



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C11B 9/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018146254, 25.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.12.2018

Дата регистрации:  
12.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.12.2018

(45) Опубликовано: 12.08.2019 Бюл. № 23

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),  
Бондарев Александр Васильевич (RU),  
Новиков Олег Олегович (RU)

(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: Справочник технолога  
эфиромасличного производства, под  
ред.А.П.ЧИПИГИ, М., Легкая и пищевая  
промышленность, 1981, стр.74-75. RU 2542758  
C2, 27.02.2015. US20040105899 A1, 03.06.2004.  
RU 2545086 C2, 27.03.2015.

(54) Способ получения эфирного масла из плодов фенхеля обыкновенного

(57) Реферат:

Изобретение относится к эфиромасличной промышленности. Способ включает измельчение плодов фенхеля, экстрагирование измельченного сырья органическим растворителем в аппарате «Соклет», упаривание растворителя. В качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость – Фторкетон-5-1-12 при соотношении сырья/растворитель 1:4,5-9,6 мас./

мас., экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-3 часов, полученный экстракт упаривают до получения эфирного масла фенхеля. Изобретение позволяет разработать эффективный экологически чистый способ выделения эфирного масла фенхеля обыкновенного, который не требует специализированного и сложного оборудования. 1 ил., 3 табл., 3 пр.

RU 2 697 097 C1

RU 2 697 097 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C11B 9/00* (2019.05)

(21)(22) Application: **2018146254, 25.12.2018**

(24) Effective date for property rights:  
**25.12.2018**

Registration date:  
**12.08.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **25.12.2018**

(45) Date of publication: **12.08.2019** Bull. № 23

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),  
Bondarev Aleksandr Vasilevich (RU),  
Novikov Oleg Olegovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF ESSENTIAL OIL OF COMMON FENNEL FRUITS**

(57) Abstract:

FIELD: essential oils industry.

SUBSTANCE: invention relates to the essential oil industry. Method involves milling fennel fruits, extraction of ground raw material with an organic solvent in a Soxhlet apparatus and evaporation of the solvent. Organic solvent used is an easily boiling liquid – Fluoroketone-5-1-12 at a raw material/solvent ratio of 1:4.5–9.6 wt/wt; extraction of the raw material is

carried out for 1–3 hours; the obtained extract is evaporated to obtaining essential oil of fennel.

EFFECT: invention allows to develop effective ecologically clean method for extraction of essential oil of common fennel, which does not require specialized and 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 плодов фенхеля обыкновенного (*Foeniculum vulgare* Mill.), семейства сельдерейные (зонтичные) – *Apiaceae* (*Umbelliferae*).

5 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 [Damayanti A., Setyawan E. Essential oil extraction of fennel seed (*Foeniculum vulgare*) using  
10 steam distillation. *Int. J. Sci. Eng.*, 2012. Vol.3(2). P.12-14.

Al-Hilphy A.R.S., Al-fekaiki D.F., Hussein R.A. Extraction of essential oils from some types of Umbelifera family using microwave-assisted water distillation. *Journal of biology, agriculture and healthcare*. 2015. Vol.5, No.22. – P.16-28.

15 Benmoussa H., Farhat A., Romdhane M., Bouajila J. Enhanced solvent-free microwave extraction of *Foeniculum vulgare* Mill. Essential oil seeds using double walled reactor. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.02.010>.

Zorca M., Gainar I., Bala D. Influence of the process parameters on supercritical CO<sub>2</sub> extraction of Fennel essential oil. *Analele Universitatii din Bucuresti – Chimie, Anul XV (serie noua)*, 2006. vol.I, pag. 107-111. ]

20 Наиболее близкой к заявляемому техническому решению по технической сущности и достигаемому техническому результату является технология выделения с помощью сжиженного фреона 134a описанная в работе [Girova T., Gochev V., Stoilova I., Dobрева K., Nenov N., Stanchev V., Stoyanova A. Low temperature extraction of essential oil bearing plants by liquifacate gases: Fruits from sweet fennel (*Foeniculum officinale* Mill.). *Internaional Scientific Conference eRA-6. At Greece, Volume: Physics session*. 2011. P.1-6.]. Данный способ  
25 включает измельчение, а затем экстракцию плодов фенхеля обыкновенного с помощью сжиженного фреона 134a при следующих оптимальных условиях: давление 0,5 МПа, температура 18-20°C, время экстракции 60 мин, размер частиц сырья 0,15-0,25 мм. При этих параметрах выход эфирного масла составил 3,8% (об/масс), а согласно газовой  
30 хроматографии процент анетола составлял более 68,3% в пересчете на площадь пика среди других легколетучих компонентов эфирного масла.

К основным недостаткам данного способа относятся: необходимость применения специального оборудования работающего под давлением, которое в пять раз превышает атмосферное, а также необходимость затраты энергии на операции упаривания экстракта  
35 и на операции конденсации паров растворителя в холодильной установке. Описанный способ принят за прототип изобретения.

Технической задачей изобретения является разработка более эффективного экологически чистого способа выделения эфирного масла из плодов фенхеля обыкновенного, простого в исполнении при котором не требуется специальное и  
40 сложное оборудование.

Поставленная задача решается с помощью предлагаемого способа выделения эфирного масла из плодов фенхеля обыкновенного, включающего измельчение плодов фенхеля обыкновенного, экстрагирование измельчённого сырья органическим растворителем в аппарате «Сокслет», упариванием растворителя, причем, в качестве  
45 органического растворителя используют легко кипящую жидкость – Фторкетон-5-1-12 (далее Novac 1230 [[www.3mrussia.ru/3M/ru\\_RU/novac-ru/applications/fire-suppression/](http://www.3mrussia.ru/3M/ru_RU/novac-ru/applications/fire-suppression/)]), при соотношении сырьё/растворитель 1:4,5-9,6 масс/масс, экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-3 часов полученный экстракт упаривают с конденсацией

экстрагента до получения эфирного масла. Сырье, не извлекая из экстрактора, нагревают до 50°C, продувают воздухом до полного удаления и конденсации экстрагента. Регенерированный экстрагент объединяют с основной массой экстрагента и используют повторно для экстракции новой партии сырья.

5 Диапазон соотношения сырья/растворитель 1:4,5-9,6 масс/масс, обеспечивает эффективное извлечение компонентов эфирного масла из растительного сырья и является экономически целесообразным. Нижнее предельное значение 1:4,5 масс/масс, обусловлено тем, что данное количество экстрагента позволяет покрыть насыпной  
10 объемом растительного сырья в экстракторе с небольшим избытком экстрагента необходимого для возможности осуществления процесса его циркуляции в экстракционном аппарате. Увеличение соотношения сырья/растворитель более 1:9,6 масс/масс, не приводит к увеличению выхода компонентов эфирного масла и требует неоправданно высоких энергозатрат и экстрагента.

Заявленный интервал времени экстракции 1-3 часа обеспечивает исчерпывающее  
15 извлечение компонентов эфирного масла из сырья. Уменьшение времени экстракции приводит к значительному недоизвлечению эфирного масла. Увеличение времени экстракции является не целесообразным с экономической точки зрения, а также энергозатрат, поскольку не приводит к значительному повышению выхода эфирного  
20 масла.

Количественный анализ транс-анетола в эфирном масле и растительном сырье проводили с помощью обратно-фазовой высокоэффективной жидкостной  
25 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  
30 линейном градиентном режиме подачи; 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 эфирного масла смешивали с точно взвешенным этанолом 70% об., и центрифугировали при 13000 об/  
35 мин в течение 5 мин. Этанольный раствор сливали и анализировали.

Идентификацию компонентов эфирного масла проводили с помощью газожидкостной хроматографии с использованием метода внутренней нормировки по сумме площадей. ГЖХ анализ проводили на приборе хромато-масс-спектрометр модели GCMS-QP2010  
40 Ultra, фирма-изготовитель «Shimadzu», Япония. Разделение проводили на колонке: Zebron 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 μл. 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  
45 эфирное масло растворяли в н-гексане и при необходимости фильтровали через фильтр с размером пор 0,45 мкм.

#### Пример 1

Навеску измельченных плодов фенхеля обыкновенного массой 5,01 г, помещают в

циркуляционный экстрактор типа «Соклет». Заливают сырье экстрагентом Noves 1230 при соотношении 1:8,0 масс/масс, 40,0 г (25,0 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 2 часов. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения эфирного масла, а экстрагент конденсируют.

5 Сырье не извлекая из экстрактора, нагревают до 50°C, продувают воздухом до полного удаления и конденсации экстрагента. Регенерированный экстрагент объединяют с основной массой экстрагента и используют повторно для экстракции новой партии сырья.

10 Некоторые физико-химические, экологические и токсические показатели фреона 134а и жидкости Noves 1230 для сравнения приведены в табл.1.

Таблица 1. Основные физико-химические, экологические и токсические показатели фреона 134а и жидкости Noves 1230

Показатель	Фреон 134а	Noves 1230
Брутто-формула	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> O
Молекулярная масса, г/моль	102	316
Давление 20 °С, МПа	0,665	0,10
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1207	1600
15 Температура кипения, °С	-26,1	49
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	1425	1103
Теплота испарения, кДж/кг	217	88
Потенциал глобального потепления (GWP)	1300	1
Озоноразрушающий потенциал (ODP)	0	0
20 Горючесть	-	-
Токсичность, ppm	1000	4000

Как видно из данных табл.1, легкокипящая жидкость Noves 1230 имеет ряд преимуществ при прочих равных условиях по сравнению с аналогичными показателями фреона 134а, а именно температура кипения Noves 1230 равна 49°C, т.е. при обычных условиях это жидкость с теплотой испарения, которая почти в 2,5 раза меньше по сравнению с фреоном 134а (88<217 кДж/кг), теплоемкость почти в 1,3 раза меньше фреона 134а (1103<1425 кДж/(кг·К)), потенциал глобального потепления в 1300 раз меньше фреона 134а (1<1300 GWP).

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

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

40

45

	<b>Сравнительные признаки</b>	<b>Фреон 134а</b>	<b>Novac 1230</b>
	Время экстракции, мин	60	120
5	Рабочее давление, МПа	0,5	0,1
	Измельченность ЛРС, мм	0,15-0,25	0,1-0,5
	Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС, % масс	3,7	2,6±0,1
10	Выход <u>транс-анетола</u> по отношению к весу ЛРС, %	не указано	2,0±0,1
	Содержание <u>транс-анетола</u> в эфирном масле, % м/м	не указано	77±4
	Содержание <u>транс-анетола</u> в ЛРС, %	не указано	2,2±0,1
15	Содержание липофильных веществ в ЛРС, %	не указано	16,7±0,7
	Выход <u>транс-анетола</u> , %	не указано	91±3
	Содержание <u>транс-анетола</u> в пересчете на площадь пика, %	68,3	52,7±1,9

Как видно из данных табл. 2, результаты сравнения новой технологии перед технологией прототипа демонстрирует ее преимущества, а именно: отсутствие специального оборудования работающего под высоким давлением, отсутствуют затраты электроэнергии на конденсацию паров экстрагента, рабочее давление составляет 0,1 МПа, при этом достигается выход транс-анетола на уровне 91±3%. При этом, несмотря на увеличение времени экстракции на один час и с учетом того, что по новой технологии на конденсацию паров и охлаждение растворителя производитель не затрачивает электроэнергию, энергетика процесса экстракции по новой технологии на 47% меньше по сравнению с технологией прототипа.

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

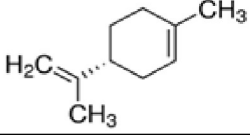
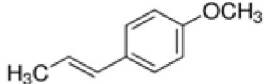
30 Состав легколетучей фракции первичного экстракта полученного с помощью Novac 1230 приведен на фиг. 1 (Хроматограмма эфирного масла полученного с помощью Novac 1230) и табл.3.

Таблица 3. Состав легколетучей фракции экстракта полученного с помощью Novac 1230

35

40

45

5	Название	Время, мин	Процент площади в смеси легколетучих компонентов, %	Структурная формула
	<u>Лимонен</u>	4,6	6,0	
10	<u>Фенхон</u>	6,0	29,2	
15	Транс-анетол	11,5	52,7	

### Пример 2

Навеску измельченных плодов фенхеля обыкновенного массой 5,02 г, помещают в циркуляционный экстрактор типа «Соклет». Заливают сырье экстрагентом Noves 1230 при соотношении 1:4,5 масс/масс, 22,4 г (14,1 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 1 часа. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения эфирного масла, а экстрагент конденсируют.

Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС – 2,4±0,1%.

Выход анетола по отношению к весу ЛРС – 1,60±0,06%.

25 Выход анетола – 71±3%.

### Пример 3

Навеску измельченных плодов фенхеля обыкновенного массой 5,00 г, помещают в циркуляционный экстрактор типа «Соклет». Заливают сырье экстрагентом Noves 1230 при соотношении 1:9,6 масс/масс, 48,1 г (30,0 мл) и начинают процесс циркуляционной экстракции в течение 3 часов. Полученный экстракт упаривают под вакуумом до получения эфирного масла, а экстрагент конденсируют.

Выход липофильных веществ по отношению к весу ЛРС – 2,7±0,1%.

Выход анетола по отношению к весу ЛРС – 2,10±0,06%.

Выход анетола – 94±4%.

35 Техническим результатом является эффективный и экологически чистый способ выделения эфирного масла из плодов фенхеля обыкновенного простой в исполнении при обычных условиях, без специального и сложного оборудования.

Изобретение позволяет выделить эфирное масло из плодов фенхеля обыкновенного с помощью Фторкетона-5-1-12 (Noves 1230) при минимальных энергозатратах, обычном давлении, с использованием стандартного оборудования характерного для химико-фармацевтических и/или эфиромасличных предприятий.

### (57) Формула изобретения

45 Способ выделения эфирного масла из плодов фенхеля обыкновенного, включающий измельчение плодов фенхеля, экстрагирование измельченного сырья органическим растворителем в аппарате «Соклет», упаривание растворителя, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют легко кипящую жидкость – Фторкетон-5-1-12 при соотношении сырьё/растворитель 1:4,5-9,6 масс/масс,

экстрагирование сырья осуществляют в течение 1-3 часов, полученный экстракт упаривают до получения эфирного масла фенхеля.

5

10

15

20

25

30

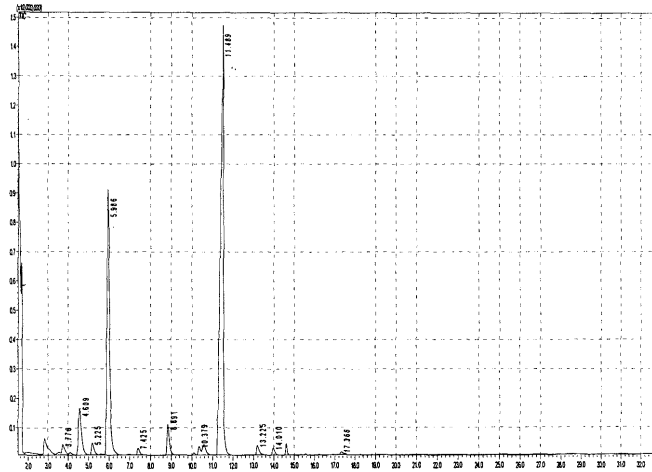
35

40

45



Способ получения эфирного масла  
из плодов фенхеля обыкновенного



Фиг. 1