

*Х.Ф. Джураев<sup>1</sup>, К.Х. Гафуров<sup>1</sup>, Б.Т. Мухаммадиев<sup>1</sup>,  
Ш.У. Мирзаева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Бухарский инженерно-технологический институт,  
г. Бухара, Узбекистан

## СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ СО<sub>2</sub> ЭКСТРАКЦИЯ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ЛАКРИЧНОГО КОРНЯ: ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ, ИСПОЛЬЗУЯ RSM (RESPONSE SURFACE METODOLOGY)

---

---

**Аннотация.** Экстракция глицирризиновой кислоты (ГК) из корней солодки проводилась СК-СО<sub>2</sub> с этанолом, в качестве соразтворителя. Опыты и моделирование обозначались через RSM. Экстракт корней солодки анализировался хроматографией и ААС. Дизайн RSM применялся для оптимизации переменных СКЭ и выхода ГК. Максимальный выход ГК наблюдается при условиях 10 МПа, 90,8 и 48,2<sup>o</sup>С, 92 мин. и поток 1,70 и 1,50 мл/мин. СО<sub>2</sub> с помощью RSM, соответственно. Согласно RSM R<sup>2</sup> и модифицированный R<sup>2</sup> модель равна 96,1% и 93,2% соответственно. Точность модели выхода ГК подтверждается триплетными опытами, дающие средний выход экстракции равной 52,2±1,2% соответственно для RSM.

**Ключевые слова:** СК флюидная экстракция, RSM, корень солодки, моделирование.

• • •

**Түйіндеме.** Қызыл мия тамырынан ГҚ экстракциясы СК-СО<sub>2</sub> этанолмен еріткіш ретінде жүргізілді. Тәжірибелер мен модельдеу RSM арқылы жасалды. Қызыл мия тамырының сығындысына хроматография және ААС-пен талдау жасалды. RSM дизайны ауыспалы шектен асқан экстракциясын оңтайландырып, ГҚ шығуына қолданылды. ГҚ ең көп шығуы RSM көмегімен 10 МПа, 90,8 және 48,2<sup>o</sup>С, 92 мин және 1,70 и 1,50 мл/мин СО<sub>2</sub> жағдайында тиісінше бақыланады. RSM R<sup>2</sup> және жетілдірілген R<sup>2</sup> сәйкес модель 96,1% және тиісінше 93,2 % тең болады. ГҚ шығу моделінің нақтылығы RSM-ге сәйкес 52,2±1,2 % -ға тең экстракцияның орташа шығуын беретін триплеттік тәжірибемен делелденеді.

**Түйінді сөздер:** шектен асқан флюидтік экстракция, RSM, қызыл мия тамыры, модельдеу.

• • •

**Abstract.** Extraction of GA from licorice roots was carried out by SK-CO<sub>2</sub> using ethanol as a solvent. Experiments and simulations were designated through RSM. The licorice root extract was analyzed by chromatography and AAS. The RSM design was used to optimize the variables of the SLE and the output of the HA.

The maximum GA yield is observed under conditions of 10 MPa, 90.8 and 48.2°C, 92 min and a flow of 1.70 and 1.50 ml/min of CO<sub>2</sub> using RSM, respectively. According to RSM R<sup>2</sup> and the modified R<sup>2</sup> model is 96.1% and 93.2%, accordingly. The accuracy of the GA yield model is confirmed by triplet experiments giving an average extraction yield of 52.2±1.2%, respectively, for RSM.

**Keywords:** SC fluid extraction, RSM, licorice root, modeling.

**Введение.** Лакирица (солодка) является важным растением, которое используется с давних времен в Узбекистане, для приготовления национальной сладости «нишолла». Корни этого растения богаты глицирризиновой кислотой (ГК) (рисунок 1), которая обладает сладким вкусом и, поэтому показательно превосходит сахарозу в 300 раз.



Рисунок 1 - Корень солодки

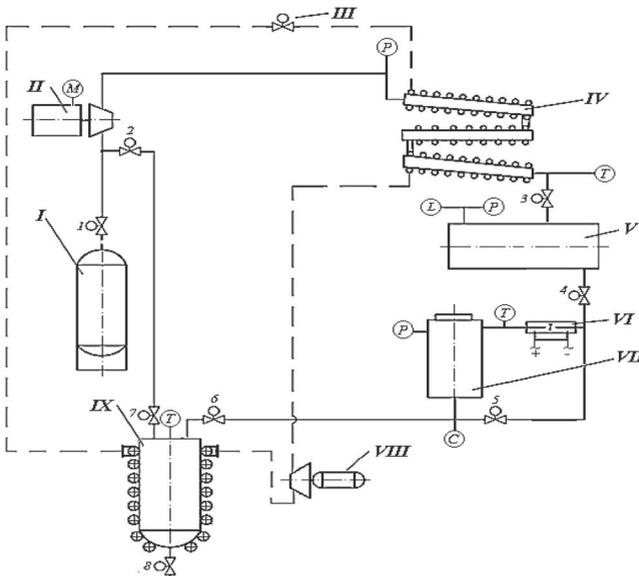
Экстракцию ГК можно проводить паровой дистилляцией, обычными растворителями. В последнее время с точки зрения экологической безопасности для выделения растительных ингредиентов, в том числе ГК, начали использовать CO<sub>2</sub> в сжиженном и флюидном (СК-CO<sub>2</sub>) состояниях [1-3]. Некоторые преимущества СКЭ заключаются в высокой скорости процесса, незначительной времени экстракции и низкой температуры предотвращающей различные химические изменения ГК, простота и полное удаление экстракта, высокой селективности процесса. Следовательно, СКЭ является удобным методом, по сравнению с традиционными методами, CO<sub>2</sub> является лучшим экстрагентом СКЭ из-за низких критических точек ( $T_K=31,1$  °C,  $P_K=73,8$  бар), низких температур экстракции. Для улучшения экстрагирующих свойств неполярной CO<sub>2</sub> добавляется полярный растворитель этанол [1].

**Цель работы** - экстрагирование ГК, как основного компонента корня солодки посредством СК-CO<sub>2</sub> с добавлением в качестве модификатора этанола, используя СКФ. Отличие этого исследования от известных в литературе данных заключается в дизайне эксперимен-

тов по моделированию и оптимизации выхода экстракции. Инновацией является оптимизация параметров процесса через RSM, где максимальный выход достигается оптимизацией условий экстракции. Предполагаемый оптимальный выход при специфических условиях подтверждается трехкратными экспериментами (ЧИП) в данном исследовании [2-4].

**Методы исследования.** Лакрица культивировалась на опытном поле Бухарского инженерно-технологического института. Высушенные корни подвергали лепесткованию. Коммерческая  $\text{CO}_2$  99 % чистотой Союза производителей  $\text{CO}_2$  экстрактов «Межрегиональный научно-производственный центр «Экстракт продукт»» использовалась для СКЭ. Стандартная ГК (чистота  $\geq 95\%$ ) получения из ИПС (г. Ташкент) и эталон (чистоты  $>99,9\%$ , Merck) использовался для хроматографического анализа.

**Сверхкритическая экстракция.** СКЭ проводилась в лабораторной установке (рисунок 2).



I-баллон с сжиженным  $\text{CO}_2$ ; II- компрессор; III- дроссельный вентиль; IV-конденсатор; V-ёмкость; VI-теплообменник; VII-экстрактор; VIII-компрессор теплового насоса; IX-сепаратор с подогревателем экстракта

Рисунок 2 - Устройство и принцип работы лабораторной установки для  $\text{CO}_2$ -экстракции ингредиентов из растительного сырья

Лабораторная установка для  $\text{CO}_2$ -экстракции ингредиентов из растительного сырья работает следующим образом: предварительно измельчённое растительное сырьё загружается в сетчатую кассету, которая устанавливается в экстрактор VII. После герметизации экстрактора, технологическая система с продуктом продувается газообразным  $\text{CO}_2$  для удаления воздуха [5,6].

Диоксид углерода из баллона I передается компрессору II при открытой арматуре 1 и закрытой 2 (при первом запуске установки).  $\text{CO}_2$ , сжатый компрессором II, проходит через конденсатор IV, где охлаждается рабочим агентом теплового насоса, переходит в жидкое состояние ( $P_1=8\text{...}10$  МПа и  $t_1=25\text{...}30^\circ\text{C}$ ) и накапливается в ёмкости для экстрагента V при открытом вентиле 3. При этом давление экстрагента при входе в конденсатор и его температура при выходе из конденсатора измеряются манометром и термометром ТСМ, соответственно. Давление и уровень в ёмкости V измеряется датчиком давления и уровня, и сигналы передаются в регулируемую систему для управления работой вентиля 3.

Для проведения процесса экстракции жидкий экстрагент при открытом вентиле 4 проходит через электрический нагреватель VI, где переходит в сверхкритическое состояние ( $P_2=8\text{...}10$  МПа и  $t_2=35\text{...}70^\circ\text{C}$ ) и подается на верх экстрактора VII, где установлен датчик температуры, который подает сигнал в регулируемую систему электрического нагревателя для регулирования температуры экстрагента. Расход экстрагента регулируется вентилем 4. Пройдя через слой растительного сырья, экстрагент извлекает растворимые компоненты (например, виноградное масло) и выводится из нижней части экстрактора, т.е. экстракция осуществляется путем настаивания в течение некоторого времени (время отстаивания зависит от вида экстрагируемого сырья) при закрытом вентиле 5. Если по технологии экстрагирования требуется проточная экстракция, тогда процесс происходит при открытом вентиле 5. После достижения времени процесса вентиль 5 закрывается и открывается дроссельный вентиль 6. При прохождении через этот дроссель давление и температура мисцеллы снижаются ниже критических параметров ( $P_3=5,0\text{...}5,5$  МПа и  $t_3=25\text{...}30^\circ\text{C}$ ) и диоксид углерода переходит в газообразное состояние.

В сепараторе-испарителе IX происходит осаждение растворённого в экстрагенте экстракта, где необходимо поддержание температуры ( $t_4=25\text{...}30^\circ\text{C}$ ). Температура поддерживается при помощи рабочего агента теплового насоса, служащего для змеевикового по-

догревателя сепаратора-испарителя тепловым агентом. При этом осажденный экстракт удаляется со дна сепаратора-испарителя при открытом вентиле 8, газообразный диоксид углерода выводится с верху сепаратора-испарителя при открытом вентиле 7. Газообразный  $\text{CO}_2$  проходит через вентиль 2, сжимается до рабочего давления в компрессоре и цикл повторяется.

В технологической схеме дополнительно подключен тепловой насос для охлаждения экстрагента в конденсаторе IV и для поддержания необходимой температуры экстракта в сепараторе-испарителе IX. Рабочий агент – сжимается в компрессоре теплового насоса VIII, проходит через змеевик сепаратора-испарителя IX, отдает свое тепло и охлаждаясь, выходит из змеевика сепаратора-испарителя, проходя через дроссельный вентиль III, где теряет давление. Охлажденный рабочий агент входит в рубашку конденсатора IV, где забирая тепло от экстрагента, испаряется, и в газообразном состоянии приходит в компрессор и цикл повторяется. Таким образом, в роли конденсатора теплового насоса вступает змеевик сепаратора-испарителя IX, здесь рабочий агент, отдавая свою теплоту, поддерживает необходимую температуру для отделения экстрагента от экстракта и конденсируется, а в роли испарителя теплового насоса вступает рубашка конденсатора IV, где рабочий агент, забирая теплоту от экстрагента, испаряется.

**Эксперименты и статистический анализ данных.** RSM – дизайн применяется в вопросах моделирования, где на отклик (30  $\epsilon$ ) (зависимые переменные) влияют различные факторы (независимые переменные) через установление математических и статистических методов и предположений процедур оптимизации процесса. Этот метод требует несколько экспериментов для расчёта параметров и их взаимодействий. Он является дешёвым и не требует большего времени, по сравнению с другими подходами [7,8].

В данном исследовании дизайн опытов составлялся через CCD (control composite design) с 4 факторами: давление, температура, скорость подачи  $\text{CO}_2$  и динамическое время в пяти уровнях (-2, -1, 0, +1, +2) и  $\alpha < 2$  Matlab прозрачной версии. Кодированные значения и реальное значение любого кода сведены в таблице 1. Регрессионный метод граничной поверхности применяется в CCD для введения данных в квадратичную модель и определения числа тестов состоящих из: 2K тест относится к аксиальным точкам на расстоянии (a) от центральной точки. У RSM, число опытов равно 31 для 4-х независимых переменных. Экспериментальный дизайн полностью рандомизирован как ука-

зывается, центр теста (0, 0, 0, 0) повторяется семь раз. Обозначенные опыты и их результаты указывающие выход (уравнение (1)) и потерю (уравнение (2)) для ГК в различных условиях СКЭ сведены в таблице 2. Объем потребленной  $\text{CO}_2$  на количество экстрагированной ГА также показаны в таблице. Применяя мультиплетный регрессионный анализ к этим опытным данным полиноминое уравнение второго порядка является выходом для потери ГК (%).  $P$  – значение комбинаций независимых переменных определяет значимость коэффициента регрессии. Если значение  $P$  – здесь меньше, чем указанный доверительный уровень, то это можно объяснить тем, что исследуемый фактор является статистически значимым. В этом исследовании, переменные с  $p \leq 0,001$ ,  $0,01 < p \leq 0,01$  и  $p > 0,01$  считаются высоко значимыми, значимыми и незначимыми, соответственно предполагаемый выход и потеря (%) ГК моделью RSM представлены в таблице 2 для сравнения. Оптимальные условия получаются для максимального выхода экстракции ГК посредством RSM – предсказания. Достоверность RSM в моделировании оптимального выхода ГК оценивается через триплетные эксперименты.

**Таблица 1 - Независимые переменные и их уровни для CCD в RSM дизайне**

	Давление 1]	Температура	Скорость потока $\text{CO}_2$ , min]	T, время (мин.) 1
	<b>P</b>	<b>T</b>	<b>Q</b>	<b>T</b>
-2	10	40	0,5	4
-1	15	50	0,9	6
0	20	60	1,3	8
+1	25	70	1,7	1
+2	30	80	2,1	2

Для того, чтобы оценить правильность модели рассчитывается таблица анализа переменных (ANOVA). В этом анализе, если  $p$  – значение из любого источника является меньше, чем установленный доверительный уровень ( $p \leq 0,001$ ), можно будет заявить, что эта предложенная регрессионная модель является статистически значимой, т.е. модель является правильной. В этой же таблице сумма квадратичных ошибок состоит из суммы потерь. Общая ошибка зависит от точности метода определения путём повторных опытов. Сумму абсолютной степени ошибки следовало бы рассматривать как более выс-

\*\*\*Обозначения:  $P$  (MPa) – давление экстракции,  $q$  (мл/мин) – скорость потока  $\text{CO}_2$ ,  $R$  (%) – выход,  $t$  (min) – продолжительность экстракции,  $E$  (°C) – температура экстракции.

шую, чем сумма потери степени чувствительности, для подходящей чувствительности теста [9].

**Таблица 2 - Экспериментальные и предсказанные выходы ГК – экстракцией**

№	D	T	Q	t	Выход с суперкритической флюидной экстракцией (мг/г)	Выход с RSM (мг/г)	Извлечение (%) с суперкритической флюидной экстракцией (мг/г)	Извлечение (%) с RSM (мг/г)	Израсходованная CO <sub>2</sub> в суп. фл. экс. (мл)	Извлеченная ГК с суперкритической флюидной экстракцией
1	1	1	-1	1	17.63	19.38	43.93	48.35	91	35.33
2	0	0	0	2	21.64	20.83	53.78	51.88	156	43.26
3	-1	-1	1	-1	14.59	14.94	36.27	37.24	102	29.17
4	-1	-1	1	1	20.88	21.32	51.91	53.11	170	41.75
5	0	0	0	0	19.72	20.5	49.03	51.06	104	39.44
6	1	-1	1	-1	18.52	19.23	46.00	47.90	102	37.00
7	0	0	-2	0	18.76	19.15	46.64	47.71	40	37.51
8	0	0	0	0	20.83	20.50	51.78	51.06	104	41.65
9	0	0	0	-2	12.04	11.54	29.91	28.78	52	24.05
10	0	0	2	0	20.03	21.85	49.78	54.41	168	40.04
11	1	-1	-1	-1	18.85	17.88	46.85	44.55	54	37.68
12	0	0	0	0	21.51	20.50	53.46	51.06	104	43.00
13	0	0	0	0	20.64	20.50	51.31	51.06	104	41.27
14	2	0	0	0	19.23	18.01	47.79	44.88	104	38.44
15	1	1	1	-1	15.51	17.85	39.04	44.48	102	31.40
16	-1	-1	-1	1	18.50	19.00	45.97	49.77	90	36.97
17	-2	0	0	0	9.49	9.40	23.59	23.47	104	18.97
18	-1	-1	-1	-1	13.68	13.59	33.99	33.89	54	27.34
19	-1	1	-1	-1	6.86	8.69	17.04	21.71	54	13.70
20	0	0	0	0	21.08	20.50	52.39	51.06	104	42.14
21	-1	1	1	1	16.88	16.43	41.95	40.94	170	33.74
22	-1	1	1	-1	10.09	10.04	25.06	25.06	102	20.15
23	1	-1	-1	1	19.99	20.78	49.68	51.77	90	39.96
24	0	-2	0	0	21.23	21.40	52.78	53.31	104	42.45
25	1	1	-1	-1	15.21	16.50	37.80	41.11	54	30.40
26	0	0	0	0	20.52	20.50	51.00	51.06	104	41.03
27	1	1	1	1	22.57	20.75	54.11	51.70	170	43.52
28	-1	1	-1	1	14.18	15.08	35.25	37.59	90	28.35
29	0	2	0	0	15.80	15.13	39.27	37.71	104	31.58
30	0	0	0	0	19.53	20.50	48.53	51.06	104	39.03
31	1	-1	1	1	19.34	22.13	48.08	55.11	170	38.67

**Результаты и их обсуждение.** RSM представляет полиномиальную модель 2-го порядка, для объяснения вариации скорости извлечения ГК в зависимости от действующих переменных. Коэффициенты регрессии 2-го порядка модели основаны на кодированных переменных и  $t$  и  $P$  значения, соответствующие каждому коду, сведены в таблице 4. Анализ есть чип через кодированные переменные. В этом анализе, если  $P$  – значение меньше, чем указанный доверительный уровень, то можно аргументировать, что изучаемый фактор является статистически достоверным. Линейные термы температуры, давления и динамического времени, квадратичные термы динамического времени и давления с  $P \leq 0,001$  высоко достоверны. Линейный терм потока  $\text{CO}_2$ , квадратичный терм температуры и термы взаимодействия  $t - p$  и  $g$  - динамическое время с  $0,001 < p < 0,01$  значимы, в то время как переменные с  $p > 0,01$  являются незначимыми. Применением множественного регрессионного анализа к экспериментальным данным можно получить полиномиальные уравнения 2-го порядка (3). Рассчитанный коэффициент детерминации ( $R^2$ ) и подобранный коэффициент ( $\text{Adj } R^2$ ) соответственно равны 96,64 % и 93,22%. Данные значения указывают на хорошее совпадение этой предложенной модели с экспериментальными данными, которые равны 93,22% переменных могли быть открыты полученной моделью через уравнение

$$R=51$$

**Таблица 4 - Коэффициенты регрессии предложенной полиномиальной модели 2-го порядка для ГК**

Начало	Коэффициент	Коэффициент экстракции	t-значение	D-значение
Константа	51.043	0.938	54.43	0.000
P	5.353	0.506	10.57	0.000
T	-3.900	0.506	-7.7	0.000
Q	1.675	0.506	3.31	0.004
T	5.773	0.506	11.40	0.000
D × D	-4.222	0.464	-9.10	0.000
T × T	-1.388	0.464	-2.99	0.009
Q × Q	-1.092	0.464	-2.35	0.013
t × t	-2.683	0.464	-5.78	0.000
T × D	2.194	0.620	3.54	0.003
Q × D	-0.748	0.620	-1.21	0.246
D × t	-2.164	0.620	-3.49	0.003
Q × T	1.398	0.620	2.25	0.039
T × t	1.611	0.620	1.26	0.019
Q × t	0.783	0.620	1.26	0.225

**RSA.** 3-D (форма поверхности отклика) и 2- D (форма contour) диаграммы поверхность отклика составлена для определения влияния действующих переменных на извлечение ГК. Форма поверхности отклика составлена с помощью смещения отклика (ось Z) против двух независимых переменных (x и y координаты). Две другие независимые переменные считаются постоянными на 0 уровне.

**Влияние P и T на извлечение ГК.** В общем, P имеет двоякий эффект на экстракцию. Давление вызывает сокращение объёма и увеличивает плотность CO<sub>2</sub>. Увеличение плотности сокращает расстояние между молекулами и увеличивает взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества. Это явление усиливает растворимость СК-Ф при экстракции и способствует быстрой извлечению [10].

Возрастание давления уменьшает коэффициент диффузии и массопереноса, поэтому это имеет отрицательное влияние на скорость извлечения. Поверхность и её вид извлечения ГК как функции P и T при фиксированном времени динамической экстракции (80 мин.) и фиксированной скорости потока СК-CO<sub>2</sub> (1,3 мл/мин.) показана на рисунке 3 а, б. Как видно из рисунка, постоянная температура и возрастание давления, в 10 МПа ведет к динамичному эффекту в возрастании плотности и растворяющей силы, следовательно к увеличению извлечения ГК. Мощность давления, уменьшение диффузии и коэффициента массопереноса становится более важным, и увеличение давления уменьшает извлечение ГК. Как видно из таблицы 4 низкие значения давления имеют положительный эффект (положительный линейный эффект давления ( $P \leq 0,001$ )) положительный эффект взаимодействия T-P ( $P \leq 0,01$ ) на % извлечения ГК. При высоких давлениях, отрицательный квадратичный эффект давления и негативный эффект взаимодействия P – динамическое время извлечения ГК станут важными факторами ( $P \leq 0,001$  и  $P \leq 0,01$ ) соответственно. и с увеличением давления уменьшается % извлечения.

Увеличение T улучшает давление паров растворителя, в общем, поэтому оно увеличивает выход экстракции до определённого специфического состояния (ретроградная растворимость). Следовательно, дальнейшее возрастание температуры выше ретроградной растворимости приводит к понижению плотности СК-CO<sub>2</sub> и уменьшению растворимости вещества. Этот эффект уменьшает извлечение. Удобный двоякий эффект по правой и левой стороне термодинамического ретроградного явления является очевидным для влияния T на выход экстракции ГК при

давления

MPa).

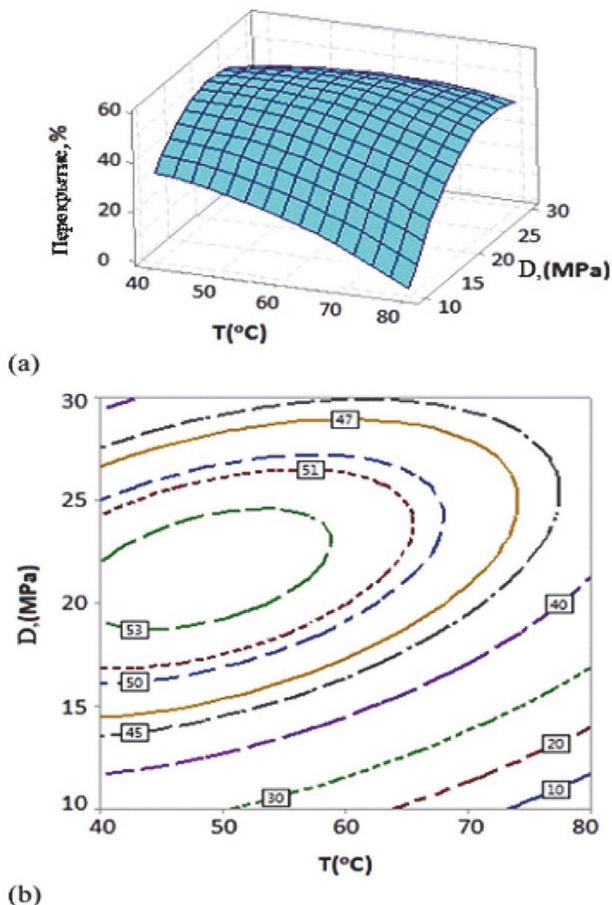


Рисунок 3 - Поверхность отклика (а) и вид контура для экстракции ГК, как функции кодированных значений РН и Т при скорости потока СК-СО<sub>2</sub> 1,3 мл/мин. и динамическом времени 80 мин.

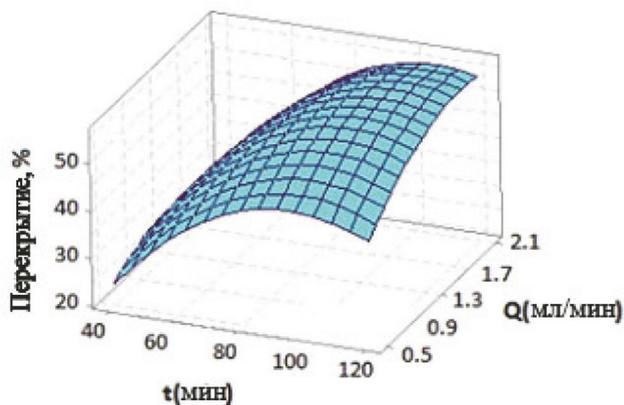
Согласно доминанте этих двух удобных эффектов около точки ретроградной растворимости, Т могла иметь различное влияние на экстракцию. Явление ретроградной растворимости вполне очевидно для растворения ГК из растительных корней солодки [14].

Явление интерсекции является одним из наиболее важных для растворимости. Фактически, различные изотермы объединяются и обращаются (инверсия) в процесс растворимости (поведение). При давлениях низших, эффект низкой плотности становится больше, чем эффект высокого давления паров, поэтому растворимость вещества (солют) и извлечение солюта уменьшается, в то время как при давлениях выше, чем при скрещивающемся (crossover) давлении, в давлении появляется концепция ретроградной температуры. Как видно из рисунка 3 возрастание  $T$  от  $40^{\circ}\text{C}$  до  $80^{\circ}\text{C}$  приводит к уменьшению выхода экстракции при давлениях не ниже чем давление в 10 МПа.

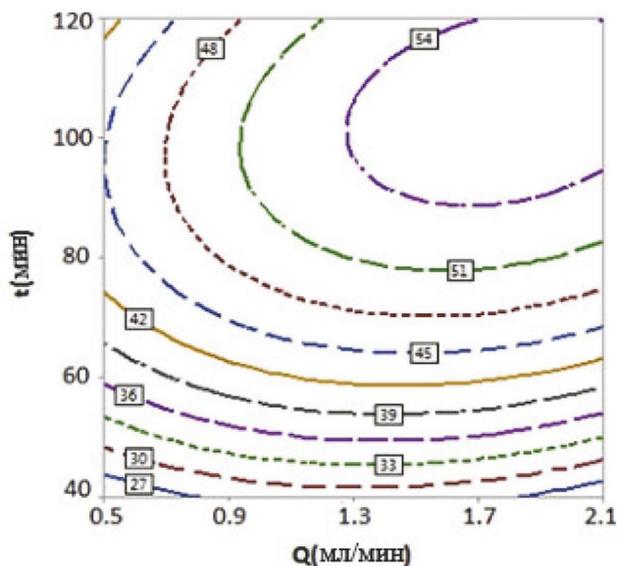
В таблице 4,  $P \leq 0,001$  для линейного эффекта  $T$  подтверждается это явление. При давлениях выше, чем давление возрастания  $T$  при постоянном  $P$ , благодаря импакт увеличению летучесть сомота приводит к высокому извлечению вплоть до ретроградной температуры. Этот эффект встречается благодаря положительному эффекту взаимодействия между  $T$  и  $P$  на % выхода ГК при доверительном уровне  $P \leq 0,01$ . За ретроградной температурой, эффект низкой плотности становится выше, чем эффект высокого давления паров и снова уменьшается растворимость и извлечение солюта.

**Влияние скорости патока  $\text{CO}_2$  и динамического времени на извлечение ГК.** Увеличение скорости потока СК- $\text{CO}_2$  уменьшает прочность плёнки вокруг твёрдых частиц и увеличивает коэффициент массопереноса плёнки. Устойчивый массоперенос вокруг твёрдых частиц и форма устойчивости сводится к трансмиссии сомота через матрикс к СК – флюид и является незначительной, а следовательно идет возрастание экстракционного выхода ГК. Повышение скорости потока  $\text{CO}_2$  уменьшает среднее остаточное время экстракции клеток, уменьшает проникновение и ведёт к слабому контакту между твёрдым материалом и флюидом, которое ведёт к уменьшению извлечения ГК.

Влияние скорости потока  $\text{CO}_2$  и динамического времени на выход ГК при заданных  $T$  ( $60^{\circ}\text{C}$ ) и  $P$  (10 МПа) показано на рисунке 4, где повышение скорости потока увеличивает выход ГК при постоянном динамическом времени. Оказалось, что эффект уменьшения прочности пленки массопереносающего слоя является выше по сравнению с уменьшающим эффектом остаточного времени. Положительный линейный эффект скорости потока СК- $\text{CO}_2$  ( $0,001 \leq P < 0,01$ ) на отклики переменных показано в таблице 4.



(a)



(b)

Рисунок 4 - Поверхность отклика и вид контура на экстракционный выход как функция кодированных значений скорости потока  $\text{CO}_2$  (мл/мин.) и динамического времени (мин.) при  $P=10$  МПа и  $T=60^\circ\text{C}$ .

В течении динамического времени свежий растворитель проходит через лепестки солодки в фиксированный сосуд. Поскольку сила движения эффективного массопереноса существует между свежим флюидом и образцом, увеличение динамического времени улучшает извлечение ГК вплоть до максимального значения. Более того, если сила движения уменьшается, то не рекомендуется высокое динамическое время, поэтому извлечение больше не возрастает.

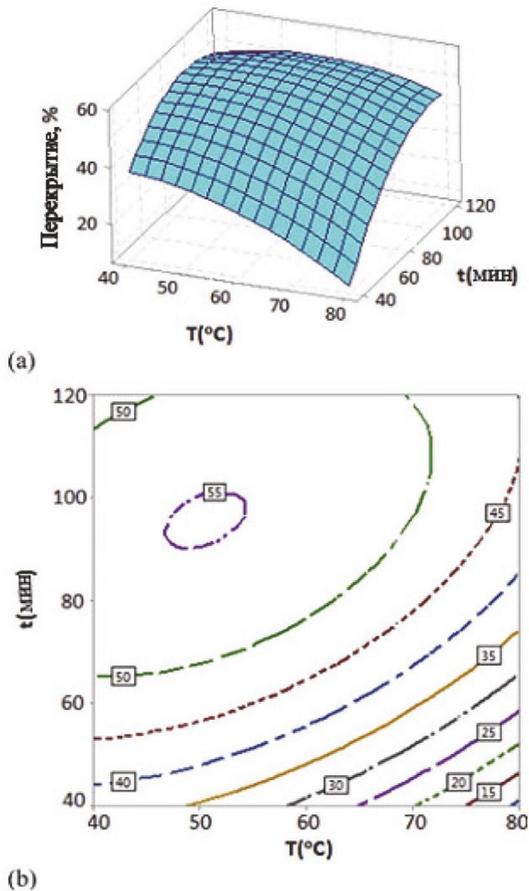


Рисунок 5 - Зависимость поверхности (а) и контура (б) для извлечения ГК как функция кодированных значений  $T$  (°C) и динамического времени (мин.) при  $P=10$  МПа и скорости потока  $\text{CO}_2$  1,3 мл/мин.

Влияние динамического времени и  $T$  на извлечение ГК при фиксированной скорости потока  $\text{CO}_2$  (1,3 мл/мин.) и  $P$  (10 МПа) показано на рисунке 5 положительный линейный эффект динамического времени ( $P \leq 0,001$ ) на выход ГК показано в таблице 4. Повышение динамического времени оказывает отрицательный квадратичный эффект ( $P \leq 0,01$ ), а негативный эффект взаимодействия  $P$  – динамическое время ( $P \leq 0,001$ ) более важен. Подобные результаты получены в данном исследовании, где наблюдается, что после некоторого времени (103 мин.) выход ГК сколько-нибудь не увеличивается и начинает падать. Уменьшение выхода относится к тому факту, что после достижения максимального извлечения при оптимальных условиях 10 МПа, 60,2°C, 103 мин. и 1,74 мл/мин. с помощью RSM извлечение ГК уменьшается благодаря потери силы движения массопереноса (различие концентрации ГК между мобильной фазой (СК- $\text{CO}_2$ ) и стационарной фазой (лепестки солодки) в трубке. Таким образом, уменьшение извлечения, кажется, ожидаемо и практически логично в смысле явления переноса. Такой же упомянутый эффект предсказывается RSM, в котором свойства полиномиального уравнения 2-го порядка указывают на негативные термы  $T$ , квадратичной  $T$ ,  $P$  и динамического времени, а также влияние взаимодействия  $P$  – динамического времени.

**Основные и взаимодействующие эффекты факторов.** Благодаря присутствию мультивариантного эффекта, действующего на выход, основной эффект, (рисунок 6), получается с помощью модели RSM. Этот плот показывает средний отклик на уровне каждого фактора и применяется в предсказании величины основных эффектов. То, что скорость потока  $\text{CO}_2$  ( $Q$ ) и динамическое время (мин.) имеет позитивный эффект и, что  $T$  имеет отрицательный эффект и, что  $P$  сначала имеет положительный, а затем негативный эффект на выход ГК показано на рисунке 6. Эффект взаимодействия между операционными переменными (полученные из RSM) показан на рисунке 6, где отклонение параллельных линий указывает на эффекты взаимодействий. Как показывает таблица 4 взаимодействия  $T$  –  $P$  и  $p$  – динамическое время имеют позитивное и негативное значение эффекта ( $0,001 \leq P < 0,01$ ), соответственно, на выход экстракции [11-14].

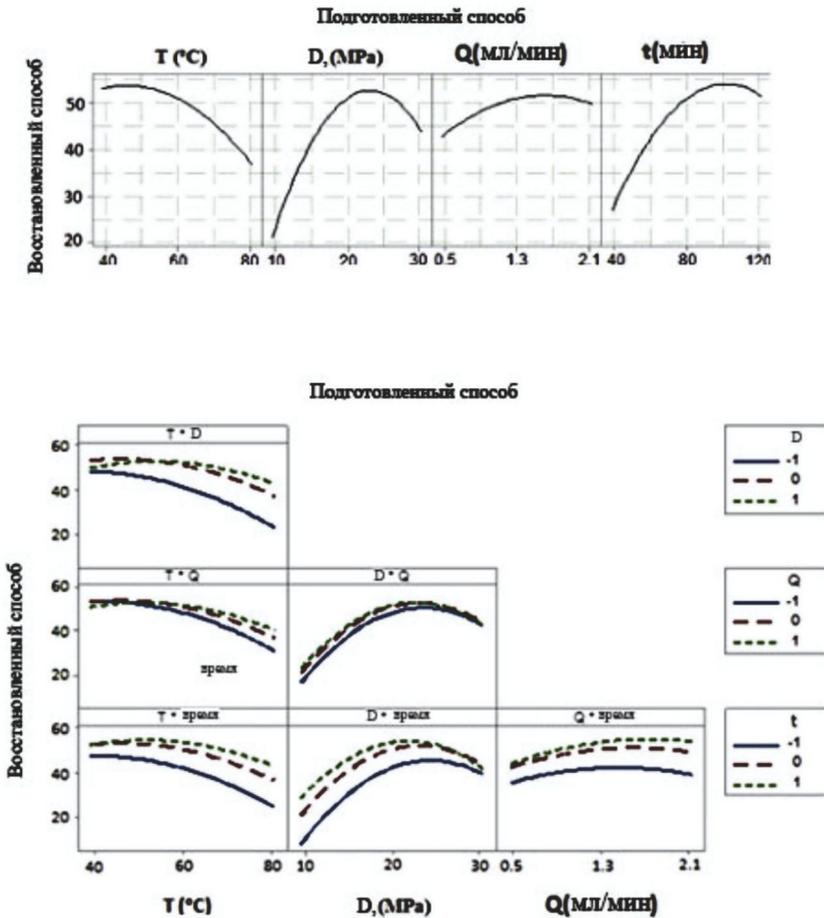


Рисунок 6 - Эффекты взаимодействий между операционными параметрами на извлечение ГК, полученные с помощью модели RSM

**Оптимизация операционных условий с помощью RSM.** Модель RSM предсказывает оптимальные условия для СК – флюидной экстракции ГК. Максимальное извлечение ГК 56,18% (выход 2,20% (v/v)) предсказывается через модель RSM при оптимальных операционных условиях: 21,0 МПа, 60°C, 1,70 мл/мин и 100/мин.

**Заключение.** Экстракция ГК из корней солодки сопровождается с помощью СКФЭ метода. Адаптированный RSM эффект 4-х независимых переменных (P, T, скорость потока CO<sub>2</sub> и динамическое время) оценивалась в пяти уровнях и выходом является модель 2-го порядка с R<sup>2</sup>=96,60%. RSA подтверждает, что данные адекватно совпадают с полиномальной моделью 2-го порядка. Оптимальные операционные условия должны быть 10 МПа, 60,0°C, 1,74 мл/мин. и динамическое время 100 мин. предсказывается с помощью RSM. Применяя эти операционные условия, получается, что максимальный выход ГК должен быть 56,4%. Максимум оптимизации для выхода ГК равна 55,4% при 10 МПа, 55,6°C, 150 мл/мин. Эти предсказания двух моделей подтверждаются триплетными опытами дающими средний выход 55,2±1,4% и 54,4±1,3% для RSM и GA соответственно как наблюдалось, имеется хорошее совпадение между двумя методами оптимизации.

**Замечание:** Для того, чтобы рассчитать правильность модели, анализ табличных переменных (ANOVA), потеря чувствительности теста и остаточный плот принимается в дополнительном файле.

### Список литературы

1 *Ghoreishi S.M., Heydari E.* Extraction of epigallocatechin 3-gallate from green tea via supercritical fluid technology neural network modeling and response surface optimization, J. Supercrit. Fluids 74, (2013).- P.128-136.

2 *Ghoreishi S.M., Heydari E.* Extraction of epigallocatechin gallate from green tea via modified supercritical CO<sub>2</sub>: experimental, modeling and optimization, J. Supercrit. Fluids 72, (2012).- P.36-45.

3 Гафуров К.Х., Сафаров А.Ф. Математическая модель механического расчета деталей и узлов экспериментальной установки CO<sub>2</sub>-экстракции // материалы респ.конф. «Современные проблемы моделирования механических и технологических процессов основанных на высоких технологиях» - Бухара-2013.- С.262-264

4 *Гафуров К.Х., Мирзаева Ш.У., Мухаммадиев Б.Т.* Кинетика экстракции сверхкритической CO<sub>2</sub> с соразтворителем жиросодержащих материалов из семян дыни, Бутлеровские сообщения, № 11, том 48, г. Казань, 2016.- С. 35-39.

5 *Мухаммадиев Б.Т., Гафуров К.Х., Мирзаева Ш.У., Шарипова М.Ф.* Скорость экстракции липидов из семян дыни сверхкритической CO<sub>2</sub> с соразтворителем, Химический журнал Казахстана, Алматы, 2016.- С.169-176.

6 Мирзаева Ш.У., Мухаммадиев Б.Т., Гафуров К.Х., Рузиева К.Э., Ахмедов В.Н. Моделирование разных режимов экстракции системой растворителей этанол+CO<sub>2</sub>, Ученый XXI века, изд-во ООО «Коллоквиум», г. Йошкар-Ола, 2017.-№ 1-3- С.44-48.

7 Bogdanovich et. Al. A. Supercritical carbon dioxide extraction of *Trigonellagoenum-graccum* L. Seed`s: process optimization using response surface methodology. *The jour. Super. Fluids*.07. 2016.- P.44-50.

8 Сафаров А.Ф., Гафуров К.Х. Применение сжиженного углекислого газа как растворителя для получения экстрактов из растительного сырья (обзор). *Бухара*. 2014. -117 с.

9 Мухаммадиев Б.Т., Гафуров К.Х. Perspectives of extraction with CO<sub>2</sub>. *Развитие науки и технологий. БИТИ*. 2015.- №4. -С.153-159.

10 Ghoreishi et. al. S.M. Response surface optimization of essential oil and diosgenin extraction from *Inbutisterrestis* via supercritical fluid technology. *Chem. Ing. Technol*. 2012.- 35 (1).- P.133-141.

11 Kauffmann et. al. B. Influence of plant extraction processes. *Phytohem. Anal*. 18. 2007. -P.70-76.

12 Kraulis P., Venskutionis P.R. Optimization of supercritical carbon dioxide extraction of amaranth seeds by response surface methodology and characterization of extracts is plated from different plant cultivars. *Jour. Supercrit. Fluids*. 2013.- Vol.73.- P.178.

13 Matlab H., Sadat Z., Hezave A. Training cascade-formed back propagation network modeling of spearmint oil extraction in a packed bea using SC-CO<sub>2</sub>. *Jour. Supercrit. Fluids*. 2013.- Vol.73. -P.108.

14 Mokhtari L., Ghoreishi S.M. Supercritical carbon dioxide extraction of trans-anethole from *Foeniculum vulgare* (fennel) seeds: Optimization of operating conditions through response surface methodology and genetic algorithm *Jour. Supercrit. Fluids*. 2019. -Vol.30.- P.21.