формуле

$$x_i^{k+2} = 2x_i^k - x_i^i, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (2.5)$$

где x_i^i - координата наихудшей точки; x_i^k - координата центра противополож-

ной грани, которая находится по формуле $x_i^k = \frac{\sum_{j=1, j \neq i}^{k+1} x_i^j}{k}$; x_i^{k+2} - координата новой точки, получаемой в результате отражения.

При попадании исследователя в квазистационарную область оценивают значимость квадратных членов в уравнении поверхности, которые характеризуют степень ее кривизны. Для этого ставят несколько опытов в центре симплекса и находят несмещенную оценку свободного члена в уравнении регрес-

сии β_0 . Далее находят среднее арифметическое точек симплекса без центральных точек, которое является совместной оценкой для β_0 . Если разность этих величин мала по сравнению с ошибкой эксперимента, то кривизна поверхности отклика мала, в противном случае необходимо перейти к планированию второго порядка.

Необходимо отметить, что ориентация исходного симплекса практически не сказывается на эффективности движения. Нет надобности и в численной оценке параметра оптимизации – достаточно иметь возможность проранжировать его состояния.

Статистические методы обработки результатов эксперимента.

При исследовании временных зависимостей $x(t)$ и $y(t)$ исходили из того, что, поскольку экспериментальные данные зависят от времени, то они являются динамическими рядами /1/. Динамический (временной) ряд – это данные, характеризующие один и тот же исследуемый объект, но в разные моменты времени. Число экспериментальных точек, полученных при измерениях, обычно колебалось от одиннадцати до четырнадцати; то есть количество уровней (отдельных значений временного ряда) мало. Отсюда вытекала возможность применения для обработки данных эксперимента статистических методов, разработанных для динамических рядов с малым количеством уровней /101/.

Известно, что статистической является связь переменных, на которую накладываются воздействия случайных факторов, то есть факторов, не учтенных явно в модели, но оказывающих на объект некоторое действие, величина которого заранее неизвестна и может быть описана как случайная функция. Наличие такой связи заключается в том, что изменение одной переменной приводит к изменению математического ожидания другой переменной /113/. Уравнение регрессии – это формула статистической связи между переменными.

Существует два типа взаимосвязей между переменными x и y . В одном случае может быть неизвестно, какая из двух переменных является независимой, а какая – зависимой. В этом случае переменные равноправны, то есть присутствует статистическая связь корреляционного типа. В случае временных ря-

дов исследуемые переменные неравноправны, так как переменные x и y зависят от времени. Поэтому время рассматривалось как объясняющая (или независимая) переменная, а концентрация – как объясняемая (или зависимая) переменная.

При использовании математических методов для анализа экспериментальных данных было необходимо предварительное сглаживание (выравнивание) динамических рядов. Целью сглаживания являлось выявление более четкой тенденции развития исследуемого процесса и расчет некоторых предварительных характеристик ряда /119/.

Методы сглаживания разделяются на две основные группировки: выравнивание с применением кривой, проведенной между конкретными уровнями временного ряда таким образом, чтобы она отражала тенденцию, присущую ряду и одновременно освобождала его от незначительных колебаний (регрессионный анализ); сглаживание, или механическое выравнивание отдельных уровней временного ряда с использованием фактических значений соседних уровней.

Применение первой группы методов предполагает существование некоторой закономерности на протяжении всего динамического ряда либо его отдельных периодов. Параметры подобранной кривой остаются неизменными на протяжении всей отображаемой части ряда. Регрессионный анализ проводится каждый раз при построении математической модели результатов экспериментов.

Методы механического сглаживания необходимы для уменьшения случайных погрешностей эксперимента. При реализации этих методов берется несколько первых членов ряда, образующих интервал сглаживания, для них подбирается кривая, аналитическим выражением которой служит полином, степень которого меньше числа уровней, входящих в интервал сглаживания; с помощью полинома определяется новое выравненное значение члена, находящегося в середине интервала сглаживания. Далее интервал сглаживания сдвигается на один член вправо, вычисляется следующее выравненное значение ряда, вновь производится сдвиг, потом вычисления и т. д. Число членов, составляющих ин-

тервал сглаживания, берется нечетным, в этом случае сглаженное значение ряда соответствует действительно существующему наблюдению.

Однако сглаживание можно проводить только при условии равномерности временной шкалы. Если временная шкала удовлетворяет условию равномерности, можно выполнять сглаживание рядов остатков.

Для проведения практических расчетов был выбран метод простой скользящей средней [118]. Для сглаживания временного ряда методом простой скользящей средней:

1: определяли интервал сглаживания, то есть число входящих в него уровней m ($m < n$), используя правило: если необходимо сгладить мелкие, беспорядочные колебания, то интервал сглаживания является по возможности большим и, наоборот, интервал сглаживания уменьшается, когда нужно сохранить более мелкие волны и освободиться от периодически повторяющихся колебаний, возникающих, например, из-за автокорреляции уровней;

2: среднее значение уровней, образующих интервал сглаживания, которое одновременно является сглаживающим значением уровня, находящегося в центре интервала сглаживания, вычисляли по формуле:

$$\bar{y}_t = \frac{\sum_{i=t-p}^{t+p} y_i}{m}, \quad (2.6)$$

где i – порядковый номер уровня в интервале сглаживания;

y_i – фактическое значение i -го уровня;

m – число уровней, входящих в интервал сглаживания (всегда нечетное число);

t – текущее наблюдение временного ряда;

p – при нечетном m равно $p = \frac{m-1}{2}$;

3: далее интервал сглаживания сдвигали на одну точку вправо и повторяли весь алгоритм вычислений для $t+1$ члена, снова производили сдвиг и т.д. В результате последовательного повторения данной итеративной процедуры получали $n - (m - 1)$ новых сглаженных уровней, где n – число экспериментальных точек. Первые и последние p членов с помощью данного алгоритма сгла-

дить нельзя, их значения теряются, поэтому в качестве первого и последнего членов брали члены исходного ряда.

Для описания экспериментальных данных использовали метод множественной регрессии и регрессионный метод, который позволяет описать зависимость с помощью кривых роста.

Метод множественной регрессии заключается в следующем.

Если объясняемую или результативную переменную обозначить через y , а влияющие или факторные переменные через x_j , $j = 1, \dots, m$, то связь между этими величинами можно охарактеризовать функцией регрессии $\hat{y} = f(x_1, x_2, \dots, x_m)$ или $\hat{y} = f(X)$, где $X = (x_1, x_2, \dots, x_m)$ – вектор, содержащий m компонент. Поскольку связь между переменными стохастическая, то при каждом фиксированном наборе значений объясняющих переменных уравнение позволяет отыскать некоторое усредненное значение \hat{y} результативного признака.

Для построения модели методом множественной регрессии выполняли следующие действия [124]:

- определяли параметры модели методом наименьших квадратов;
- строили уравнения связи методом пошагового регрессионного анализа;
- проверяли адекватность регрессионной модели исследуемому явлению;
- проверяли значимость коэффициентов регрессии при факторных признаках, вошедших в модель, на основе t -критерия Стьюдента;
- проверяли значимость уравнения регрессии на основе F -критерия Фишера – Снедекора;
- рассчитывали и анализировали среднюю ошибку аппроксимации;
- рассчитывали и анализировали среднюю квадратическую ошибку и остаточную дисперсию;
- оценивали влияние отдельных факторов на основе модели.

С этой целью проводили расчет и анализ:

- β -коэффициентов, построение модели связи в стандартизованном виде;
- частных коэффициентов эластичности;

частных и множественного коэффициента детерминации;
 Δ -коэффициентов.

Факторы, включаемые во множественную регрессию, отвечали следующим требованиям /103, 132/:

- 1) Они должны быть количественно измеримы.
- 2) Факторы не должны быть линейно зависимыми (интеркоррелированными) и тем более находиться в точной функциональной связи. Включение в модель факторов с высокой интеркорреляцией, когда индекс корреляции между зависимой и независимой переменной связан с индексом корреляции между двумя независимыми переменными соотношением $R_{yx_1} < R_{x_1x_2}$ для зависимости $y = a + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + \varepsilon$, может привести к нежелательным последствиям – система нормальных уравнений может оказаться плохо обусловленной и повлечь за собой неустойчивость и ненадежность оценок коэффициентов регрессии. Кроме этого, включение в модель линейно зависимых факторов приводит к явлению мультиколлинеарности.
- 3) В одну модель нельзя включать совокупный фактор и образующие его частные факторы. Одновременное включение в модель таких факторов приводит к неоправданно увеличенному их влиянию на результирующий признак.
- 4) Количество включаемых в модель факторов не должно быть слишком велико.

Практическая реализация этого метода выполнялась в пакете прикладных программ Microsoft Excel XP (профессиональный выпуск).

2.4 Оценка растворимости веществ в сверхкритических растворителях

Существующие в настоящее время экспериментальные методы исследования могут быть классифицированы двумя путями [29], Первый относится к способу получения насыщенного раствора: статический (реализуется в замкнутой ячейке постоянно, либо переменного объема); динамический (реализуется в проточной системе); циркуляционный (предполагает многократное прокачивание одной порции газообразного растворителя, либо растворяемой жидкости). Второй путь классифицирует способы анализа состава растворов: весовой,

спектроскопический, хроматографический, смешанный. Способы анализа перечислены в порядке их распространенности.

Существует некоторое соответствие между двумя классификациям. Так для получения необходимого количества материала для прецизионного взвешивания обычно используется проточная система. Проточная система также может быть использована для дальнейших хроматографических и смешанных методов анализа составов. Статическая схема упрощает визуализацию картины фазового равновесия в системе жидкость-сверхкритический флюид. Поэтому, такая схема обычно используется в сочетании со спектроскопическим методом анализа составов.

Более подробная классификация современных методов исследования приведена в работе [139]. Каждый из перечисленных методов исследования имеет свои достоинства и недостатки. Целесообразность сочетания тех или иных методов насыщения раствора и анализа составов определяется объектом исследования, диапазоном концентраций.

Статический метод

Насыщение раствора

В статическом методе жидкость и флюид соприкасаются друг с другом в герметичной ячейке постоянного, либо переменного объема. Обычно в опытах используется незначительное количество газообразного растворителя и растворенного вещества. Для достижения равновесия в ячейке при заданных давлении и температуре опыта и получении насыщенного раствора необходимо проводить интенсивное перемешивание обеих фаз [32, 145]. Перемешивание производят различными способами: механической, либо электромагнитной мешалкой; качанием автоклава и т.д. Использование механической мешалки - затруднительно при высоких давлениях, поскольку возможны утечки через сальник. Кроме того, попадание смазки сальника внутрь объема ячейки может привести к загрязнению изучаемого объекта. Электромагнитные мешалки выполняются по типу сердечника электромагнитной катушки. Сердечник соединяется со штоком, на котором на некотором расстоянии друг от друга внутри ячейки располагаются лопасти. При пропускании тока через катушку сердечник втяги-

вается в нее. При выключении тока мешанка под действием собственного веса падает на дно ячейки. Такое перемешивание требует длительного времени. Интенсивность перемешивания в этом случае определяется частотой падения мешалки, формой и расположением лопастей. Недостатком является то, что для такого способа перемешивания требуются источники постоянного тока большой мощности и специальные устройства для включения и выключения соленоидов.

На рис.2.1. показана схема статической экспериментальной установки.

Экспериментальная установка для измерения взаимной растворимости жидкостей и сжатых газов состоит из системы создания и измерения давления, системы измерения и регулирования температуры, сосуда равновесия, системы измерения и регулирования температуры, сосуда равновесия, узла качания и аналитической части.

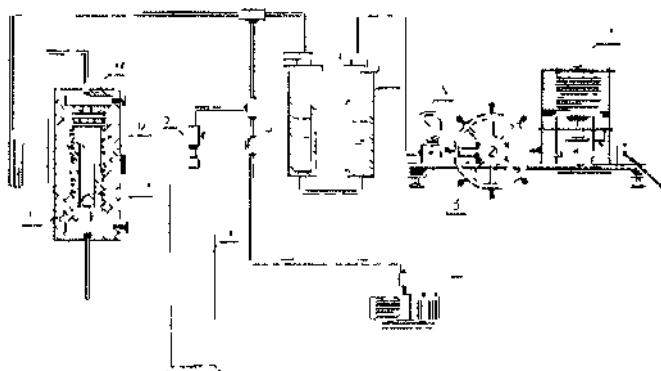


Рис 2 1 Схема статической экспериментальной установки [133, 134, 146]

Схема создания и измерения давления состоит из грузопоршневого манометра МП-2500 (1), ртутных разделителей высокого давления (2), баллона с исследуемым газом (У), венгрии высокой давления (4, 5, 6 и 10), пружинного манометра (8) и соединительных трубопроводов. Для получения необходимого давления используется масляный пресс и мультипликатор манометра МП-2500. Ртутные разделители (2) представляют собой два сообщающихся сосуда высокого давления, наполовину объема защищенные ртутью. Пространство над ртутью в правом колене сообщающихся сосудов заполнено касторовым маслом и соединено с грузопоршневым манометром.

Создание давления в системе производится следующим образом. После

вакуумирования установки вакуумным насосом (12) до давления 10^{-2} мм рт.ст. газ из баллона (3) подается в полость левого ртутного разделителя (2) до достижения ртутью минимального уровня. Затем вентилем (5) баллон с газом отключается от системы. Сжатие газа обеспечивается масляным прессом грузо-поршневого манометра с помощью ртутных разделителей. После закрытия верхнего вентиля (10) запускается новая порция газа в систему и все повторяется до достижения необходимого давления в сосуде равновесия ($^{\circ}$). Измерение давления производится грузопоршневым манометром МП-2500 класса точности 0,02.

Для достижения необходимой температуры в сосуде равновесия используются три нихромовых нагревателя. Регулирование напряжения в цепи нагревателей обеспечивается с помощью лабораторных автотрансформаторов типа РНО-250-2М. Измерение температуры проводится хромель-алюмелевой термопарой, предварительно откалиброванной по потенциальной схеме с использованием образцового платинового термометра сопротивления ПТС-10.

Корпус сосуда равновесия изготовлен из нержавеющей стали и представляет собой цилиндр с рабочим внутренним объемом 96 см^3 . Для уплотнения верхней части корпуса сосуда равновесия использовано линзовое уплотнение. К верхней части крышки крепится вентиль высокого давления (10), который необходим для отсечения сосуда равновесия от углов установки во время перемешивания и установления равновесия. К нижней части корпуса также крепится вентиль высокого давления (10), который необходим для отбора пробы из жидкой фазы на анализ. Сосуд равновесия вместе с вентилями высокой о давления (10) покрыт тепловой изоляцией (9) и вставлен в кожух. При статическом методе измерения растворимости жидкостей в сжатых газах необходимо обеспечивать интенсивное перемешивание обеих фаз. В нас настоящей установке перемешивание осуществляется качанием сосуда равновесия. В этом случае можно добиться преимуществ статического и динамического методов, так; как при качании сосуда значительно увеличивается поверхность контакта между пазом и жидкостью. Кроме того, газ барботируется через слой жидкости. Для интенсификации перемешивания в сосуд равновесия помещается шарик с от-

верстиями (11). При качании сосуд равновесия совершает движение вокруг своей горизонтальной оси на угол 160° . За 1 минуту сосуд совершает 2 качания. Время перемешивания, необходимое для полного насыщения сосуществующих фаз, определяется двумя контрольными опытами: с помощью отбора проб на анализ и по изменению давления в сосуде равновесия. В первом случае при температуре и давлении опыта определяется содержание газа в жидкости через каждые 15 минут до полного прекращения увеличения содержания газа в пробе жидкости. Во втором случае через каждые 15 минут перемешивание останавливалось и производилось измерение давления в сосуде равновесия. На начальном этапе насыщения жидкости давление уменьшалось. Для поддержания постоянного давления производилось нагнетание новых порции газа из ртутных разделителей. Таким образом, время, необходимое для достижения насыщения жидкости растворимым газом принимало одинаковое значение для обоих методов контроля растворимости. Поэтому, в дальнейшем о наступлении насыщения жидкости газом судили по изменению давления в сосуде равновесия. После перемешивания сосуд равновесия закрепляется в вертикальном положении для отстоя в течение 1- 1,5 часа и отбора пробы на анализ: через капиллярную трубку.

Статический метод насыщения раствора позволяет визуализировать исследуемый процесс. Широкое распространение получил так называемый метод точки росы. Изменяя температуру и давление в системе с заданным составом, можно наблюдать появление, либо исчезновение одной из сосуществующих фаз. Например, двигаясь из газовой фазы известного состава путем понижения давления (достигается перемещением поршня в ячейке) вдоль изотермы, можно определить момент выделения первой капли жидкости, то есть точку росы. Обратное повышение давления приведет в некоторый момент, конечно, к исчезновению жидкой фазы. Опыты проводят при различных концентрациях растворимого вещества, что значительно увеличивает трудоемкость метода. Однако при этом устраняется необходимость отбора проб газовой фазы на анализ, что полностью исключает нарушение условий равновесия в ячейке. Погрешность метода точки росы сильно возрастает, если растворимость вещества во флю-

идной фазе принимает очень низкие значения

Одним из наиболее чувствительных и производительных является спектроскопический метод. На рис. 2.2 показана оптическая ячейка высокого давления с переменным объемом [124, 147] позволяющая проводить исследования в системах жидкость-сверхкритический флюид в диапазоне давлений до 200 МПа и интервале температур до 473 К.

Для пропускания падающего на исследуемый объект излучения ячейка снабжена сапфировыми оптическими окнами. Предусмотрена возможность изменения оптической длины пути луча от 1 до 16 мм за счет использования различного количества оконных прокладок.

Для области низких давлений требуется увеличивать оптическую длину пути луча, чтобы зафиксировать спектр, как в жидкой, так и в газовой фазе. Изменение давления в системе обеспечивается изменением внутреннего объема ячейки путем перемещения поршня. Внутренний объем варьируется от 2,4 до 9,3 см³. Натяг поршня обеспечивается семью уплотнительными кольцами, выполненными из различных материалов. Перемещение поршня обеспечивается электрическим двигателем. Измеряемый объем показывается цифровым прибором, соединенным с оптическим датчиком. Тензодатчик обеспечивает измерение давления с погрешностью $\pm 0,2$ %. Поддержание температуры опыта обеспечивается термостатирующей печью, в которой размещается ячейка. Измерение температуры осуществляется с погрешностью $\pm 0,1$ К.

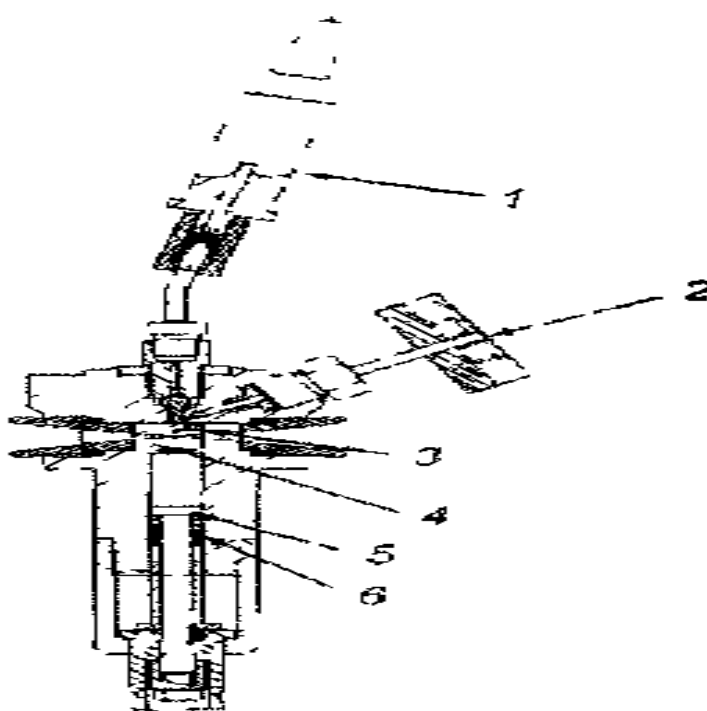


Рис. 2.2. Оптическая ячейка высокого давления с переменным объемом [124], 1 – датчик давления, 2 – вентиль, 3 – оптическая прокладка, 4 - сапфировые окна, 5 – поршень, 6 – сальник.

Перемешивание сосуществующих фаз обеспечивается качанием ячейки на угол 180° . Качание ячейки также позволяет поочередно определять состав обеих сосуществующих фаз.

Анализ состава насыщенного раствора

Весовой метод

В случае применения весового метода решающую роль в получении корректного состава раствора играет способ отбора пробы. Пробу необходимо отбирать так, чтобы при этом не нарушалось равновесие как в пробе, так и в оставшейся системе. В экспериментальной установке, схема которой показана на рис.2.1, осуществляется непосредственный выпуск пробы из термостатируемой ячейки. Постоянство давления в ячейке обеспечивается подачей газа из ртутных разделителей. Отобранная на анализ проба попадает в аналитическую часть установки, которая состоит из двух последовательно соединенных: съем-

ных ампул, калиброванной колбы и дифференциального манометра. Выпавшее при дросселировании растворенное вещество собирается в предварительно взвешенных ампулах. Отделенный газообразный растворитель попадает в калиброванные колбы, где определяется его объем, который затем приводится к нормальным условиям (293,15 К и 101325 Па). Объем газа в опытах обычно колеблется в пределах от 200 до 3000 см³ и определяется с точностью до 1 см³. Выпавшее растворенное вещество взвешивается на аналитических весах АДВ-200М с точностью 10⁻⁷ кг. Суммарная относительная погрешность опытных данных, полученных на этой установке, составляет 2-3%.

Более широко весовой метод применяется в динамическом методе, поскольку в этом случае количество растворяемого вещества и газообразного растворителя, отбираемых на анализ, не ограничивается рабочим объемом ячейки. Это позволяет снизить погрешность в определении равновесного состава насыщенного раствора. В проточных схемах улавливание выпадающего при дросселировании растворяемого вещества происходит в специальных ловушках. Прецизионное взвешивание ловушки до и после проведения опыта позволяет точно определить количество растворенного во флюиде вещества. Количество газообразного растворителя прошедшего через ячейку, определяется газовым расходомером, который устанавливается после ловушки. В случае применения весового метода для измерения растворимости твердых веществ, взвешивается до и после опытов либо экстракционная ячейка целиком, либо расположенные внутри нее секции. Поскольку растворы твердых веществ во флюидной фазе являются еще более разбавленными, то для проведения опыта требуется намного большее количество сжатого газообразного растворителя.

Обычно суммарная погрешность экспериментальных данных по растворимости, определяемой весовым методом, находится в пределах 3-5%. При низких давлениях, когда абсолютное значение растворимости сильно снижается, погрешность измерений может достигать 100 и более процентов.

Спектроскопический метод.

Для разбавленных растворов поглощающего вещества в непоглощающем растворителе справедлив закон Бугера-Ламберта-Бера, который устанавливает соотношение между поглощением монохроматического излучения веществом и его концентрацией в гомогенной среде заданной толщины

$$\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = c\alpha(\nu)l \quad (2.1)$$

где I_0 - интенсивность падающего, а I - интенсивность прошедшего через образец излучения; ν - частота излучения; c - концентрация растворенного вещества; $\alpha(\nu)$ - коэффициент поглощения; l - толщина образца.

В разбавленных растворах коэффициент поглощения зависит от свойств растворенного вещества и частоты падающего излучения. При больших концентрациях уравнение (2.1) не выполняется, так как из-за влияния взаимодействия между близко расположенными молекулами поглощающего вещества величина

$\ln \left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right)$ на $\alpha(\nu)$ начинает зависеть, от концентрации раствора. Величину принято называть оптической плотностью A [148]. Таким образом, оптическая плотность в разбавленных растворах согласно уравнению (2.1) является линейной функцией концентрации растворенного вещества. С ростом концентрации увеличение оптической плотности замедляется, и линейный характер зависимости нарушается.

В работе [148] проведен подробный анализ других причин отклонений от закона Бугера-Ламберта-Бера, которые могут возникнуть при проведении спектроскопических измерений. Это совместное действие ширины щели и аппаратной функции спектрометра, которое заключается в том, что на приемник попадает не монохроматическое излучение, а скорее некоторый интервал длин волн. Обычно для снижения уровня шума щели раскрывают, что ведет к дополнительному расширению интервала длин волн. Кроме того, к систематическим погрешностям ведут потери на отражение и рассеяние излучения в образце, эффекты отражения луча и ошибки в установке нулевой линии спектрометра. Систематические ошибки возникают также, если поглощающие частицы не со-

храняют свою идентичность в гомогенном растворе. Этот эффект обычно включает межмолекулярную ассоциацию, особенно водородную связь и мицеллообразование.

В общем случае в многокомпонентном растворе имеется некоторое перекрывание полос поглощения компонентов. Однако очень редко это перекрывание распространяется на весь диапазон длин волн. Для проведения расчетов целесообразно выбирать полосы с минимальным перекрыванием. В случае перекрывающихся полос, когда ассоциация в растворе отсутствует и выполняется закон Бугеря-Ламберта-Бера, оптическая плотность при длине волны λ является суммой оптических плотностей поглощения каждого из i -х компонентов при данной длине волны

$$A_{\lambda} = c_1 \alpha_1 l + c_2 \alpha_2 l + \dots + c_n \alpha_n l, \quad (2.2)$$

где n - количество компонентов в растворе. Уравнение (2.2) надо записать для такого количества длин волн, которое бы соответствовало количеству компонентов

$$\begin{aligned} A_1 &= c_1 \alpha_{11} l + c_2 \alpha_{21} l + \dots + c_n \alpha_{n1} l, \\ A_2 &= c_1 \alpha_{12} l + c_2 \alpha_{22} l + \dots + c_n \alpha_{n2} l, \\ &\dots \\ A_n &= c_1 \alpha_{1n} l + c_2 \alpha_{2n} l + \dots + c_n \alpha_{nn} l. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Если для расчета выбрать сильные полосы с пренебрежимо малым перекрыванием, то диагональные элементы матрицы (2.3) имеют некоторую неопределенность, так как это частоты обычно не попадают в максимум поглощения. Если один, либо несколько недиагональных членов лежат на крыле резкой полосы, то коэффициенты поглощения становятся очень чувствительными к ошибкам в измерении частот. Для бинарного раствора из уравнений (2.3) можно получить выражения для концентраций компонентов в явном виде

$$c_1 = \frac{A_1 \alpha_{22} - A_2 \alpha_{21}}{(\alpha_{22} \alpha_{11} - \alpha_{21} \alpha_{12}) l}. \quad (2.4)$$

$$c_2 = \frac{A_2 \alpha_{11} - A_1 \alpha_{12}}{(\alpha_{22} \alpha_{11} - \alpha_{21} \alpha_{12}) l}. \quad (2.5)$$

Для растворов с числом компонентов $n \geq 3$ необходимо решать матрицу, обратную (2.3).

$$\begin{aligned} c_1 &= k_{11}A_1 + k_{12}A_2 + \dots + k_{1n}A_n, \\ c_2 &= k_{21}A_1 + k_{22}A_2 + \dots + k_{2n}A_n, \\ &\dots \\ c_n &= k_{n1}A_1 + k_{n2}A_2 + \dots + k_{nn}A_n. \end{aligned} \quad (2.6)$$

В случае $n \geq 3$ уравнение легче решать для коэффициентов k_{ij} в численном виде, чем в нежной форме [148].

Уравнение (2.3) также можно решить приближенно. Если недиагональные члены матрицы (малое перекрытие) то решения сходятся быстро. В качестве первого приближения предполагается, что перекрытие мало, то есть коэффициенты $\alpha_{12}, \alpha_{21}, \alpha_{32}, \dots, \alpha_{nN}$ равны нулю, где $n \neq N$, и определяются концентрации c_1, c_2, \dots, c_n .

Начальные значения c_i , вновь подставляются в уравнения (2,3), откуда получают новые значения c_i . Итерация продолжается до достижения заданной точности.

Уравнение (2.2), выражающее правило аддитивности поглощения падающего излучения компонентами раствора, сохраняется, как правило, даже в более широком диапазоне концентраций, когда уже закон Бугера-Ламберта-Бера не выполняется. В этом случае интервал концентраций разбивается на участки, в пределах которых можно допустить приближенное выполнение уравнения (2.1). Такой подход позволяет использовать для количественного определения состава раствора все приведенные выше соотношения. Для более широких интервалов концентраций вводятся члены, учитывающие взаимодействие молекул растворенного вещества.

Наиболее удобным является проведение спектроскопических исследований растворимости веществ в сверхкритических флюидах в инфракрасной части спектра. Это обусловлено тем, что различные молекулы, содержащие одну и ту же связь или одну и ту же группу атомов, будут давать в инфракрасном (ИК) спектре полосы поглощения в области одной и той же характеристической частоты [149]. Характеристические частоты дают возможность устано-

вить по спектру поглощения наличие определенных групп атомов в молекуле и тем самым позволяю г судить о с строении молекул, качественном составе вещества, либо раствора. С помощью ИК- спектров было установлено строение многих олефинов. ароматических соединений, карбонильных соединений, аминокислот и других групп веществ.

Многие трудности количественной ИК-спектрометрии успешно преодолеваются с помощью метода базовой линии [149]. Базовая линия проводится в основании полосы поглощения (изображена пунктирами на рис, 2.3).

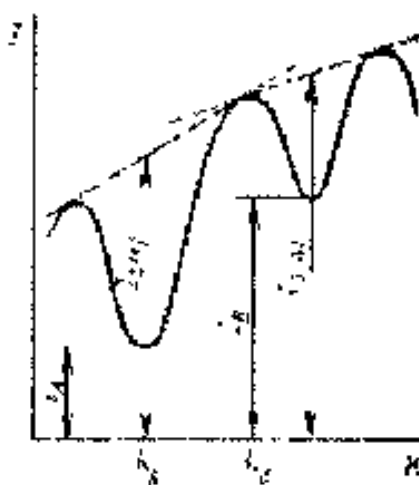


Рис. 2.3. Метод базовой линии.

Здесь $k=2\pi/\lambda$ - это волновое число, де λ - длина волны падающего излучения. По полученным при фиксированной температуре данным вычерчивают гради ровочный график, на котором откладываются зависимость интегральной интенсивности излучения от концентрации раствора для различных интервалов частот. В области разбавленных растворов такие зависимости могут быть описаны уравнениями прямых линий.

В качестве примера рассмотрим методику обработки первичных опытных ИК-спектрограмм, реализованную в работе [147] для исследования фазовых равновесий жидкость-пар в бинарной системе метан (CH_4) - 1-метилнафталин ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_3$). На рис. 2.4 показаны типовые спектры чистых компонентов и их смесей.

Для дальнейшей обработки выбирают несколько интервалов частот различной ширины. Эти интервалы распределены по все// спектру и охватывают

все наиболее характерные участки, необходимые для корректного количественного анализа. Для каждого частотного интервала спектра может быть записано уравнение (2.1) в следующем виде

$$cI \int_D \alpha(\nu) d\nu = \int_D \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu. \quad (2.7)$$

Частотный интервал D выбирается таким образом, чтобы интеграл в левой части уравнения (2.7) не зависел от температуры и давления. Тогда концентрация раствора полностью определяется интегральной интенсивностью излучения, записанной в правой части уравнения (2.7). Базовая линия в работе [147] аппроксимировалась уравнением второго порядка $\beta\nu^2 + \gamma\nu + \delta$, где β , γ и δ – это неизвестные параметры этой кривой.

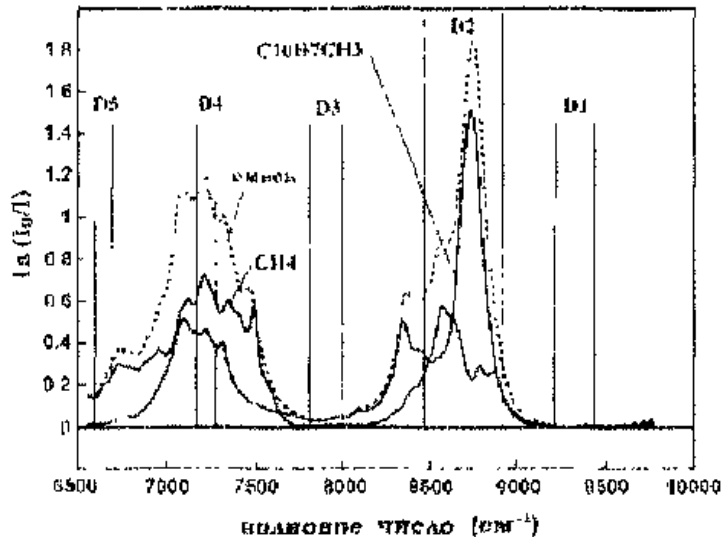


Рис. 2.4. типовые спектры метана, метилнафталина и их смеси [147].

Неизвестными также являются концентрации растворяемого вещества (1-метилнафталина) и растворителя (метана). Таким образом, для нахождения пяти неизвестных необходимо решить систему из пяти уравнений, каждое из которых записывается для некоторого интервала частот

$$A_1^r c_p + A_1^{ps} c_{ps} + \beta \int_{D_1} \nu^2 d\nu + \gamma \int_{D_1} \nu d\nu + \delta \int_{D_1} d\nu = \int_{D_1} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu, \\ A_2^r c_p + A_2^{ps} c_{ps} + \beta \int_{D_2} \nu^2 d\nu + \gamma \int_{D_2} \nu d\nu + \delta \int_{D_2} d\nu = \int_{D_2} \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} d\nu, \quad (2.8)$$

где индекс «р» относится к растворителю. «рв» - к растворяющему веществу, «см» - к смеси. Здесь A_i^r и A_i^{ps} - это интегральные коэффициенты абсорбции

соответственно растворителя и растворяемого вещества. Величины β и A_i^{p,p^0} определяются с использованием градуировочных спектров для чистых компонентов и уравнения (2.7)

$$A_i^{p,p^0} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha(\nu) d\nu = \frac{l}{C_{p,p^0}} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \left[\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right]_{p,p^0} d\nu. \quad (2.9)$$

Концентрация C_{p,p^0} соответствуют экспериментальным значениям по температуре и давлению. Параметры базовой линии β , γ и δ определяются решением системы уравнений (2.8). При этом автоматически учитываются существующие корреляции между вкладами разнородных молекул во все пять частотных интервала спектра. Особенностью метода является то что для градуировочных спектров не нужно точное определение базовой линии. Базовая линия в этом случае может быть представлена произвольной квадратичной формой с параметрами e , f и g . Это приводит к переопределению интегральных коэффициентов абсорбции

$$A_i^{p,p^0} = A_i^{p,p^0} + \frac{l}{C_{p,p^0}} \int_{\nu_1}^{\nu_2} (e\nu^2 + f\nu + g) d\nu. \quad (2.10)$$

Подстановка новых значений интегральных коэффициентов абсорбции в систему уравнений (2.8) не изменяет значений концентраций C_{p,p^0} . Это является следствием детерминантов свойств детерминантов, который устанавливают строгое равенство между детерминантом системы уравнений (2.8) и детерминантом, получаемым после переопределения значений A_i^{p,p^0} согласно уравнению (2.10) их подстановки в систему (2.8). Подстановка новых значений A_i^{p,p^0} в систему уравнений (2.8) приводит к тому, что параметры β , γ и δ теряют физический смысл. Другими словами, базовая линия спектра всей смеси не может быть определена, если неизвестны базовые линии градуировочных спектров.

Выбор частотных интервалов D_1, \dots, D_5 производится таким образом, чтобы выполнялось линейное соотношение между интегральными интенсивностями и концентрациями молекул. Так на рис. 2.5 показаны градуировочные графики интегральной интенсивности излучения от концентрации для метана в частотных интервалах D_2, \dots, D_4 на двух изотермах.

Все градуировочные зависимости достаточно хорошо описываются уравнениями прямой линии. Экстраполяция этих прямых в почку с нулевой концентрацией показывает, что они не сходятся в начале координат. Некоторое отклонение объясняется систематической погрешностью в определении базовых линий каждого из этих спектров.

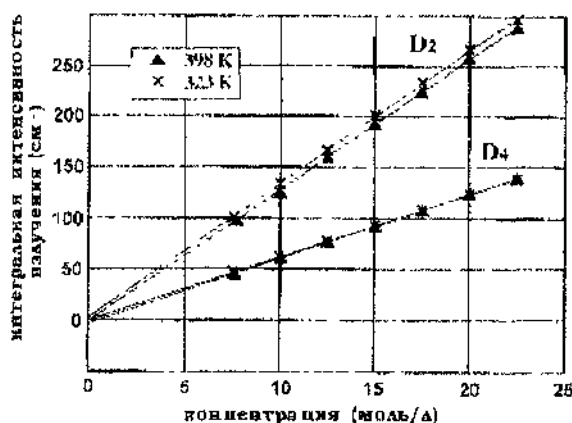


Рис. 2.5. Зависимость интегральной интенсивности излучения от концентрации на изотермах 323 и 393 К [147].

Минимальная концентрация, которую можно определить спектроскопическим методом, рассчитывается следующим образом [149]

$$c_{\min} = A_{\min} / (\epsilon l), \quad (2.11.)$$

где ϵ - молярный коэффициент поглощения, l - толщина светопоглощающего слоя. Порядок величины C_{\min} можно оценить, если принять, что $A_{\min}=10^{-2}$, $l=1$, $\epsilon=10^3$ (реализуются в типовом эксперименте)

$$c_{\min} = \frac{0,01}{10^3 \cdot 1} = 10^{-5} \text{ моль/л.} \quad (2.12)$$

Обычная относительная погрешность спектроскопических методов находится в пределах 2 % [149].

Поскольку спектроскопический метод основан на применении закона Бугера-Ламберта-Бера, его использование оправдано в случае разбавленных растворов. Это очень важно, так как растворы большинства веществ сверхкритических флюидах являются разбавленными. При этом необходимо, чтобы растворимое вещество имело бы полосы поглощения в выбранной области спектра, а флюид-растворитель в ней же области спектра был бы прозрачным.

Спектроскопический метод позволяет, автоматизирован, процесс обработки первичных опытных данных. К недостаткам метода следует отнести следующие факторы [29]: изменение профиля спектрограммы вместе с давлением сверхкритического флюида, изменение интенсивности интегральной коэффициентом поглощения в зависимости от давления и природы растворителя, адсорбция растворенного вещества на оптических окнах из насыщенного раствора.

Глава 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Выбор сырья и отработка технологии экстрагирования

При оценке полезных свойств и подборе рецептурных сочетаний растительного сырья Краснодарского края и Юга России использовались результаты собственных исследований и сведения современных авторов.

В качестве объектов исследования было выбрано следующее сырье: лимонник китайский (*Schisandra chinensis* Bail/), облепиха крушиновая (*Hipporhae rhamnoides* L.) семейства лоховых (*Elaeagnaceae*), шиповник иглистый (*Rosa maracandica* Bunge) семейства розоцветных (*Rosaceae*).

В работе использовались следующие конкретные виды растительного сырья:

Лимонник китайский – *Schisandra chinensis* Bail. Заготовлен в Амурской области. Во всех органах растения содержится эфирное масло: в коре 2,6 – 3,2%, в семенах – 1,6 – 1,9%, а в стеблях – 0,2 – 0,7%. Эфирное масло из коры – прозрачная золотисто – желтая жидкость с запахом лимона. В состав масла входят: сесквитерпеновые углеводороды (30%), альдегиды и кетоны (20%). В плодах и околоцветниках лимонника китайского найдены органические кислоты: лимонная (11%), яблочная (10%), аскорбиновая (500 мг %) и винная (0,8%). Из масла плодов лимонника выделены эфиры полиоксифенолов: схизандрин, γ - схизандрин и схизандрол. В семенах содержится 33,8% жирного масла, в состав которого входят: α - линолевая

(24,9% 0, β - линолевая (31,4%), олеиновая кислота (28,8%).

Облепиха сибирская – *Hipporhae rhamnoides* L. Сорт Витаминный. Основную массу свежесобранных плодов облепихи составляет сочный околоплодник; на долю косточек (неправильно называемых семенами) приходится по массе не более 10%. Мякоть свежесобранных плодов облепихи содержит (при влажности 80-85%) жирное масло (в пределах 3-14%); жирорастворимые витамины (каротиноиды – 6-20 мг, токоферолы – 8-18 мг, витамины группы К- 1-1,5 мг); водорастворимые витамины (B_1 -0,02-0,08 мг, B_2 -0,03-0,05 мг; B_9 - до

0,8 мг, аскорбиновая кислота – от 50 до 500 мг, в отдельных случаях – до 1000мг); Р–активные соединения (75-100 мг); холин и бетаин – до 700 мг в 100 г; присутствуют органические кислоты (яблочная, виннокаменная) – до 3%; и моно- и дисахариды – до 7:%; дубильные вещества – следы; фенольные соединения (лейкоцианиды, катехины): флавоноиды (рутин, кверцетин и др. – 0,2 – 1,15%); фенолокислоты (кофейная, хлорогеновая); тритерпеновые кислоты (урсоловая и др.).

Жирное масло мякоти плодов облепихи состоит в основном из триглицеридов пальмитиновой, олеиновой и пальмитолеиновой кислот, сумма которых составляет 85-90%.

Каротиноидов в масле облепихи содержится от 200 до 400 мг/100 г. Помимо каротинов (β – каротин до 70 мг/100 г), содержится ликопин, зеаксантин и другие кислородсодержащие каротиноиды. Количество токоферолов в масле может достигать 300 мг/100 г. Основной компонент α – токоферол. В состав 2 % неомыляемых веществ содержится стерины - до 1,1 % (в основном β - ситостерин) и около 0,5 % фосфолипидов (фосфатидилхолин, фосфатидилэтаноламин). Жирное масло, полученное из семян (около 10 %), отличается от масла, полученного из мякоти. Это высыхающее масло, имеющее йодное число до 160 и содержащее глицериды линолевой (до 45 %) и линоленовой (до 28 %) кислот.

Хвоя пихты кавказской *Abies caucasica*

Для исследований хвоя пихты кавказской заготавливалась в урочищах Апшеронского района Краснодарского края.

Хвоя пихты сибирской – *Abies sibirica* Ledeb.

Для исследований хвоя пихты сибирской заготавливалась в районах Красноярского края.

Шиповник иглистый – *Rosa acicularis* Lindl. В шиповнике иглистом содержится 7100 мг/100г аскорбиновой кислоты, 1400 мг/100г биофлавоноидов и 42 мг/100г каротина.

В мягкой оболочке свежего плода шиповника 79,9% воды. Общая кислотность составляет 2,5% по содержанию яблочной кислоты.

3.2 Определение коэффициентов молекулярной диффузии экстрактивных веществ из растительного сырья

Процесс экстракции целевых компонентов из измельченного растительного сырья (в системе «твердое тело - жидкость») рассматриваем как совмещение нескольких элементарных процессов внешнего и внутреннего переносов: молекулярной внешней и внутренней диффузии; конвективного внешнего массообмена; фильтрования через слой сжимаемого измельченного сырья; переноса через клеточные полупроницаемые мембраны. Для воздействия на каждый из этих процессов можно подобрать свои методы, причем наибольший эффект получаем при интенсификации лимитирующей стадии процесса.

Лабораторное и опытно-промышленное оборудование для изучения кинетики извлечения ценных компонентов из 5 видов сырья создано с учетом опыта работы цеха экстракции ООО «Компания Караван».

Эксперименты по экстрагированию проводились на модифицированной лабораторной установке.

Для изучения кинетики извлечения ценных компонентов из растительного сырья жидким диоксидом углерода и совершенствования экстракционной аппаратуры необходимо знать величину коэффициента молекулярной диффузии D .

При этом D определяется из выражения:

$$\frac{q_i}{q_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D \tau}{4L^2}\right], \quad (1)$$

где q_i , q_0 – концентрации экстрактов (конечная и начальная), кг/м³

τ – время диффузии, с

L - длина капилляра, м

Исследовано влияние изменения давления в экстракционном аппарате на степень извлечения экстрактивных веществ из растительного сырья жидким диоксидом углерода.

Для изучения кинетики извлечения ценных компонентов из растительного сырья жидким CO_2 необходимо определить величину коэффициента молекулярной диффузии (D) из выражения:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)} \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D \tau}{4L^2}\right], \quad (2)$$

При достаточно большом τ уравнение (1) представляет быстроходящийся ряд, всеми членами которого (кроме первого) можно пренебречь.

Принимая $m=0$ и $\frac{C}{C_0} = \frac{q_i}{q_0}$, получим

$$\frac{q_i}{q_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D \tau}{4L^2}\right], \quad (3)$$

где q_i и q_0 - конечное и начальное содержание диффундируемого вещества в капилляре, г.

Прологарифмируем выражение (2) по основанию e :

$$\ln\left(\frac{q_i}{q_0}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D \tau}{4L^2}\right]\right), \quad (4)$$

Применяя формулу $\ln(a \cdot b) = \ln a + \ln b$, где $a > 0$ и $b > 0$, получим:

$$\ln\left(\frac{q_i}{q_0}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) + \ln\left(\exp\left[-\frac{\pi^2 D \tau}{4L^2}\right]\right), \quad (5)$$

Применяя формулу $\ln e^\alpha = \alpha$, получим:

$$\ln\left(\frac{q_i}{q_0}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) + \left(-\frac{\pi^2 D \tau}{4L^2}\right), \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{q_i}{q_0}\right) - \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) = \left(-\frac{\pi^2 D \tau}{4L^2}\right), \quad (7)$$

Из полученного равенства выразим D , используя основное свойство пропорции:

$$\frac{a}{a} = \frac{c}{d} = ad = cb \quad (8)$$

$$D = 4L^2 \left[\ln \left(\frac{q_i}{q_0} \right) - \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) \right] \quad (9)$$

Поменяв знаки в числителе и знаменателе одновременно, окончательно получим формулу:

$$D = \frac{4L^2 \left(\ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - \ln \left(\frac{q_i}{q_0} \right) \right)}{\pi^2 \tau} \quad (10)$$

При достаточно большом τ уравнение (1) представляет быстросходящийся ряд, всеми членами которого (кроме первого) можно пренебречь.

Принимая $m=0$ и $\frac{C}{C_0} = \frac{q_i}{q_0}$ получим $\frac{q_i}{q_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp \left[-\frac{\pi^2 D \tau}{4L^2} \right]$, (11)

где q_i и q_0 - конечное и начальное содержание диффундируемого вещества в капилляре, г.

логарифмируя уравнение (2), получим:

$$D = \frac{9.21L^2}{\pi^2 \tau} \left(\lg \frac{8}{\pi^2} - \lg \frac{q_k}{q_H} \right) \quad (12)$$

Объектами исследования для определения D явились экстракты, извлеченные жидким диоксидом углерода в докритическом режиме из 5 видов растительного сырья (табл.3. 1).

Определение D проводилось при температуре 20 °С и давлении 5,73 МПа.

Результаты экспериментов обрабатывали по уравнению (3) и внесли в таблицу средние величины из 9 определений.

Таблица 3.1 - Коэффициенты свободной молекулярной диффузии для некоторых видов CO_2 -экстрактов при $t=22^\circ C$, $P= 6,0$ МПа

Наименование экстрактов	Коэффициент диффузии, $D \times 10^{-7}, \text{ м}^2/\text{с}$		
Хвоя пихты сибирской	4,14	4,42	4,59
Лимонник	3,08	3,32	3,44

Хвоя пихты кавказской	2,43	2,64	2,75
Шиповник	3,19	3,39	3,58
Облепиха	4,62	4,91	5,12

Как видно из таблицы 3.1 значения коэффициентов диффузии исследованных экстрактов в 2-4 раза выше коэффициентов молекулярной диффузии растительных масел в экстракционном бензине (1,2). Это объясняется тем, что вязкость экстрактов и жидкого диоксида углерода значительно меньше, чем вязкость растительных масел в бензине.

Согласно фундаментальным положениям теории внутреннего массопереноса в объеме капиллярно-пористых тел общий коэффициент диффузии D возрастает при увеличении давления сжиженного газа. Обработка опытных данных, полученных при $P = 5; 5,5; 6,5; 7; 7,2; 8; 9; 10$ МПа позволила получить новую зависимость для оценки влияния P на величину усредненного коэффициента диффузии D :

$$D_{\text{ср}} = D_{\text{exp}}[(2.18 \cdot 10^{-2} - 6.5 \cdot 10^{-4} P) \tau], \quad (13)$$

где D соответствует $\tau = 6 \times 10^2 \dots 9 \times 10^3$ с.

Полученная зависимость иллюстрируется графиком (рис.3,2).

Общей особенностью зависимости коэффициентов диффузии от P является их наибольшее значение в начале экстрагирования и последующее уменьшение.

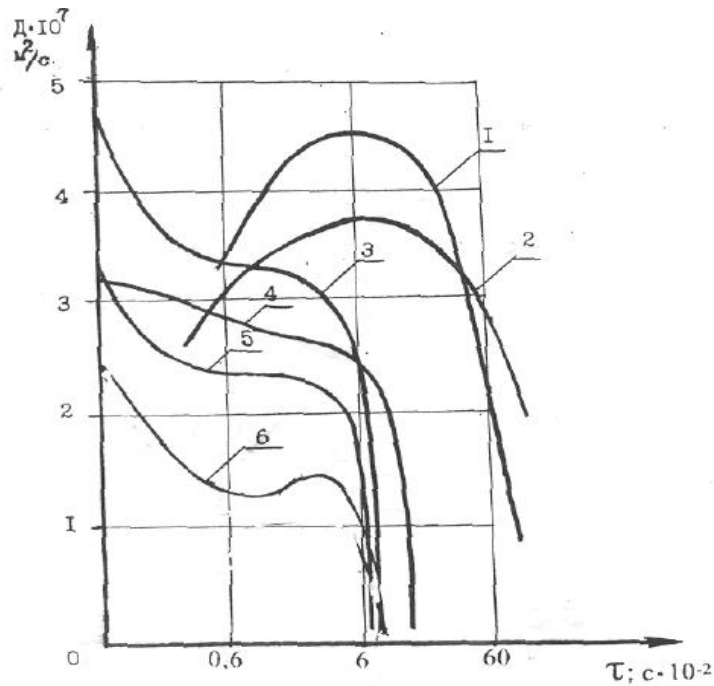


Рисунок 3.1 Зависимость коэффициентов диффузии от τ :

- 1 – облепиха, 2 – хвоя пихты сибирской, 3 – шиповник, 4 – лимонник,
5 – хвоя пихты кавказской.

3.3 Математическая модель.

Особенностью предложенной математической модели, является учет того, что массоперенос экстрагируемых веществ во внутренней зоне частиц намного медленнее, чем во внешней зоне, где большая часть экстрагируемых веществ извлечена и существует граница между внешней и внутренней зонами. Данная ситуация может быть представлена моделью внутреннего массопереноса в твердой фазе с подвижной границей ядра, при аксиальном потоке растворителя со скоростью v .

Растворитель течет через неподвижный слой в цилиндрическом экстракторе высотой L , процесс – изотермический. Материальный баланс по массе жидкостной фазы в экстракторе, при осевой дисперсии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3k_f}{R} [C - C_i(R)]. \quad (14)$$

Диффузия во внешней области представляется в виде:

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0. \quad (15)$$

Экстрактивные вещества, находящиеся внутри ядра:

$$\frac{\bar{q}}{q_0} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3. \quad (16)$$

На границе ядра концентрация в жидкостной фазе соответствует концентрации насыщения: $C_i = C_{sat}$ при $r = r_c$.

Диффузионный поток на внешней поверхности частицы равен массопереносу через пограничный слой. $D_e \left(\frac{\partial C_i}{\partial r}\right)_{|r=R} = k_f [C - C_i(R)]$.

После преобразований получены уравнения, описывающие математическую модель в безразмерном виде:

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} + a \frac{\partial x}{\partial Z} = \frac{a}{Pe} \frac{\partial^2 x}{\partial Z^2} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3Bi(x-1)}{1-Bi(1-1/\xi)}; \quad \frac{\partial \xi_c}{\partial \theta} = \frac{bBi(x-1)}{\xi_c^2 [1-Bi(1-\xi_c)]}; \quad \bar{y} = \xi_c^3 \quad (17)$$

с начальными условиями: $x - \frac{1}{Pe} \frac{\partial x}{\partial Z} = 0$ при $X = 0$ и $\frac{\partial x}{\partial Z} = 0$ при $Z = 1$.

Экспериментально установлено, что скорость извлечения увеличилась с увеличением температуры при 20,1 МПа. Располагая экспериментальными кривыми экстракции и рассчитав бинарный коэффициент диффузии и внешний коэффициент массоотдачи по известным корреляциям определялись неизвестные параметры – коэффициент внутренней диффузии D_e и растворимость экстрактивных веществ в сверхкритическом диоксиде углерода C_{sat} . Использованы численные методы решения смешанных задач параболического и гиперболического типа.

Математическая модель удовлетворительно описала экспериментальные данные. Для режимных параметров совмещенной до- и сверхкритической CO_2 -экстракции при различных скоростях потока растворителя, установленный коэффициент диффузии в среднем в 1,5 раза больше, чем в случае докритической CO_2 -экстракции каротинсодержащего растительного сырья, описанного в работе.

3.4 Изучение особенностей до- и сверхкритической экстракции каротинсодержащего сырья в лабораторных условиях.

В соответствии с выдвинутой автором концепцией о целесообразности совмещения процессов до- и сверхкритической экстракции в едином технологическом модуле, в отделе газожидкостных технологий КНИИХП сконструирована и изготовлена лабораторная установка (рис.2). Отличием новой установки от ранее существующих является возможность ведения процесса извлечения ценных компонентов из каротинсодержащего растительного сырья в широком диапазоне давлений и температур.

Экстракционная установка дооснащена устройством для перегрева растворителя, что позволяет использовать бескомпрессорный способ подачи CO_2 .

Сочетание в едином модуле процессов до- и сверхкритической экстракции БАВ из некоторых видов витаминсодержащего растительного сырья позволяет улучшить качественный состав CO_2 – экстрактов за счет обогащения высоколетучих ароматических соединений докритических экстрактов компонентами жиросодержащих и фенольных веществ из сверхкритических экстрактов, полученных из одного и того же сырья.

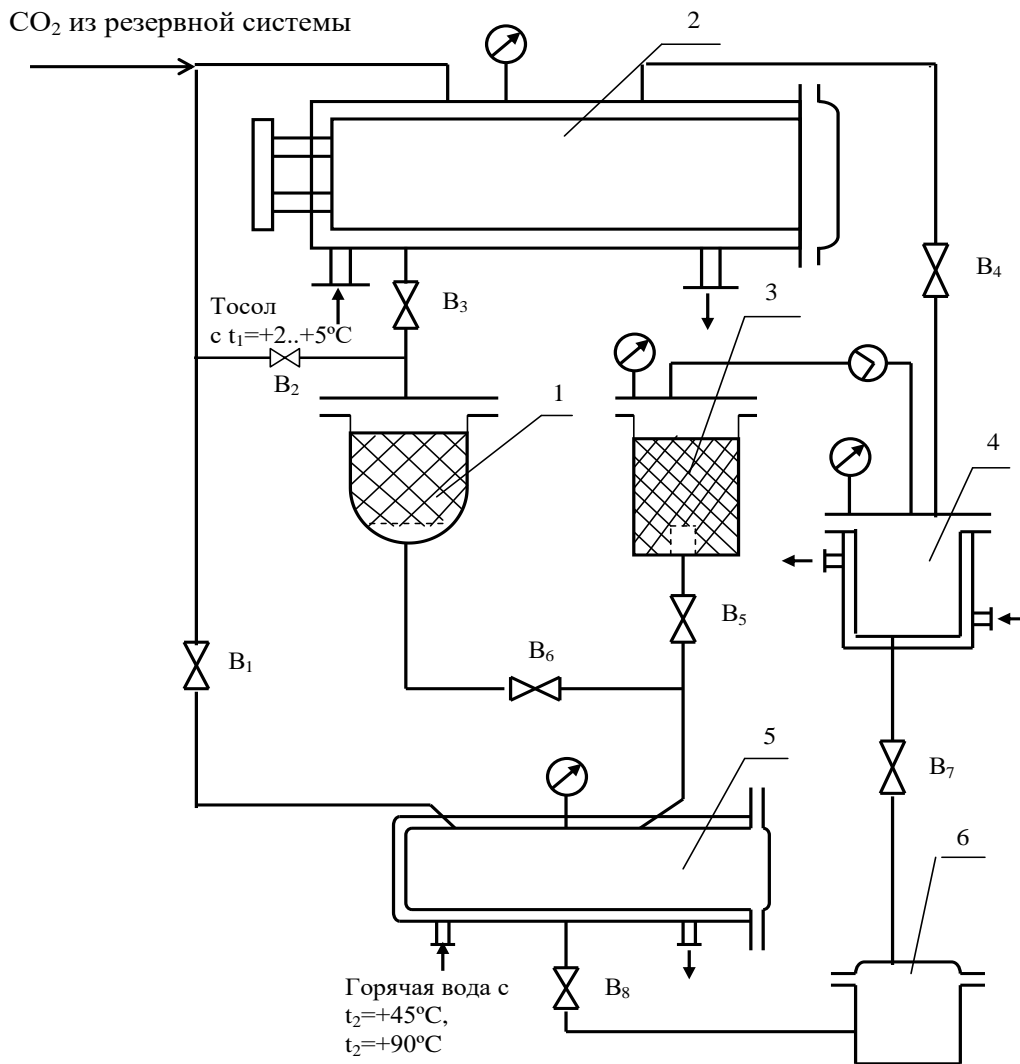


Рисунок 3. 2 – Схема лабораторной установки для изучения процесса CO₂-экстракции в до- и сверхкритическом состоянии диоксида углерода.

1 – докритический CO₂-экстрактор, 2 – конденсатор, 3 – сверхкритический CO₂-экстрактор, 4 – сепаратор, 5 – испаритель-перегреватель, 6 – сборник экстракта.

Предназначенное для CO₂-обработки сырье загружали в экстрактор 1, где осуществляли извлечение ценных компонентов из сырья в докритическом режиме ($t = 18 - 25^\circ\text{C}$, $P = 5,4 - 6,4$ МПа), затем сырье перегружали в экстрактор 3 для доизвлечения жиросодержащих компонентов из шрота ($t = 32 - 45^\circ\text{C}$, $P = 10 - 15,5$ МПа). Оставшийся стерильный белковый шрот использовался как самостоятельный продукт совмещенной до- и сверхкритической CO₂-экстракции.

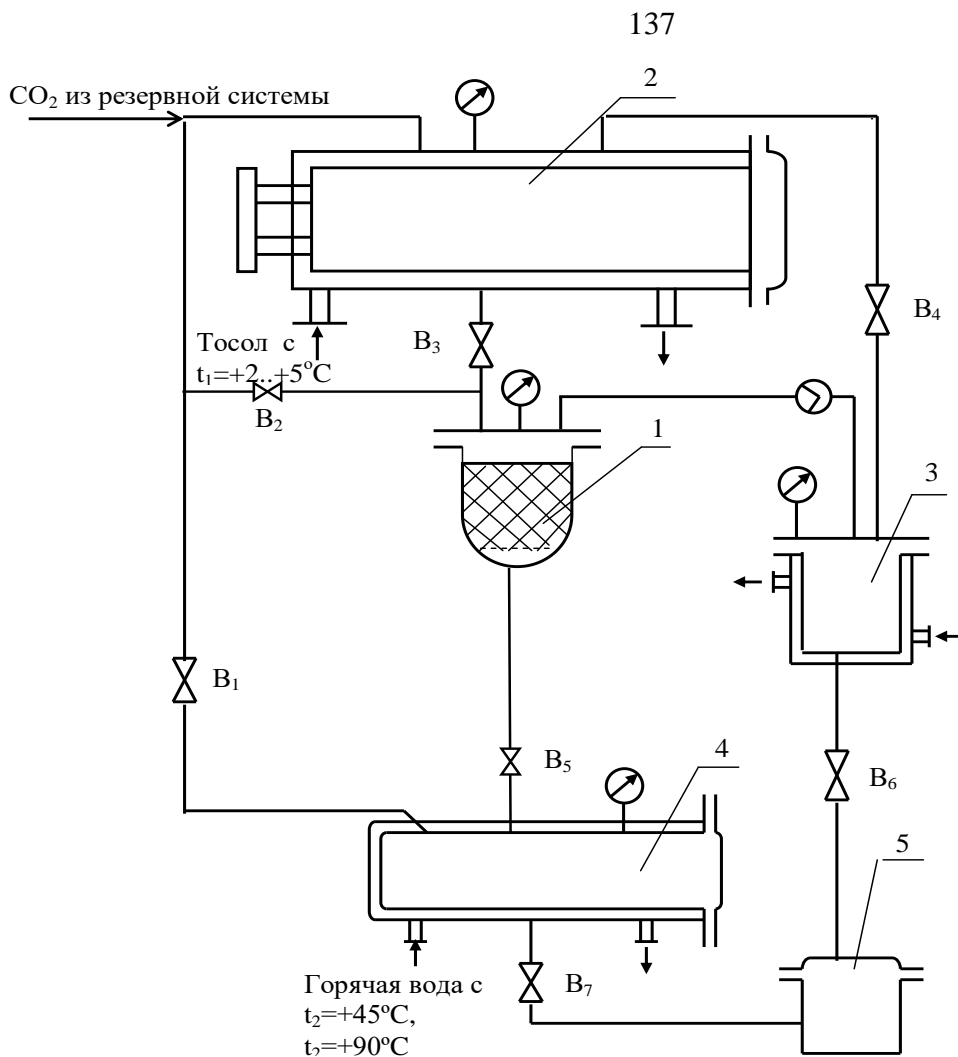


Рисунок 3.3 – Схема модернизированной лабораторной установки для изучения процесса CO₂-экстракции в до- и сверхкритическом состоянии диоксида углерода. 1 – CO₂ - экстрактор, 2 – конденсатор, 3 – сепаратор 4 – испаритель-перегреватель, 5 – сборник экстракта.

3.5 Разработка технологии совмещенной до- и сверхкритической CO₂ - экстракции.

Лабораторные исследования процесса извлечения ценных компонентов из сырья диоксидом углерода в до- и сверхкритическом состояниях выявили необходимость объединения двух аппаратов (1 и 3) в один, с целью упрощения технологической схемы и удобства обслуживания, экстракционного модуля.

В условиях действующего цеха экстракции ООО «Компания Караван» апробирована разработанная автором технология совмещенной до- и сверхкритической CO_2 -экстракции.

На рисунке 3 приведена схема технологической линии. Доставка, приемка и хранение осуществляются соответственно виду растительного сырья, затем следует инспекция. Далее продукт CO_2 – экстрагирования (докритический CO_2 – экстракт) извлекается из экстрактора, оставшийся шрот подвергается сверхкритической CO_2 – экстракции, продуктом которой является сверхкритический CO_2 – экстракт и стерильный белковый шрот.

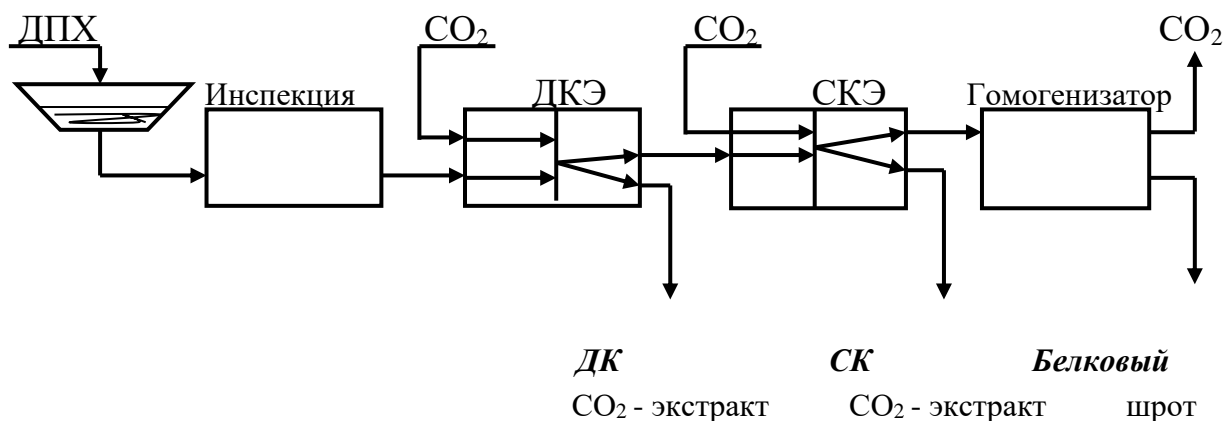


Рисунок 3.4 – Схема операторной модели технологической линии производства CO_2 -экстрактов.

Как видно из рисунка 3.4, приведенная схема существенно отличается от ранее известных тем, что предусматривает предварительное удаление воскоподобных веществ с поверхности сырья, извлечением ценных компонентов диоксидом углерода сначала в докритическом затем в сверхкритическом состояниях.

Интенсификация газожидкостных методов извлечения ценных компонентов из сырья.

Впервые в технологической практике газожидкостной экстракции автору удалось объединить в едином технологическом модуле процессы жидкостной и газовой CO_2 -экстракции.

Одним из определяющих факторов высокого выхода каротиноидных пигментов является определение оптимальных параметров (давления, температуры, продолжительности, гидромодуля) самого процесса экстракции.

Из проведенных опытов было выяснено, что максимальный выход каротиноидных пигментов в экстракт ожидается при более низкой температуре экстракции, чем максимальный выход самого CO_2 -экстракта. Поэтому нами была поставлена цель выявить две зависимости: выход CO_2 -экстракта и выход общего количества каротиноидов в экстракт от продолжительности и температуры процесса. Поиск оптимальных параметров процесса экстракции осуществляли с помощью математического планирования методом полного факторного эксперимента.

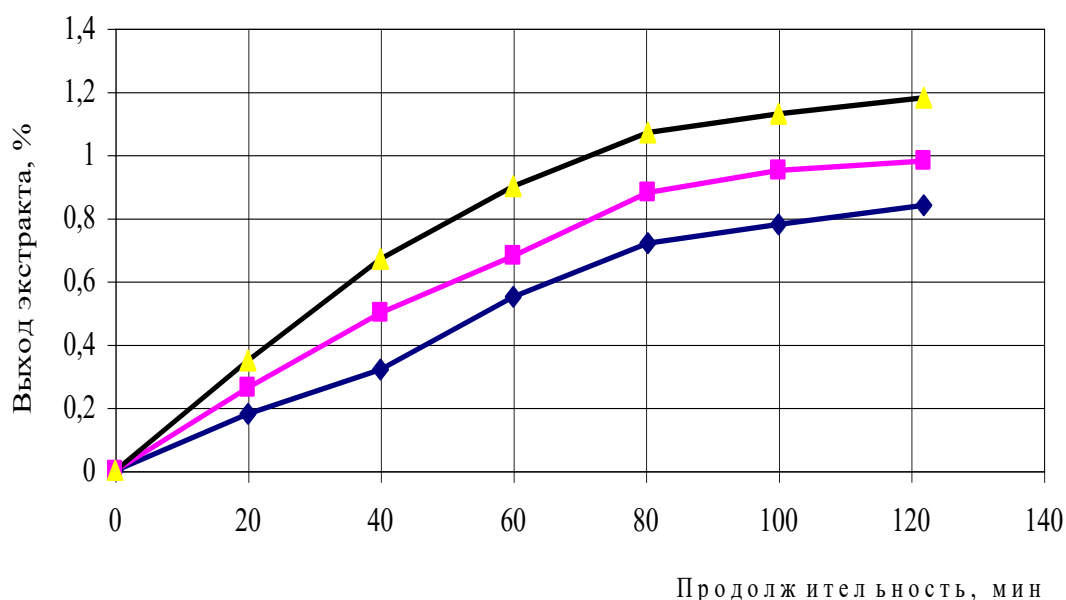


Рисунок 3.5- Зависимость выхода CO_2 -экстракта от степени измельчения сырья
1- простое измельчение; 2- взрывное измельчение;

3- простое и взрывное измельчение

Технологические режимы экстрагирования сырья жидким диоксидом углерода отрабатывались на лабораторной установке экстракционного завода КНИИХП (рисунок 11).

Экстракция сухих выжимок облепихи осуществлялась при соблюдении следующих условий:

- извлечение проводили при большем объеме растворителя по сравнению с объемом частиц, что позволяло пренебрегать изменением концентрации растворителя снаружи частиц;
- экстракцию проводили при интенсивном перемешивании растворителя с тем, чтобы концентрация растворителя на границе твердого тела была бы близка к нулю, т.е. выполнялось условие, при котором кинетика экстракции была только внутри диффузной;
- экстракция проводилась при постоянной температуре, для того чтобы не было изменения скорости этого процесса.

При математическом планировании в качестве независимых переменных были выбраны: температура экстракции X_1 и продолжительность экстракции X_2 , а зависимыми переменными - выход CO_2 -экстракта и выход каротиноидов.

Локальную область определения факторов установили из предварительных опытов. Было решено варьировать фактор X_1 на четырех неравностоящих уровнях, а фактор X_2 на трех неравностоящих уровнях.

Уровни факторов в натуральном масштабе, а также поставленные им в соответствие уровни F_i приведены в таблицах 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2- Факторы и уровни их варьирования для изучения выхода CO_2 -экстракта

i	Фактор	X_i	F_i
1	Температура экстракции, °C	8	0
		16	1
		18	2
		22	3
2	Продолжительность процесса экстракции, мин	20	0
		70	1
		120	2

Полный факторный эксперимент включал в данном случае $4 \times 3 = 12$ опытов как в первом так и во втором случае. Но результаты опытов полученные для нахождения максимального выхода экстракта при температурах 8, 16, 18°C были

использованы для нахождения максимального выхода каротиноидов, таким образом во втором случае было поставлено всего три эксперимента.

Таблица 3.3- Факторы и уровни их варьирования для изучения выхода общего количества каротиноидов в мисцеллу

Определение оптимальных условий получения CO₂-экстракта . С учетом числа уровней варьирования факторов эта модель имеет следующий вид:

$$Y_1 = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{111} X_1^3 + b_{112} X_1^2 X_2 + b_{122} X_1 X_2^2 + b_{1112} X_1^2 X_2^2 + b_{1122} X_1 X_2^3 + b_{11122} X_1^2 X_2^3 \quad (18)$$

где, Y_1 – выход CO₂- экстракта, %

X_1 – температура процесса экстрагирования, °C;

X_2 – продолжительность процесса экстрагирования, мин.

Для обработки данных такого эксперимента необходимо перейти к следующему кодовому масштабу. Теперь модель примет вид:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} z_1 + b_{22} z_2 + b_{111} q_1 + b_{112} z_1 x_2 + b_{122} x_1 z_2 + b_{1112} q_1 x_2 + b_{1122} z_1 z_2 + b_{11122} q_1 z_2 \quad (19)$$

где x_i – линейные функции от X_i ;

z_i – квадратичные функции от X_i ;

q_i – кубические функции от X_i

Функция x_i находится из выражения:

$$x_i = k_i (X_i + A_i), \quad (20)$$

где k_i и A_i константы.

$$\text{Отсюда,} \quad A_i = -\frac{1}{N} \sum_{u=1}^N X_{i_u} \quad (21)$$

Коэффициент k_i подбирается таким образом, чтобы уровни x_i представляли собой небольшие (лучше целые числа).

Формулы перехода от натуральных значений X_i к кодированным x_i и обратно оказались следующими:

$$x_1 = k_1 (X_1 + A_1) \quad (22)$$

$$x_2 = (X_2 - 70) / 50 \quad (23)$$

Квадратичная функция z_i от x_i определяется из выражения

$$z_i = k'_i (x_i^2 + a_i x_i + c_i), \quad (24)$$

где k'_i, a_i, c_i - константы, определяемые по формулам

$$c_i = -\frac{1}{N} \sum_{u=1}^N x_{i_u}^2, \quad (25)$$

Коэффициент k'_i выбирается из тех же соображений, что и k_i .

Формулы перехода от значений z_i к x_i и обратно имеют вид:

$$z_1 = k_1(x_1^2 + a_1 x_1 + c_1) \quad (26)$$

$$z_2 = 3x_2^2 - 2$$

Кубическая функция q_i от x_i равна:

$$q_i = k''_i (x_i^3 + d_i x_i^2 + e_i x_i + n_i), \quad (27)$$

где k''_i, d_i, e_i, n_i - константы, определяемые по формулам

$$d_i = \frac{\sum_{u=1}^N x_{i_u}^3 z_{i_u}}{\sum_{u=1}^N x_{i_u}^2 z_{i_u}}, \quad (28)$$

$$e_i = -\frac{1}{\sum_{u=1}^N x_{i_u}^2} \left(\sum_{u=1}^N x_{i_u}^4 - \frac{\sum_{u=1}^N x_{i_u}^3 \sum_{u=1}^N x_{i_u}^3 z_{i_u}}{\sum_{u=1}^N x_{i_u}^2 z_{i_u}} \right), \quad (29)$$

$$n_i = -\frac{1}{N} \left(\sum_{u=1}^N x_{i_u}^3 - \frac{\sum_{u=1}^N x_{i_u}^2 \sum_{u=1}^N x_{i_u}^3 z_{i_u}}{\sum_{u=1}^N x_{i_u}^2 z_{i_u}} \right) \quad (30)$$

Итак, формула перехода от значений q_1 к x_1 и обратно:

$$q_1 = 0,667(x_1^3 + 0,654x_1^2 - 12,1x_1 + 4,745) \quad (31)$$

Для расчета коэффициентов регрессии пользовались расширенной матрицей планирования (табл.3.4).

Таблица 3.4- Матрица планирования выхода CO₂-экстракта

N	t,С X1	T, мин X2	Выход y, %
---	-----------	--------------	------------

1	8	20	0,05
2	16	20	0,15
3	18	20	0,3
4	22	20	0,25
5	8	70	0,57
6	16	70	0,87
7	18	70	1,02
8	22	70	0,9
9	8	120	0,67
10	16	120	1,07
11	18	120	1,22
12	22	120	1,15

Коэффициенты регрессии рассчитывали по формуле (гл. 2). Оценки коэффициентов оказались следующими: $b_0=-0,868$; $b_1=0,086$; $b_2=0,018$; $b_{12}=0,00022$; $b_{11}=-0,0025$; $b_{22}=-0,000093$. Остальные коэффициенты оказались статистически незначимыми.

Таким образом, получено следующее уравнение регрессии:

$$Y_1 = -0,868 + 0,086X_1 + 0,018X_2 + 0,00022X_1X_2 - 0,0025X_1^2 - 0,000093X_2^2 \quad (32)$$

При помощи программы «Поиск решения» Microsoft Excel определили оптимальные значения процесса экстракции томатных выжимок. Максимальный выход 1,17 % CO_2 -экстракта из томатных выжимок наблюдается при 20⁰C и продолжительности процесса 115 минут.

Изменение выхода экстракта от продолжительности и температуры экстрагирования продемонстрировано на рисунке 3.6.

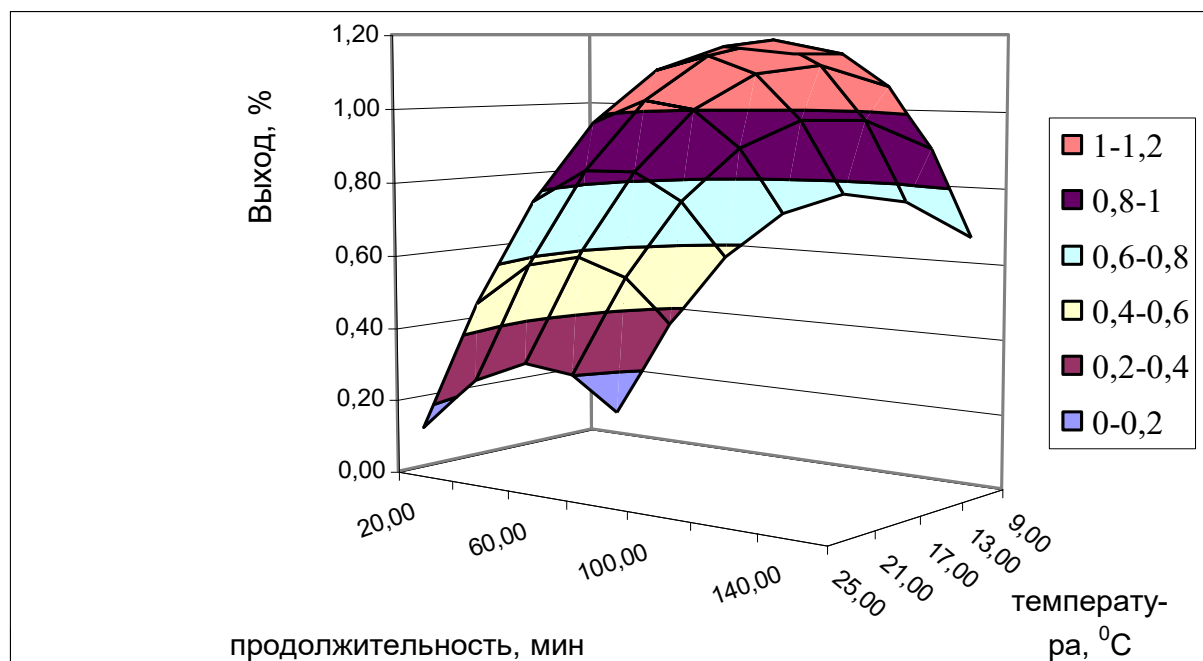


Рисунок 3.6- Зависимость выхода CO_2 -экстракта из выжимок облепихи от продолжительности и температуры экстрагирования

Определение оптимальных условий экстрагирования каротиноидных пигментов в CO_2 -экстракт. С учетом числа уровней варьирования факторов эта модель имеет следующий вид:

$$Y_1 = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{111} X_1^3 + b_{112} X_1^2 X_2 + b_{122} X_1 X_2^2 + b_{1112} X_1^2 X_2^2 + b_{11122} X_1^3 X_2^2 + b_{111222} X_1^3 X_2^3 \quad (33)$$

где, Y_1 – выход каротиноидов, г/100 г сырья

X_1 – температура процесса экстрагирования, $^{\circ}\text{C}$;

X_2 – продолжительность процесса экстрагирования, мин.

В кодовом масштабе модель имеет вид:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} z_1 + b_{22} z_2 + b_{111} q_1 + b_{112} z_1 x_2 + b_{122} x_1 z_2 + b_{1112} q_1 x_2 + b_{1122} z_1 z_2 + b_{11122} q_1 z_2 \quad (34)$$

где x_i – линейные функции от X_i ;

z_i – квадратичные функции от X_i ;

q_i – кубические функции от X_i

Все необходимые расчеты производятся по вышеприведенным формулам.

Для расчета коэффициентов регрессии пользовались расширенной матрицей планирования (таблица 3.5). Коэффициенты регрессии рассчитывали по формуле (гл. 2). Оценки коэффициентов оказались следующими: $b_0=0,029$; $b_1=0,0028$; $b_2=0,00072$; $b_{11}=-0,000093$; $b_{22}=-0,0000035$. Остальные коэффициенты оказались статистически незначимыми.

Таким образом, получено следующее уравнение регрессии:

$$Y_2=0,029+0,0028X_1+0,00072X_2-0,000093X_1^2-0,0000035X_2^2 \quad (35)$$

Таблица 3.5- Матрица планирования выхода каротиноидов

N	t,С X1	T, мин X2	Выход, г/100 г
1	0	20	0,043
2	6	20	0,054
3	14	20	0,064
4	20	20	0,061
5	0	70	0,0635
6	6	70	0,0745
7	14	70	0,085
8	20	70	0,082
9	0	120	0,065
10	6	120	0,08
11	14	120	0,089
12	20	120	0,085

При помощи программы «Поиск решения» Microsoft Excel определили оптимальные значения процесса экстракции томатных выжимок. Максимальный выход каротиноидов 0,087 % от процентного содержания в сырье наблюдается при 15⁰С и продолжительности процесса 104 минуты. Изменение выхода

каротиноидов от продолжительности и температуры экстракции показано на рисунке 3.7.

Так как в сырье содержится в среднем 0,095% каротиноидов, то предложенный способ позволяет извлечь каротиноиды на 91,5% от их содержания в исходном сырье. Из литературного обзора известно, что выход каротиноидов составляет в среднем 70%, а нами разработанный способ в 1,3 раза эффективнее по сравнению с имеющимися.

Нами была также изучена растворимость различных каротиноидов в диоксиде углероде, проводимая в аппарате.

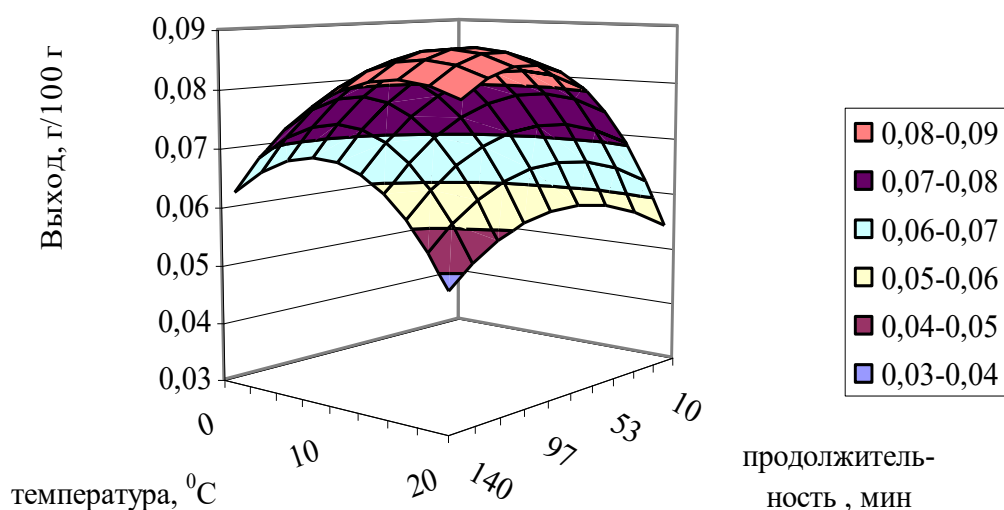


Рисунок 3.7- Зависимость выхода каротиноидов от продолжительности и температуры экстракции

Осуществление разработанной нами, с участием специалистов КНИИХП и ООО «Компания Караван», технологической схемы позволяет существенно повысить эффективность извлечения ценных компонентов из сырья и получить четыре продукта, имеющих важное значение для пищевой промышленности – докритический CO₂ - экстракт, сверхкритический CO₂ - экстракт, объединенный экстракт и белковый шрот – наполнитель.

Химический состав CO₂ - экстрактов, полученных до- и сверхкритическими способами.

Для контроля качества экстракта от выборки отбирали пробу экстракта по ГОСТ 30145-94. Масса средней пробы не менее 50г.

Внешний вид, цвет и запах экстракта определяли органолептически.

Цвет экстрактов определяли просмотром пробы в количестве 10-20 г, приготовленной в соотношении 1:1 с органическим растворителем (толуол, гексан, спирт этиловый) и помещенной в стакан из бесцветного стекла, вместимостью 100 мл, диаметром 45 мм, высотой не более 90мм. Стакан устанавливали на листе белой бумаги и окраску просматривали в проходящем или отраженном свете.

Внешний вид экстракта определяли просмотром пробы, нанесенной на лист белой бумаги тонким слоем до 1 мм при естественном освещении.

Запах определяли на полоске плотной бумаги размером 10x100 мм, смоченной на 1/6 погружением в экстракт или нанесением тонкого слоя экстракта до 1мм на полоску бумаги. Запах проверяли периодически в течение 15 мин.

Для определения вкуса одну каплю анализируемого вещества смешивали с 1 г сахарной пудры и пробовали на язык.

Массовую долю влаги определяли по ГОСТ 14618.6-78.

Определение показателя преломления производили по ГОСТ 14618.10-78.

Определение массовой доли эфирного масла в экстрактах производили по ГОСТ 14618.11-78, так, например, докритический CO₂ – экстракт лимонника китайского содержит не менее 12% эфирного масла, пихты сибирской – не менее 18%.

Метод определения массовой доли токоферолов основан на свойстве токоферолов образовывать окрашенные комплексы с реактивом Эммери-Энгеля (смесь хлорного железа и α , α -дипиридила). В исследуемом экстракте массовую долю в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{X' \cdot X''}{100}, \quad (36)$$

где X' - массовая доля неомыляемых веществ в экстракте, %;

X'' - массовая доля токоферолов в неомыляемой части экстракта, %.

За окончательный результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать 0,01.

Сущность метода определения массовой доли каротиноидов состоит в отделении последних от сопутствующих веществ, при помощи бумажной хроматографии и количественном определении их методом колориметрии на фотоэлектроколориметре ФЭК-М.

Содержание каротиноидов в экстракте определяли по калибровочной кривой. Массовую долю каротиноидов в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{a \cdot V}{m \cdot 10^4}, \quad (37)$$

где a - показатель количества каротина, найденный по калибровочной кривой, мкг/см³; V - объем исследуемого раствора с учетом всех разведений, см³; m - навеска экстракта, г. За окончательный результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать 0,01. Полученные данные приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Химический состав CO₂– экстрактов.

Наименование CO ₂ -экстрактов	Сумма каротиноидов, мг%		β- каротин, мг%		Жирное масло, мг%		Токоферолы, мг%		Ненасыщ. жирные кислоты, мг%	
	ДК	СК	ДК	СК	ДК	СК	ДК	СК	ДК	СК
Лимонник китайский	53	64	48,3	41	6	11	4	3	5,0	4,0
Выжимки плодов облепихи	189	271	145	123	8	17	6	4	5,6	4,1
Хвоя пихты сибирской	51	54	36	34	0,8	1,2	2,5	2	0,45	0,27

Хвоя пихты кавказской	39	45	32	33	0,6	1,1	2,1	1,9	0,31	0,26
Плоды шиповника	334	366	135	124	4	8	0,6	0,4	3	2,5

Глава 4 Опытнo-промышленная реализация результатов эксперимента

4.1 Разработка усовершенствованной схемы опытнo-промышленной установки. Разработана усовершенствованная технология и аппаратурно-технологическая схема для извлечения ценных компонентов из каротинсодержащего растительного сырья жидким и сверхкритическим диоксидом углерода.

Усовершенствованная технология апробирована на экспериментальном модуле КНИИХП и в цехе экстракции ООО «Компания Караван».

На рисунке 4.1 приведена схема опытнo-промышленной установки, модернизированной с участием автора. Конструкция такой установки существенно отличается от известных возможностью осуществлять процесс CO₂-экстракции в до- и сверхкритическом состояниях.

Конденсатор установки охлаждается водой с температурой 9,5 – 9,8 °С из артезианской скважины глубиной 27 м. К экстрактору подключен вакуум-насос, позволяющий удалять воздух из пористого растительного сырья перед экстрагированием, а также насос высокого давления (для замены компрессора).

Для обработки плотного или сильно измельченного сырья предложена оригинальная дренажная система в виде колодцев.

Запорная аппаратура изготавливалась для конкретного индивидуального участка установки, с учетом количества и свойств растворителя и мисцеллы.

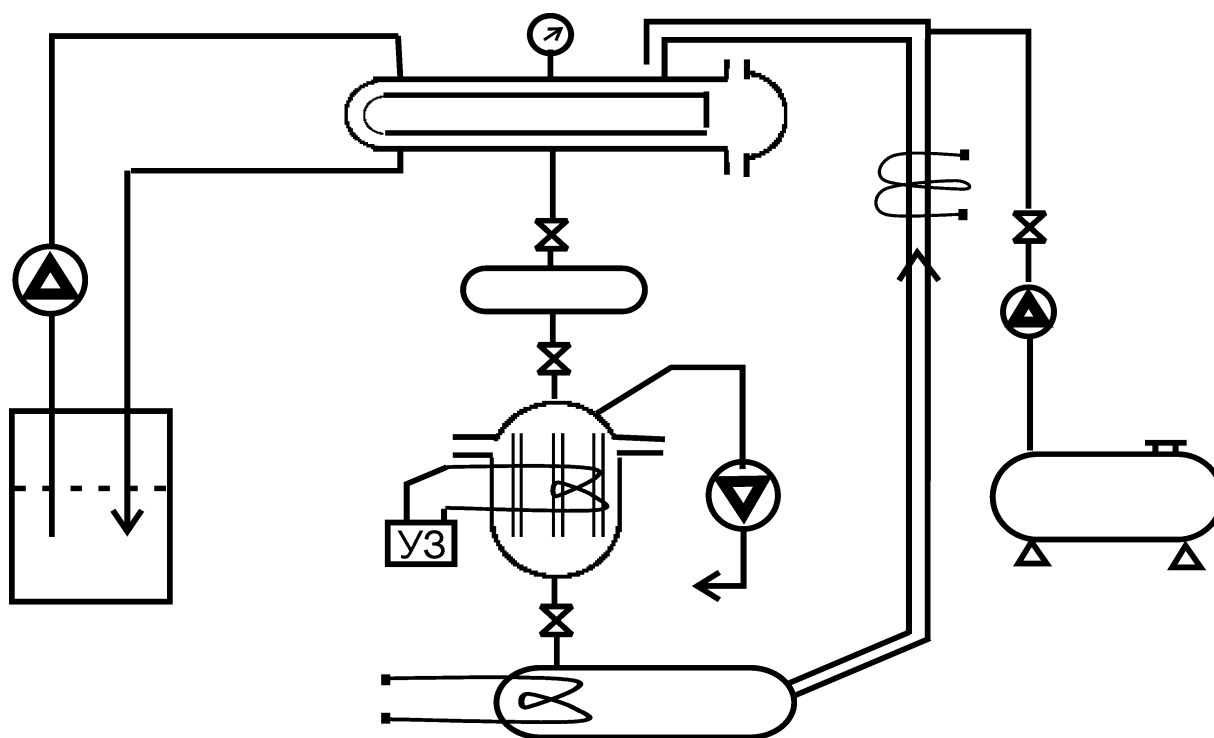


Рисунок 3.8- Усовершенствованная CO_2 -экстракционная установка

Впервые в технологической практике газожидкостной экстракции автору удалось объединить в едином технологическом модуле процессы жидкостной и газовой CO_2 -экстракции.

Осуществление разработанной нами, с участием специалистов КНИИХП и ООО «Компания Караван», технологической схемы позволяет существенно повысить эффективность извлечения ценных компонентов из сырья и получить четыре продукта, имеющих важное значение для пищевой промышленности – докритический CO_2 -экстракт, сверхкритический CO_2 -экстракт, объединенный экстракт и белковый шрот – наполнитель.

Химический состав CO_2 -экстрактов, полученных до- и сверхкритическими способами.

Для контроля качества экстракта от выборки отбирали пробу экстракта по ГОСТ 30145-94. Масса средней пробы не менее 50г.

Внешний вид, цвет и запах экстракта определяли органолептически.

Цвет экстрактов определяли просмотром пробы в количестве 10-20 г, приготовленной в соотношении 1:1 с органическим растворителем (толуол, гексан, спирт этиловый) и помещенной в стакан из бесцветного стекла, вместимостью 100 мл, диаметром 45 мм, высотой не более 90мм. Стакан устанавливали на ли-

сте белой бумаги и окраску просматривали в проходящем или отраженном свете.

Внешний вид экстракта определяли просмотром пробы, нанесенной на лист белой бумаги тонким слоем до 1 мм при естественном освещении.

Запах определяли на полоске плотной бумаги размером 10x100 мм, смоченной на 1/6 погружением в экстракт или нанесением тонкого слоя экстракта до 1 мм на полоску бумаги. Запах проверяли периодически в течение 15 мин.

Для определения вкуса одну каплю анализируемого вещества смешивали с 1 г сахарной пудры и пробовали на язык.

Массовую долю влаги определяли по ГОСТ 14618.6-78.

Определение показателя преломления производили по ГОСТ 14618.10-78.

Определение массовой доли эфирного масла в экстрактах производили по ГОСТ 14618.11-78, так, например, докритический CO₂ – экстракт лимонника китайского содержит не менее 12% эфирного масла, пихты сибирской – не менее 18%.

Метод определения массовой доли токоферолов основан на свойстве токоферолов образовывать окрашенные комплексы с реактивом Эммери-Энгеля (смесь хлорного железа и α , α -дипиридила). В исследуемом экстракте массовую долю в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{X' \cdot X''}{100}, \quad (38)$$

где X' - массовая доля неомыляемых веществ в экстракте, %;

X'' - массовая доля токоферолов в неомыляемой части экстракта, %.

За окончательный результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать 0,01.

Сущность метода определения массовой доли каротиноидов состоит в отделении последних от сопутствующих веществ, при помощи бумажной хроматографии и количественном определении их методом колориметрии на фотоэлектроколориметре ФЭК-М.

Содержание каротиноидов в экстракте определяли по калибровочной кривой. Массовую долю каротиноидов в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{a \cdot V}{m \cdot 10^4}, \quad (39)$$

где a - показатель количества каротина, найденный по калибровочной кривой, мкг/см³; V - объем исследуемого раствора с учетом всех разведений, см³; m - навеска экстракта, г.

За окончательный результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать 0,01.

Полученные данные приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Химический состав CO₂ – экстрактов.

Наименование CO ₂ -экстрак- тов	Сумма каро- тиноидов, мг%		β- ка- ротин, мг%		Жирное масло, мг%		Токоферолы, мг%		Ненасыщ. жирные кислоты, мг%	
	ДК	СК	ДК	СК	ДК	СК	ДК	СК	ДК	СК
Лимонник китайский	53	64	48,3	41	6	11	4	3	5,0	4,0
Выжимки пло- дов облепихи	189	271	145	123	8	17	6	4	5,6	4,1
Хвоя пихты сибирской	51	54	36	34	0,8	1,2	2,5	2	0,45	0,27
Хвоя пихты кавказской	39	45	32	33	0,6	1,1	2,1	1,9	0,31	0,26
Плоды шиповника	334	366	135	124	4	8	0,6	0,4	3	2,5

Разработка технической документации на новые виды CO₂ - экстрактов, и расчет экономической эффективности их производства и применения.

Разработаны и утверждены технические условия ТУ 9160-172-0480134605. Экономический эффект от внедрения процесса производства совмещенных до- и сверхкритических CO₂ - экстрактов из растительного сырья обусловлен увеличением выхода экстрагируемых веществ в 1,5 раза. За счет снижения капитальных и эксплуатационных затрат на экстракцию под давлением, снижается себестоимость CO₂ - экстрактов с более полным компонентным составом. При производстве 1т каротинсодержащих CO₂ - экстрактов достигается экономия в размере 300 тыс.руб.

Новые виды CO₂ – экстрактов из лимонника китайского, плодов облепихи, хвои пихты кавказской, хвои пихты сибирской, шиповника яблочного, полученные по оригинальной усовершенствованной технологии, как источники каротиноидов и витамина Е могут быть использованы в качестве БАД в различных отраслях пищевой промышленности; как поливитаминные концентраты и средства при холециститах и гепатитах, как желчегонные, противовоспалительные и ранозаживляющие средства - в фармакологии; как вещества, обладающие противовоспалительным, антиоксидантным и антисептическим действиями, нормализующие внутриклеточный обмен, препятствующие накоплению кожей продуктов распада и ферментов старения, повышающие иммунитет кожи - в косметологии. Стерильный белковый шрот как самостоятельный продукт, так и в сочетании с новыми видами CO₂ – экстрактов из лимонника китайского, плодов облепихи, хвои пихты кавказской, хвои пихты сибирской, шиповника яблочного, в основном, применим в пищевой промышленности для обогащения колбасных изделий, паштетов, фаршей, мясных и рыбных консервов (рис. 4.2).



Рисунок 3.9 – Структурная схема применения новых видов CO₂ – экстрактов

Контроль производства CO₂-экстрактов

Стандартизация качества выпускаемых продуктов является одной из главных задач экстрактивного производства. Стандартизация производства CO₂-экстрактов извлекаемых из воздушно-сухого растительного сырья жидким диоксидом углерода представляет особую сложность ввиду колебаний качества и компонентного состава самого сырья, а также параметров хранения и обра-

ботки. Свойства сырья очень различны, небольшой сдвиг режимов экстрагирования также ведет к изменению качества, а часто и состава готового CO_2 -экстракта. Поэтому, тщательная и грамотная организация контроля производства и выполнение индивидуальных требований для каждого вида сырья обязательно.

На рисунке 4.3 представлена аппаратурно-технологическая схема производства CO_2 -экстрактов. На ней указаны основные аппараты, входящие в состав установки. В таблице 4.2 представлены конкретные точки и условия выполнения контрольных операций. В специальной инструкции по контролю и учету производства CO_2 -экстрактов разработаны карты и журналы технологического контроля, где указывается точка контроля, периодичность расположения датчиков, правило отбора проб и методы анализа, критерий оценки и управляющие воздействия при отрицательных результатах контроля. Примеры карт технологического контроля представлены в таблице 4.3.

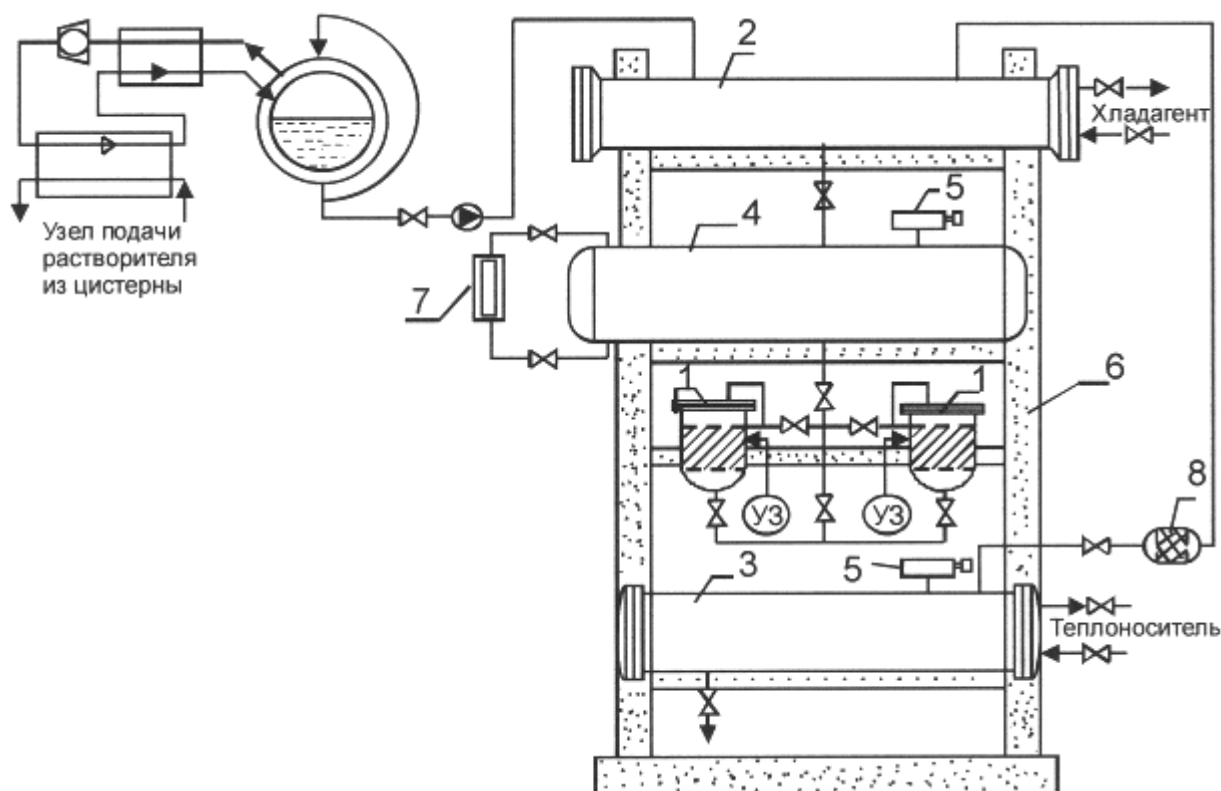


Рисунок 3.10 Аппаратурно-технологическая схема производства CO_2 -экстрактов

Стадия производства Контролируемые показатели

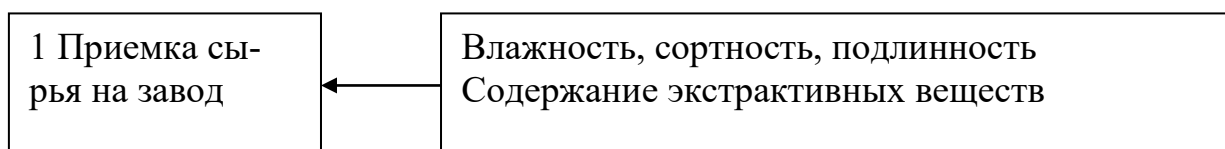




Рисунок 3.11- Схема организации контроля производства CO₂-экстрактов

Таблица 4.2 Средства технологического контроля CO₂-экстрактов

Карта технологического контроля	Шифр операции 06.20	Всего листов 20	Лист 10
Контролируемая операция, вид оборудования	Экстракция, экстракционная установка		
Контролируемый показатель	Рабочее давление в экстракторе		
Вид контроля	Выборочный		
Периодичность контроля	2 раза за цикл работы		
Расположение датчиков	На экстракторе		
Правила отбора проб и выборки	В технологической инструкции		
Исполнитель	Лаборант, технолог, сменный мастер		
Метод испытаний	Визуальный		
Средство измерений	Дифманометр, манометр		
Критерий оценки результатов контроля	Давление должно соответствовать параметрам регламента		
Регистрация результатов контроля	Журнал технологического контроля производства CO ₂ -экстрактов, форма 7		
Управляющие воздействия при отрицательных результатах контроля	Сменный мастер дает указание о регулировании давления в экстракторе		

Таблица 4.3 Органолептические и физико-химические показатели CO₂-экстрактов

Наименование экстракта, внешний вид, запах, вкус	Массовая доля влаги, %, не более	Плотность при 20 ⁰ С, г/см ³	Показатель преломления, D _{n20}	Кислотное число, мг КОН, не менее	Эфирное число, мг КОН, не менее	Растворимость в растительном масле 1:10 при нагревании	Растворимость в спирте при нагревании	Массовая доля основного компонента, %, не менее
1	2	3	4	5	6	7	8	9
CO ₂ -экстракт лимонника. Маслянистая жидкость желтовато-коричневого цвета. Вкус острожгучий	4	0,9600 – 1,0500	1,4850 – 1,5190	30	90	Полная	Полная	Сквален, 17
CO ₂ -экстракт хвои пихты сибирской. Подвижная маслянистая жидкость от желтого до светлорыжевого цвета. Запах характерный для исходного сырья. Вкус пряно-	5	0,910 – 0,965	1,4711 – 1,4766	55		Полная	Полная	Цитраль 1,4

горьковатый.									
СО ₂ -экстракт хвои пихты кавказской. Маслянистая жидкость от светлого до темно –коричневого цвета. Запах характерный для хвои. Вкус пряно-сладко-горький.	5	0,900 1,970	– 1,4940 – 1,5215	– 30	110	Полная	Полная	Цингибе Рен,5	
СО ₂ -экстракт шиповника. Маслянистая жидкость от коричневого до темно-коричневого цвета. Запах характерный .	5	0,880 0,910	– 1,5080 – 1,5210	– 22	70	Полная	Полная	Линало- Ол, 25	
СО ₂ -экстракт облепихи. Маслянистая жидкость от желтого до светло-коричневого цвета.	7	0,980 1,140	– 1,4990 – 1,5170	– 25	70	Полная	Полная	Кубебин 1,7	

Запах идентичен исходному сырью. Вкус пряно-горький.								
---	--	--	--	--	--	--	--	--

Для экспериментального определения коэффициентов диффузии в условиях цеха экстракции использовался капиллярный метод. Капилляры (по 3 на каждый образец экстракта) с внутренним диаметром 0,8 мм и длиной 40 мм, запаянные с одной стороны, заполнялись исследуемыми экстрактами с помощью медицинского шприца. Затем капилляры взвешивались на аналитических весах, вычислялось исходное содержание экстрактивных веществ и капилляры вертикально устанавливались в цилиндры, заполняемые затем жидким диоксидом углерода. По истечении 24 часов капилляры извлекались и взвешивались. Температура процесса 20 °С, давление 5,73 МПа. Колебания температуры во время опыта не превышали 0,2 °С.

Качественный состав CO₂-экстрактов, полученных в производственных условиях цеха экстракции ООО Компания Караван, изучался в исследовательских лабораториях КНИИХП. Плотность и показатели преломления экстрактов определяли по ГОСТ 14618-94. Массовую долю эфирного масла в экстрактах определяли перегонкой с водяным паром по Гинсбургу.

Хроматографический анализ эфирных масел и CO₂-экстрактов осуществляли на хроматографе "Сигма -3", снабженном капиллярной колонкой длиной 25 м, диаметром 0,35 мм, (фаза ПЭГ-20М) и пламенно-ионизационным детектором. Газ-носитель – гелий (20 см/мин с делением потока 1:10). Анализ проводили с программированием температуры колонки. Условия хроматографического анализа приведены при описании хроматограмм.

Кроме эфирного масла CO₂-экстракты содержат, как правило, жирное масло, воски и другие нелетучие компоненты. Анализ жирнокислотного состава липидов CO₂-экстрактов проводили после предварительного метилирования на хроматографе "Сигма-1" снабженным стеклянной насыпной колонкой 3 (2 м×3 мм), заполненной ДЭГС 10 % на хромосорбе, модифицированным H₃PO₄ (1 % в изометрическом режиме 190 °С).

Сырьем для исследования служил воздушно-сухой жом облепихи влажностью 6%, полученный от совхоза «Сибирский» Алтайского края. Экс-

тракцию проводили на лабораторной установке при следующих режимах: температура - 8, 20 и 28°C; давление в рабочем пространстве аппарата - 4,35 - 6,89 МПа. В качестве растворителя применяли жидкий диоксид углерода по ГОСТу 8050-85. Процесс длился 105 мин. при отборе проб по точкам через 5 мин. Соотношение сырье: растворитель выдерживалось 1:7 при непрерывной проточной экстракции. Контроль осуществляли по термометру и манометру. Результаты экстракции оценивали по брутто-выходу CO₂-экстракта и содержанию в нем каротиноидов. Средний размер частиц измельченного сырья, определенный методом ситового анализа, составил 0,53 мм.

Каротиноиды в сырье определяли по традиционной методике, а в CO₂-экстракте - по модифицированной методике. По последней навеску экстракта 0,1 г растворяли в диэтиловом эфире и разделяли каротиноиды на пластине в восходящем токе гексана в камере, защищенной от света, в течение 6-8 ч. Элюаты сразу же спектрометрировали на приборе СФ-4А. Количественный расчет вели по калибровочным кривым для индивидуальных каротиноидов.

Согласно литературным данным, в свежих плодах облепихи в зависимости от климатических и почвенных условий произрастания обнаруживаются от пяти до семи различных каротиноидов. Из них были идентифицированы: зеаксантин, - и - каротины, ликопин. Исследованное сырье облепиховый жом подвергали неоднократному механическому и тепловому воздействию, что безусловно отразилось как на качественном, так и количественном составе каротиноидов.

Для многих растений установлено, что углеводороды -каротиноиды преимущественно растворены в липидных включениях растительной клетки, а кислородсодержащие каротиноиды в основном связаны с высшими жирными кислотами. В общем же каротиноиды относятся к жирорастворимым веществам и при экстракции тяготеют к неполярным растворителям.

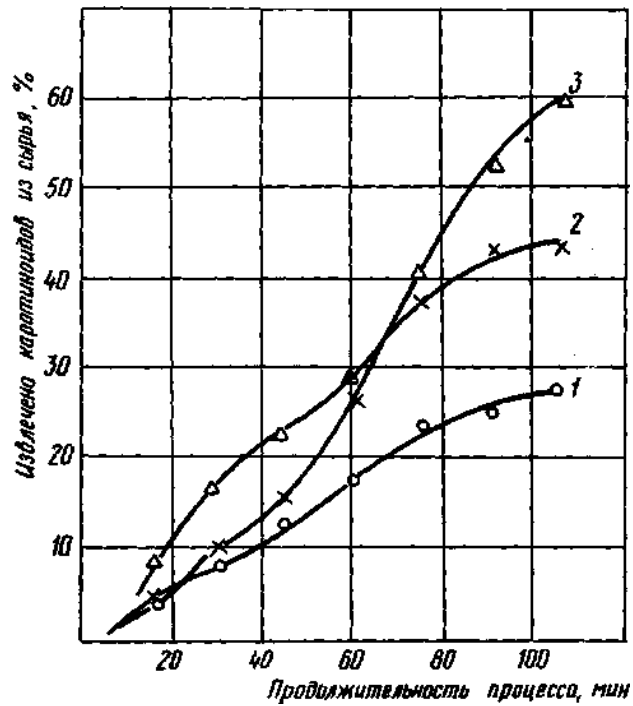


Рисунок 3.12- Зависимость СО₂-экстракции каротиноидов из жома облепихи при температуре 8°C:

1 - смесь -каротинэпоксида и -каротина; 2 - лютеин;
3 - зеаксантин

Экстракция каротиноидов более эффективна при температуре до 10° С. В первую очередь жидкий диоксид углерода экстрагирует каротиноиды - углеводороды, преимущественно свободно растворенные в липидной части клетки растения. Кислородсодержащие формы каротиноидов извлекаются только при условии применения низкотемпературных режимов экстракции и интенсифицируются на фоне общего истощения экстрактивных веществ в сырье.

Технология применения CO₂-экстрактов

Следующим этапом было конструирование рецептов продуктов геродиетического назначения с CO₂ – экстрактами. Оптимизация параметров продукта проводилась путем моделирования рецептуры с использованием интегрального критерия сбалансированности, описываемой квалиметрической мультипликативной моделью вида:

(40)

где D – обобщенная функция желательности
 d_i – частная функция желательности

Выполнено комплексное моделирование рецептов геродиетических продуктов с учетом суточной потребности в питательных веществах организма людей пожилого и преклонного возраста.

В результате моделирования были получены оптимальные рецептурные составы продуктов геродиетического назначения. В таблице 4.4 приведены рецепты фаршевых продуктов функционального назначения. Спроектированные рецептурные композиции геродиетического назначения соответствуют заданным требованиям по аминокислотному составу и максимально приближены к эталонному белку.

Таблица 4.4 – Рецептуры консервированных продуктов геродиетического назначения с использованием CO₂ – экстрактов

Ингредиенты	Массовая доля продукта в рецептуре, %					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Говядина I категории	44	43	50	-	20	-
Шпик боковой	5	6	7	-	4	-
Молоко сухое	-	4	-	8	5	4
Лук репчатый	9	10	9	10	10	8
Морковь	10	9	10	10	12	12
Баклажаны	9	7	4	4	12	10
Перец сладкий	6	4	-	5	8	5
Гречневая крупа	5,3	-	8	40	-	22
Рисовая крупа	-	5,0	-	-	8,0	12
Чеснок	0,1	0,1	0,2	0,1	-	-
Каррагинан	0,3	0,5	0,6	0,6	0,8	0,5

Лецитин	1,0	1,0	1,0	1,4	1,5	1,0
Соль поваренная	2,0	2,0	1,8	1,5	1,	1,5
Сахар	0,1	0,1	0,2	0,1	-	-
Масло оливковое	1,0	2,0	2,0	10,0	8,0	4,8
Купаж CO ₂ – экстрактов*	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2
Шрот лимонника	7,0	-	3,0	4,0	5,0	5,0
Шрот облепихи	-	6,0	3,0	5,0	4,0	4,0

*Состав купажа CO₂ – экстрактов, %: лимонник 16, шиповник 20, хвоя пихты сибирской 6, хвоя пихты кавказской 6, облепиха 52.

Соответствие разработанных рецептов заданным требованиям подтверждается высоким значением обобщенного критерия желательности (D), который для рецептурной композиции №1 имеет показатель – 0,80, что соответствует оценке «очень хорошо». Мультипликативная модель сбалансированности состава рецептуры №1 по аминокислотному составу представлена на рисунке 3.13. Дегустационная комиссия КНИИХП подтвердила высокие органолептические показатели консервированных геродиетических продуктов с CO₂ – экстрактами.

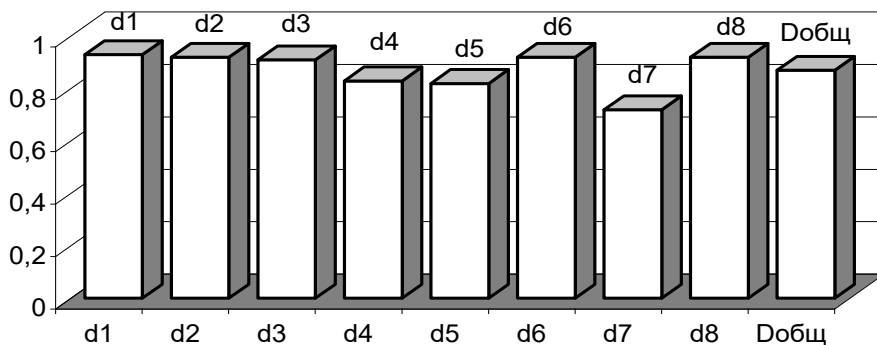


Рисунок 3.13 – Мультипликативная модель для рецептуры мясорастительных консервов по рецептуре №1 (d – частные функции желательности) d₁- лейцина; d₂- изолейцина; d₃- лизина; d₄- метионина+цистина; d₅- фенилаланина+тирозина; d₆- треонина; d₇- триптофана; d₈- валина, D_{общ}-обобщенный критерий желательности

Анализ технико-экономических показателей производства разработанных рецептов новых продуктов подтвердил как целесообразность производства суб- и сверхкритических CO₂ – экстрактов, так и применение экстрактов и шротов в продуктах геродиетического назначения.

Три года эксплуатации усовершенствованной с участием автора технологии и оборудования для извлечения БАВ из растительного сырья с использованием жидкого и сверхкритического CO₂, подтвердили правильность теоретических предпосылок и практических решений. Разработана техническая документация на использование CO₂ – экстрактов в геродиетических продуктах.

Экономическая эффективность получения и применения CO₂-экстрактов

Полученные на опытно-промышленной установке CO₂ – экстракты выжимок плодов облепихи и ягод шиповника, прошли гигиеническую сертификацию и включены в рецептурный состав продуктов геродиетического назначения. Разработаны технические условия и технологическая инструкция на производство консервированных продуктов с CO₂ – экстрактами.

Таблица 4.5 Экономическая эффективность получения и применения CO₂-экстрактов

Наименование частей растений	Стоимость 1 кг. сырья, руб.	Стоимость CO ₂ -экстракта из 1 кг. сырья, руб.	Стоимость 1 кг. про-та, руб.	Стоимость ароматизации, руб.			
				Рец.№1	Рец.№2	Рец.№3	Рец.№5
Лимонник	35	37	22				
Хвоя пихты сиб.	12	14	10				
Хвоя пихты кавк.	8/3	90	16				
Шиповник	47	53	24				
Облепиха (плоды)	94	82	31				
Купаж*	85	112	37	8	7	9	6

*Состав смеси: амарант 10%, апельсиновая цедра 10%, имбирь 10%, кориандр 10%, кубеба 10%, и облепиха 50%.

Как видно из данных таблицы 4.5 стоимость обогащения 1 кг геродиетических продуктов CO₂-экстрактами из смеси 5 видов растительного сырья не превышает 10 руб., что позволяет снизить себестоимость готовой продукции (до 4-5 руб./кг.) и повысить её качество.

Экономический эффект от внедрения новой технологии составляет 300 тыс. руб. на 1 т купажированного CO₂ – экстракта.

Выводы

- 1 Научно обоснован и экспериментально определен ассортимент витаминосодержащего растительного сырья для выработки ДКСО₂ - экстрактов и СКСО₂ - экстрактов из лимонника китайского, плодов облепихи, хвои пихты кавказской, хвои пихты сибирской, шиповника яблочного.
- 2 Составлена математическая модель процесса совмещенной до- и сверхкритической экстракции ценных компонентов из растительного сырья, основанная на анализе обобщенных зависимостей закона Фурье и статистической обработке экспериментальных данных.
- 3 В лабораторных условиях определены оптимальные режимы извлечения ценных компонентов из измельченного растительного сырья – выжимок плодов лимонника китайского, облепихи и шиповника майского, хвои пихты сибирской, хвои пихты кавказской: температура- +18 - +22°С, давление – 5,4 – 6,1 МПа, с последующим увеличением давления до 10,8 – 20,1 МПа и температуры до 40 – 60°С.
- 4 Усовершенствована технология извлечения ценных компонентов из растительного сырья жидким диоксидом углерода, путем совмещения процессов до- и сверхкритической СО₂ - экстракции в едином экстракционном модуле, позволяющая получить новые СО₂ - экстракты с более полной гаммой извлеченных БАВ, высоким процентным содержанием каротиноидов и жирных кислот (в 1,5 раза выше, чем в докритических СО₂ - экстрактах).
- 5 Интенсифицирован процесс извлечения ценных компонентов из растительного сырья, за счет перехода жидкого диоксида углерода в газообразное состояние и увеличения скорости процесса экстракции. Продолжительность совмещенного процесса экстракции колеблется от 40 до 50 минут в зависимости от характеристик сырья.
- 6 Изучен химический состав химический состав экстрактов лимонника китайского, плодов облепихи, хвои пихты кавказской, хвои пихты сибирской, шиповника яблочного, полученных до- и сверхкритическим способами. Установлено, что совмещенный СО₂ - экстракт из выжимки плодов облепихи

хи содержит каротины и каротиноиды не менее 400 мг%, витамин Е (сумма токоферолов) – до 10 мг%, жирные кислоты (в том числе олеиновая, линоленовая, гексадекановая) до 70%, терпены до 2,5%, воска, сквален, γ -ситостерол. Совмещенный CO_2 - экстракт из выжимки плодов лимонника китайского- жирные кислоты- до 25% (линоленовая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая), каротиноиды, витамины С и Е, γ -схизандрин, схизандрол, дезоксисхизандрин, комплекс органических кислот. Аналогичный экстракт из выжимки плодов шиповника содержит каротиноиды- до 700 мг%, жирные кислоты (линоленовая, линолевая, капроновая, олеиновая)- до 75%, витамин Е- до 1%. В экстракт пихты сибирской входят каротиноиды, токоферолы, провитамины F, D, K, стерины, флавоноиды, фосфолипиды, комплекс органических кислот, хлорофиллы, фитонциды. Совмещенный CO_2 - экстракт хвои пихты кавказской по содержанию ряда ценных компонентов несколько уступает экстракту хвои пихты сибирской, однако снижение расходов на транспортировку, подготовку и хранение сырья позволяет рекомендовать CO_2 - экстракт из пихты кавказской к производству.

7 Разработаны рекомендации по применению совмещенных до- и сверхкритических CO_2 - экстрактов при производстве натуральных пищевых добавок для колбас, паштетов, фаршей, консервированных витаминизированных напитков и коктейлей.

8 Экономический эффект от внедрения усовершенствованной технологии получения совмещенных CO_2 - экстрактов из выжимки плодов лимонника китайского, облепихи, шиповника майского, хвои пихты сибирской и кавказской (в условиях цеха экстракции ООО «Компания Караван») составляет 632 тыс.руб. на 1т экстракта.

Литература

1. Абдулагатов И.М., Абдулкадыров Х.С., Дадашев М.Н. //Теплофизика высоких температур, 1993. Т. 31. №5. -С. 830.
2. Абдулагатов И.М., Абдулкадыров Х.С., Дадишев М.Н. Теплофизика высоких температур 1994 Т.32 №2 с.299.
3. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Издательство стандартов, 1975. – 546 с.
4. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. – М: Издательство стандарт, 1975. – 546 с.
5. Верещагин А.Г., Боровский А.Б., Кошевой Е.П. Оценка эффективности схем экстракционных установок с двуокисью углерода. – В сб. матер. Всерос. конф. «Пищевая промышленность: интеграция науки, образования и производства». – Краснодар: КубГТУ, 2005. – с 152-154.
6. Гиршфельдер Д, Кертисс Ч, Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Иностранная литература, 1986. – 929 с.
7. Гумеров Ф.М., Сабизяров А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров.
8. Диэлектрическая проницаемость жидкой двуокиси углерода на линии насыщения. Александров Л.Г., Касьянов Г.И., Криулин В.П., Бессарабов В.И.//Известия вузов. Пищевая технология, 1981, № 3 – С. 116-118.
9. Использование экстрактивных свойств жидкого диоксида углерода для извлечения ценных компонентов из растительного сырья. / Бутто С.В., Касьянов Г.И., Коробицын В.С. и др. - Краснодар: КубГТУ, 1998. - 38 с.
10. Использование эфиросодержащего лекарственного технического сырья взамен традиционных пряностей / Теплов В.И., Боряев В.Е., Саватеева Л.Ю., Тетерядченко Н.Ф. //Пробл. влияния тепл. обраб. на пищ. ценность продуктов питания: Сб. тез. докл / Харьков, 1990. - с. 337-338.
11. Исследование и применение лекарственных растений для повышения уровня здоровья (фитофилактика) / Дубинский Р.А., Боряк В.П., Воропаева В.А., Павлюк М.И. // Матер. 49 Регион, конф. о фармации, фармакол. и подготовке кадров. / Пятигорск, 1994. - С. 167-168.
12. Исследование углекислотных экстрактов лекарственных и пищевых растений и отходов их производства / Максютин Н.П., Иванисенко В.Г., Мащенко Н.П., Четверня С. А., Рослякова Т.К.// Экол. аспекты в фармации: Сб. тез. докл./М, 1990.-С.25.
13. Касьянов Г.И., Круглова И.А., Силинская С,М, Возможности использования суб и сверхкритических газов в экстракционных технологиях. - В сб. матер, межд. научно-практич. конф. «Информационные подходы в естественных, гуманитарных и технических науках». Часть 2 - Таганрог: Таганрогский государственный радиотехнический университет 2004. - С. 37- 38.

14. Касьянов Г.И. Технологические основы CO₂-обработки растительного сырья, - М.: Россельхозакадемии, 1994. - 132 с.
15. Касьянов Г.И., Квасенков О.И. Сверхкритическая CO₂-экстракция ароматических и вкусовых веществ //Хранение и переработка сельхозсырья, 1994.- № I. - С. 11-13.
16. Касьянов Г.И., Кизим И.Е., Холодцов М.А. Применение пряно-ароматических и лекарственных растений в пищевой промышленности //Пищевая промышленность, № 5,2000. - С. 33-35.
17. Касьянов Г.И., Крутлова И.А., Силянская С.М. Перспективные технологии переработки пряно-ароматического сырья смесями сжиженных газов. - В сб. матер. VII межд. научно-практич. конф. «Наука и образование». - Москва, 2005.-С.
18. Касьянов Г.И., Пехов А.В., Бессарабов В.И. Жидкая двуокись углерода как экстрагента душистых и биологически активных веществ растительного сырья. Обзорная информация. – Краснодар: Краевой Совет НТО, 1980. – 43 с.
19. Касьянов Г.И., Пехов А.В., Таран А.А. Натуральные пищевые ароматизаторы - CO₂-экстракты. - М.: Пищевая промышленность, 1978. -176с.
20. Касьянов Г.И., Посокина Н.Е., Толстокулаков Н.А. Пищевые ароматизаторы, получаемые методами жидкостной и сверхкритической CO₂-экстракции // 2 Междунар. семин. "Экол. человека: пробл. и состояние лечебно-профилактич. питания"/Пятигорск, 1993.- С. 46-49.
21. Квасенков О.И., Касьянов Г.И. Интенсификация процессов обработки растительного сырья с помощью CO₂. // Хранение и перераб. сельхозсырья, 1995.-Вып. 1.-С. 18-20.
22. Кирий К.А., Кизим И.Е., Стасьева О.Н. Мониторинг показателей качества CO₂-экстрактов. - В сб. трудов КНИИХП «Новые технологии - будущее пищевой промышленности». - Краснодар: КНИИХП, 2002. - С. 178-179.
23. Кирий К.А., Кизим И.Е., Стасьева О.Н. Применение CO₂-экстрактов как гарант безопасности пищевых продуктов. - В сб. матер. Всерос. научно-практич.
24. Киров А.А. Теория работы диффузии на основе кривых Батю. – Журнал сахарной промышленности т. 5, 1931, № 7-8. - С.
25. Комплекс научных исследований, технологических разработок и промышленного освоения, высоких технология CO₂-обработки сырья растительного и животного происхождения/ Касьянов Г.И., Шаззо Р.И. Рослякова Т.К. и др. – Краснодар, 1998. – 70 с.
26. Кошевой Е.П., Блягоз Х.Р. Перспективы экстракции двуокисью углерода в совершенствовании пищевой технологии. В сб. докл Адыгейской (Черкес.) международной академии наук. – 1998, т. 1, № 1, с. 35-41.
27. Кошевой Е.П., Блягоз Х.Р. Экстракция газами в сжиженном и сжатом состояниях – перспективная технология. Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Индустрия продуктов здорово-

- го питания – третье тысячелетие» (человек, наука, технология, экономика). М., 1999. Ч.1, С.92-93.
28. Кошевой Е.П., Блягоз Х.Р. Экстракция двуокисью углерода в сверхкритическом состоянии – перспективная технология //Продовольственной рынок и проблемы здорового питания. Тезисы докладов 2-й Международной научно-практической конференции. –Опел, 1999 – с. 261.
 29. Кошевой Е.П., Пехова С.А., Масликов В.А. Использование обобщенных переменных для корреляции экстракционных свойств растворителя// Изв. вузов. «Пищевая технология», 1973, - № 6, с. 116-119.
 30. Краснокутский С.Г. Физико-химические свойства диоксида углерода/<http://www.uran.donetsk.ua/~masters/2002/teht/krasnokusky/diss/index.html>.
 31. Методические рекомендации по расчету тепловой изоляции ограждающих конструкций здания, трубопроводов и промышленного оборудования /Ю. И. Хромов, А. М, Айзен, И. М. Федоткин, И. С. Речин, - К.: ВНИИСП Госстроя СССР, 1976. -26с.
 32. Модификация уравнения состояния Пенга-Робинсона для анализа экстракционных систем с двуокисью углерода /Кошевой Е.П., Боровский А.Б., Дапов А.М. и др.// Международная научно-практическая конференция «Научн. основы процессов, аппаратов и машин пищ. производства»: Материалы. – Краснодар, 2002. – С. 43-46.
 33. Нестационарная конвективная диффузия из сферойды через адсорбционный слой на его поверхности./Желухова М.М., Косачев В.С., Кошевой Е.П.//Международная научно-практическая конференция «Научн. основы процессов, аппаратов и машин пищ. производства»: Материалы. – Краснодар, 2002. – С. 82-89.
 34. Патаминский А.З., Покровений В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.:Наука,1982.- 382 с.
 35. Патент 20003263 РФ, МКИ А 23 L 1/ 222. Касьянов Г.И. Способ получения экстракта из пряно-ароматического сырья./ № 5065633/13; Заяв. 13.10.92. Оpub. 30.11.93, Бюл. №43-44.
 36. Патент 2016526 РФ, МКИ А 23 L 1/ 24. Способ производства ароматизатора/ Романов А,С. Усанов Н.Г., Мелентьев А.И. и др.// №5019343/13; Заяв. 23.12.91. Оpub. 30.07.94. Бюл. №14.
 37. Патент 2017436 РФ, МКИ А 23 L 1/ 222, С 11 В 1/10. Способ получения экстракта из пряно-ароматического сырья./ Касьянов Г.И., Квасенков О.И., Володзько Г.В. и др.// №4864343/13; Заяв. 10.09.90. Оpub. 15.08.94. Бюл. №15.
 38. Патент 2018236 РФ, МКИ А 23 L 1/ 222, С 11 В 9/02. Касьянов Г.И., Квасенков ОН Способ получения экстракта пряно-ароматического сырья/ № 5066852/13; Заяв.22.09.92. Оpub. 30.08.94. Бюл. № 16.
 39. Патент 20185511 РФ, МКИ С 09 В 61/00. Способ получения пищевого красителя из растительного сырья. / Касьянов Г.И., Квасенков О.И., Борченкова Л.А. и др.// № 92005369/13; Заяв. 11.11.92. Оpub. 30.08.94. Бюл.№16.

40. Патент 2034555 РФ, МКИ А 61 К 35/78. Экстрагент биоактивных компонентов из растительного сырья. / Орлов А.Н., Борц М.С., Дорфман Е.А. и др.//№ 5026766/14; Заяв. 07.12.94. Оpub. 30.05.94. Бюл. № 12.
41. Патент 2055629 РФ, МКИ В 01 Д 11/02, А 61 К 35/78. Василенко Н.В., Иванов Е.Н. Способ получения физиологически активных веществ из растительного сырья./Заяв. 16.12.92. Оpub. 10.03.92. Бюл. № 7.
42. Патент 2063241 РФ, МКИ А 61 К 35/82. Способ получения средства, обладающего фунгицидной активностью./ Юдина Н.В., Буркова В.К, Лоскутова Ю.В. и др. // № 4911852/14; Заяв. 13.02.91. Оpub. 10.07.96. Бюл. № 19.
43. Пименова Т.Ф. Производство и применение сухого льда, жидкого и газообразного диоксида углерода. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – с.
44. Получение и применение диоксида углерода /И.Л. Лейтес, Ю.Г.Карпова, С.Н. Лопатин, А.А. Гиш // Научные основы и практическая реализация важнейших технологий: Сб. тез. докл. межд. симпоз. - Краснодар, 1997. - С. 47-48.
45. Посокина Н.Е., Степанищева Н.М. Использование шротов пряностей в качестве ароматизаторов и антиоксидантов при производстве консервов//3 Междун. симп. "Экология человека: проблемы и состояние лечебно-профилактического питания": Сб. тез.докл./М., 1994,-С. 195.
46. Препаративная CO_2 - экстракция / Г.И. Касьянов, О.А. Аверьянова, С.М. Силинская, С.В. Сарапкина. - В сб. матер. III межд, конф. «Экстракция органических соединений».- Воронеж 2005.-С. 174.
47. Решение о выдаче патента РФ по заявке № 2004129661 от 11.10.2004. Способ производства консервов «Сараз ям» / О.И, Квасенков, Е.А, Юшина, Г.И. Касьянов. С.М. Силинская. Решение о выдаче патента РФ по заявке № 2004129662 от 11.10.2004. Способ производства консервов «Голубцы с мидиями» / О,И, Квасенков, Е.А. Юшина, Г.И. Касьянов. СМ. Силинская.
48. Решение о выдаче патента РФ по заявке № 2004129663 от 11.10.2004. Способ производства консервов «Голубцы с морским гребешком» / О.И. Квасенков, Е.Л. Юшина, Г.И. Касьянов, С.М. Силинская.
49. Рид. Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
50. Рудобашта С.П.. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980, 248 с.
51. Русаков В.А., Осипова Л.А. Новый способ получения экстрактов пряно-ароматического сырья // Разраб. комбинир. продуктов питания: мед.-биол. аспекты, технол., аппарат., оформл., оптимиз.): Сб. тез.докл. / Кемерово, 1991. - С. 147-148.
52. Русанова Л.А., Гиш А.А., Лопатин С.Н. Обогащение пищевых продуктов CO_2 - экстрактами. - В сб. научных трудов КНИИХП. Вып.3. - Краснодар: КНИИХП, 1998.-С. 120-122.

53. Русанова Л.А., Соловьева Т.Е. CO₂-натуральные пищевые ароматизаторы и биологически активные вещества// Прогресс. технол. и техн. в пищ. промышленности: Сб. тез. докл. / Краснодар, 1994. - С. 231-232.
54. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2005611350, Ассистент последовательной загрузки иллюстрационных материалов / Криницкая Н.В., Бородихин А.С., Силинская С.М. Заявка № 2005610832. Зарег.06.06.2005.
55. Силинская С.М. О промышленном использовании сжиженного и сжатого диоксида углерода в качестве растворителя. - В сб. матер. III межд. конф. «Экстракция органических соединений», - Воронеж 2005.- С.
56. Силинская С.М. Сжиженный и сжатый диоксид углерода как растворители. - В сб. матер. Всерос. паучпо-практич. конф. с междуп. участием «Пищевая промышленность: Интеграция науки, образования и производства». -Краснодар: КубГТУ, 2005. -С.340-341.
57. Силинская С.М. Совмещение процессов до- и сверхкритической CO₂-экстракции в едином экстракционном модуле //Известия вузов. Пищевая технология.- 2005.- № .- С.
58. Скурихин И.М., Нечаев А.П. Все о пище с точки зрения химика: Справ, издание. -М.: Высшая школа, 1991. - 288 с.
59. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980. -216 с.
60. Справочник по лекарственным растениям /Задорожный А.М.,Кошкин А.Г., Соколов С.Я., Шретер А.И. - М.: Лесная промышленность, 1992. - 415 с.
61. Федоткин И. М. Физико-математические основы интенсификации процессов и аппаратов пищевой и химической технологии. -Кишинев: Штиинца, 1987. - 264с.
62. Федоткин И. М., Гулый И. С. Математическое моделирование, теория технологических процессов и их интенсификация. Учебное пособие -К.: "Арктур-А", 1998г. -416с.
63. Силинская С.М., Касьянов Г.И. Технология переработки каротинсодержащего растительного сырья методами газожидкостной экстракции. Монография. -Краснодар: КНИИХП. 2005.-147 с.
64. Федоткин И.М. Интенсификация технологических процессов. - К.: Вища школа, 1979. - 343 с.
65. Федоткин И.М. Математическое моделирование технологических процессов. -К.: Вища школа, 1988. - 416 с.
66. Федоткин И.М. Методы расчета реакторов пищевой технологии. -К.: Вита школа, 1978. - 200 с.
67. Федоткин И.М., Айзен А.М Асимптотические методы в задачах тепло-массопереноса. -К.: Вища школа, 1975. -198 с.
68. Федоткин И.М., Липсман В. С. Интенсификация теплообмена в аппаратах пищевых производств. - Москва: Пищевая промышленность, 1972. - 240 с.

69. Федоткин И.М., Чекой А.И. Комплексное использование отходов пищевых производств. - Кишинев: Карта Молдовеняска, 1983. - 156с.
70. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Иностранная литература, 1989. – 280 с.
71. Френсис А. Равновесие «жидкость-жидкость». – М.: Химия, 1960.
72. Чигарев В.Н. Федоткин И.М. Некоторые краевые задачи технологии пищевой промышленности. - К.: Вища школа, 1975. - 44с.
73. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. Пер. с англ. – М.: Химия, 1982 – 696 с.
74. Шляховецкий В.М. Математическая модель газодинамической холодильной машины/ В кн.: Компрессорные машины и установки Краснодар: Изд. Кубанского государственного университета. – 1977. – С. 27-34.
75. Шляховецкий В.М. Моделирование на процесите на энерго- и массообмена в газодинамической хладнице/ В кн.: «Хладина техника НРБ-86»// Груды у национал. научно-техн. конфер. – Пловдив, Болгария 1986. – С. 826-838.
76. Шляховецкий В.М., Шапошникова В.Г. Обобщенная методика расчета теплообменника с фазовым изменением диоксида углерода для технологии обработки растительного сырья/ В кн.: Современные технологии и оборудование в области переработки и хранения сельскохозяйственной продукции// Юбилейный тематический сб. научн. трудов. – Краснодар: КНИИХП. – 1997. – С. 27-32.
77. Штоль Е., Квирин К.В., Герард Д. Сжатые газы для экстракции и рафинирования.
78. Экструзионные способы подготовки сырья / С.М. Силинская, С.Е. Антонова, Е.П. Ищенко, В.В. Еропкин. - В сб. трудов КНИИХП «Развитие современных технологии обработки сырья растительного и животного происхождения». - Краснодар: КНИИХП, 2004. - С. 113.
79. Bertram J.S. Carotenoids and Gene Regulation//Nutr. Rev. 1999.V. 57. P. 182-191.
80. Brunner, G., Kreim, K.: Chem. Ing. Tech. 57, 550 (1985)
81. Calame, J. P., Steiner, R.: Chem. Ind. 1982, 399
82. Chen S.-H. A Rough – Hard-Sphere Theory for Diffusion in Supercritical Carbon Dioxide. Chem. Eng. Sci. 1983. 38. 655-660.
83. De Filippi, R. P.: Chem. Ind. 1982, 390
84. Engehard H.L., Jurs P.C. Prediction of Supercritical Carbon Dioxide Solubility of Organic Compounds from Molecular Structure J. Chem. Int. Comput. Sci. 1997. 37. 478-484.
85. Erkey C., Gadalla H., Akaderman A. Application of Rough Hard Sphere Theory to Diffusion in Supercritical Fluids. J. Supercrit. Fluids 1990, 3. 180-185.
86. Franceschi S. Role of Various Carotenoids in the Risk of Breast Cancer// Int. J. Cancer. 1998. V. 75 P. 482-485.
87. Gerard, D.: Chem. Ing. Tech. 56, 794 (1984)
88. Gerard, D.: Diplomarbeit, Saarbrücken, 1980

89. Heinonen O.P., Albanes D, Virtramo J., Tayleer P.R., Huttunen J.K., Hartman A.M., Haapakoski J., Malila N., Rautalahti M., Ripatti S, Malnpaa H., Teerenhovi L., Koss L, Virolainen M., Edwards B.K. Prostate Cancer and Supplementation with α -Tocopherol and Mortality in a Controlled Trial// J. Nat. Canter Inst. 1998 V. 90 P. 440-446.
90. Hennekens C.H. Current Knowledge and future Directions for Research on Antioxidant Vitamins in Prevention of Cancer, Cardiovascular and eye Diseases//Pure Appl Chem. 1997. V.69. P. 2141-2144.
91. Hoffmann M.M., Conradi M.S. Are there hydrogen bonds in supercritical methanol and ethanol //J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 263-271.
92. Hughes D.A. Wright A.J.A., Finglas P.M., Polley A.C.J, Bailey A.L, Astley S.B, Southon S. Effect of Lycopene and Lutein Supplementation on the Expression of Functionally Associated Surface Molecules on Blood Monocytes from Healthy Male Nonsmokers//J. Infect. Dis. 2000. V. 182 (Suppl. 1). S 11-S15.
93. Johannsen M.; Brunner G. Solubilities of the Fat-Soluble Vitamins A, D, E, and K in Supercritical Carbon Dioxide. J. Chem Eng. Data 1997, 42, 106-111.
94. Jossi J.A., Stiel L.I., Thodos G. The Viscosity of pure Substances in the Gaseous and Liquid Phases, AIChE J., 8, 1 (1962).
95. Kaufmann, W., Biernoth, G., Frede, E., Merk, W., Precht, D. und Timmen, H.: Milchwissenschaft 37, 92 (1982)
96. List, G. R., Friedrich, J. P., Pominski, J.: JAOCS 61, 1847 (1984)
97. Modell, M.: US Patent 4 124 528 (Arthur D. Little Inc.), Anmeldung 1974
98. Moyler, D. A.: Perf. Flavor. 9, 109 (1984)
99. Peng D. -Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundament., 1976, 15, 59-64.
100. Prokopczuk, A. F.: Izv. Piscev. Technol. 3, 1 (1974)
101. Quirin, K.-W.: Fette, Seifen, Anstrichm. 84, 460 (1982)
102. Schutz, E. et al: Deutsche Offenlegungsschrift 3119454 (SKW Trostberg AG), Anmeldung 1981
103. Schroder, E., Arndt, K.-F.: Z. Polym. Forsch. 27, 135 und 141 (1976)
104. Schultz, W. G., Randall, J. M.: Food Technol. 24, 1282 (1970).
105. Schneider G.M., Stahle E., Wilke G. Extractio of Supercritical Gases Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
106. Stahl, E., Gerard, D.: Perf. Flavor. 10(2), 29 (1985)
107. Stahl, E., Gerard, D.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 176, 1 (1983)
108. Stahl, E., Glatz, A.: Fette, Seifen, Anstrichm. 86, 346 (1984).
109. Stahl, E., Quirin, K.-W.: Deutsche Offenlegungsschrift 32 07 914 (SKW Trostberg AG), Anmeldung 1982
110. Stahl, E., Rau, G.: Planta med. 1984, 171
111. Stahl, E., Schutz, E., Mangold, H. K.: J. Agric. Food Chem. 28, 1153 (1980)
112. Stahl, E., Schutz, E.: Planta med. 40, 12 (1980)
113. Stahl, E., Schilz, W.: Chem. Ing. Tech. 48, 773 (1976)

- 114.** Suarez J.J., Medina I.; Bueno J.I. Diffusion coefficients in supercritical fluids: available data and graphical correlations. *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 153, 167-212.
- 115.** Virtamo J., Rapola J.M., Rippatis S., Heinonen O.P., Taylor P.R., Albanes D. and β -Carotene on the Incidence of Primary Nonfatal Myocardial Infarction and Fatal Coronary Heart Disease// *Arch. Intern. Med.* 1998.V. 158. P. 668-675.
- 116.** Vitzthum, O., Hubert, P.: Deutsche Offenlegungsschrift 2127596 (HAG AG), Anmeldung 1971.
- 117.** Zosel, K.: Deutsche Offenlegungsschrift 2332038 (Studiengesellschaft Kohle mbH), Anmeldung 1973.