



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00954

(22) Data de depozit: 03.12.2013

(41) Data publicării cererii:  
30.10.2014 BOPI nr. 10/2014

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN  
BUCUREȘTI- CENTRUL DE TRANSFER  
TEHNOLOGIC PENTRU INDUSTRIILE DE  
PROCES, STR. GH. POLIZU NR. 1,  
CORP A, SALA A 056, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• ENĂȘCUȚĂ CRISTINA EMANUELA,  
STR. SABINELOR NR. 106, BL. 115, ET. 6,  
AP. 25, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• STEPAN EMIL, BD. TIMIȘOARA NR. 49,  
BL. CC6, SC. A, ET. 3, AP. 12, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• PLEȘU VALENTIN, BD. ION MIHALACHE  
NR. 62, BL. 40, SC. C, ET. III, AP. 70,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• IANCU PETRICĂ, STR. PANDURI NR. 1,  
BL. 2E1, ET. III, AP. 10, PLOIEȘTI, PH, RO;  
• ȘTEFAN NICOLETA GABRIELA,  
STR. VASILE PÂRVAN NR. 37, BL. Z3,  
SC. C, AP. 57, BĂRLAD, VS, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI ULEI CU CONȚINUT  
MĂRIT DE ACIZI GRAȘI POLINESATURAȚI ȘI A UNUI  
BIOCARBURANT DIESEL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui ulei cu conținut mărit de acizi grași polinesaturați combinați sub formă de trigliceride, și a unui biocarburant diesel. Procedeu conform invenției constă din deshidratarea uleiului de pește până la un conținut maxim de 0,05% apă, se tratează cu 0,9...1,15% catalizator alcalin, dizolvat în 19,15...32,1% metanol sau etanol, masa de reacție se menține la temperatura de 65...90°C timp de 60...90 min, sub agitare, se separă prin decantare glicerina brută de esterii alchilici bruți, din care se separă alcoolul prin distilare, în continuare esterii alchilici se separă succesiv prin rectificare, din care se obțin distilatul 1 și reziduul 1, în continuare distilatul 2 și

reziduul 2, distilatul 1 se amestecă cu distilatul 2, formând un biocarburant diesel, reziduul 2 fiind tratat cu glicerină într-un raport molar 1:2, 3...2,4 cu 0,85%...1,05% catalizator alcalin la o temperatură de 125...135°C, timp de 6...8 h, la o presiune de 25...30 mbar, din care se separă prin distilare un condens de alcool, trigliceridele brute rezultate fiind spălate cu soluții alcoolice; se elimină apa și volatilele prin distilare, în final uleiul rezultat, având conținut mărit de acizi grași nesaturați, se tratează cu cărbune activat și se filtrează.

Revendicări: 2



## PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI ULEI CU CONTINUT MARIT DE ACIZI GRASI POLINESATURATI SI A UNUI BIOCARBURANT DIESEL

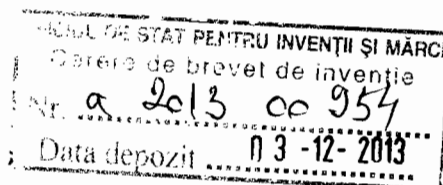
Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unui ulei cu continut marit de acizi grasi polinesaturati combinati sub forma de trigliceride, si a unui biocarburant diesel, pe baza de esterii metilici si/sau etilici ai acizilor grasi, prin procesarea chimica a uleiului de peste.

Se cunosc efectele pozitive pentru sanatatea umana ale uleiurilor cu continut de acizi grasi polinesaturati, in special a acizilor de tipul omega-3. Sursele alimentare cele mai bogate sunt uleiurile de peste si cele provenite din anumite seminte de plante (ex. in. canepa, camelina, etc.). Printre efectele benefice asupra sanatatii, se remarca reducerea riscului de atac de cord si accident vascular cerebral, ameliorarea inflamatiilor si rigiditatii articulatiilor, imbunatatirea sanatatii creierului si incetinirea acumularilor de placi de aterom. In scopul utilizarii ca produse farmaceutice sau aditivi alimentari, pentru imbunatatirea sanatatii umane, se recomanda procesarea uleiurilor polinesaturate brute, pentru indepartarea contaminantilor, marirea concentratiei in acizi cu polinesaturare superioara ( $n \geq 3$ ) si eliminarea mirosului si/sau a gustului neplacut.

Se cunosc numeroase procedee de purificare si de concentrare a uleiului de peste in derivati ai acizilor grasi polinesaturati de tipul acidului eicosapentaenoic si respectiv docosahexaenoic, in scopul obtinerii unor compozitii farmaceutice sau dietetice.

Astfel, un procedeu de extragere a unui amestec inodor de esterii etilici ai acizilor eicosapentanoic (EPA) si docosahexanoic (DHA) din uleiul de peste brut, consta din transesterificarea trigliceridelor din uleiul de peste cu etanol la reflux, in prezenta acidului sulfuric utilizat drept catalizator. Esterii etilici astfel formati sunt apoi extrasi cu un solvent (ex. hexan), purificati pe o coloana cromatografica cu silicagel, desolventati prin distilare la presiune atmosferica, si concentrati in esterii etilici ai acizilor polinesaturati prin distilare moleculara la o presiune de cca.  $10^{-3}$  mm Hg si la temperaturi de 65 -70°C. Rezulta un amestec cu continut de esterii etilici ai acizilor EPA si DHA de minim 65% raportul dintre esterii DHA/EPA fiind de cel putin 3:2 (Cornieri, F., *et al.*, patent US 5130061).

Procedeul prezinta dezavantaje legate de sinteza in cataliza acida a esterilor etilici ai acizilor grasi polinesaturati, care necesita timp de reactie indelungat, ajungand pana la 8 ore si de purificarea laborioasa a acestora, pe coloana cromatografica si prin distilari moleculare. In plus, trebuie subliniat ca esterii etilici ai acizilor grasi polinesaturati au utilizari mai restranse decat trigliceridele acestora, care sunt mai bine asimilate de organismul uman.



Se cunosc numeroase procedee de obtinere a esterilor metilici si/sau etilici ai acizilor grasi, cu utilizari ca biocarburanti diesel, cunoscuti si sub denumirea de biodiesel. Sinteza acestora are la baza alcooliza trigliceridelor componente ale materiilor grase, in cataliza omogena sau heterogena. Dintre aceste procedee, cele mai frecvent aplicate industrial sunt cele in cataliza omogena de tip alcalin. In acest caz, conditiile de reactie sunt relativ blande, respectiv presiune atmosferica si temperaturi variind in intervalul 20-70°C. Se utilizeaza catalizatori de tipul metoxidului/etoxidului de sodiu, a hidroxizilor de potasiu sau de sodiu dizolvati in metanol/etanol, si dupa un timp de reactie de 45-90 minute, rezulta o conversie in esterii metilici/etilici ai acizilor grasi de 90-97%. Prezenta acizilor grasi liberi in componenta materiilor grase si, saponificarea esterilor acizilor grasi, o reactie secundara nedorita, conduc la impurificarea produsului cu saruri ale acizilor grasi. Acestea, cunoscute si sub denumirea de sapunuri alcaline, pe langa efectul de impurificare a esterilor, ingreuneaza procesul de separare a glicerinei de esterii bruti. Sapunurile alcaline se indeparteaza de obicei prin spalarea esterilor cu apa, ceea ce creaza numeroase probleme tehnologice datorita capacitatii emulsionante a acestora.

Un procedeu reprezentativ de obtinere a esterilor metilici ai acizilor grasi, se desfasoara in mai multe etape. Atfel, in prima etapa, uleiurile vegetale se trateaza cu o solutie de acid de concentratie 0.5-5%, la temperaturi de 80-95°C, se separa fractia apoasa acida cu continut de fosfatide, de fractia uleioasa care se trateaza in continuare, cu o solutie formata dintr-un hidroxid alcalin, dizolvat in metanol, la temperaturi relativ scazute, se separa fractia metanolica cu continut de saruri ale acizilor grasi, de fractia uleioasa. Aceasta se trateaza in continuare, sub agitare cu o solutie de hidroxid alcalin dizolvat in metanol, luat in raport de 11.9-19.2% in greutate fata de uleiul vegetal, la temperaturi de 15-70°C, timp de 15-60 minute, se separa prin decantare sau separare centrifugala glicerina bruta de esterii metilici bruti, care in etapa urmatoare se supun purificarii prin spalari repetate cu o solutie apoasa de metanol. Din esterii metilici astfel purificati, se indeparteaza apa si volatilele prin distilare la 60-80°C si depresiuni de 10-50 torr, in final esterii fiind filtrati printr-un strat granular (Stepan E., *et al.*, patent RO 121913).

Procedeele prezinta dezavantaje legate de purificarea prin spalari repetate cu solutii apoase de metanol, ceea ce conduce la ape reziduale.

Se cunosc procedee de obtinere a trigliceridelor acizilor grasi, prin reactia esterilor alchilici (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ai acizilor grasi cu glicerina, de preferinta in prezenta unui catalizator alcalin.

Un astfel de procedeu reprezentativ cuprinde urmatoarele etape: a) initial reactioneaza un amestec format dintr-un catalizator de tip carbonat de metal alcalin si glicerina, cu un ester

alchilic ( $C_1-C_4$ ) al unui acid gras ( $C_6-C_{22}$ ) aflat în exces stoechiometric substantial, la temperaturi de 150-250°C, și presiuni mai mici decât cea atmosferică, în condiții anhidre, rezultând un amestec de reacție inițial, format din trigliceride ale acizilor grași corespunzători și glicerina cu grupe hidroxil parțial reactionate: b) ulterior, se atinge o conversie superioară în trigliceride, prin reacția glicerinei cu grupe hidroxil parțial reactionate cu esterul alchilic ( $C_1-C_4$ ) al acidului gras ( $C_6-C_{22}$ ): c) se separă trigliceridele astfel obținute de esterii alchilici în exces prin distilare la temperaturi înalte și vid înaintat, și de catalizatorul de tip carbonat de metal alcalin. Trigliceridele se pot purifica în continuare prin distilare la temperaturi >250°C și vid de 1 mbar. (Peukert E., *et al.*, patent US 5254722).

Procedeul prezintă dezavantaje legate de temperaturile ridicate de reacție, care determină consumuri energetice importante, cât și legate de modul de purificare a trigliceridelor prin distilare la temperaturi foarte înalte (>250°C) și vid înaintat (1 mbar).

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în stabilirea atât a unei anumite succesiuni de tratamente și operații, cât și a condițiilor și mijloacelor tehnice necesare obținerii cu randamente superioare, a unui ulei cu conținut mare de acizi grași polinesaturați, combinați sub formă de trigliceride, inodor și cu calități terapeutice superioare, împreună cu un biocarburant diesel pe baza de esteri metilici/etilici ai acizilor grași.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că, în prima etapă uleiul de peste se deshidratează prin încălzire sub agitare și depresiune, până la un conținut de apă de max. 0,05%, se tratează sub agitare cu catalizator alcalin, de tipul hidroxidului de sodiu, a hidroxidului de potasiu sau a metoxidului de sodiu, în proporție de 0,9-1,15% în greutate față de uleiul de peste, dizolvat în alcool, ales dintre metanol sau etanol, în proporție de 19,15-32,10% în greutate față de uleiul de peste, se menține agitarea masei de reacție în intervalul de temperatură de 65-90°C timp de 60-90 minute, în care are loc procesul de alcoolizare, se separă prin decantare glicerina brută de esterii alchilici brute, din care se îndepărtează alcoolul prin distilare, apoi esterii se filtrează printr-un strat de bentonită tratată cu acid, se separă prin rectificare în film descendent, la o rată de reflux de 2:1, la temperaturi de 155-170°C, și la depresiuni de  $7 \times 10^{-2}$  -  $1,1 \times 10^{-1}$  mbar distilatul 1 de reziduul 1, din care se separă prin rectificare în film descendent, la o rată de reflux de 2:1, la temperaturi de 165-175°C, și la depresiuni de  $0,3 \times 10^{-2}$  -  $1,1 \times 10^{-1}$  mbar distilatul 2 de reziduul 2, distilatul 1 se amestecă cu distilatul 2, obținându-se o fracție de esteri alchilici ai acizilor grași cu grad de saturare mai ridicat, care se va utiliza drept biocarburant diesel, iar reziduul 2, fiind o fracție de esteri alchilici ai acizilor grași cu grad de polinesaturare ridicat, se tratează în continuare cu glicerina, selectată dintre glicerina de puritate înaltă sau dintre glicerina brută recuperată de la

etapa de obtinere a esterilor metilici respectiv a esterilor etilici ai acizilor grasi, corectandu-se cantitatea in functie de concentratia acesteia, in raport molar de 1:2.3-2.4 fata de esterii alchilici din reziduul 2, cu catalizator alcalin in proportie de 0.85-1.05% in greutate fata de reziduul 2, se mentine amestecul de reactie sub agitare la 125-135°C si o depresiune de 25-30 mbar timp de 6-8 ore, cand se separa prin distilare un condens de alcool, trigliceridele brute obtinute se spala de doua ori cu solutii alcoolice 30% luate in proportie de 40% in greutate fata de reziduul 2, la temperatura de 70-80°C, se indeparteaza apa si volatilele prin distilare vid, se trateaza uleiul cu continut marit de acizi grasi polinesaturati combinati sub forma de trigliceride, cu carbune activat la 70-75°C si se filtreaza printr-un strat de bentonita.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- face posibila valorificarea superioara a uleiurilor brute cu continut scazut de acizi grasi polinesaturati, printr-o procesare complexa in urma careia se obtin doua produse cu valoare mare de intrebuintare: ulei cu continut marit de acizi grasi polinesaturati combinati sub forma de trigliceride, inodor, usor asimilabil de organismul uman, cu calitati terapeutice superioare si biocarburant diesel pe baza de esteri metilici/etilici ai acizilor grasi.

- asigura consumuri reduse de materii prime si posibilitatea reciclarii toata a deseurilor de fabricatie, contribuind la reducerea costurilor de fabricatie

- utilizeaza in etapa finala, de sinteza a trigliceridelor, glicerina bruta care rezulta ca produs secundar de la sinteza esterilor metilici/etilici ai acizilor grasi, contribuind la micsorarea cheltuielilor aferente purificarii acesteia si in plus, la micsorarea timpului de reactie, deoarece saponurile alcaline prezente in glicerina bruta faciliteaza contactarea celor doi reactanti, unul hidrofob (esterii metilici/etilici) si celalalt hidrofil (glicerina): prezenta metanolului/etanolului in glicerina bruta, micsoreaza timpul de dizolvare a catalizatorului alcalin, urmand a fi apoi inlaturat impreuna cu metanolul/etanolul rezultat din reactie.

Se dau in continuare 3 exemple de realizare a inventiei:

### EXEMPLUL 1

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric, condensator asamblat cu un balon colector pentru distilat si o pompa de vid, se introduc 2000 g ulei de peste menhaden brut, cu indicele de saponificare 197,42 mg KOH/g, indicele de aciditate de 4,83 mg KOH/g, si 0,42% apa. Se porneste agitarea si incalzirea. La atingerea temperaturii de 80°C se cupleaza pompa de vid, si se colecteaza condensul apos. Se mentine uleiul sub agitare, in intervalul de temperatura de 80-90°C si presiune de 5-10 mbar, pana cand continutul de apa scade sub 0,05%. Se raceste uleiul la o temperatura mai mica de 60°C si se transvazeaza intr-o instalatie formata dintr-un

balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric si condensator. Aici uleiul se trateaza sub agitare cu o solutie formata prin dizolvarea a 18 g hidroxid de sodiu in 383 g metanol. Se mentine masa de reactie sub agitare la temperatura de 65-70°C, timp de 60 minute. Se transvazeaza amestecul intr-o palnie unde se separa prin decantare 393 g glicerina bruta cu un continut de 53,18% glicerina, de 2004 g esterii metilici bruti. Acestia se transvazeaza in instalatia initiala, unde se indeparteaza prin distilare la vid un condens metanolic care se poate reutiliza la etapa de sinteza. Esterii metilici se filtreaza printr-un strat de bentonita tratata initial cu acid, rezultand in final 1893 g esterii metilici ai acizilor grasi bruti, cu compozitia conform tabelului 1.

Esterii bruti astfel obtinuti se transvazeaza intr-o instalatie de separare prin rectificare la vid, cu film descendent, de tip DSL 5 de la firma UIC GmbH Germania. La o ratie de reflux de 2:1, in intervalul de temperatura 155-165°C, la o presiune de  $1.0-1.1 \times 10^{-1}$  mbar se separa 822 g distilat 1 si 1055 g reziduu 1. Reziduuul 1 se transvazeaza in aceeaasi instalatie si la o ratie de reflux de 2:1, in intervalul de temperatura 165-175°C, la o presiune de  $7-8 \times 10^{-2}$  mbar se separa 262 g distilat 2 si 776 g reziduu 2. Distilatul 1 se amesteca cu distilatul 2, obtinandu-se 1084 g fractie de esterii metilici ai acizilor grasi cu grad de saturare mai ridicat, care se vor utiliza drept biocarburant diesel, cunoscut sub denumirea de biodiesel, cu caracteristici in conformitate cu standardul SR EN 14214. Reziduuul 2, fractie de esterii metilici ai acizilor grasi cu grad de polinesaturare ridicat se utilizeaza in continuare la sinteza trigliceridelor.

Astfel, 776 g reziduu 2 se introduc intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric, condensator asamblat cu un balon colector pentru distilat si o pompa de vid. Se porneste agitarea si se introduc in balon, peste reziduuul 2, 92 g glicerina 99,9% si 22 g metoxid de sodiu 30%. Se porneste incalzirea si pompa de vid. Se mentine amestecul de reactie in intervalul 125-130°C si o depresiune de 25-30 mbar timp de 6 ore. Se separa 90 g condens metanolic. Trigliceridele brute de spala de 2 ori cu cate 310 g solutie metanolica 30%, la temperatura de 70°C, apoi se indeparteaza apa si volatilele prin distilare la presiunea de 25-30 mbar. Uleiul rezultat se trateaza cu carbune activat la 80-85°C si se filtreaza printr-un strat de bentonita, obtinandu-se 742 g ulei cu 91,23% trigliceride ale acizilor grasi polinesaturati. Uleiul se poate utiliza ca aditiv alimentar pentru corectarea carentei de acizi grasi polinesaturati de tip omega-3.

## EXEMPLUL 2

Intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric, termometru, baie de ulei incalzita electric, condensator asamblat cu un balon colector

pentru distilat si o pompa de vid. se introduc 2000 g ulei de peste menhaden brut. cu indicele de saponificare 195.78 mg KOH/g. indicele de aciditate de 3.75 mg KOH/g. si 0.31% apa. Se porneste agitarea si incalzirea. La atingerea temperaturii de 90°C se cupleaza pompa de vid. si se colecteaza condensul apos. Se mentine uleiul sub agitare. in intervalul de temperatura de 85-90°C si presiune de 5-10 mbar. pana cand continutul de apa scade sub 0.05%. Se raceste uleiul la o temperatura mai mica de 70° si se transvazeaza intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric. termometru. baie de ulei incalzita electric si condensator. Aici uleiul se trateaza sub agitare cu o solutie formata prin dizolvarea a 23 g hidroxid de potasiu in 642 g etanol. Se mentine masa de reactie sub agitare la temperatura de 85-90°C. timp de 90 minute. Se transvazeaza amestecul intr-o palnie peste 50 g apa. unde se separa prin decantare 624 g glicerina bruta cu un continut de 33.28% glicerina. de 2087 g esterilici bruti. Acestia se transvazeaza in instalatia initiala. unde se indeparteaza prin distilare la vid un condens etanolic care se poate reutiliza la etapa de sinteza. Esterii etilici se filtreaza apoi printr-un strat de bentonita tratata initial cu acid. rezultand in final 1949 g esterilici ai acizilor grasi bruti. cu compozitia conform tabelului 2.

Esterii etilici bruti astfel obtinuti se transvazeaza intr-o instalatie de separare prin rectificare la vid. cu film descendent. de tip DSL 5 de la firma UIC GmbH Germania. La o ratie de reflux de 2:1. in intervalul de temperatura 165-170°C la o presiune de  $1.0-1.1 \times 10^{-1}$  mbar se separa 787 g distilat 1 si 1150 g reziduu 1. Reziduuul 1 se transvazeaza in aceeasi instalatie si la o ratie de reflux de 2:1. in intervalul de temperatura 165-175°C. la o presiune de  $3-4 \times 10^{-2}$  mbar se separa 382 g distilat 2 si 759 g reziduu 2. Distilatul 1 se amesteca cu distilatul 2. obtinandu-se 1169 g fractie de esterilici ai acizilor grasi cu grad de saturare mai ridicat. care se vor utiliza drept biocarburant diesel. Reziduuul 2. in cantitate de 759 g. fractie de esterilici ai acizilor grasi cu grad de polinesaturare ridicat se utilizeaza in continuare la sinteza trigliceridelor.

Astfel. 759 g reziduu 2 se introduc intr-o instalatie formata dintr-un balon cu 4 gaturi prevazut cu agitare actionata electric. termometru. baie de ulei incalzita electric. condensator asamblat cu un balon colector pentru distilat si o pompa de vid. Se porneste agitarea si se introduc in balon. peste reziduuul 2. 90 g glicerina 99.9% si 8 g hidroxid de potasiu dizolvat in 50 g etanol. Se porneste incalzirea si pompa de vid. Se mentine amestecul de reactie in intervalul 130-135°C si o presiune de 25-30 mbar timp de 8 ore. Se separa 150 g condens etanolic. Trigliceridele brute de spala de 2 ori cu cate 304 g solutie etanolica 30%. la temperatura de 80°C. apoi se indeparteaza apa si volatilele prin distilare la presiune de 25-30 mbar. Uleiul rezultat se trateaza cu carbune activat la 80-85°C si se filtreaza printr-un strat de

bentonita, rezultand 724 g ulei cu 92.16% trigliceride ale acizilor grasi polinesaturati. Uleiul se poate utiliza ca aditiv alimentar pentru corectarea carentei de acizi grasi polinesaturati de tip omega-3.

### EXEMPLUL 3

Se respecta procedeul descris in exemplul 1, sau 2, inlocuindu-se glicerina 99.9% cu glicerina bruta recuperata de la etapa de obtinere a esterilor metilici respectiv a esterilor etilici ai acizilor grasi bruti, corectandu-se cantitatea in functie de concentratia glicerinei brute utilizate.

**Tabelul 1.** Compozitia chimica a esterilor metilici ai acizilor grasi din ulei de peste

Nr.	Componenti, % greutate	Esteri	Distilat	Reziduu	Distilat	Reziduu
		bruti	1	1	2	2
	Tetradecanoat de metil, C14:0	8.58	19.21	0	0	0
	Hexadecanoat de metil, C16:0	17.38	36.34	2.48	11.21	0
	Hexadecenoat de metil, C16:01	14.42	26.94	4.69	21.61	0
	Hexadecatrienoat de metil, C16:3	0.84	1.62	0.32	1.56	0
	Hexadecatetraenoat de metil, C16:4	1.12	0.41	1.93	0	2.11
	Octadecanoat de metil, C18:0	3.99	3.33	4.80	17.31	2.39
	Octadecenoat de metil, C18:1	11.47	7.89	14.98	37.76	3.54
	Octadecadienoat de metil, C18:2	2.51	2.09	2.83	7.54	1.22
	Octadecatrienoat de metil, C18:3	1.54	1.65	1.52	0	1.76
	Octadecatetraenoat de metil, C18:4	2.04	0.52	3.66	0.12	3.63
	Eicosenoat de metil, C20:1	1.14	0	1.89	2.89	1.62
	Eicosatetraenoat de metil, C20:4	1.90	0	3.53	0	4.51
	Eicosapentaenoat de metil, C20:5	16.11	0	28.83	0	38.46
	Docosapentaenoat de metil, C22:5	2.98	0	5.21	0	7.09
	Docosahexaenoat de metil, C22:6	13.98	0	24.85	0	33.67

**Tabelul 2.** Compozitia chimica a esterilor etilici ai acizilor grasi din ulei de peste

Nr.	Componenti, % greutate	Esteri	Distilat	Reziduu	Distilat	Reziduu
		bruti	1	1	2	2
	Tetradecanoat de etil, C14:0	7.63	13.36	3.93	11.47	0
	Tetradecenoat de etil, C14:1	0.33	0.86	0	0	0
	Pentadecanoat de etil, C15:0	0.74	1.54	0	0	0



Hexadecanoat de etil, C16:0	21.41	41.04	7.99	23.73	0
Hexadecenoat de etil, C16:1	13.35	18.96	3.31	10.22	0
Hexadecadienoat de etil, C16:2	1.96	2.84	0.81	2.48	0
Hexadecatrienoat de etil, C16:3	1.32	0.75	0	0.58	0
Hexadecatetraenoat de etil, C16:4	0.70	0.55	0	0	0
Heptadecanoat de etil, C17:0	0.58	1.69	0.96	1.40	0
Octadecanoat de etil, C18:0	3.51	9.06	6.59	12.61	3.02
Octadecenoat de etil, C18:1	10.43	8.35	13.95	36.50	1.23
Octadecadienoat de etil, C18:2	1.21	0.11	1.09	0.12	1.65
Octadecatrienoat de etil, C18:3	1.08	0.31	1.53	0	2.42
Octadecatetraenoat de etil, C18:4	2.65	0.12	3.95	0	5.98
Eicosenoat de metil, C20:1	1.54	0	2.73	0.89	3.59
Eicosatetraenoat de etil, C20:4	1.27	0.33	1.73	0	1.93
Eicosapentaenoat de etil, C20:5	15.53	0.13	25.25	0	39.82
Docosapentaenoat de etil, C22:5	2.75	0	4.66	0	8.17
Docosahexaenoat de etil, C22:6	12.01	0	21.52	0	32.19

## REVENDICARI

1. Procedeu de obtinere a unui ulei cu continut marit de acizi grasi polinesaturati combinati sub forma de trigliceride, si a unui biocarburant diesel, pe baza de esteri metilici si/sau etilici ai acizilor grasi, prin procesarea chimica a uleiului de peste, in mai multe etape. **caracterizat prin aceea ca** in prima etapa uleiul de peste se deshidrateaza prin incalzire sub agitare si depresiune, pana la un continut de apa de max. 0.05%, se trateaza sub agitare cu catalizator alcalin in proportie de 0.9-1.15% in greutate fata de uleiul de peste, dizolvat in alcool in proportie de 19.15-32.10% in greutate fata de uleiul de peste, se mentine agitarea masei de reactie in intervalul de temperatura de 65-90°C timp de 60-90 minute, in care are loc procesul de alcooliza, se separa prin decantare glicerina bruta de esterii alchilici bruti, din care se indeparteaza alcoolul prin distilare, apoi esterii se filtreaza printr-un strat de bentonita tratata cu acid, se separa prin rectificare in film descendent, la o ratie de reflux de 2:1, la temperaturi de 155-170°C, si la presiuni de  $7 \times 10^{-2}$  -  $1.1 \times 10^{-1}$  mbar distilatul 1 de reziduul 1, din care se separa prin rectificare in film descendent, la o ratie de reflux de 2:1, la temperaturi de 165-175°C, si la presiuni de  $0.3 \times 10^{-2}$  -  $1.1 \times 10^{-1}$  mbar distilatul 2 de reziduul 2, distilatul 1 se amesteca cu distilatul 2, obtinandu-se o fractie de esteri alchilici ai acizilor grasi cu grad de saturare mai ridicat, care se va utiliza drept biocarburant diesel, iar reziduul 2, fiind o fractie de esteri alchilici ai acizilor grasi cu grad de polinesaturare ridicat, se trateaza in continuare cu glicerina in raport molar de 1:2.3-2.4 fata de esterii alchilici din reziduul 2, cu catalizator alcalin in proportie de 0.85-1.05% in greutate fata de reziduul 2, se mentine amestecul de reactie sub agitare la 125-135°C si o presiune de 25-30 mbar timp de 6-8 ore, cand se separa prin distilare un condens de alcool, trigliceridele brute obtinute se spala de doua ori cu solutii alcoolice 30% luate in proportie de 40% in greutate fata de reziduul 2, la temperatura de 70-80°C, se indeparteaza apa si volatilele prin distilare la vid, se trateaza uleiul cu continut marit de acizi grasi polinesaturati combinati sub forma de trigliceride, cu carbune activat la 70-75°C si se filtreaza printr-un strat de bentonita.

2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** alcoolul este ales dintre metanol sau etanol, catalizatorul alcalin este de tipul hidroxidului de sodiu, a hidroxidului de potasiu sau a metoxidului de sodiu, iar glicerina este selectata dintre glicerina de puritate inalta sau dintre glicerina bruta recuperata de la etapa de obtinere a esterilor metilici respectiv a esterilor etilici ai acizilor grasi, corectandu-se cantitatea in functie de concentratia acesteia.