

КАЧЕСТВО, БЕЗОПАСНОСТЬ И ГИГИЕНА ПИТАНИЯ /
QUALITY, SAFETY AND FOOD HYGIENE

Научная статья / *Original article*

УДК 66.091.2:664(075/8)

DOI: 10.31208/2618-7353-2022-17-94-99

УПРОЩЕННЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ТРИАЦЕТИНА –
ПИЩЕВОЙ ДОБАВКИ E1518

*SIMPLIFIED METHOD FOR THE SYNTHESIS OF TRIACETIN –
FOOD ADDITIVE E1518*

Юлия В. Матвейчук, кандидат химических наук, доцент
Алеся О. Вербицкая, инженер-химик

*Yuliya V. Matveichuk, candidate of chemistry sciences, associate professor
Alesya O. Verbitskaya, chemical engineer*

ООО «НОРДХИМ», Минск, Республика Беларусь

LLC «NORDKHIM», Minsk, Republic of Belarus

Контактное лицо: Матвейчук Юлия Владимировна, кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией, ООО «НОРДХИМ»; 220125, Республика Беларусь, Минск, ул. Уручская, д. 23А/309; e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru; тел.: + 375 29 549 14 50.

Формат цитирования: Матвейчук Ю.В., Вербицкая А.О. Упрощенный способ синтеза триацетина – пищевой добавки E1518 // Аграрно-пищевые инновации. 2022. Т. 17, № 1. С. 94-99. <https://doi.org/10.31208/2618-7353-2022-17-94-99>.

Principal Contact: Yuliya V. Matveichuk, Candidate of Chemistry Sc., Associate professor and Head of laboratory, LLC «NORDKHIM»; 23A/309, Uruchskaya st., Minsk, 220125, Republic of Belarus; e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru; tel.: +375 29 549 14 50.

How to cite this article: Matveichuk Yu.V., Verbitskaya A.O. Simplified method for the synthesis of triacetin – food additive E1518. *Agrarian-and-food innovations*. 2022;17(1):94-99. (In Russ.). <https://doi.org/10.31208/2618-7353-2022-17-94-99>.

Резюме

Цель. Разработка упрощенной технологии получения триацетина – пищевой добавки (E1518) и влагоудерживающего агента.

Материалы и методы. Использовали следующее основное сырье: глицерин дистиллированный 99,5% (ООО «Укрхимресурсы», Украина), ледяную уксусную кислоту (ООО «Химический альянс», Россия). Контроль содержания непрореагировавших продуктов – глицерина – предлагается проводить спектрофотометрически с медью (II), а уксусной кислоты – кислотнo-основным титрованием.

Результаты. Условия синтеза триацетина следующие: мольное соотношение глицерина и уксусной кислоты равно 1:6, температура – 120-125°C, продолжительность – 90 минут. Отгон избыточной уксусной кислоты проводили при температуре 130-140°C в течение 3 часов, что обеспечивало получение 100% продукта – триацетина, в котором содержатся следовые количества уксусной кислоты. Остаточное содержание уксусной кислоты в конечном продукте составляет не более 0,01% масс. После отгонки получается уксусная кислота с концентрацией 79-

80% (азеотропная смесь). Применение катализатора – серной кислоты – отрицательно сказывается на цвете конечного продукта (от желтого до светло-коричневого) и на pH (около 0). Использование катализатора бромоводородной кислоты не приводит к получению 100% продукта, но отрицательно сказывается на pH готового продукта (около нуля), что требует стадий дополнительной очистки конечного продукта (перегонка под вакуумом) и нейтрализации, что в свою очередь загрязняет продукт неорганическими солями.

Заключение. Разработан упрощенный способ синтеза триацетина из глицерина и уксусной кислоты, который исключает использование катализаторов, вакуума, сорбционной очистки.

Ключевые слова: триацетин, глицерин, уксусная кислота

Abstract

Aim. Development of a simplified technology for the production of triacetin – a food additive (E1518) and a water-retaining agent.

Materials and Methods. The following main raw materials were used: distilled glycerol 99.5% (LLC «Ukrkhimresursy», Ukraine), glacial acetic acid (LLC «Chemical Alliance», Russia). It is proposed to control the content of unreacted products – glycerol – spectrophotometrically with copper (II), and acetic acid – by acid-base titration.

Results. The conditions for the synthesis of triacetin are as follows: the molar ratio of glycerol and acetic acid is 1:6, temperature – 120-125°C, duration – 90 minutes. The distillation of excess acetic acid was carried out at a temperature of 130-140°C for 3 hours, which ensured the receipt of 100% of the product – triacetin, which contains trace amounts of acetic acid. The residual content of acetic acid in the final product is not more than 0.01% of the mass. After distillation, acetic acid is obtained with a concentration of 79-80% (azeotropic mixture). The use of a catalyst – sulfuric acid – negatively affects the color of the final product (from yellow to light brown) and pH (about an 0). The use of a hydrobromic acid catalyst does not lead to a 100% product, but it negatively affects the pH of the finished product (near zero), which requires additional purification of the final product (vacuum distillation) and neutralization, which in turn contaminates the product with inorganic salts.

Conclusion. A simplified method for the synthesis of triacetin from glycerol and acetic acid has been developed, which excludes the use of catalysts, vacuum, and sorption purification.

Keywords: triacetin, glycerol, acetic acid

Введение. Триацетин (CAS 102-76-1, триацетат глицерина, триацетилглицерин, 1,2,3-пропантриол триацетат, Triacetin) – это соединение, часто используемое в качестве пищевой добавки (E1518), влагоудерживающего агента, антидетонационной присадки (производство биодизеля). Триацетин используется в качестве ароматизатора, стабилизатора, загустителя, связующего вещества и обычно входит в состав таких ароматизаторов, как «аромат кокоса».

Добавка E1518 отлично удерживает влагу, как стабилизатор сохраняет свежесть, служит эмульгатором, пластификатором и загустителем, превосходно справляется с ролью связующего элемента, не допускает кристаллизацию и формирование соединений металлов. Добавка E1518 используется при производстве таких продуктов, как: колбасные изделия; жевательные резинки; молокопродукты; кондитерские изделия, в т.ч. шоколадные, помадные лакомства; мука, пекарские порошки, хлебобулочная, мучная продукция, в частности, кексы, бисквиты и т.д.; ягодная, фруктовая консервация, варенье, джемы, мармелад, желе; напитки (выступает усилителем вкуса); ликеры (для растворения отдушек). Также одними из основ-

ных его потребителей выступает сигаретная, косметическая и фармацевтическая промышленность [1, 2].

В основе синтеза этого вещества лежит реакция этерификации глицерина избытком уксусного ангидрида при повышенной температуре с последующим отделением образовавшегося эфира от уксусной кислоты и воды перегонкой в вакууме. Зачастую процесс синтеза проводится с использованием глицерина и уксусной кислоты, а также серной кислоты в качестве катализатора [3]. В подавляющем большинстве синтез триацетина имеет усложнение либо по сырью (использование аллилацетата), катализатору (аммониевая соль вольфрамовой кислоты, ионно-обменная смола), либо по виду катализа – гетерогенный [4, 5]. Как правило, наряду с получением продукта полной этерификации глицерина – триацетина – получается также смесь моно- и дизацетинных, однако это не сказывается на качестве биодизеля, сигаретных изделий, пищевых продуктов [6].

В части синтеза триацетина ставили задачу использовать наиболее простые исходные вещества и минимизировать их соотношение, а также исключить катализатор и использование сорбционной очистки триацетина. Основными способами идентификации и количественного определения триацетина является газовая или высокожидкостная хроматография с пламенно-ионизационным или ультрафиолетово-видимым детектором [7], поэтому в части расчета конверсии глицерина (определения выхода) предпочтение отдавали применению спектрофотометрии или кислотно-основного титрования.

Материалы и методы. Сырье: глицерин дистиллированный 99,5% (Г) (ООО «Укрхимресурсы», Украина), ледяная уксусная кислота (УК) (ООО «Химический альянс», РФ), серная 95% (АО «База № 1 Химреактивов», РФ) и бромоводородная кислоты 46,5% (ПАО «НПО «Йодобром», РФ) – катализаторы. Аналитические реагенты: гидроксид натрия – 0,100 н (фиксанал), фенолфталеин – 1% спиртовой раствор, сульфат меди – 8%масс., гидроксид натрия – 5%масс., глицерин – 2%масс.

За стандартный образец использовали триацетин марки BRAUN, Германия, CAS:102-76-1.

Приборы и оборудование: спектрофотометр SOLAR PV 1251, весы Mettler Toledo AX 304, колбонагреватель IKA S-MAG HS 7.

Остаточное содержание глицерина в конечном продукте определяли методом видимой спектрофотометрии, основанной на реакции образования синего комплекса глицерина и меди (II), уксусной кислоты – кислотно-основным титрованием.

Спектрофотометрическое определение глицерина в конечном продукте проводили следующим образом. Готовили градуировочные растворы, для чего в колбы на 50 мл вносили 2% раствор глицерина объемом: 0,0 мл (холостой опыт); 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 12,0 и 15,0 мл. В каждую колбу затем последовательно вносили 4,5 мл 5%-ого NaOH, 25 мл дистиллированной H₂O и 2 мл приготовленного раствора сульфата меди. Колбы встряхивали и фильтровали содержимое через бумажный фильтр. Измерение оптической плотности проводили при длине волны 630 нм. С полученными после синтеза и отгонки уксусной кислоты образцами поступали аналогичным образом. Собственно триацетин не образует синего комплекса с медью (II).

Результаты и обсуждение. Результаты по синтезу представлены в виде сводной таблицы 1. В ходе предварительного эксперимента установили, что добавление в качестве катализатора серной кислоты отрицательно сказывается на цвете конечного продукта (от желтого до светло-коричневого) и на pH (около нуля).

Использование в качестве катализатора бромоводородной кислоты не приводит к получению 100% продукта и отрицательно сказывается на pH готового продукта, что требует стадий дополнительной очистки конечного продукта (перегонка под вакуумом) и нейтрализации.

Таблица 1. Условия синтеза и его результат
Table 1. Conditions of synthesis and its result

Мольное соотношение глицерин : уксусная кислота <i>Molar ratio glycerol : acetic acid</i>	$t_{\text{синт.}}$, $^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{синт.}}$, $^{\circ}\text{C}$	$\tau_{\text{синт.}}$, мин $\tau_{\text{синт.}}$, min	$t_{\text{отгонки}}$ уксусной кислоты, $^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{acetic acid}}$ distillation, $^{\circ}\text{C}$	$\tau_{\text{отгонки}}$ уксусной кислоты, ч $\tau_{\text{acetic acid}}$ distillation, h	Выход от теор., % <i>Exit from theor., %</i>	Содержание триацетина в реакционной смеси, %масс. <i>The content of triacetin in the reaction mixture, %mass.</i>	рН готового продукта <i>Finished product pH</i>
1:3					49	77	2,9
1:3,5					52	73	2,9
1:4					70	91	3,9
1:4 (постепенный ввод глицерина) <i>(gradual introduction of glycerol)</i>	120-125	90	130-140	3	70	81	3,3
1:4,5					58	86	3,4
1:5					61	89	3,4
1:6					72	100	4,0
1:4 (катализатор HBr <i>catalyst HBr</i>)					73	96	около 0 <i>about an 0</i>

Из представленных результатов (таблица 1) видно, что наибольший выход обеспечивает мольное соотношение Г:УК=1:6, при этом в реакционной смеси отсутствует непрореагировавший глицерин. Остаточное содержание уксусной кислоты в конечном продукте составляет не более 0,01% масс. После отгонки получается уксусная кислота с концентрацией 79-80% (азетроп). Полученную кислоту предлагается использовать для синтеза надкислоты (надуксусной), которая производится в ООО «НОРДХИМ» [8]. При использовании 79-80% уксусной кислоты для синтеза триацетина получается продукт с его содержанием около 73%.

Заключение. В результате проведенных исследований разработан упрощенный способ синтеза триацетина из глицерина и уксусной кислоты, исключая применение катализаторов, вакуума, сорбционной очистки. Полученный данным способом триацетин проходит испытания на сигаретных и пищевых производствах Республики Беларусь.

Список источников

1. Mufrodi Z., Astuti E., Syamsiro M., Purwono S. Triacetin synthesis as bio-additive from glycerol using homogeneous and heterogeneous catalysts // *Key Eng. Mat.* 2020. Vol. 849. P. 90-95. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.849.90>.
2. Shafiei A., Rastegari H., Ghaziaskar H.S., Yalpani M. Glycerol transesterification with ethyl acetate to synthesize acetins using ethyl acetate as reactant and entrainer // *Biofuel Research Journal*. 2017. Vol. 13. P. 565-570. <https://doi.org/10.18331/BRJ2017.4.1.7>.
3. Mufrodi Z., Sutijan R., Budiman A. Synthesis acetylation of glycerol using batch reactor and continuous reactive distillation column // *Engineering Journal*. 2014. Vol. 18, iss. 2. P. 30-39. <https://doi.org/10.4186/ej.2014.18.2.29>.
4. Mufrodi Z., Rochmadi S., Budiman A. Chemical kinetics for synthesis of triacetin from biodiesel byproduct // *International Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 4, no. 2. P. 101-107. <https://doi.org/10.5539/ijc.v4n2p101>.
5. LaVoie E.J., Shigematsu A., Tucciarone P.L., Adams J.D., Hoffmann D. Comparison of the steam-volatile components of commercial cigarette, pipe, and chewing tobaccos // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1985. Vol. 33. P. 876-879.
6. Yanti N.R., Heryani H., Putra M.D., Nugroho A. Triacetin Production From Glycerol Using Heterogeneous Catalysts Prepared From Peat Clay // *International Journal of Technology*. 2019. Vol. 10, no. 5. P. 970-978. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v10i5.2685>.
7. Gomes J.T.S., Santos J.H.S., Abreu C.A.M., et al. Development and validation of analytical method for mono, di and triacetin analysis by HPLC/UV-Vis/DAD detection with ¹³C NMR identification // *Results in Chemistry*. 2020. Vol. 2. P. 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2020.100063>.
8. Матвейчук Ю.В., Станишевский Д.В. Надмолочная кислота: синтез, аналитическое определение и применение в дезинфекции // *Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология»*. 2022. Т. 65, № 2. P. 102-110. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226502.6432>.

References

1. Mufrodi Z., Astuti E., Syamsiro M., Purwono S. Triacetin synthesis as bio-additive from glycerol using homogeneous and heterogeneous catalysts. *Key Eng. Mat.* 2020;(849):90-95. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.849.90>.
2. Shafiei A., Rastegari H., Ghaziaskar H.S., Yalpani M. Glycerol transesterification with ethyl acetate to synthesize acetins using ethyl acetate as reactant and entrainer. *Biofuel Re-*

- search Journal*. 2017;(13):565-570. <https://doi.org/10.18331/BRJ2017.4.1.7>.
3. Mufrodi Z., Sutijan R., Budiman A. Synthesis acetylation of glycerol using batch reactor and continuous reactive distillation column. *Engineering Journal*. 2014;18(2):30-39. <https://doi.org/10.4186/ej.2014.18.2.29>.
 4. Mufrodi Z., Rochmadi S., Budiman A. Chemical kinetics for synthesis of triacetin from biodiesel byproduct. *International Journal of Chemistry*. 2012;4(2):101-107. <https://doi.org/10.5539/ijc.v4n2p101>.
 5. LaVoie E.J., Shigematsu A., Tucciarone P.L., Adams J.D., Hoffmann D. Comparison of the steam-volatile components of commercial cigarette, pipe, and chewing tobaccos. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1985;(33):876-879.
 6. Yanti N.R., Heryani H., Putra M.D., Nugroho A. Triacetin production from glycerol using heterogeneous catalysts prepared from peat clay. *International Journal of Technology*. 2019;10(5):970-978. <https://doi.org/10.14716/ijtech.v10i5.2685>.
 7. Gomes J.T.S., Santos J.H.S., Abreu C.A.M., et al. Development and validation of analytical method for mono, di and triacetin analysis by HPLC/UV–Vis/DAD detection with 13C NMR identification. *Results in Chemistry*. 2020;(2):137-143. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2020.100063>.
 8. Matveichuk Yu.V., Stanishevskii D.V. Perlactic acid: synthesis, analytical determination and application in disinfection. *Izvestija vuzov. Serija «Himija i himicheskaia tehnologija» = ChemChemTech*. 2022;65(2):102-110. (In Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226502.6432>.

Вклад авторов: Юлия В. Матвейчук отвечала за литературный обзор, редакцию материала, осуществляла написание рукописи и несет ответственность за плагиат и самоплагиат; Юлия В. Матвейчук и Алеся О. Вербицкая отвечали за постановку и проведение эксперимента и интерпретирование полученных данных.

Author's contribution: *Yuliya V. Matveichuk was responsible for the literary review, editing the material, wrote the manuscript and is responsible for plagiarism and self-plagiarism; Yuliya V. Matveichuk and Alesya O. Verbitskaya were responsible for setting up and conducting the experiment and interpreting the data obtained.*

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что никакого конфликта интересов в связи с публикацией данной статьи не существует.

Conflict of interest. *The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.*

Информация об авторах (за исключением контактного лица):

Вербицкая Алеся Олеговна – инженер-химик, ООО «НОРДХИМ»; 220125, Республика Беларусь, Минск, ул. Уручская, д. 23А/309; e-mail: alesyaverb@mail.ru.

Information about the authors (excluding the contact person):

Alesya O. Verbitskaya – Chemical Engineer, LLC «NORDKHIM»; 23A/309, Uruchskaya street, Minsk, 220125, Republic of Belarus; e-mail: alesyaverb@mail.ru.

Статья поступила в редакцию / *The article was submitted:* 14.03.2022;
одобрена после рецензирования / *approved after reviewing:* 28.03.2022;
принята к публикации / *accepted for publication:* 29.03.2022