

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 654 528 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **93870224.8**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11C 3/04**, C11C 3/10,  
C10L 1/02

(22) Date de dépôt: **22.11.93**

(43) Date de publication de la demande:  
**24.05.95 Bulletin 95/21**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT DE ES FR GB IT NL**

(71) Demandeur: **Gheorghiu, Mihail**  
**Lt L. Emmerechtsplein 4,**  
**Box 8**  
**B-1853 Strombeek-Bever (BE)**

(72) Inventeur: **Gheorghiu, Mihail**  
**Lt L. Emmerechtsplein 4,**  
**Box 8**  
**B-1853 Strombeek-Bever (BE)**

(74) Mandataire: **Schmitz, Yvon et al**  
**GEVERS Patents,**  
**Brussels Airport Business Park,**  
**Holidaystraat 5**  
**B-1831 Diegem (BE)**

(54) **Procédé de fabrication d'esters méthyliques d'acides gras à partir d'une huile ou graisse naturelle, esters méthyliques tels qu'ainsi obtenus et leur utilisation.**

(57) Procédé de fabrication d'esters méthyliques d'acides gras à partir d'une huile ou d'une graisse naturelle par transestérification avec du méthanol en présence d'un catalyseur, dans lequel on utilise, comme catalyseur, un catalyseur à base d'organotitanate, en particulier l'orthotitanate de tétrabutyle, esters méthyliques tels qu'ainsi obtenus et leur utilisation comme carburants.

**EP 0 654 528 A1**

La présente invention est relative à un procédé de fabrication d'esters méthyliques d'acides gras à partir d'une graisse ou d'une huile naturelle par transestérification avec du méthanol en présence d'un catalyseur.

Les esters méthyliques dérivés d'huile ou de graisse naturelle sont devenus importants dans l'industrie oléochimique comme carburants ou comme matières premières pour la fabrication de plusieurs dérivés, tels que des alcools gras ou des alcanolamides gras. Ces esters méthyliques peuvent être fabriqués par estérification d'acides gras mais le procédé classique utilisé pour fabriquer ces esters méthyliques est la transestérification catalytique ou méthanolyse des triglycérides, c'est-à-dire une substitution d'ester, avec un excès de méthanol. Au cours de la transestérification qui se fait d'après le schéma réactionnel suivant :

huile ou graisse + méthanol → esters méthyliques + glycérol

la molécule de glycérol dans le triglycéride est remplacée par trois molécules de méthanol. La fabrication d'esters méthyliques par transestérification est décrite dans "Manufacture of Fatty Alcohols Based on Natural Fats and Oils" de U.R. Kreutze, JAOCS, vol. 61, n° 2 (février 1984), pages 343-345 et dans "CEH Marketing Research Report - Detergent Alcohols" de R.F. Modler et coll., 1990, Chemical Economics Handbook, SRI International.

Dans ces procédés connus, on obtient un bon rendement en esters d'acides gras par l'utilisation d'un catalyseur alcalin, tel que l'hydroxyde de sodium ou de potassium en solution dans de l'alcool méthylique ou le méthylate de sodium.

L'utilisation d'un catalyseur alcalin présente cependant plusieurs inconvénients :

- le catalyseur alcalin est très corrosif et le milieu de réaction étant donné son pH élevé (de l'ordre de 8 à 10) donne également des sous-produits très corrosifs; l'équipement utilisé pour le procédé doit par conséquent être en acier inoxydable;
- une étape supplémentaire de neutralisation des acides gras libre contenus dans l'huile ou la graisse avec séparation du savon ainsi formé est nécessaire;
- une étape supplémentaire de raffinage des eaux glycélineuses et de séparation du sel est également nécessaire;
- les rendements de la récupération du méthanol en excès et du glycérol sont faibles.

Un des buts essentiels de la présente invention consiste à remédier aux inconvénients précités des procédés existants et à prévoir un procédé industriellement et économiquement valable permettant d'obtenir des esters méthyliques en un rendement élevé et qui ne nécessite pas notamment la neutralisation des acides gras et qui n'utilise ou ne donne

pas de produits corrosifs.

A cet effet, le procédé suivant l'invention consiste à utiliser, comme catalyseur, un catalyseur à base d'organotitanate.

Avantageusement, l'organotitanate est choisi dans le groupe comprenant les orthotitanates de tétraalkyle, les titanates de crésyle monomère et polymère, le lactate de titane, le titanate stéarique, le titanate de 2-éthylhexyle, le titanate de n-butyle polymère, l'acétylacétonate de titane, le titanate de triéthanolamine et le titanate d'octylène glycol et les mélanges de deux ou de plus de deux de ces substances.

Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention, on utilise comme organotitanate un orthotitanate de tétraalkyle comportant de 1 à 5 atomes de carbone, l'orthotitanate de tétrabutyle convenant particulièrement bien à cet égard.

Suivant une forme de réalisation particulièrement avantageuse de l'invention, le catalyseur comprend de l'acétylacétonate de zinc, la quantité en poids d'acétylacétonate de zinc étant de 2 à 5 % et de préférence de 3 % par rapport au titane du catalyseur.

Suivant un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'huile ou la graisse, le méthanol et le catalyseur sont mélangés avant d'être soumis à la transestérification.

Suivant un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, on réalise la transestérification à une pression de 35 à 60 bars, de préférence de 45 à 55 bars et à une température de 150 à 300 °C, de préférence de 200 à 250 °C, une pression se situant entre 48 et 50 bars et une température entre 222 et 227 °C s'avérant particulièrement avantageuses.

La présente invention concerne également les esters méthyliques d'acides gras tels qu'ainsi obtenus et leur utilisation comme carburants en mélange ou non avec d'autres carburants.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après à titre d'exemple non limitatif ou de quelques formes particulières de l'invention.

La présente invention est donc relative à un procédé de fabrication d'esters méthyliques d'acides gras à partir d'une huile ou graisse naturelle par transestérification avec du méthanol en présence d'un catalyseur, qui consiste à utiliser, comme catalyseur, un catalyseur comprenant un ou plusieurs organotitanates. Parmi les organotitanates pouvant convenir à cet effet, on citera notamment les orthotitanates de tétraalkyle, notamment les orthotitanates de tétraalkyle comportant de 1 à 5 atomes de carbone, les titanates de crésyle monomère et polymère, le lactate de titane, le titanate stéarique, le titanate de 2-éthylhexyle, le titanate de n-butyle polymère, l'acétylacétonate de titane, le

titanate de triéthanolamine et le titanate d'octylène glycol. Les orthotitanates de tétraalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> s'avèrent particulièrement avantageux; des exemples de ceux-ci sont notamment les orthotitanates de tétraéthyle, tétrapropyle, tétraisopropyle, tétra-

5 butyle et tétraisobutyle. L'orthotitanate de tétrabutyle est l'organotitanate préféré comme catalyseur. Le catalyseur peut également comprendre une petite quantité d'acétylacétonate de zinc, qui accroît l'activité de l'organotitanate, la quantité en poids d'acétylacétonate de zinc du catalyseur étant de 2 à 5 % et de préférence de 3 % par rapport au titane.

Suivant l'invention, l'huile ou la graisse, le méthanol et le catalyseur sont mélangés avant d'être introduits dans le réacteur de transestérification dans le but, d'une part, d'obtenir une fine dispersion du catalyseur dans la masse réactionnelle et, d'autre part, de protéger le catalyseur d'une présence trop longue avec les radicaux hydroxyle du méthanol. Ce mélange préalable, lorsqu'on en effectue un, et la transestérification sont réalisés d'une manière générale à une pression de 35 à 60 bars et à une température de 150 à 300 °C, une pression de 45 à 55 bars et une température de 200 à 250 °C étant préférables. On obtient cependant des résultats particulièrement avantageux avec une pression se situant entre 48 et 50 bars et une température se situant entre 222 et 227 °C. L'huile ou la graisse et le méthanol sont maintenus généralement en présence du catalyseur à base d'organotitanate pendant environ 0,5 à 4 heures, et de préférence pendant 2 à 3 heures. On obtient un bon rendement réactionnel lorsque la quantité en poids de catalyseur par tonne d'huile ou de graisse est comprise entre 0,5 et 1,5 kg et de préférence lorsqu'elle est de l'ordre de 1,3 kg. Pour obtenir des esters méthyliques d'acides gras à partir d'une huile ou graisse naturelle par transestérification, on doit mélanger la graisse ou l'huile avec un excès de méthanol qui correspond à 1-3 fois la quantité stoechiométrique nécessaire pour remplacer le glycérol lié dans la graisse ou l'huile.

L'huile ou la graisse à mélanger avec le méthanol peut contenir une acidité libre, c'est-à-dire une teneur en acides gras libres allant jusqu'à 5 % et ne doit pas par conséquent normalement être neutralisée. Toutefois, étant donné que le catalyseur à base d'orthotitanate requiert une huile ou graisse à faible teneur en eau et en phosphore, l'huile ou la graisse devra donc être prétraitée avant son éventuel mélange préalable avec le méthanol et le catalyseur et la réaction de transestérification. Suivant l'invention, le prétraitement de l'huile ou de la graisse comporte deux étapes, à savoir le dégom-

10 mage acide pour réduire sa teneur en phosphore à 50 ppm ou moins et le prétraitement à sec suivi d'une filtration, par exemple sur terre décolorante,

pour réduire l'humidité à environ 0,01 % et la teneur en phosphore à 15 ppm ou moins. On notera que la plupart des huiles végétales, telles que l'huile de colza, ont une teneur en humidité de 0,3 à 0,5 % et contiennent 1 à 2 % de gommes (phospholipides). L'huile ou la graisse brute devra par conséquent être soumise au prétraitement à deux étapes précité, c'est-à-dire à l'étape de dé-

15 gommage acide et à l'étape de séchage combinée avec la filtration. Au cours de l'étape de dégomme-

20 ge, la teneur en phosphore sera réduite par exemple à 25-50 ppm et au cours de l'étape de séchage et filtration, l'humidité sera réduite par exemple à 0,01 % et la teneur en phosphore sera encore réduite, par exemple à 10-15 ppm. Il est bien entendu que lors de l'utilisation d'huile dégommée, seule l'étape de séchage sera nécessaire.

Par huile ou graisse naturelle, il est entendu dans le cadre de la présente invention une huile ou graisse ayant une chaîne linéaire d'acides gras. Les huiles végétales sont toutes utilisables, en particulier l'huile de colza, l'huile de palme et l'huile de palmiste. Les graisses animales sont également toutes utilisables.

Le mélange liquide préchauffé comprenant l'huile ou la graisse à traiter, le méthanol, d'une pureté d'au moins 99 %, avantageusement de 99,5 % et le catalyseur est de préférence introduit en continu par une pompe à haute pression dans le réacteur. Il traverse la zone de transestérification maintenue aux température et pression spécifiées. Pendant la réaction de transestérification, le catalyseur est consommé et finalement éliminé comme résidu. On notera, à cet égard, qu'il n'est pas nécessaire que l'huile ou la graisse, le méthanol et le catalyseur soient mélangés avant l'introduction dans le réacteur. Le mélange peut avoir lieu en partie ou complètement dans le réacteur. L'huile et le catalyseur peuvent être mélangés et ce mélange peut être introduit dans le réacteur en même temps que le méthanol ou bien les trois composants peuvent être introduits simultanément dans le réacteur et y être mélangés.

Après la réaction, dont la durée est de l'ordre de 0,5 à 4 heures et de préférence de 2 à 3 heures, le produit sortant du réacteur est ensuite soumis à une évaporation instantanée dans un premier séparateur où l'excès de méthanol est évaporé. Ce méthanol évaporé est recyclé après condensation et distillation et réutilisé dans la transestérification. Le mélange est ensuite transféré vers un deuxième séparateur qui élimine les dernières traces de méthanol. Le mélange d'esters méthyliques et de glycérol est introduit dans un décanteur. La phase supérieure est constituée par les esters méthyliques et la phase inférieure est constituée de glycérol. Le glycérol n'exige aucun raffinage et il peut être directement concentré de

40-50 % à 82-88 %. Le glycérol de qualité pharmacopée est obtenu par distillation du produit concentré. Le glycérol présent dans les esters méthyliques est séparé par lavage à contre-courant avec de l'eau déminéralisée. Si cela s'avère nécessaire, les esters méthyliques sont distillés. La pureté des esters méthyliques avant la distillation est supérieure à 95 %.

Si les esters méthyliques obtenus suivant le procédé de l'invention sont utilisés comme carburant en mélange avec d'autres carburants, par exemple à raison de 50/50 avec du gazole, ils ne doivent pas être distillés mais seulement séchés à une teneur en humidité inférieure à 0,05 %. S'ils sont utilisés comme carburant à 100 % ou comme matière première pour des dérivés oléochimiques, ils doivent être distillés à une pureté supérieure à 98,5 %. Ces esters méthyliques d'acides gras peuvent également être transformés par hydrogénation en présence d'un catalyseur au chromite de cuivre en alcools gras. La conversion en alcanolamides, en esters sulfonés ou en d'autres dérivés est possible par des réactions classiques connues.

Les quelques exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention sans toutefois constituer une limitation à celle-ci.

#### Exemple 1

1000 kg d'huile de palme et/ou d'huile de palmiste sont mélangés à 300 kg de méthanol et 1,5 kg d'orthotitanate de tétraisobutyle, à une pression de 50 bars et une température de 220 °C et puis transférés dans un réacteur maintenu également sous une pression de 50 bars et à une température de 220 °C. Le mélange dans le réacteur est soumis à une vitesse spatiale horaire liquide (LHSV) de 4-6 m/heure et y est maintenu pendant 2,5 heures. Le produit sortant du réacteur est soumis à une évaporation instantanée, une séparation et une décantation. Les esters méthyliques obtenus ont une pureté de plus de 95 %.

#### Exemple 2

De l'huile de colza brute obtenue par pression et extraction par solvant contenant moins de 4 % d'acides gras libres, une humidité de 0,5 %, 2 % de gommes et 1 % de matières solides, est dégommée et séchée. 1000 kg de cette huile sont ensuite mélangés à 300 kg de méthanol et 1,5 kg d'orthotitanate de tétraisopropyle et traités sous les mêmes conditions que celles de l'Exemple 1. Les esters méthyliques obtenus ont également une pureté de plus de 95 %.

#### Exemple 3

On répète l'Exemple 1 mais avec de l'huile de colza à la place de l'huile de palme et/ou de palmiste. On obtient des résultats similaires.

#### Exemple 4

On mélange 1000 kg d'huile de palme, de palmiste ou de colza à 300 kg de méthanol et 1,5 kg d'orthotitanate de tétraisobutyle contenant 3 % en poids d'acétylacétate de zinc (par rapport au titane) et on procède ensuite sous les mêmes conditions que celles illustrées dans l'Exemple 1. On obtient également des esters méthyliques avec une pureté de plus de 95 %.

Outre les avantages qui ont déjà été mentionnés précédemment, le procédé de préparation d'esters méthyliques suivant l'invention est extrêmement simple et économique à réaliser. L'huile ou la graisse brute ne doit être que dégommée et séchée et ne nécessite pas comme dans les procédés classiques une étape d'élimination des acides gras par voie chimique (neutralisation alcaline) ou par voie physique (entraînement à la vapeur). Le glycérol brut obtenu contient très peu de produits non volatils et n'a besoin ni d'un raffinage chimique ni d'une séparation des savons avant la concentration. Les esters méthyliques bruts obtenus ont également une très grande pureté. Comme on l'a déjà précisé, compte tenu du fait que le catalyseur n'est pas alcalin et n'est pas corrosif et qu'aucun sous-produit corrosif ne se forme, le réacteur et les accessoires peuvent être construits essentiellement en acier doux et, par exemple, partiellement en acier inoxydable ordinaire SS 304. Outre le fait que le procédé peut être appliqué en continu la consommation en catalyseur est également très faible et n'aura que peu d'influence sur la pureté des produits finals et sur les coûts opératoires du procédé.

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.

#### Revendications

1. Procédé de fabrication d'esters méthyliques d'acides gras à partir d'une huile ou d'une graisse naturelle par transestérification avec du méthanol en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce qu'on utilise, comme catalyseur, un catalyseur à base d'organotitanate.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'organotitanate est choisi dans le

- groupe comprenant les orthotitanates de tétraalkyle, les titanates de crésyle monomère et polymère, le lactate de titane, le titanate stéarique, le titanate de 2-éthylhexyle, le titanate de n-butyle polymère, l'acétylacétonate de titane, le titanate de triéthanolamine, le titanate d'octylène glycol et les mélanges de deux ou de plus de deux de ces substances.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise, comme organotitanate, un orthotitanate de tétraalkyle comportant de 1 à 5 atomes de carbone. 10
  4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'orthotitanate de tétraalkyle est l'orthotitanate de tétrabutyle. 15
  5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le catalyseur comprend de l'acétylacétonate de zinc. 20
  6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la quantité en poids d'acétylacétonate de zinc du catalyseur est de 2 à 5 % par rapport au titane. 25
  7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la quantité en poids d'acétylacétonate de zinc est de 3 %. 30
  8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'huile ou la graisse, le méthanol et le catalyseur sont mélangés ensemble avant d'être soumis à la transestérification. 35
  9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on réalise la transestérification à une pression de 35 à 60 bars et à une température de 150 à 300 °C. 40
  10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'on réalise la transestérification à une pression de 45 à 55 bars et à une température de 200 à 250 °C. 45
  11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la pression se situe entre 48 et 50 bars et la température entre 222 et 227 °C. 50
  12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que la durée de la transestérification est de 0,5 à 4 heures. 55
  13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que la transestérification dure 2 à 3 heures.
  14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la quantité en poids de catalyseur utilisée par tonne d'huile ou de graisse est comprise entre 0,5 et 1,5 kg.
  15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que la quantité en poids de catalyseur utilisée par tonne d'huile ou de graisse est de l'ordre de 1,3 kg.
  16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la quantité en poids de méthanol utilisée est de 1 à 3 fois la quantité stoechiométrique nécessaire pour remplacer le glycérol lié dans l'huile ou la graisse.
  17. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'huile ou la graisse utilisée a une acidité libre ne dépassant pas 5 %.
  18. Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que l'huile ou la graisse est, avant transestérification, dégommée et ensuite séchée.
  19. Procédé suivant la revendication 18, caractérisé en ce que le dégommage permet de réduire la teneur en phosphore à 50 ppm ou moins.
  20. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 18 et 19, caractérisé en ce que le séchage, suivi d'une filtration, permet de réduire la teneur en humidité à 0,01 % ou moins et la teneur en phosphore à 15 ppm ou moins.
  21. Esters méthyliques d'acides gras, tels qu'obtenus par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 20.
  22. Utilisation des esters méthyliques d'acides gras suivant la revendication 21 et/ou tels qu'obtenus suivant l'une quelconque des revendications 1 à 20, comme carburants en mélange ou non avec d'autres carburants.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 93 87 0224

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	DE-A-34 21 217 (HOECHST)  * page 9, ligne 1 - ligne 26 * * page 12, ligne 14 - ligne 27; revendications 1,4,5 * ---	1,14-16, 21	C11C3/04 C11C3/10 C10L1/02
X	WO-A-90 08123 (DAVY MCKEE) * page 12, alinéa 2 * * page 13, alinéa 3; revendications 1,4,12; exemple 3 * ---	1-3,9,21	
A	FR-A-2 332 806 (EMERY INDUSTRIES, INC.) * page 20, ligne 30 - page 21, ligne 4; revendications 1,6,15,16 * ---	1-4,21	
A	US-A-2 808 421 (GEORGE Y. BROKAW) * le document en entier * ---	1-4	
A	FR-A-2 560 210 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * revendication 12 * ---	22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 147 914 (CORNING GLASS WORKS) * page 3, ligne 23 - ligne 32; revendications 1-3 * ---	1	C11C C10L
A	US-A-3 917 662 (ROBERT L. CARNEY) * revendications 1,5 * ---	1	
A	EP-A-0 070 492 (HENKEL) * page 10, ligne 25 - page 11, ligne 16 * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 3 Janvier 1994	Examineur Dekeirel, M
<div>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</div> <div><div>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</div><div>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</div></div>			