



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00954**

(22) Data de depozit: **03/12/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2017** BOPI nr. **3/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2014 BOPI nr. **10/2014**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, 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.Cc 6, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 121913 B1; US 5434279

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



RO 129836 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui ulei cu conținut mărit de acizi grași
2 polinesaturați, combinați sub formă de trigliceride, și a unui biocarburant diesel, pe bază de
3 esteri metilici și/sau etilici ai acizilor grași, prin procesarea chimică a uleiului de pește.

4 Se cunosc efectele pozitive pentru sănătatea umană ale uleiurilor cu conținut de acizi
5 grași polinesaturați, în special a acizilor de tipul omega-3. Sursele alimentare cele mai
6 bogate sunt uleiurile de pește și cele provenite din anumite semințe de plante (de exemplu
7 in, cânepă, camelină etc.). Printre efectele benefice asupra sănătății, se remarcă reducerea
8 riscului de atac de cord și accident vascular cerebral, ameliorarea inflamațiilor și rigidității
9 articulațiilor, îmbunătățirea sănătății creierului, și încetinirea acumulărilor de plăci de aterom.
10 În scopul utilizării ca produse farmaceutice sau aditivi alimentari, pentru îmbunătățirea sănă-
11 tății umane, se recomandă procesarea uleiurilor polinesaturate brute, pentru îndepărtarea
12 contaminanților, mărirea concentrației în acizi cu polinesaturare superioară ($n \geq 3$) și elimi-
13 narea mirosului și/sau gustului neplăcut.

14 Se cunosc numeroase procedee de purificare și de concentrare a uleiului de pește
15 în derivați ai acizilor grași polinesaturați, de tipul acidului eicosapentaenoic, respectiv
16 docosahexaenoic, în scopul obținerii unor compoziții farmaceutice sau dietetice.

17 Astfel, un procedeu de extragere a unui amestec inodor de esteri etilici ai acizilor
18 eicosapentaenoic (EPA) și docosahexaenoic (DHA) din uleiul de pește brut constă din
19 transesterificarea trigliceridelor din uleiul de pește cu etanol la reflux, în prezența acidului
20 sulfuric utilizat drept catalizator. Esterii etilici astfel formați sunt apoi extrași cu un solvent (de
21 exemplu hexan), purificați pe o coloană cromatografică cu silicagel, desolventați prin distilare
22 la presiune atmosferică, și concentrați în esteri etilici ai acizilor polinesaturați, prin distilare
23 moleculară la o presiune de circa 10^{-3} mm Hg și la temperaturi de 65...70°C. Rezultă un
24 amestec cu conținut de esteri etilici ai acizilor EPA și DHA de minimum 65%, raportul dintre
25 esterii DHA/EPA fiind de cel puțin 3:2 (**Cornieri F., et al, US 5130061**).

26 Procedeul prezintă dezavantaje legate de sinteza în cataliza acidă a esterilor etilici
27 ai acizilor grași polinesaturați, care necesită timp de reacție îndelungat, ajungând până la
28 8 h, și de purificarea laborioasă a acestora pe coloana cromatografică și prin distilări
29 moleculare. În plus, trebuie subliniat că esterii etilici ai acizilor grași polinesaturați au utilizări
30 mai restrânse decât trigliceridele acestora, care sunt mai bine asimilate de organismul uman.

31 Se cunosc numeroase procedee de obținere a esterilor metilici și/sau etilici ai acizilor
32 grași, cu utilizări ca biocarburanți diesel, cunoscuți și sub denumirea de biodiesel. Sinteza
33 acestora are la bază alcooliza trigliceridelor componente ale materiilor grase, în cataliza
34 omogenă sau heterogenă. Dintre aceste procedee, cele mai frecvent aplicate industrial sunt
35 cele în cataliza omogenă de tip alcalin. În acest caz, condițiile de reacție sunt relativ blânde,
36 respectiv presiune atmosferică și temperaturi variind în intervalul 20...70°C. Se utilizează
37 catalizatori de tipul metoxidului/etoxidului de sodiu, hidroxizilor de potasiu sau de sodiu
38 dizolvați în metanol/etanol, și, după un timp de reacție de 45...90 min, rezultă o conversie în
39 esteri metilici/etilici ai acizilor grași de 90...97%. Prezența acizilor grași liberi în componența
40 materiilor grase și saponificarea esterilor acizilor grași, o reacție secundară nedorită, conduc
41 la impurificarea produsului cu săruri ale acizilor grași. Acestea, cunoscute și sub denumirea
42 de săpunuri alcaline, pe lângă efectul de impurificare a esterilor, îngreunează procesul de
43 separare a glicerinei de esterii bruți. Săpunurile alcaline se îndepărtează, de obicei, prin
44 spălarea esterilor cu apă, ceea ce creează numeroase probleme tehnologice, datorită
45 capacității emulsionante a acestora.

46 Un procedeu reprezentativ de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași se desfă-
47 șoară în mai multe etape. Astfel, în prima etapă, uleiurile vegetale se tratează cu o soluție de
48 acid de concentrație 0,5...5%, la temperaturi de 80...95°C, se separă fracția apoasă acidă
49 cu conținut de fosfatide de fracția uleioasă, care se tratează, în continuare, cu o soluție

RO 129836 B1

formată dintr-un hidroxid alcalin, dizolvat în metanol, la temperaturi relativ scăzute, și se separă fracția metanolică cu conținut de săruri ale acizilor grași de fracția uleioasă. Aceasta se tratează, în continuare, sub agitare cu o soluție de hidroxid alcalin dizolvat în metanol, luat în raport de 11,9...19,2% în greutate față de uleiul vegetal, la temperaturi de 15...70°C, timp de 15...60 min, se separă prin decantare sau separare centrifugală glicerina brută de esterii metilici bruți, care, în etapa următoare, se supun purificării prin spălări repetate cu o soluție apoasă de metanol. Din esterii metilici astfel purificați se îndepărtează apa și volatilele prin distilare la 60...80°C și presiuni de 10...50 torr, în final esterii fiind filtrați printr-un strat granular (**Stepan E., et al, RO 121913**).

Procedeul prezintă dezavantaje legate de purificarea prin spălări repetate cu soluții apoase de metanol, ceea ce conduce la ape reziduale.

De asemenea, se cunoaște un procedeu de obținere a esterilor acizilor grași cu alcoolii cu radical alifatic scurt, C₁-C₅, prin alcooliza trigliceridelor din uleiuri vegetale. Transesterificarea trigliceridelor cu alcoolii respectivi în exces are loc în cataliză alcalină, la temperaturi cuprinse între 5...40°C și presiune atmosferică. Catalizatorii utilizați sunt hidroxidul de sodiu și de potasiu, și alcoolatul de potasiu obținut prin reacția potasiului metalic cu alcoolii respectivi. Se separă glicerina rezultată, apoi se purifică esterii metilici, prin tratare cu soluții concentrate de acizi organici sau anorganici (**US 5434279**).

Se cunosc procedee de obținere a trigliceridelor acizilor grași, prin reacția esterilor alchilici (C₁-C₄) ai acizilor grași cu glicerina, de preferință în prezența unui catalizator alcalin.

Un astfel de procedeu reprezentativ cuprinde următoarele etape: a) inițial reacționează un amestec format dintr-un catalizator de tip carbonat de metal alcalin și glicerina cu un ester alchilic (C₁-C₄) al unui acid gras (C₆-C₂₂), aflat în exces stoechiometric substanțial, 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 reacționate; b) ulterior, se atinge o conversie superioară în trigliceride, prin reacția glicerinei cu grupe hidroxil parțial reacționate cu esterul alchilic (C₁-C₄) al acidului gras (C₆-C₂₂); 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, 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 mărit de acizi grași polinesaturați, combinați sub formă de trigliceride, inodor, și cu calități terapeutice superioare, împreună cu un biocarburant diesel pe bază de esteri metilici/etilici ai acizilor grași.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că uleiul de pește se deshidratează prin încălzire sub agitare și depresiune, până la un conținut de apă de maximum 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 pește, dizolvat în alcool, ales dintre metanol sau etanol, în proporție de 19,15...32,10% în greutate față de uleiul de pește, se menține agitarea masei de reacție în intervalul de temperatură de 65...90°C timp de 60...90 min, în care are loc procesul de alcooliză, se separă prin decantare glicerina brută de esterii alchilici bruți, din care se îndepărtează alcoolul prin distilare, apoi esterii se filtrează printr-un strat de

RO 129836 B1

1 bentonită tratată cu acid; se separă, prin rectificare în film descendent, la o rație de reflux de
2:1, la temperaturi de 155...170°C, și la presiuni de 7×10^{-2} ... $1,1 \times 10^{-1}$ mbar, un distilat 1 și
3 un reziduu 1; din reziduu 1 se separă, prin rectificare în film descendent, la o rație de reflux
de 2:1, la temperaturi de 165...175°C, și la presiuni de $0,3 \times 10^{-2}$... $1,1 \times 10^{-1}$ mbar, un distilat
5 2 și un reziduu 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
7 diesel, iar reziduu 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
9 sau glicerina brută recuperată de la etapa de obținere a esterilor metilici, respectiv a esterilor
etilici ai acizilor grași, corectându-se cantitatea în funcție de concentrația acesteia, în raport
11 molar de 1:2,3...2,4 față de esterii alchilici din reziduu 2, cu catalizator alcalin în proporție
de 0,85...1,05% în greutate față de reziduu 2; se menține amestecul de reacție sub agitare
13 la 125...135°C și o presiune de 25...30 mbar, timp de 6...8 h, când se separă prin distilare
un condens de alcool, trigliceridele brute obținute se spală de două ori cu soluții alcoolice
15 30%, luate în proporție de 40% în greutate față de reziduu 2, la temperatura de 70...80°C,
se îndepărtează apa și volatilele prin distilare la vid, se tratează uleiul cu conținut mărit de
17 acizi grași polinesaturați combinați sub formă de trigliceride, cu cărbune activat la 70...75°C,
și se filtrează printr-un strat de bentonită, produsul obținut fiind utilizat ca aditiv alimentar.

19 Inventția prezintă următoarele avantaje:

21 - face posibilă valorificarea superioară a uleiurilor brute cu conținut scăzut de acizi
grași polinesaturați, printr-o procesare complexă, în urma căreia se obțin două produse cu
valoare mare de întrebuințare: ulei cu conținut mărit de acizi grași polinesaturați combinați
23 sub formă de trigliceride, inodor, ușor asimilabil de organismul uman, cu calități terapeutice
superioare, și biocarburant diesel pe bază de esteri metilici/etilici ai acizilor grași;

25 - asigură consumuri reduse de materii prime și posibilitatea reciclării totale a
deșeurilor de fabricație, contribuind la reducerea costurilor de fabricație;

27 - utilizează, în etapa finală, de sinteză a trigliceridelor, glicerina brută, care rezultă ca
produs secundar de la sinteza esterilor metilici/etilici ai acizilor grași, contribuind la micșorarea
29 cheltuielilor aferente purificării acesteia și, în plus, la micșorarea timpului de reacție,
deoarece săpunurile alcaline prezente în glicerina brută facilitează contactarea celor doi
31 reactanți: unul hidrofob (esterii metilici/etilici) și celălalt hidrofil (glicerina); prezența meta-
nolului/etanolului în glicerina brută micșorează timpul de dizolvare a catalizatorului alcalin,
33 urmând a fi apoi înlăturat împreună cu metanolul/etanolul rezultat din reacție.

Se dau, în continuare, 3 exemple de realizare a invenției.

35 Exemplul 1

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată
37 electric, termometru, baie de ulei încălzită electric, condensator asamblat cu un balon colec-
tor pentru distilat și o pompă de vid, se introduc 2000 g ulei de pește menhaden brut, cu
39 indicele de saponificare 197,42 mg KOH/g și indicele de aciditate de 4,83 mg KOH/g, și
0,42% apă. Se pornește agitarea și încălzirea. La atingerea temperaturii de 80°C, se
41 cuplează pompa de vid și se colectează condensul apos. Se menține uleiul sub agitare, în
intervalul de temperatură de 80...90°C și de presiune de 5...10 torr, până când conținutul de
43 apă scade sub 0,05%. Se răcește uleiul la o temperatură mai mică de 60°C și se
transvazează într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată
45 electric, termometru, baie de ulei încălzită electric și condensator. Aici, uleiul se tratează sub
agitare cu o soluție formată prin dizolvarea a 18 g hidroxid de sodiu în 383 g metanol. Se
47 menține masa de reacție sub agitare la temperatura de 65...70°C, timp de 60 min. Se
transvazează amestecul într-o pâlnie, unde se separă, prin decantare, 393 g glicerină brută

RO 129836 B1

cu un conținut de 53,18% glicerină, de 2004 g esteri metilici bruți. Aceștia se transvazează în instalația inițială, unde se îndepărtează, prin distilare la vid, un condens metanolic care se poate reutiliza la etapa de sinteză. Esterii metilici se filtrează printr-un strat de bentonită tratată inițial cu acid, rezultând, în final, 1893 g esteri metilici ai acizilor grași bruți, cu compoziția conform tabelului 1.

Esterii bruți astfel obținuți se transvazează într-o instalație de separare prin rectificare la vid, cu film descendent, de tip DSL 5, de la firma UIC GmbH Germania. La o rație de reflux de 2:1, în intervalul de temperatură 155...165°C, la o presiune de 1,0...1,1 x 10⁻¹ mbar, se separă 822 g distilat 1 și 1055 g reziduu 1. Reziduu 1 se transvazează în aceeași instalație și, la o rație de reflux de 2:1, în intervalul de temperatură 165...175°C, la o presiune de 7...8 x 10⁻² mbar, se separă 262 g distilat 2 și 776 g reziduu 2. Distilatul 1 se amestecă cu distilatul 2, obținându-se 1084 g fracție de esteri metilici ai acizilor grași cu grad de saturare mai ridicat, care se vor utiliza drept biocarburant diesel, cunoscut sub denumirea de biodiesel, cu caracteristici în conformitate cu standardul SR EN 14214. Reziduu 2, fracție de esteri metilici ai acizilor grași cu grad de polinesaturare ridicat, se utilizează în continuare la sinteza trigliceridelor.

Astfel, 776 g reziduu 2 se introduc într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric, condensator asamblat cu un balon colector pentru distilat și o pompă de vid. Se pornește agitarea și se introduc în balon, peste reziduu 2, 92 g glicerină 99,9% și 22 g metoxid de sodiu 30%. Se pornește încălzirea și pompa de vid. Se menține amestecul de reacție în intervalul 125...130°C și la o presiune de 25...30 mbar, timp de 6 h. Se separă 90 g condens metanolic. Trigliceridele brute se spală de 2 ori cu câte 310 g soluție metanolică 30%, la temperatura de 70°C, apoi se îndepărtează apa și volatilele prin distilare la 25...30 mbar. Uleiul rezultat se tratează cu cărbune activat la 80...85°C și se filtrează printr-un strat de bentonită, obținându-se 742 g ulei cu 91,23% trigliceride ale acizilor grași polinesaturați. Uleiul se poate utiliza ca aditiv alimentar pentru corectarea carenței de acizi grași polinesaturați de tip omega-3.

Exemplul 2

Într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric, condensator asamblat cu un balon colector pentru distilat și o pompă de vid, se introduc 2000 g ulei de pește menhaden brut, cu indicele de saponificare 195,78 mg KOH/g și indicele de aciditate de 3,75 mg KOH/g, și 0,31% apă. Se pornește agitarea și încălzirea. La atingerea temperaturii de 90°C, se cuplează pompa de vid și se colectează condensul apos. Se menține uleiul sub agitare, în intervalul de temperatură de 85...90°C și de presiune de 5...10 mbar, până când conținutul de apă scade sub 0,05%. Se răcește uleiul la o temperatură mai mică de 70°C și se transvazează într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri, prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric și condensator. Aici, uleiul se tratează sub agitare cu o soluție formată prin dizolvarea a 23 g hidroxid de potasiu în 642 g etanol. Se menține masa de reacție sub agitare la temperatura de 85...90°C, timp de 90 min. Se transvazează amestecul într-o pâlnie peste 50 g apă, unde se separă, prin decantare, 624 g glicerină brută cu un conținut de 33,28% glicerină, de 2087 g esteri etilici bruți. Aceștia se transvazează în instalația inițială, unde se îndepărtează, prin distilare la vid, un condens etanolic care se poate reutiliza la etapa de sinteză. Esterii etilici se filtrează apoi printr-un strat de bentonită tratată inițial cu acid, rezultând, în final, 1949 g esteri etilici ai acizilor grași bruți, cu compoziția conform tabelului 2.

RO 129836 B1

1 Esterii etilici bruți astfel obținuți se transvazează într-o instalație de separare prin
rectificare la vid, cu film descendent, de tip DSL 5 de la firma UIC GmbH Germania. La o
3 rație de reflux de 2:1, în intervalul de temperatură 165...170°C la o presiune de 1,0...1,1 x
10⁻¹ mbar, se separă 787 g distilat 1 și 1150 g reziduu 1. Reziduu 1 se transvazează în
5 aceeași instalație și, la o rație de reflux de 2:1, în intervalul de temperatură 165...175°C, la
o presiune de 3...4 x 10⁻² mbar, se separă 382 g distilat 2 și 759 g reziduu 2. Distilatul 1 se
7 amestecă cu distilatul 2, obținându-se 1169 g fracție de esteri metilici ai acizilor grași cu grad
de saturare mai ridicat, care se vor utiliza drept biocarburant diesel. Reziduu 2, în cantitate
9 de 759 g, fracție de esteri etilici ai acizilor grași cu grad de polinesaturare ridicat, se
utilizează în continuare la sinteza trigliceridelor.

11 Astfel, 759 g reziduu 2 se introduc într-o instalație formată dintr-un balon cu 4 găuri,
prevăzut cu agitare acționată electric, termometru, baie de ulei încălzită electric, condensator
13 asamblat cu un balon colector pentru distilat și o pompă de vid. Se pornește agitarea și se
introduc în balon, peste reziduu 2, 90 g glicerina 99,9% și 8 g hidroxid de potasiu dizolvat
15 în 50 g etanol. Se pornește încălzirea și pompa de vid. Se menține amestecul de reacție în
intervalul 130...135°C și la o presiune de 25...30 mbar, timp de 8 h. Se separă 150 g condens
17 etanolic. Trigliceridele brute se spală de 2 ori cu câte 304 g soluție etanolică 30%, la
temperatura de 80°C, apoi se îndepărtează apa și volatilele prin distilare la 25...30 mbar.
19 Uleiul rezultat se tratează cu cărbune activat la 80...85°C și se filtrează printr-un strat de
bentonită, rezultând 724 g ulei cu 92,16% trigliceride ale acizilor grași polinesaturați. Uleiul
21 se poate utiliza ca aditiv alimentar pentru corectarea carenței de acizi grași polinesaturați de
tip omega-3.

23 Exemplul 3

25 Se respectă procedeul descris în exemplul 1 sau 2, înlocuindu-se glicerina 99,9% cu
glicerina brută recuperată de la etapa de obținere a esterilor metilici, respectiv a esterilor
27 etilici ai acizilor grași bruți, corectându-se cantitatea în funcție de concentrația glicerinei brute
utilizate.

29 *Tabelul 1*

Compoziția chimică a esterilor metilici ai acizilor grași din ulei de pește

Nr.	Componenti, % greutate	Esteri bruți	Distilat 1	Reziduu 1	Distilat 2	Reziduu 2
31	1	Tetradecanoat de metil, C14:0	8,58	19,21	0	0
33	2	Hexadecanoat de metil, C16:0	17,38	36,34	2,48	11,21
35	3	Hexadecenoat de metil, C16:01	14,42	26,94	4,69	21,61
	4	Hexadecatrienoat de metil, C16:3	0,84	1,62	0,32	1,56
37	5	Hexadecatetraenoat de metil, C16:4	1,12	0,41	1,93	0
	6	Octadecanoat de metil, C18:0	3,99	3,33	4,80	17,31
39	7	Octadecenoat de metil, C18:1	11,47	7,89	14,98	37,76
	8	Octadecadienoat de metil, C18:2	2,51	2,09	2,83	7,54
41	9	Octadecatrienoat de metil, C18:3	1,54	1,65	1,52	0
	10	Octadecatetraenoat de metil, C18:4	2,04	0,52	3,66	0,12
43	11	Eicosenoat de metil, C20:1	1,14	0	1,89	2,89

RO 129836 B1

Tabelul 1 (continuare)

Nr.	Componenți, % greutate	Esteri bruți	Distilat 1	Reziduu 1	Distilat 2	Reziduu 2
12	Eicosatetraenoat de metil, C20:4	1,90	0	3,53	0	4,51
13	Eicosapentaenoat de metil, C20:5	16,11	0	28,83	0	38,46
14	Docosapentaenoat de metil, C22:5	2,98	0	5,21	0	7,09
15	Docosahexaenoat de metil, C22:6	13,98	0	24,85	0	33,67

Tabelul 2

Compoziția chimică a esterilor etilici ai acizilor grași din ulei de pește

Nr.	Componenți, % greutate	Esteri bruți	Distilat 1	Reziduu 1	Distilat 2	Reziduu 2
1	Tetradecanoat de etil, C14:0	7,63	13,36	3,93	11,47	0
2	Tetradecenoat de etil, C14:1	0,33	0,86	0	0	0
3	Pentadecanoat de etil, C15:0	0,74	1,54	0	0	0
4	Hexadecanoat de etil, C16:0	21,41	41,04	7,99	23,73	0
5	Hexadecenoat de etil, C16:1	13,35	18,96	3,31	10,22	0
6	Hexadecadienoat de etil, C16:2	1,96	2,84	0,81	2,48	0
7	Hexadecatrienoat de etil, C16:3	1,32	0,75	0	0,58	0
8	Hexadecatetraenoat de etil, C16:4	0,70	0,55	0	0	0
9	Heptadecanoat de etil, C17:0	0,58	1,69	0,96	1,40	0
10	Octadecanoat de etil, C18:0	3,51	9,06	6,59	12,61	3,02
11	Octadecenoat de etil, C18:1	10,43	8,35	13,95	36,50	1,23
12	Octadecadienoat de etil, C18:2	1,21	0,11	1,09	0,12	1,65
13	Octadecatrienoat de etil, C18:3	1,08	0,31	1,53	0	2,42
14	Octadecatetraenoat de etil, C18:4	2,65	0,12	3,95	0	5,98
15	Eicosenoat de metil, C20:1	1,54	0	2,73	0,89	3,59
16	Eicosatetraenoat de etil, C20:4	1,27	0,33	1,73	0	1,93
17	Eicosapentaenoat de etil, C20:5	15,53	0,13	25,25	0	39,82
18	Docosapentaenoat de etil, C22:5	2,75	0	4,66	0	8,17
19	Docosahexaenoat de etil, C22:6	12,01	0	21,52	0	32,19

Revendicări

1

3

5

7

9

11

13

15

17

19

21

23

25

27

29

31

33

1. Procedeu de obținere a unui ulei cu conținut mărit de acizi grași polinesaturați combinați sub formă de trigliceride, și a unui biocarburant diesel, pe bază de esteri metilici și/sau etilici ai acizilor grași, prin procesarea chimică a uleiului de pește, în mai multe etape, **caracterizat prin aceea că** uleiul de pește se deshidratează prin încălzire sub agitare și depresiune, până la un conținut de apă de maximum 0,05%, se tratează sub agitare cu catalizator alcalin în proporție de 0,9...1,15% în greutate față de uleiul de pește, dizolvat în alcool în proporție de 19,15...32,10% în greutate față de uleiul de pește, se menține agitarea masei de reacție în intervalul de temperatură de 65...90°C timp de 60...90 min, în care are loc procesul de alcooliză, se separă prin decantare glicerina brută de esterii alchilici bruți, 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 rație de reflux de 2:1, la temperaturi de 155...170°C, și la presiuni de 7×10^{-2} ... $1,1 \times 10^{-1}$ mbar, un distilat 1 și un reziduu 1; din reziduu 1 se separă prin rectificare în film descendent, la o rație de reflux de 2:1, la temperaturi de 165...175°C și la presiuni de $0,3 \times 10^{-2}$... $1,1 \times 10^{-1}$ mbar, un distilat 2 și un reziduu 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 reziduu 2, fiind o fracție de esteri alchilici ai acizilor grași cu grad de polinesaturare ridicat, se tratează în continuare cu glicerina în raport molar de 1:2,3...2,4 față de esterii alchilici din reziduu 2, cu catalizator alcalin în proporție de 0,85...1,05% în greutate față de reziduu 2; se menține amestecul de reacție sub agitare la 125...135°C și o presiune de 25...30 mbar timp de 6...8 h, când se separă prin distilare un condens de alcool, trigliceridele brute obținute se spală de două ori cu soluții alcoolice 30%, luate în proporție de 40% în greutate față de reziduu 2, la temperatura de 70...80°C, se îndepărtează apa și volatilele prin distilare la vid, se tratează uleiul cu conținut mărit de acizi grași polinesaturați combinați sub formă de trigliceride, cu cărbune activat la 70...75°C și se filtrează printr-un strat de bentonită, produsul obținut fiind utilizat ca aditiv alimentar.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** alcoolul este ales dintre metanol sau etanol, catalizatorul alcalin este ales dintre hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu sau metoxid de sodiu, iar glicerina este selectată dintre glicerina de puritate înaltă sau glicerina brută recuperată de la etapa de obținere a esterilor metilici, respectiv a esterilor etilici ai acizilor grași, corectându-se cantitatea în funcție de concentrația acestora.

