



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C11B 9/02 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018143503, 07.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.12.2018

Дата регистрации:
01.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.12.2018

(45) Опубликовано: 01.08.2019 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Цуриковой
Н.Д.

(72) Автор(ы):

Бойко Николай Николаевич (UA),
Жилякова Елена Теодоровна (RU),
Писарев Дмитрий Иванович (RU),
Новиков Олег Олегович (RU),
Нефедова Лилия Владимировна (UA)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2150852 C1, 20.06.2000. RU
2591723 C2, 20.07.2016. RU 2542758 C2,
27.02.2015. US 20040105899 A1, 03.06.2004.
"Специализированная жидкость 3M NOVEC
7100 Engineered Fluid", <www.3M.com/novec>,
2009.

(54) Способ выделения эфирного масла из бутонов гвоздичного дерева

(57) Реферат:

Изобретение относится к эфиромасличному производству. Способ включает измельчение бутонов гвоздики, экстрагирование измельченного сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя. В качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость - метиловый эфир перфторбутана при соотношении сырьё/растворитель 1:4,5-9,0 масс/

масс, экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-5 часов, полученный экстракт упаривают под вакуумом при 40°C до получения эфирного масла. Изобретение позволяет разработать экологически чистый способ выделения эфирного масла из бутонов гвоздичного дерева, которое не требует сложного оборудования. 1 ил., 3 табл., 3 пр.

RU 2 696 127 C1

RU 2 696 127 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C11B 9/02 (2019.05)

(21)(22) Application: **2018143503, 07.12.2018**

(24) Effective date for property rights:
07.12.2018

Registration date:
01.08.2019

Priority:

(22) Date of filing: **07.12.2018**

(45) Date of publication: **01.08.2019** Bull. № 22

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul.
Pobedy, 85, NIU "BelGU", OIS, Tsurikovoj N.D.**

(72) Inventor(s):

**Bojko Nikolaj Nikolaevich (UA),
Zhilyakova Elena Teodorovna (RU),
Pisarev Dmitrij Ivanovich (RU),
Novikov Oleg Olegovich (RU),
Nefedova Liliya Vladimirovna (UA)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**

(54) METHOD FOR EXTRACTION OF ESSENTIAL OIL FROM CLOVE TREE BUDS

(57) Abstract:

FIELD: essential oils industry.

SUBSTANCE: invention relates to essential oil production. Method involves grinding clove buds, extracting the ground raw material with an organic solvent in a Soxhlet apparatus and evaporating the solvent. Organic solvent used is an easily boiling liquid – methyl ether of perfluorobutane at a raw material/solvent ratio of 1:4.5–9.0 wt/wt, extraction of the raw

material is carried out for 1–5 hours, the obtained extract is evaporated under vacuum at 40 °C to obtain essential oil.

EFFECT: invention allows to develop ecologically clean method for extraction of essential oil from clove tree buds, which does not require complex equipment.

1 cl, 1 dwg, 3 tbl, 3 ex

Изобретение относится к эфиромасличной, пищевой и химико-фармацевтической промышленности и может быть использовано для выделения эфирного масла из бутонов гвоздичного дерева (*Caryophyllus aromaticus* L.), семейства Миртовых.

На данный момент в литературе описано несколько различных способов выделения эфирного масла из данного растительного сырья: гидродистилляция - выделение эфирных масел с помощью водяного пара; экстракция с помощью микроволновой перегонки и экстракция с помощью органических растворителей и сжиженных газов [Wenqiang G., Shufen L., Ruixiang Y., Shaokun, Can Q. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. Food chemistry. 2007. Vol. 101. - P. 1558-1564.].

Каждый из этих способов имеет свои преимущества, недостатки и ограничения. Так, например гидродистилляция - процесс перегонки эфирного масла с помощью водяного пара, простой в осуществлении, но самый энергоемкий способ выделения. При этом способе компоненты эфирного масла подвергаются повышенной температуре и в процессе выделения могут претерпевать различные физико-химические изменения. Кроме этого, растительное сырье после гидродистилляции не целесообразно подвергать дальнейшей комплексной обработке вследствие значительного негативного воздействия температуры и воды на биологически активные вещества, находящиеся в нем.

Технология выделения с помощью сжиженного диоксида углерода, одна из самых прогрессивных, поскольку позволяет выделять вещества в самых щадящих условиях и дает возможность проводить последовательную комплексную переработку растительного сырья. В работе [Wenqiang G., Shufen L., Ruixiang Y., Shaokun, Can Q. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. Food chemistry. 2007. Vol. 101. - P. 1558-1564.], описаны условия выделения, качественный и количественный состав полученных экстрактов с помощью сверхкритического жидкого диоксида углерода. Экспериментальным путем были найдены оптимальные условия выделения эфирного масла и основного компонента в нем эвгенола: температура 50°C, время экстракции 2 часа, размер частиц сырья 0,64 мм. При этих параметрах выход эфирного масла составил 19,6 % с содержанием эвгенола в нем 58,8%.

Однако для этого способа требуется оборудование, которое должно работать под большим избыточным давлением более 100 атм. Еще один существенный недостаток данного способа это необходимость затраты энергии на операции упаривания экстракта и на операции конденсации паров растворителя в холодильной установке.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению по технической сущности и достигаемому техническому результату является способ выделения эфирных масел, описанный в патенте (US №2004/0105899 A1, A61K 35/78, Pub. Date: Jun.3, 2004). Данный способ включает измельчение бутонов гвоздичного дерева, экстрагирование измельчённого сырья в специальной установке - аппарате «Сокслет» в течение 2 часов, с помощью сжиженного газа хладона 227 ea при давлении 15 атм, и температуре 50°C, затем упаривание растворителя. При этом достигается количественный выход маслянистого продукта 9,59% (ГХ-МС анализ показал содержание эвгенола в смеси летучих компонентов 57,59%). Описанный способ принят авторами за прототип изобретения.

К основным недостаткам данного способа относятся: необходимость применения специального оборудования работающего под давлением, которое в пятнадцать раз превышает атмосферное и относительно низкий выход основного компонента эвгенола, а также необходимость затраты энергии на операции упаривания экстракта и на

операции конденсации паров растворителя в холодильной установке.

Технической задачей изобретения является разработка более эффективного экологически чистого способа выделения эфирного масла из бутонов гвоздичного дерева, простого в исполнении при котором не требуется специальное и сложное

5 оборудование.

Поставленная задача решается с помощью предлагаемого способа выделения эфирного масла из бутонов гвоздичного дерева (*Caruophyllus aromaticus L.*), включающего измельчение бутонов, экстрагирование измельченного сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя, причем, в качестве

10

органического растворителя используют легко кипящую жидкость - метиловый эфир перфторбутана (далее Novac 7100 [<https://www.sigmaaldrich.com>]) при соотношении сырьё/растворитель 1:4,5-9,0 масс/масс, экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-5 часов, полученный экстракт упаривают под вакуумом при 40°C, до получения очищенного эфирного масла гвоздики, а экстрагент конденсируют. Сырьё, не извлекая

15

из экстрактора, нагревают до 65°C, продувают воздухом до полного удаления и конденсации экстрагента. Регенерированный экстрагент объединяют с основной массой экстрагента и используют повторно для экстракции новой партии сырья.

Диапазон соотношения сырьё/растворитель 1:4,5-9,0 масс/масс, обеспечивает эффективное извлечение компонентов эфирного масла из растительного сырья и является

20

экономически целесообразным. Нижнее предельное значение 1:4,5 масс/масс, обусловлено тем, что данное количество экстрагента позволяет покрыть насыпной объем растительного сырья в экстракторе с небольшим избытком экстрагента необходимого для возможности осуществления процесса его циркуляции в экстракционном аппарате. Увеличение соотношения сырьё/растворитель более 1:9,0

25

масс/масс, не приводит к увеличению выхода компонентов эфирного масла и требует неоправданно высоких энергозатрат и экстрагента.

Заявленный интервал времени экстракции 1-5 часов обеспечивает заданный уровень извлечения компонентов эфирного масла из сырья. Уменьшение времени экстракции приводит к значительному недоизвлечению эфирного масла. Увеличение времени

30

экстракции является не целесообразным с экономической точки зрения, а также энергозатрат, поскольку не приводит к значительному повышению выхода эфирного масла.

Полученное эфирное масло можно использовать в медицинской, пищевой или косметической промышленности.

35

Количественный анализ эвгенола в экстрактах проводили с помощью обратно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием хроматографа фирмы «Agilent Technologies», серии «Agilent 1200 Infinity», производства США, при следующих условиях: подвижная фаза (А) - 1% водный раствор муравьиной кислоты, подвижная фаза (В) - этанол в линейном градиентном режиме подачи;

40

хроматографическая колонка - Supelco Ascentis express C18, размеры колонки 100 мм × 4,6 мм, размер частиц 2,7 мкм; скорость подвижной фазы - 0,5 мл/мин; температура хроматографической колонки +35°C; объем образца - 1 мкл. Перед количественным анализом точную навеску первичного экстракта смешивали с точно взвешенным этанолом 70 % об., и центрифугировали при 13000 об/мин в течение 5 мин. Этанольный

45

раствор сливали и анализировали. Качественный анализ экстрактов проводили с помощью газожидкостной хроматографии с использованием метода внутренней нормировки по сумме площадей. ГЖХ анализ проводили на приборе хромато-масс-спектрометр модели GCMS-QP2010

Ultra, фирма-изготовитель «Shimadzu», Япония. Разделение проводили на колонке: Zebtron ZB-5MS 30 mL × 0,25 mm ID × 0,25 μm df; жидкая фаза: 5%-polysilarylene-95polydimethylsiloxane; температурные пределы: от 70°C до 325/350°C. Условия хроматографирования: газ-носитель - гелий с постоянным потоком - 3,0 мл/мин; анализ осуществлялся в изотермическом режиме. Температура колонки - 70°C (изотерма 2 мин) - 200°C (изотерма 5 мин), скорость подъема температуры 5 град/мин. Температура испарителя - 210°C; температура ионного источника - 250°C; температура интерфейса - 250°C; режим ввода пробы - без деления потока - 1 мин; напряжение на детекторе - 0,84 кВ; поток эмиссии - 60 μА; объем вводимой пробы - 1 μl. Детектирование осуществляли в режиме полного ионного тока (SCAN) в диапазоне m/z 30 - 500 Da, со скоростью сканирования 1000 и результирующим временем 0,5 сек. Перед анализом первичный экстракт растворяли в n-гексане и при необходимости фильтровали через фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Пример 1

Навеску измельченных бутонов гвоздичного дерева массой 5,04 г (фракция частиц 0,1-0,5 мм), помещают в циркуляционный экстрактор «Соклет». Заливают сырье экстрагентом 1:7,5 масс/масс, т.е. 37,7 г (25,0 мл) и начинают процесс экстракции в течение 2 часов. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения эфирного масла гвоздики, а экстрагент конденсируют. Сырье, не извлекая из экстрактора, нагревают до 65°C, продувают воздухом до полного удаления и конденсации экстрагента. Регенерированный экстрагент объединяют с основной массой экстрагента и используют повторно для экстракции новой партии сырья.

Некоторые физико-химические, экологические и токсические показатели фреона 227ea и жидкости Noves 7100 для сравнения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные физико-химические, экологические и токсические показатели фреона 227ea и жидкости Noves 7100.

Показатель	Фреон 227ea	Noves 7100
Брутто-формула	C ₃ F ₇ H	C ₄ F ₉ OCH ₃
Молекулярная масса, г/моль	170	250
Давление 20 °C, МПа	0,391	0,10
Плотность при 20 °C, кг/м ³	1407	1510
Температура кипения, °C	-16,4	61
Теплоемкость, Дж/(кг·K)	1184	1183
Теплота испарения, кДж/кг	133	112
Потенциал глобального потепления (GWP)	3300	320
Озоноразрушающий потенциал (ODP)	0	0
Горючесть	-	-
Токсичность, ppm	1000	750
Ориентировочная стоимость, долл./кг	22	87

Как видно из данных табл. 1, легкокипящая жидкость Noves 7100 имеет ряд преимуществ при прочих равных условиях по сравнению с аналогичными показателями фреона 227ea, а именно температура кипения Noves 7100 равна 61°C, т.е. при обычных условиях это жидкость, теплота испарения на 16 % меньше по сравнению с фреоном 227 ea (112<133 кДж/кг), потенциал глобального потепления в 10 раз меньше фреона

227 ea (320<3300 GWP).

Результаты сравнения по основным признакам прототипа и новой технологии приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты сравнения по основным признакам прототипа и новой технологии.

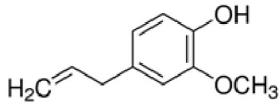
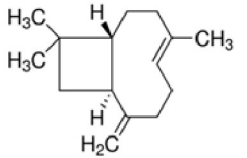
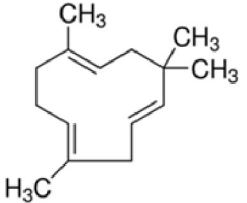
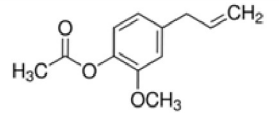
Сравнительные признаки	Фреон 227ea	Novac 7100
Циркуляционная экстракция с применением аппарата «Сокслет»	да	да
Наличие специального оборудования для работы под высоким давлением	необходимо	отсутствует
Затраты электроэнергии на конденсацию экстрагента	да	нет
Рабочее давление, бар (атм.)	15	1
Температура испарителя, °C	50	61-65
Температура конденсатора, °C	-10	20-30
Время экстракции, мин	120	120
Измельченность ЛРС, мм	не указано	0,1-0,5
Соотношение ЛРС:экстрагент, масс./масс.	1:8,3	1:7,5
Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС, %	9,59	14,8±0,5
Выход эвгенола по отношению к весу ЛРС, %	не указано	12,7±0,4
Содержание эвгенола в экстракте при пересчете на площадь пика, %	57,59	61,4±1,7
Содержание эвгенола в ЛРС, %	не указано	14,9±0,5
Содержание липофильных веществ в ЛРС, %	не указано	18,2±0,6
Выход липофильных веществ, %	не указано	81,3±2,8
Выход эвгенола, %	не указано	85,2±2,8

Как видно из данных табл. 2, результаты сравнения новой технологии перед " технологией прототипа демонстрирует ее преимущества, а именно: отсутствие специального оборудования работающего под давлением, рабочее давление составляет 1 атм, температура конденсатора 20-30°C, отсутствие затрат электроэнергии на конденсацию паров экстрагента, меньшее соотношение ЛРС : экстрагент 1:7.5 масс/масс, при этом достигается выход из растительного сырья для липофильных веществ на уровне 81 %, а для эвгенола на уровне 85 %.

Потери экстрагента составили 1,5±0,2 г (1,0±0,1 мл), что эквивалентно 4 % от его первоначального количества.

На Фиг. 1 и табл. 3 отображен ГЖХ спектр экстракта полученного с помощью Novac 7100.

Таблица 3. Состав легколетучей фракции экстракта полученного с помощью Novac 7100

5	Название	Время, мин	Процент площади в смеси легколетучих компонентов, %	Структурная формула
10	Эвгенол	14,3	61,4	
15	Кариофиллен	15,0	18,0	
20	α-Гумулен	15,8	2,3	
25	Эвгенил ацетат	17,8	16,3	

Пример 2

25 Навеску измельченных бутонов гвоздичного дерева массой 5,01 г, помещают в циркуляционный экстрактор типа «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом Noves 7100 при соотношении 1:4,5 масс/масс, 22,6 г (15,0 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 1 часа. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до

30 получения эфирного масла, а экстрагент конденсируют.

Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС - 11,0±0,2 %.

Выход эвгенола по отношению к весу ЛРС - 9,5±0,4 %.

Выход эвгенола - 63±3 %.

Пример 3

35 Навеску измельченных бутонов гвоздичного дерева массой 5,02 г, помещают в циркуляционный экстрактор типа «Сокслет». Заливают сырье экстрагентом Noves 7100 при соотношении 1:9,6 масс/масс, 48,3 г (32,2 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 5 часов. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до

40 получения эфирного масла, а экстрагент конденсируют.

Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС - 16,1±0,8 %.

40 Выход эвгенола по отношению к весу ЛРС - 13,0±0,5%.

Выход эвгенола - 87±4 %.

45 Техническим результатом является эффективный и экологически чистый способ выделения эфирного масла обогащенного эвгенолом из плодов аниса обыкновенного простой в исполнении при обычных условиях, без специального и сложного

оборудования. Изобретение позволяет выделить эфирное масло из измельченных бутонов гвоздичного дерева с помощью метилового эфира перфторбутана (Noves 7100) при минимальных энергозатратах, обычном давлении, с использованием стандартного

оборудования характерного для химико-фармацевтических и/или эфирно-масличных предприятий по экологически чистой технологии.

(57) Формула изобретения

5 Способ выделения эфирного масла из бутонов гвоздичного дерева, включающий
измельчение бутонов гвоздики, экстрагирование измельчённого сырья органическим
растворителем в аппарате «Сокслет», упаривание растворителя, отличающийся тем,
что в качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость -
метиловый эфир перфторбутана при соотношении сырьё/растворитель 1:4,5-9,0 масс/
10 масс, экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-5 часов, полученный экстракт
упаривают под вакуумом при 40°C до получения эфирного масла.

15

20

25

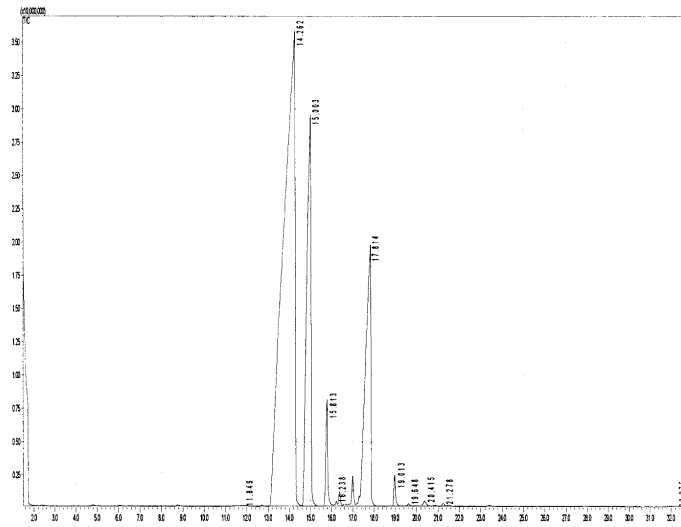
30

35

40

45

Способ выделения эфирного масла
из бутонов гвоздичного дерева



Фиг. 1