



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00406**

(22) Data de depozit: **08/06/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2016** BOPI nr. **8/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2013 BOPI nr. **12/2013**

(73) Titular:
• **SURAKI S.R.L., COMUNA RĂSUCENI,**
GR, RO

(72) Inventatori:
• **PINTILIE LUCIA, STR.VORONEȚ NR.14,**
BL.D 8, SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **PARASCHIV ILEANA, CALEA VICTORIEI**
NR.155, BL.D1, SC.3, ET.10, AP.101,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• **HLEVCA CRISTINA, STR. LIZEANU**
NR. 19, ET. II, AP. 4, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **RĂDULESCU GEORGETA,**
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 13, BL. 10,
AP. 36, SC. B, ET. II, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **DAMIAN ECATERINA, STR. BODEȘTI**
NR.9, BL.29A, SC.B, ET.2, AP.53,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• **SURAKI DENIS, ȘOS. PANDURI NR. 35,**
BL. P1, SC. B, AP. 27, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 1941014 B1; US 4695411

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ESTERILOR ETILICI AI**
ACIZILOR GRAȘI OMEGA 3, OMEGA 6 ȘI OMEGA 9 DIN
ULEIUL RAFINAT DE URS



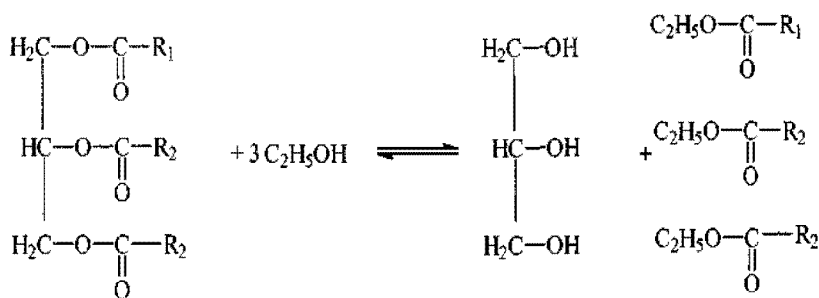
Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a esterilor etilici ai acizilor grași de tip omega 3, omega 6 și omega 9, prin transesterificarea uleiului rafinat de urs cu etanol, în prezență de catalizator.

Esterii etilici ai acizilor grași sunt folosiți împreună cu o dietă adecvată, pentru a reduce nivelul trigliceridelor din sânge. Ei pot ajuta la prevenirea problemelor medicale cauzate de vasele de sânge înfundate, cum ar fi atacurile de cord și accidentele vasculare cerebrale [Renee R. Koshi, *Drug Forecast*, 33,(5), (2008), 271].

Esterii etilici ai acizilor grași sunt utilizați ca markeri pentru monitorizarea abuzului de alcool, oferind o abordare practică de evaluare a unui pacient [Michael Laposata; *Clinical Chemistry* 43:8(B) (1997), 1527-1534].

Huang Chifu [WO 2011/056327 A1] revendică o nouă descoperire referitoare la activitatea antimicrobiană a esterilor etilici ai acizilor grași omega 3, omega 6 și omega 9, cât și a esterilor metilici ai acizilor grași omega 3, omega 6 și omega 9 față de bacterii orale, descoperire ce poate fi aplicată în controlul și prevenirea bolilor orale.

În general, obținerea esterilor metilici sau etilici ai acizilor grași se realizează prin procedee cunoscute de transesterificare a trigliceridelor cu alcool metilic în cataliză bazică [RO 109328 B1] [Utai Klinkerson, Aran H-Kittikun, Pavinee Chinachoti, Pairat Sophanodora. *Food Chemistry*, 87, 415-421. (2004)], în cataliză acidă [RO 109328 B1]; [Utai Klinkerson, Aran H-Kittikun, Pavinee Chinachoti, Pairat Sophanodora, *Food Chemistry*, 87, 415-421, (2004)]; [Orchidea Rachmaniah, Yi-Hsu ju, Shaik Ramjan vali, Ismojowati Tjondronegoro and Musfil A.S."A study on acid-catalyzed transesterification of crude rice bran oil for biodiesel production", www.revistavirtualpro.com] sau în două trepte acid-bază: acid sulfuric-hidroxid de sodiu [Siddarth Jain, M. P. Sharma, Shalini Rajvanshi; *Fuel Processing Technology*, 92, (2011), 32-38], acid sulfuric-alcoxid de sodiu [Bryan R. Moser, Steven F. Vaughn; *Biomass and bioenergy*, 34 (2010), 550-558]; [Bryan R. Moser, Steven F. Vaughn, *Biomass and bioenergy*, 37 (2012), 31-41], fără scindarea prealabilă la acizii grași liberi, conform reacției:



De asemenea, din stadiul tehnicii din documentul EP 1941014 B1, se cunoaște o metodă de obținere a esterilor etilici ai acizilor grași din uleiuri vegetale sau animale, din grăsimi sau amestecuri ale acestora. Metoda are următoarele etape: transesterificarea uleiului, grăsimii sau amestecului cu etanol, în prezența unui catalizator solubil, decantarea și îndepărtarea glicerinei formate, transesterificarea masei de reacție până la obținerea unui produs cu un conținut de ester de 97%, evaporarea excesului de etanol la o temperatură de 120°C, și purificarea și uscarea esterilor obținuți. Se cunoaște și un procedeu pentru obținerea unei compoziții de esteri ai acizilor grași, ce are următoarele etape: o primă etapă în care are loc transesterificarea unui ulei brut în mediu acid, cu o soluție alcoolică, în prezența unui catalizator,

la o temperatură de 70...150°C, până la transesterificarea a 75% din uleiul brut; o a doua etapă, în care reacționează faza brută de esteri etilici la un pH acid, cu un alcool selectat dintre metanol, etanol, propanol, pentru a se obține esteri, și o a treia etapă, în care produsul obținut din etapa a doua reacționează cu un alcool în prezența unui catalizator bazic, pentru obținerea unei compoziții purificate de esteri ai acizilor grași **US 4695411**.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea esterilor etilici ai acizilor grași din uleiul rafinat de urs, cu un conținut ridicat de acizi grași omega 3, 6 și 9.

Procedeul de obținere a esterilor etilici ai acizilor grași de tip omega 3, omega 6 și omega 9, prin transesterificarea uleiului rafinat de urs cu alcool etilic, în prezență de catalizator, conform invenției, constă în amestecarea uleiului rafinat de urs cu o densitate de 0,8941 g/cm³ cu alcool etilic p.a. absolut, la o temperatură de 65...70°C, timp de 3 h, în prezență de acid *p*-toluen sulfonic sau acid sulfuric soluție etanolică 30% în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, apoi, peste masa de reacție răcită la 60°C, se adaugă o soluție etanolică de hidroxid de sodiu sau etoxid de sodiu, în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, se amestecă timp de 3 h, la o temperatură de 65...70°C, după care masa de reacție se răcește, se separă, iar partea uleioasă se purifică prin cristalizare, pentru obținerea unui ulei cu conținut ridicat de esteri etilici ai acizilor grași cu o densitate relativă de 0,889 și un indice de refracție de 1,4911.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- conversia trigliceridelor în esterii etilici, prin esterificare și transesterificare, este de peste 95%;
- consumul energetic este scăzut;
- acest procedeu poate fi utilizat și pentru uleiuri cu un conținut în acizi liberi mai mare de 0,5%, și cu un conținut de apă mai mare de 0,8%.

Prezenta invenție descrie un procedeu de obținere a esterilor etilici ai acizilor grași prin transesterificare chimică în 2 trepte:

- treapta unu - pretratamentul cu acid, când are loc esterificarea acizilor liberi din uleiul rafinat de urs;
- treapta a doua - transesterificarea în mediu bazic.

Acizii grași conținuți în uleiul rafinat de urs sunt:

- acizi grași saturați (FS): acid lauric C12:0, acid miristic C14:0, acid palmitic C16:0, acid stearic C18:0, acid arahidic C20:0;
- acizi grași mononesaturați (MUFA): acid palmitoleic C16:1c, acid oleic C18:1 (acid omega 9), acid 11-eicosenoic C20:1 (acid omega 9);
- acizi grași polinesaturați (PUFA): Omega 3: acid alfa linolenic (ALA) C18:3 n3; Omega 6: acid linoleic (LA) C18:2 n6, acid Gama-linolenic (GLA) C18:3 n6, acid arahidonic (AA) C20:4 n6.

Profilul acizilor grași conținuți în uleiul de urs rafinat, utilizat pentru obținerea esterilor etilici, a fost determinat prin analiza gaz-cromatografică și este prezentat în tabelul următor.

Profil de esteri etilici ai acizilor grași (g.c.) %	Denumire probă						
	Ulei rafinat de urs	Ex. 1	Ulei rafinat de urs	Ex. 2	Ex. 3	Ulei rafinat de urs	Ex. 4
C12:0 (acid lauric)	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,06	0,06
C14:0 (acid miristic)	0,77	0,78	0,77	0,80	0,80	0,90	0,91
C16:0 (acid palmitic)	25,15	25,36	26,23	26,69	26,79	31,11	31,12
C16:1c (acid palmitoleic)	8,32	8,35	6,95	7,02	7,02	9,18	9,20
C18:0 (acid stearic)	4,70	4,75	6,01	6,30	6,11	5,53	5,80
C18:1t (acid elaidic)	0,21	0,10	0,28	0,05	0,26	0,35	-
C18:1c (acid oleic) (acid ω 9)	36,96	37,14	41,89	42,12	42,23	33,76	34,28
C18:2c (acid linoleic) (acid ω 6)	18,35	18,30	12,16	10,95	10,99	13,11	13,08
C20:0 (acid arahidic)	0,06	0,05	0,07	-	-	0,04	-
C18:3α (acid α linolenic) (acid ω 3)	1,33	1,37	0,81	0,73	0,72	1,59	1,61
Acid 18:3γ (acid γ linolenic) (acid ω 6)	0,05	0,06	0,05	-	-	0,05	0,05
C20:1c (acid 11- eicosenoic) (acid ω 9)	0,32	0,25	0,41	0,40	0,40	0,23	0,19
C20:4 (acid arahidonic) (acid ω 6)	0,14	0,13	0,12	0,08	0,08	0,15	0,13
Total acizi C18:1-izomeri trans	0,21	0,08	0,28	0,05	0,26	0,35	-

Se dau în continuare 4 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Se introduc în vasul de reacție 470 ml alcool etilic p.a. absolut și 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm³) ulei de urs rafinat, și se încălzește sub agitare la 65...70°C, după care se adaugă 16,75 g acid *p*-toluensulfonic monohidrat. Se încălzește sub agitare energetică, timp de 3 h, la 65...70°C. În continuare se răcește masa de reacție la 60°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 60°C, se adaugă o soluție etanolică de hidroxid de sodiu (16,75 g hidroxid de sodiu dizolvat în 343 ml alcool etilic p.a. absolut). Se încălzește masa de reacție la 65...70°C, timp de 3 h. Sfârșitul reacției de transesterificare a fost pus în evidență prin cromatografie în strat subțire. S-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime - uleiul rafinat de urs: faza staționară - silicagel 60 G; faza mobilă - n-hexan:acetat de etil:acid acetic: 90:10:1 (v:v:v). Masa de reacție se răcește la 60°C, se adaugă 2000 ml apă, pentru îndepărtarea urmelor de catalizator. Se agită circa 30 min la aceeași temperatură, și apoi se

RO 129084 B1

lasă la separat. Stratul superior se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, după care se filtrează. Se obțin 1173 g ulei ce conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 3500 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece timp de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 930 g ulei ce conține esterii etilici ai acizilor grași (aspect - lichid uleios; culoare - incolor până la slab gălbui; miros - caracteristic; densitate relativă: 0,88926; indice de refracție: 1,4911).

Exemplul 2

Se introduc în vasul de reacție 470 ml alcool etilic p.a. absolut și 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm³) ulei rafinat de urs, și se încălzește sub agitare la 65...70°C, după care se adaugă 16,75 g acid *p*-toluensulfonic monohidrat. Se încălzește sub agitare energetică, timp de 3 h, la 65...70°C. În continuare se răcește masa de reacție la 60°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 60°C, se adaugă o soluție etanolică de etoxid de sodiu (16,75 g sodiu dizolvat în 343 ml alcool etilic p.a. absolut). Se încălzește masa de reacție la 65...70°C, timp de 3 h. Sfârșitul reacției de transesterificare a fost pus în evidență prin cromatografie în strat subțire. S-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime - uleiul rafinat de urs (faza staționară - silicagel 60 G; faza mobilă - n-hexan:acetat de etil:acid acetic: 90:10:1(v:v:v)). Masa de reacție se răcește la 60°C, se adaugă 2000 ml apă pentru îndepărtarea urmelor de catalizator. Se agită circa 30 min la aceeași temperatură și apoi se lasă la separat. Stratul superior se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, după care se filtrează. Se obțin 1100 g ulei ce conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 3300 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece timp de 24 h. Se obțin după filtrare și concentrare pentru îndepărtarea solventului 900 g ulei ce conține esterii etilici ai acizilor grași (aspect - lichid uleios; culoare - incolor până la slab gălbui; miros - caracteristic; densitate relativă: 0,88926; Indice de refracție: 1,4911)

Exemplul 3

Se introduc în vasul de reacție 470 ml alcool etilic p.a. absolut și 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm³) ulei rafinat de urs și se încălzește sub agitare la 65...70°C, după care se adaugă 16,75 g - acid sulfuric soluție etanolică 30%. Se încălzește sub agitare energetică, timp de 3 h la 65...70°C. În continuare se răcește masa de reacție la 60°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 60°C, se adaugă o soluție etanolică de hidroxid de sodiu (16,75 g hidroxid de sodiu dizolvat în 343 ml alcool etilic p.a. absolut). Se încălzește masa de reacție la 65...70°C timp de 3 h. Sfârșitul reacției de transesterificare a fost pus în evidență prin cromatografie în strat subțire. S-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime - uleiul rafinat de urs: faza staționară - silicagel 60G; faza mobilă - n-hexan:acetat de etil:acid acetic: 90:10:1 (v:v:v). Masa de reacție se răcește la 60°C, se adaugă 2000 ml apă, pentru îndepărtarea urmelor de catalizator. Se agită circa 30 min la aceeași temperatură, și apoi se lasă la separat. Stratul superior se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, după care se filtrează. Se obțin 1120 g ulei ce conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 3360 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece timp de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 950 g ulei ce conține esterii etilici ai acizilor grași (aspect - lichid uleios; culoare - incolor până la slab gălbui; miros - caracteristic; densitate relativă: 0,88926; indice de refracție: 1,4911).

Exemplu 4

Se introduc în vasul de reacție 470 ml alcool etilic p.a. absolut și 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm³) ulei rafinat de urs, și se încălzește sub agitare la 65...70°C, după care se adaugă 16,75 g acid sulfuric soluție etanolică 30%. Se încălzește sub agitare energetică, timp de 3 h, la 65...70°C. În continuare se răcește masa de reacție la 60°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 60°C, se adaugă o soluție etanolică de etoxid de sodiu

RO 129084 B1

- 1 (16,75 g sodiu dizolvat în 343 ml alcool etilic p.a. absolut). Se încălzește masa de reacție la
65...70°C, timp de 3 h. Sfârșitul reacției de transesterificare a fost pus în evidență prin
3 cromatografie în strat subțire. S-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime -
uleiul rafinat de urs: faza staționară - silicagel 60 G; faza mobilă - n-hexan:acetat de etil:acid
5 acetic: 90:10:1(v:v:v). Masa de reacție se răcește la 60°C, se adaugă 2000 ml apă, pentru
îndepărtarea urmelor de catalizator. Se agită circa 30 min la aceeași temperatură, și apoi se
7 lasă la separat. Stratul superior se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, după care se filtrează. Se
obțin 1130 g ulei ce conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la
9 temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 3390 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece timp
de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 960 g ulei ce
11 conține esterii etilici ai acizilor grași (aspect - lichid uleios; culoare - incolor până la slab gălbui;
miros - caracteristic; densitate relativă: 0,88926; indice de refracție: 1,4911).

Procedeu de obținere a esterilor etilici ai acizilor grași de tip omega 3, omega 6 și omega 9, prin transesterificarea uleiului rafinat de urs cu alcool etilic, în prezență de catalizator, **caracterizat prin aceea că** se amestecă ulei rafinat de urs, cu o densitate de $0,8941 \text{ g/cm}^3$, cu alcool etilic p.a. absolut, la o temperatură de $65...70^\circ\text{C}$, timp de 3 h, în prezență de acid *p*-toluen sulfonic sau acid sulfuric soluție etanolică 30%, în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, apoi, peste masa de reacție răcită la 60°C , se adaugă o soluție etanolică de hidroxid de sodiu sau etoxid de sodiu, în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, se amestecă timp de 3 h, la o temperatură de $65...70^\circ\text{C}$, după care masa de reacție se răcește, se separă, iar partea uleioasă se purifică prin cristalizare, pentru obținerea unui ulei cu conținut ridicat de esteri etilici ai acizilor grași, cu o densitate relativă de 0,889 și un indice de refracție de 1,4911.

