

1984. - С. 59. [2]. Андерсон П.П., Репях С.М., Полис О.Р. Основы классификации химических веществ, входящих в состав древесной зелени // Изучение химического состава древесной зелени. Методич. основы. - Рига: Зинатне, 1983. - С. 5 - 10. [3]. Гавриленко В.Ф., Ладыгина М.Е., Хандобина Л.М. Большой практикум по физиологии растений. - М.: Высш. шк., 1975. - 392 с. [4]. ГОСТ 14618.0-78. Масла эфирные, вещества душистые и полупродукты их синтеза. Раздел 3: Методы органолептических анализов. [5]. Молчанов Г.И. Интенсивная обработка лекарственного сырья. - М.: Медицина, 1981. - 208 с. [6]. Пат. 2041646. Способ получения продуктов из хвойной древесной зелени / С.М. Репях, В.М. Воронин, В.М. Ушанова. - № 92015557; Заявл. 30.12.92; Оpubл. 20.08.95. [7]. Плешков Б.П. Практикум по биохимии растений. - М.: Агропромиздат, 1985. - 255 с. [8]. Пономарев В.Д. Экстрагирование лекарственного сырья. - М.: Медицина, 1974. - 208 с. [9]. Томчук Р.И., Томчук Г.Н. Древесная зелень и ее использование в народном хозяйстве. - М.: Лесн. пром-сть, 1973. - 360 с. [10]. Углекислотный экстракт из древесной зелени сосны обыкновенной / В.И. Рошин, Н.М. Скачкова, Г.В. Ляндрес, П.Л. Максимчук // Химия природных соединений. - 1988. - № 4. - С. 529 - 534.

Поступила 20 февраля 1996 г.

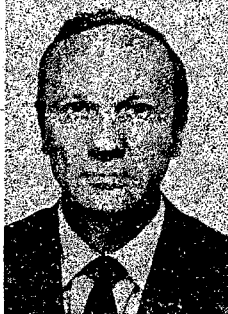
УДК 66.061.51

**С.Н. ВАСИЛЬЕВ, В.И. РОШИН, Л.Ю. КОСТЕНКО**

С.-Петербургская лесотехническая академия



Васильев Сергей Николаевич родился в 1963 г., окончил в 1986 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ С.-Петербургской ЛТА. Сфера научных интересов - изучение химического состава экстрактивных веществ основных лесообразующих пород России; установление связи структура - свойство выделяемых соединений; поиск путей извлечения этих соединений методами химической технологии и создание на их базе препаратов, обладающих уникальными свойствами.



Рошин Виктор Иванович родился в 1945 г., окончил в 1972 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ. Имеет более 130 печатных трудов в области изучения состава экстрактивных веществ биомассы дерева и их биологической активности; теории и технологии получения продуктов на основе экстрактивных веществ.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ

Приведены результаты регрессионного анализа процесса экстракционного разделения смеси природных соединений хвойной древесной зелени, извлеченных гидрофобным экстрагентом в системе растворителей бензин-вода. Определены основные закономерности и оптимальные условия проведения процесса экстракции.

The results of the regression process analysis of extraction separating the mixture of coniferous wood greenery's natural compounds, extracted by hydrophobic extractant in the system of benzine-water solvents have been presented. The principal regularities and optimum conditions of carrying out the extraction process have been determined.

Жидкостная экстракция двумя растворителями, благодаря конкурирующему взаимодействию компонентов фракционируемой смеси, позволяет разделять высоколабильные соединения, близкие по своим физико-химическим свойствам [1, 4]. Перед исследователями обычно стоит задача количественной оценки селективности и растворяющей способности экстрагента, а также взаимной растворимости фаз. С помощью этих показателей можно определить область оптимальных параметров конкретного экстракционного процесса. Поэтому наиболее предпочтительным для исследования многокомпонентной экстракционной смеси является использование статистического метода планирования эксперимента [2].

Изучение процесса извлечения экстрактивных веществ из хвойной древесной зелени показало [3] перспективность применения для этой цели гидрофильных растворителей (низкомолекулярных спиртов), которые обеспечивают увеличение выхода суммарного экстракта в 4-6 раз по сравнению с используемыми в настоящее время гидрофобными экстрагентами (бензин, нефрас и др.). Однако в этом случае наряду с увеличением выхода соединений, выделяемых гидрофобными экстрагентами, в экстракт переходят и новые, до сих пор не перерабатываемые вещества. Поэтому одной из важнейших задач, без решения которой невозможен переход к новому способу экстракционной переработки хвойной древесной зелени, является предварительное фракционирование экстракта с получением как суммы соединений, используемых при традиционной переработке, так и группы компонентов, которые ранее не выделены и продукты на их основе находятся в стадии разработки.

Распределение компонентов при проведении фракционирования природных соединений, извлеченных из растительного сырья гидрофильными растворителями, с целью отделить компоненты, переходящие в углеводородный растворитель, от водорастворимых веществ — массообменный процесс в сложной четырехкомпонентной экстракции.

онной системе. Это связано с тем, что кроме углеводородного растворителя к смеси природных соединений добавляется также вода для придания последним подвижности, т.е. массообменный процесс протекает в системе углеводородный растворитель-смесь природных соединений-вода. В то же время сами природные соединения, извлекаемые гидрофильным растворителем, представляют собой смесь терпеноидов и производных алифатического ряда (которые переходят в углеводородный растворитель), водорастворимых соединений (дубильные вещества, углеводы и др.), а также фракции фенольных соединений и их производных (которые нерастворимы ни в одной из образовавшихся фаз).

При составлении матрицы планирования эксперимента в качестве входных факторов были взяты следующие технологические параметры, характеризующие состав экстракционной системы: концентрация воды в исходной смеси экстрактивных веществ  $X_1$  (% мас.); температура проведения процесса  $X_2$  (°С); соотношение фракционируемой смеси и экстрагента – модуль экстракции  $X_3$  (кг/кг).

В связи с тем, что целью исследования был анализ параметрической чувствительности процесса, в качестве плана эксперимента выбран ротатабельный план второго порядка Бокса-Хантера. Интервалы варьирования входных параметров и численные значения их для основных точек выбранного плана представлены в табл. 1.

Уровни факторов соответствуют тем составам экстракционной системы, при которых она гетерогенна, исходный раствор суммы экстрактивных веществ в воде имеет подвижность и свободно перемешивается с экстрагентом, а концентрация извлекаемой части природных соединений в углеводородном растворителе не ниже 10 % мас.

В качестве откликов были выбраны следующие: концентрация экстрактивных веществ в углеводородном растворителе (емкость)  $Y_1$  (кг/м<sup>3</sup>); коэффициент  $K$  распределения  $Y_2$ ; суммарный выход экстрактивных веществ при исчерпывающей экстракции в данной экстракционной системе  $Y_3$  (% от исходной смеси).

Коэффициент распределения рассчитывают по формуле

$$K = [(g_0 - g_1) / V_1] / [g_0 / V_0], \quad (1)$$

где  $g_0, V_0$  – количество экстрактивных веществ в исходной смеси и ее объем;

$g_1$  – количество экстрактивных веществ в рафинате;

$V_1$  – объем экстракта.

Таблица 1

Фактор	Интервал варьирования	Численные значения для основных точек				
		0	+ 1	- 1	+ 1,68	- 1,68
$X_1$ , %	20	60	80	40	94	26
$X_2$ , °С	25	45	70	20	87	3
$X_3$ , кг/кг	1,00	3,00	4,00	2,00	4,68	1,32

Исследуемая смесь экстрактивных веществ получена экстракцией изопропанолом еловой древесной зелени, собранной в мае-июне 1995 г. в Ленинградской области. Экстракт содержал 17,8 % веществ, переходящих в углеводородный растворитель, в качестве которого использован бензин экстракционный (80...100 °С). После перемешивания экстракционной системы до достижения равновесного состояния при заданной температуре и отстаивания до полного расслоения, фазы разделяли и составляли полный материальный баланс по растворителям и экстрактивным веществам. Потери растворителей не превышали 5 %, экстрагируемых соединений – 1 %. На основании полученных результатов определены значения откликов для каждого опыта. Экспериментальные данные показали достаточно высокую селективность и емкость экстрагента при незначительной взаимной растворимости фаз. План и результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Поверхности откликов описаны полиномами второй степени. Уравнения регрессии в кодированных значениях переменных, связывающих выходные параметры с переменными факторами, имеют вид:

$$Y_1 = 31,0 + 4,0X_1 + 2,7X_2 - 6,0X_3 - 0,8X_1X_2 - 0,7X_1X_3 - 4,6X_1^2 - 1,0X_2^2 - 0,9X_3^2; \quad (2)$$

$$Y_2 = 3,20 + 0,37X_1 + 0,21X_2 - 1,07X_3 - 0,50X_1^2 - 0,22X_2^2 - 0,08X_3^2; \quad (3)$$

$$Y_3 = 14,19 + 1,69X_1 + 0,81X_2 + 0,47X_3 - 0,40X_1X_2 - 0,41X_1^2 - 0,85X_2^2. \quad (4)$$

Таблица 2

Факторы			Отклики		
X <sub>1</sub> , %	X <sub>2</sub> , °С	X <sub>3</sub> , кг/кг	Y <sub>1</sub> , кг/м <sup>3</sup>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub> , %
40	20	2,0	24,1	2,9	11,6
80	20	2,0	33,9	3,7	15,6
40	70	2,0	29,8	3,4	13,7
80	70	2,0	37,4	4,1	16,3
40	20	4,0	12,5	0,8	12,2
80	20	4,0	20,4	1,5	16,5
40	70	4,0	18,8	1,3	15,0
80	70	4,0	22,8	1,7	17,4
26	45	3,0	10,1	0,9	10,0
94	45	3,0	25,1	2,3	15,8
60	3	3,0	22,2	2,0	15,1
60	87	3,0	33,1	2,8	17,8
60	45	1,3	37,5	4,5	13,4
60	45	4,7	18,7	1,1	14,9
60	45	3,0	30,7	3,1	14,1
60	45	3,0	31,1	3,2	14,4
60	45	3,0	31,6	3,2	14,3
60	45	3,0	30,4	3,1	14,0
60	45	3,0	32,0	3,3	14,5
60	45	3,0	30,3	3,1	14,0

Дисперсии воспроизводимости эксперимента для уравнений (2) – (4) составляют соответственно 0,520; 0,007; 0,055. Уравнения адекватно описывают результаты экспериментов, Расчетные значения F-критерия для уравнений (2) – (4) равны соответственно 3,1; 3,8; 0,4 и не превышают табличных значений при 5 %-м уровне значимости.

Вклад каждого фактора в величину параметров, описывающих процесс, различен как по величине, так и по знаку. На концентрацию природных соединений в фазе экстракта (уравнение (2)) влияют все три фактора. В наибольшей степени она увеличивается с ростом температуры процесса и концентрации воды в фазе рафината. При увеличении модуля экстракции наблюдается снижение содержания в экстракте переходящих в него органических веществ. Аналогичные закономерности прослеживаются при рассмотрении влияния факторов на величину коэффициента распределения (уравнение (3)). Поэтому при выделении экстрактивных веществ предпочтительно, с точки зрения экономичности проведения процесса, использование небольших порций экстрагента при температурах, близких к температуре его кипения. Однако уменьшение модуля процесса отрицательно сказывается на суммарном выходе экстрактивных веществ (уравнение (4)), хотя влияние этого фактора значительно меньше других.

Положительное влияние увеличения концентрации воды в разделяемой смеси природных соединений ( $X_1$ ), очевидно, связано с переходом в жидкую фазу твердых водорастворимых компонентов и уменьшением мицеллообразования при снижении концентрации различного рода поверхностно активных веществ. При возрастании температуры ( $X_2$ ) в органический растворитель начинают переходить воскообразные соединения, растворимость которых в последнем при нормальных условиях крайне мала. Таким образом, полученные зависимости соответствуют физическому смыслу взаимодействий между компонентами экстракционной системы.

Уравнения (2) и (3), описывающие зависимость емкости экстрагента и коэффициента распределения в процессе экстракции от факторов, характеризующих экстракционную систему, были получены на основании экспериментов с одноступенчатой экстракцией. Поэтому представляло интерес сопоставление расчетных данных с экспериментальными данными от многоступенчатого процесса. Для этого была проведена экспериментальная имитация трехступенчатого процесса экстракции с перекрестным током [4]. Состав экстракционной системы задан факторами  $X_1 = 60 \%$ ,  $X_2 = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $X_3 = 2 \text{ кг/кг}$ . После проведения 3 циклов определены концентрация извлекаемых компонентов в экстрагенте  $Y_1$  и значения коэффициента распределения  $Y_2$ . Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по фракционированию экстрактивных веществ древесной зелени, приведенное в табл. 3, подтвердило справедливость уравнений (2) и (3) для многоступенчатого процесса. Это позволило перейти к решению задачи определения области оптимальных условий экстракционного разделения смеси природных

Таблица 3

Характеристики процесса	Значение характеристик для данных	
	экспериментальных	расчетных
Факторы:		
$X_1, \%$	50	50
$X_2, ^\circ\text{C}$	70	70
$X_3, \text{кг/кг}$	2	2
Отклики:		
$Y_1, \text{кг/м}^3$	29	26
$Y_2$	2,9	3,0

соединений, извлекаемых из древесной зелени хвойных пород гидрофильным растворителем (спиртом), на бензино- и водорастворимые фракции.

Задача сформулирована следующим образом: найти пределы оптимальных значений факторов  $X_1$  и  $X_3$  при условии, что  $Y_1 > 30 \text{ кг/м}^3$ ,  $Y_2 > 3$ ,  $Y_3 > 15 \%$  и  $40\% < X_1 < 80\%$ ,  $2 \text{ кг/кг} < X_3 < 4 \text{ кг/кг}$ ,  $X_2 = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ , поскольку емкость экстрагента, как указывалось выше, возрастает с повышением температуры экстрагирования и поиск оптимальных условий целесообразен лишь при температурах, близких к температурам кипения растворителя.

Для выявления оптимальных условий был выбран графический метод. На рисунке представлены кривые, соответствующие постоянным значениям  $Y_1$ ,  $Y_2$  и  $Y_3$ , полученным в результате анализа уравнений (2) – (4). При этом искомая область (заштрихованная часть рисунка) параметров процесса определена приведенными выше неравенствами и представляет собой пересечение множеств допустимых значений по каждому ограничению. Как видно из рисунка, оптимальные условия экстракционного процесса разделения в системе углеводородный растворитель–природные соединения–вода с учетом материального баланса конкретного процесса находятся в пределах изменения концентрации воды во фракционируемой смеси от 50 до 80 % мас., модуле процесса от 2,5 до 3,5 кг/кг и температуре 70 °С.

Область оптимальных условий экстракционного разделения смеси природных соединений из хвойной древесной зелени:  
 1 –  $Y_1 = 30 \text{ кг/м}^3$ ; 2 –  $Y_2 = 3$ ;  
 3 –  $Y_3 = 15 \%$

