



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00407**

(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:
RO a 2001 00906; US 4652406

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

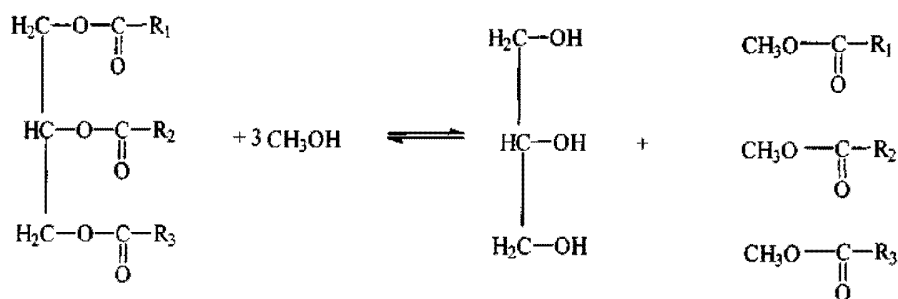


Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a esterilor metilici ai acizilor grași omega 3, omega 6 și omega 9 din uleiul rafinat de urs.

Esterii metilici ai acizilor grași sunt larg utilizați ca intermediari în producerea de detergenți, emulgatori, stabilizatori, agenți de umectare, agenți de tratare a textilelor. Cantități mai mici de esteri metilici ai acizilor grași sunt utilizate într-o varietate de aplicații directe și indirecte: aditivi alimentari, inclusiv de deshidratare a strugurilor pentru a produce stafide, agenți sintetici de aromatizare, precum și în lubrifianți metalici utilizați pentru articole metalice destinate uzului alimentar. Esterii metilici ai acizilor grași sunt, de asemenea, utilizați ca intermediari în producerea unei varietăți de ingrediente alimentare [R. Pearson APAG Secretary General "The safety of fatty acid methyl esters & their acceptability as immediate previous cargoes to be used in foods after further processing", (09.01.1997)].

Huang Chifu [WO 20-11/056327] revendică o nouă descoperire referitoare la activitatea antimicrobiană 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.

Obținerea esterilor metilici ai acizilor grași se realizează prin procedee cunoscute de transesterificare a trigliceridelor cu alcool metilic în cataliză bazică [RO 109328] [Utai Klinkerson, Aran H-Kittikun, Pavinee Chinachoti, Pairat Sophanodora. Food Chemistry, 87, 415-421, (2004)], în cataliză acidă [RO 109328]; [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 aid-catalyzed transesterification of crude rice bran oil for biodiesel production", www.revistavirtualpro.comn] 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-alcooxid 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:



Cererea de brevet de invenție a 2001 00906 prezintă un procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași utilizați ca intermediari la fabricarea săpunurilor, alcanolamidelor acizilor grași, alcoolilor grași, esterilor acizilor grași și a altor tenside și intermediari pentru acestea. Procedeu constă în tratarea uleiurilor vegetale sau a grăsimilor animale cu metanol și acid sulfuric, la reflux, timp de 30...45 min; extragerea grăsimilor preesterificate cu metanol sub agitare, la temperaturi de 20...50°C, timp de 15 min, urmată de separarea fracției metanolice, care se tratează sub agitare cu o soluție de hidroxid de sodiu dizolvat în metanol, în una sau mai multe etape succesive, după care se separă glicerina brută de esterii metilici bruți prin decantare sau separare centrifugală, esterii metilici bruți fiind purificați prin extracție cu solvenți, în una sau mai multe etape succesive. Din documentul US 4652406 se cunoaște un procedeu de obținere a esterilor acizilor grași. Procedeu constă în transesterificarea catalitică a grăsimilor naturale și uleiului care conține acizi grași liberi. Într-o primă etapă, acizii grași liberi prezenți

RO 129085 B1

reacționează cu un alcool C_1-C_4 , de exemplu, metanol, în prezență de catalizator acid de esterificare, de exemplu, acid *p*-toluensulfonic, la o temperatură de 50...120°C, la presiunea atmosferică. Amestecul rezultat se separă în două faze: o fază alcoolică, ce conține catalizatorul acid de esterificare și o parte din apa de reacție, și o fază uleioasă. Faza uleioasă este reacționată cu un extractant format din glicerină și metanol, pentru îndepărtarea apei de reacție reziduale. Într-o fază finală, faza uleioasă obținută este transesterificată cu alcooli C_1-C_4 , de exemplu, metanol, în prezență de catalizator cum ar fi metoxid de sodiu.

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

Procedeul de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași de tip omega 3, omega 6 și omega 9, prin transesterificarea uleiului rafinat de urs cu alcool metilic, în prezență de catalizator, conform invenției, constă în amestecarea uleiului rafinat de urs cu o densitate de 0,863 g/cm³ cu alcool metilic p.a. absolut, la o temperatură de 60...65°C, timp de 3...4 h, în prezență de acid *p*-toluen sulfonic sau acid sulfuric soluție metanolică 30% în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, apoi, peste masa de reacție răcită la 50°C, se adaugă o soluție metanolică de hidroxid de sodiu sau metoxid de sodiu în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, se amestecă timp de 2...3 h, la o temperatură de 60...65°C, după care masa de reacție se răcește, se separă, iar stratul organic superior se diluează cu hexan, se usucă și se concentrează, apoi se purifică prin cristalizare, pentru obținerea unui ulei cu conținut ridicat de esteri metilici ai acizilor grași cu o densitate relativă de 0,889 și un indice de refracție de 1,49.

Acest procedeu prezintă următoarele avantaje:

- conversia trigliceridelor în esterii metilici 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 metilici 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.

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

Tabel

Profil de esteri metilici ai acizilor grași (g.c.) %	Denumire probă					
	Ulei rafinat	Ex. 1	Ex. 2	Ulei rafinat de urs	Ex. 3	Ex. 4
C12:0 (acid lauric)	4	4	4	6	5	6
C14:0 (acid miristic)	66	65	64	9	86	88
C16:0 (acid palmitic)	2749	2736	2737	3111	3080	3076
C16:1c (acid palmitoleic)	706	689	696	918	897	903

RO 129085 B1

Tabel (continuare)

Profil de esteri metilici ai acizilor grași (g.c.) %	Denumire probă					
	Ulei rafinat	Ex. 1	Ex. 2	Ulei rafinat de urs	Ex. 3	Ex. 4
C18:1t (acid elaidic)	26	30	28	35	-	-
C18:1c (acid oleic) (acid ω 9)	3531	3561	3553	3376	3464	3430
C18:2c (acid linoleic) (acid ω 6)	1810	1790	1800	1311	1307	1309
C20:0 (acid arahidic)	5	5	5	4	-	-
C18:3α (acid α linolenic) (acid ω 3)	141	138	139	159	155	156
Acid 18:3γ (acid γ linolenic) (acid ω 6)	55	5	5	5	5	5
C20:1c (acid 11-eicosenoic) (acid ω 9)	24	25	25	23	25	25
C20:4 (acid arahidonic) (acid ω6)	23	22	22	15	15	15
Total acizi C18: 1- izomeri trans	26	30	28	35	-	-
Total acizi C18: 2 - izomeri trans	17	15	9	26	29	62
Total acizi C18: 3 - izomeri trans	10	10	110	13	12	13
Total acizi grași - izomeri trans	53	55	47	74	41	75
Total acizi omega 3	141	138	139	159	155	156
Total acizi omega 6	1839	1857	1827	1331	1327	1329
Total acizi omega 9	3555	3586	3578	3399	3489	3455

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.

În continuare se dau 4 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Într-un balon tip pară, capacitate 250 ml, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, pâlnie picurare, baie de încălzire, se introduc 140 ml (120,9 g, densitatea 0,863 g/cm³) ulei rafinat de urs și 60 ml alcool metilic p.a. absolut, și se încălzesc sub agitare la 60°C, după care se adaugă catalizatorul - acid sulfuric soluție metanolică 30%, în proporție de 1% față de cantitatea de ulei. Se încălzește sub agitare timp de 3 h, la 65°C. În continuare se răcește masa de reacție la 50°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 50°C, se adaugă hidroxid de sodiu (1% față de cantitatea de ulei) soluție metanolică. Se încălzește masa de reacție, sub agitare la aceeași temperatură, timp de 3 h. Sfârșitul reacției de

RO 129085 B1

transesterificare a fost pus în evidență prin cromatografie în strat subțire, când s-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime - uleiul de urs rafinat (faza staționară - silicagel 60 G, faza mobilă - n-hexan:acetat de etil:acid acetic: 90:10:1(v:v:v)). Se lasă la separat timp de 2 h. Se separă stratul inferior ce conține glicerină (51,9 g). Stratul organic superior (123,17 g), conținând esterii metilici ai acizilor grași, se diluează cu hexan (150 ml), se spală cu apă (200 ml), până la pH neutru, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru și se concentrează la evaporatorul rotativ. Se obțin 118 g ulei ce conține esterii metilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 300 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece timp de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 75 g ulei ce conține esterii metilici ai acizilor grași, (densitate relativă 1,89; indice de refracție 1,49). Profilul de esteri metilici ai acizilor grași a fost determinat prin gaz-cromatografie (tabel).

Exemplul 2

Într-un balon tip pară, capacitate 250 ml, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, pâlnie picurare, baie de încălzire, se introduc 110 ml (120,9 g, densitatea 0,863 g/cm³) ulei rafinat de urs, și 40 ml alcool metilic p.a. absolut, și se încălzesc sub agitare la 60°C, după care se adaugă catalizatorul - acid sulfuric soluție metanolică 30%, în proporție de 1% față de cantitatea de ulei. Se încălzește sub agitare timp de 4 h, la 65°C. În continuare se răcește masa de reacție la 50°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 50°C, se adaugă metoxid de sodiu (1% față de cantitatea de ulei) soluție metanolică. Se încălzește masa de reacție, sub agitare la aceeași temperatură, timp de 2 h. Sfârșitul reacției de transesterificare a fost pus în evidență prin cromatografie în strat subțire, când s-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime - uleiul de urs rafinat (faza staționară - silicagel 60 G, faza mobilă - n-hexan:acetat de etil:acid acetic: 90:10:1 (v:v:v)). Se lasă la separat timp de 2 h. Se separă stratul inferior, ce conține glicerină (29,79 g). Stratul organic superior (98,35 g), conținând esterii metilici ai acizilor grași, se diluează cu hexan (100 ml), se spală cu apă (200 ml), până la pH neutru, se usucă pe sulfat de sodiu anhidru și se concentrează la evaporatorul rotativ. Se obțin 95 g ulei ce conține esterii metilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 285 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece timp de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 65 g ulei ce conține esterii metilici ai acizilor grași (densitate relativă 1,89; indice de refracție 1,49). Profilul de esteri metilici ai acizilor grași a fost determinat prin gaz-cromatografie (tabel).

Exemplul 3

Într-un balon tip pară, capacitate 250 ml, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, pâlnie picurare, baie de încălzire, se introduc 40 ml alcool metilic p.a. absolut și 140 ml (120,9 g, densitatea 0,8635 g/cm³) ulei de urs rafinat, și se încălzește sub agitare la 60...65°C, după care se adaugă 1,209 g acid *p*-toluensulfonic monohidrat. Se încălzește sub agitare energetică, timp de 3 h, la 60...65°C. În continuare, se răcește masa de reacție la 50°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 50°C, se adaugă o soluție metanolică de hidroxid de sodiu (1,209 g hidroxid de sodiu dizolvat în 20 ml alcool metilic p.a. absolut). Se încălzește masa de reacție la 60...65°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 de urs rafinat (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 50°C și se lasă la separat timp de 2 h. Se adaugă 200 ml apă caldă (temperatura de 50°C), pentru îndepărtarea urmelor de catalizator. Se agită circa 30 min la aceeași temperatură, și apoi se lasă la separat. Se separă stratul inferior 51,9 g glicerină. Stratul superior se usucă pe sulfat de

RO 129085 B1

sodiu anhidru, după care se filtrează. Se obțin 117,3 g ulei ce conține esteri metilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 300 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece timp de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 72,5 g ulei ce conține esterii metilici ai acizilor grași (densitate relativă 1,89; indice de refracție 1,49). Profilul de esteri metilici ai acizilor grași a fost determinat prin gaz-cromatografie (tabel).

Exemplul 4

Într-un balon tip pară, capacitate 250 ml, prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, pâlnie picurare, baie de încălzire, se introduc 40 ml alcool metilic p.a. absolut și 140 ml (120,9 g, densitatea 0,8635 g/cm³) ulei de urs rafinat, și se încălzește sub agitare la 60...65°C, după care se adaugă 1,209 g acid *p*-toluensulfonic monohidrat. Se încălzește sub agitare energetică, timp de 3 h, la 60...65°C. În continuare se răcește masa de reacție la 50°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 50°C, se adaugă o soluție metanolică de metoxid de sodiu (1,209 g de sodiu dizolvat în 20 ml alcool metilic p.a. absolut). Se încălzește masa de reacție la 60...65°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 de urs rafinat (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 50°C și se lasă la separat timp de 2 h. Se adaugă 200 ml apă caldă (temperatura de 50°C), pentru îndepărtarea urmelor de catalizator. Se agită circa 30 min la aceeași temperatură, și apoi se lasă la separat. Se separă stratul inferior 50 g glicerină. Stratul superior se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, după care se filtrează. Se obțin 115 g ulei ce conține esteri metilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 300 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece, timp de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 70 g ulei ce conține esterii metilici ai acizilor grași (densitate relativă 1,89; indice de refracție 1,49). Profilul de esteri metilici ai acizilor grași a fost determinat prin gaz-cromatografie (tabel).

Procedeu de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași de tip omega 3, omega 6 și omega 9, prin transesterificarea uleiului rafinat de urs cu alcool metilic, în prezență de catalizator, caracterizat prin aceea că se amestecă ulei rafinat de urs, cu o densitate de 0,863 g/cm ³ , cu alcool metilic p.a. absolut, la o temperatură de 60...65°C, timp de 3...4 h, în prezență de acid <i>p</i> -toluen sulfonic sau acid sulfuric soluție metanolică 30% în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, apoi, peste masa de reacție răcită la 50°C, se adaugă o soluție metanolică de hidroxid de sodiu sau metoxid de sodiu în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, se amestecă timp de 2...3 h, la o temperatură de 60...65°C, după care masa de reacție se răcește, se separă, iar stratul organic superior se diluează cu hexan, se usucă și se concentrează, apoi se purifică prin cristalizare, pentru obținerea unui ulei cu conținut ridicat de esteri metilici ai acizilor grași cu o densitate relativă de 0,889 și un indice de refracție de 1,49.	3
	5
	7
	9
	11
	13

