



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **105735** (13) **U**
(51) МПК
C11C 3/10 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 02288	(72) Винахідник(и): Демидов Ігор Миколайович (UA), Невмивака Даря Володиміровна (UA)
(22) Дата подання заявки: 16.03.2015	(73) Власник(и): Демидов Ігор Миколайович, вул. Д. Клапцова, 99, м. Харків, 61015 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.04.2016	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.04.2016, Бюл.№ 7	

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОНОАЦИЛГЛІЦЕРОЛІВ АЛКОГОЛІЗОМ ЖИРІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання моноацилгліцеролів алкоголізом жирів, причому процес має дві стадії, на першій з яких проходить каталітичний етаноліз жирів, а на другій стадії проходить гліцероліз одержаних етилових ефірів жирних кислот, при безперервній відгонці етанолу.

UA 105735 U

Корисна модель належить до олійножирової та косметичної промисловості та може бути використана при виробництві харчових поверхнево-активних речовин (ПАР) з олій або жирів.

Моноацилгліцероли (моногліцериди) є найпоширенішими ПАР харчової промисловості, а саме олійножирової, молочної, кондитерської галузей. Вони також використовуються у виробництві морозива, цукру тощо, а також в косметичній промисловості і за іншими технічними призначеннями.

Моноацилгліцероли мають багато переваг порівняно з іншими харчовими ПАР - висока ефективність дії, широкий спектр технологічної дії (можуть виступати емульгаторами, стабілізаторами, піногасниками, структуроутворювачами, комплексоутворювачами тощо), вони є речовинами природного походження і на них не існує обмежень у використанні, також вони легко засвоюються організмом людини. Для виробництва моноацилгліцеролів можна використовувати будь-які олії або жири, які характерні для даного регіону.

В технології жирів використовуються різні способи одержання моноацилгліцеролів [1]. Традиційний і найбільш поширений метод, який використовується в промисловості для одержання моноацилгліцеролів, полягає в гліцеролізі жирів при високих температурах і підвищеному тиску з використанням хімічного каталізатору. Кінцевим продуктом є суміш моно-, ді-, триацилгліцеролів та гліцеролу. Тому потрібне подальше виділення моноацилгліцеролів центрифугуванням і молекулярною дистилляцією. Цей процес є трудомістким, енергоємним, має складне апаратне оформлення, що спричиняє додаткові матеріальні витрати. У зв'язку з цим актуальною є проблема пошуку нових шляхів отримання моноацилгліцеролів.

Крім цього на сьогоднішній час в Україні підприємства олійножирової та інших галузей харчової промисловості не виготовляють моноацилгліцероли у помітних обсягах, оскільки існуюча технологія їх одержання потребує складного і вельми дорогого обладнання. Саме з цієї причини підприємства України змушені майже увесь обсяг цих ПАР закупляти за кордоном за досить високою ціною. Тому розробка удосконаленої технології одержання харчових ПАР є актуальною задачею.

В останні роки значна кількість досліджень присвячена ферментативній етерифікації. Так в роботі [2] досліджено спосіб ферментативної етерифікації гліцеролу олеїновою кислотою в присутності органічного розчинника. Визначено оптимальні умови синтезу в присутності ліпази *Candida rugosa*. За цим способом до суміші гліцеролу з жирною кислотою у органічному розчиннику додають каталізатор (ферментний препарат), воду (5 %), і проводять реакцію при співвідношенні гліцерол:жирна кислота 4:1, впродовж 24 годин при 30 °С. Вихід моноацилгліцеролів складає 85 %. Встановлено, що найбільш ефективними органічними розчинниками є ізооктан, гексан і гептан.

До основних недоліків даного способу можна віднести високу вартість ферментних препаратів, тривалість процесу і необхідність використання легкого вогне- та вибухонебезпечного розчинника.

В роботі [3] описано гліцероліз льняної олії, що при використанні 0,1 % каталізатора Na_3PO_4 впродовж 2 годин при 240 °С дозволяє отримати продукт який містить 6,5 % гліцеролу, 36,5 % 1-моноацилгліцеролів, 4,4 % 2-моноацилгліцеролів, 15,6 % 1,2-діацилгліцеролів, 32,7 % 1,3-діацилгліцеролів і 4,3 % триацилгліцеролів. Недоліками даного способу є висока температура проведення процесу та низький вихід моноацилгліцеролів.

Досліджено [3] реакцію гліцеролізу без використання каталізаторів. Реакцію гліцеролізу рекомендують проводити під дією ультразвуку. У камеру випромінювання, обладнану мішалкою з частотою коливань 800-1200 Гц, через гідродинамічний ультразвуковий випромінювач подають суміш рослинної олії та гліцеролу у співвідношенні 1:3 при 230-240 °С. Рівноважна реакція настає через 30-40 хв. після дії ультразвуку. Вміст моноацилгліцеролів складає 48,7 %.

Недоліками даного способу є необхідність використання складного специфічного обладнання для створення ультразвуку, високі температури проведення процесу та низький вихід моноацилгліцеролів.

Найближчим аналогом (прототипом) до запропонованого способу є спосіб одержання моноацилгліцеролів неповним етанолізом олій або жирів [4].

Реакцію проводять при температурі 75 °С впродовж 2 годин, співвідношення харчовий жир:етанол - 1:1, для прискорення реакції додають гліцерол в кількості 20 % від маси жиру з використанням каталізатору (алкілбензолсульфокислоти). При цьому в ході реакції утворюються моно-, діацилгліцероли, гліцерол і етилові ефіри жирних кислот, а також залишаються триацилгліцероли, які не вступили в реакцію. Вихід моноацилгліцеролів за цим методом складає близько 35,5 %.

Основним недоліком даного способу є невисокий вихід моноацилгліцеролів і необхідність виділення етилових ефірів жирних кислот, які негативно впливають на процес кристалізації маргаринової емульсії, з продукту реакції.

У зв'язку з недоліками описаних традиційних методів одержання моноацилгліцеролів актуальною є задача пошуку нових технологій, застосування яких дозволило б спростити технологічне оформлення процесу, скоротити час, і тим самим знизити вартість цільового продукту.

Задачею, на вирішення якої спрямована корисна модель, що заявляється, є одержання моноацилгліцеролів з жирів, забезпечення високого виходу цільового продукту, суттєве зниження енерговитрат та зменшення собівартості кінцевого продукту.

Задача вирішується тим, що розроблено спосіб одержання моноацилгліцеролів алкоголізом жирів, в якому процес має дві стадії, на першій проходить етаноліз жирів, а на другій проходить гліцероліз одержаних етилових ефірів жирних кислот, при безперервній відгонці етанолу, який виділяється в ході реакції.

Корисну модель здійснюють наступним чином.

В реактор завантажують олію чи жир, додають спирт у мольному співвідношенні жир: спирт від 1:2 до 1:15, та гетерогенний або гомогенний каталізатор. Після цього змішують складові до утворення однорідної маси. Етаноліз протікає при температурі 80-140 °С впродовж 1-8 годин. Після завершення реакції з реактору відганяють залишок етанолу, який повертають у процес.

При проведенні реакції менше, ніж за 1 годину, суттєво зменшується вихід етилових ефірів жирних кислот. Збільшення часу проведення реакції більше, ніж 8 годин, не призводить до суттєвого збільшення виходу етилових ефірів жирних кислот.

Як спирт використовується біоетанол, який беруть у мольному відношенні від 2:1 до 15:1 до жиру. При мольному співвідношенні реагентів менше, ніж 2:1 реакція етанолізу триацилгліцеролів не проходить повністю. Збільшення надлишку етанолу більше, ніж 15:1 по молях не призводить до суттєвого збільшення виходу етилових ефірів жирних кислот.

При температурі меншій 80 °С реакція етанолізу триацилгліцеролів відбувається дуже повільно, навіть при великому надлишку етанолу. При підвищенні температури вище 140 °С за рахунок парів етанолу в реакторі створюється високий надлишковий тиск.

Як каталізатори використовують гомогенні кислотні каталізатори (сірчана кислота, алкілбензолсульфо кислота та інші в кількості 2-4 % по відношенню до реакційної маси або гетерогенні каталізатори (сульфат заліза, фосфат алюмінію, іонообмінні смоли та інші в кількості від 5 % до 20 % по відношенню до жирів).

Потім в реактор додають гліцерол у мольному співвідношенні етилові ефіритліцерин 1:1 для одержання моноефірів, реакцію проводять в інтервалі температур 140-160 °С при атмосферному тиску, з інтенсивним перемішуванням протягом 4-14 годин. З реактора відводять етиловий спирт, який виділяється в ході реакції та повертають його на першу стадію - етаноліз.

Виведення етанолу із реактора зрушує рівновагу у бік утворення цільового продукту, що прискорює реакцію та збільшує вихід моноацилгліцеролів.

При проведенні реакції менше, ніж за 4 години, суттєво зменшується вихід моноацилгліцеролів. Збільшення часу проведення реакції більше, ніж 8 годин, не призводить до збільшення виходу моноацилгліцеролів.

При температурі меншій 140 °С реакція гліцеролізу етилових ефірів жирних кислот відбувається дуже повільно. При підвищенні температури вище 160 °С відбувається значне потемніння продукту за рахунок його термічних перетворень.

Заявлений спосіб дозволяє в ході двостадійного процесу отримати продукт, який містить 93 % моноацилгліцеролів, 4-5 % триацилгліцеролів та діацилгліцероли.

Розроблений спосіб має наступні переваги відносно аналогів та прототипу:

- простота апаратурного оформлення;
- низькі температурні режими;
- швидкість проведення процесу;
- високий вихід моноацилгліцеролів;
- відсутність стадії концентрування кінцевого продукту.

Корисна модель ілюструється прикладом.

Приклад 1. Реакція етанолізу гідрованого жиру була проведена при мольному співвідношенні компонентів 1:15, як каталізатор використовувалась алкілбензолсульфо кислота, в кількості 2 % від маси жиру. Реакцію проводили при температурі кипіння реакційної маси 80 °С, впродовж 8 годин. Вихід етилових ефірів склав 54,9 %.

Для подальшої реакції були взяті ці етилові ефіри жирних кислот та гліцерол у мольному співвідношенні 1:1. Як каталізатор реакції виступала алкілбензолсульфо кислота. Реакцію проводили при температурі 140 °С,

5 З інтенсивним перемішуванням за допомогою механічної мішалки, Реакцію гліцеролізу проводили при відгонці реакційного етанолу і завершили, коли він перестав виділятися, що свідчить про повноту перетворення етилових ефірів жирних кислот в моно- і діацилгліцероли. Після 14 годин концентрація моноацилгліцеролів в продукті реакції склала 92,5 %.

10 Приклад 2. Реакція етанолізу гідрованого жиру була проведена при мольному співвідношенні компонентів 1:15, як каталізатор використовувалась алкілбензолсульфо кислота, в кількості 2 % від маси жиру. Реакцію проводили при температурі кипіння реакційної маси 140 °С, впродовж 4 годин. Вихід етилових ефірів склав близько 80 %.

15 Далі продукт реакції піддали гліцеролізу при мольному співвідношенні реагентів 1:1. Як каталізатор реакції виступала алкілбензолсульфо кислота. Реакцію проводили при температурі 160 °С, з інтенсивним перемішуванням за допомогою механічної мішалки. Після 14 годин концентрація моноацилгліцеролів в продукті реакції склала 97,3 %.

20 Для одержаного продукту гліцеролізу була перевірена емульгуюча здатність за стандартним методом, яку порівняли з емульгуючою здатністю промислових моноацилгліцеролів, виробництва РФ. Висока стійкість емульсії, за якою емульсія одержана за допомогою моноацилгліцеролів, синтезованих за прикладом 2, не поступається емульсії з використанням промислових моноацилгліцеролів виробництва РФ, досягається в усьому діапазоні досліджених концентрацій, починаючи з 0,1 %.

25 Таким чином, розроблено спосіб одержання моноацилгліцеролів з жирової сировини, який дозволяє в ході двостадійного процесу отримати продукт - харчову поверхнево-активну речовину, з вмістом моноацилгліцеролів не менше 90 %, залишковий вміст триацилгліцеролів 4-5 %, решта - діацилгліцероли.

Одержаний продукт, як і моноацилгліцероли, які поставляються на ринок України (виробництво РФ), проявляє високу емульгуючу навіть при низьких концентраціях ~ 0,1 %.

30 Важливою перевагою запропонованого методу одержання моноацилгліцеролів є відсутність необхідності піддавати продукт синтезу молекулярній дистиляції, як це передбачено для моноацилгліцеролів, які випускаються сьогодні всіма постачальниками цих поверхнево-активних речовин. Все це суттєво знижує собівартість продукту.

Джерела інформації:

1. Тютюнников Б.Н. Химия жиров/ Б.Н. Тютюнников, Ф.Ф. Гладкий. - М.: Колос, 1992. - 448 с.
2. Yesiloglu Y. Glycerolysis of oleic acid by candida rugosa lipase in organic solvents/ Y. Yesiloglu, I. Kilic// Scientific papers. - 2006. - Vol. 34. - P. 81-86.
- 35 3. Горяев М.И. Синтез и применение моноглицеридов: моногр./ М.И. Горяев. - Алма-Ата.: Наука, 1975. - 135 с.
4. Демидов, И.Н. Исследование условий реакции этанолиза для получения пищевых поверхностно-активных веществ [Текст]/ И.Н. Демидов, А.И. Златкина// Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". - 2009. - № 15. - С 108-111.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

45 Спосіб одержання моноацилгліцеролів алкоголізом жирів, який **відрізняється** тим, що процес має дві стадії, на першій з яких проходить каталітичний етаноліз жирів, а на другій стадії проходить гліцероліз одержаних етилових ефірів жирних кислот, при безперервній відгонці етанолу.

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601