



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 28440 B1** (51) Cl. internationale : **C12P 7/64**  
(43) Date de publication : **01.03.2007**

- 
- (21) N° Dépôt : **28318**  
(22) Date de Dépôt : **07.06.2005**  
(71) Demandeur(s) : **SUNHO BIODIESEL CORPORATION (BRITISH VIRGIN ISLANDS CORPORATION), 10F-6, 380, Linsen N. Road Taipei Taiwan R.O.C.104 (TW)**  
(72) Inventeur(s) : **CHOU, Chih-Chung**  
(74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

- 
- (54) Titre : **METHODES POUR LA PRODUCTION D'ALCOYL ESTERS.**  
(57) Abrégé : Cette invention concerne une méthode pour produire un ester alkylique par l'intermédiaire d'une réaction de transestérification ou d'estérification. La méthode inclut (1) le mélange d'une source d'huile contenant un triglycéride ou un acide carboxylique avec un premier alcool primaire ou un premier alcool secondaire dans un premier solvant organique pour former une première solution ; dans laquelle chaque molécule du premier solvant organique contient 4-8 atomes de carbone et un hétéroatome ; (2) la réaction du triglycéride ou l'acide carboxylique avec le premier alcool primaire ou le premier alcool secondaire en présence d'une première lipase pour produire un premier ester alkylique, dans lequel la première solution ne subit pas la séparation de phase dans toute la réaction ; et (3) la séparation du premier ester alkylique de la première solution.

**ABSTRAIT**

Cette invention concerne une méthode pour produire un ester alkylique par l'intermédiaire d'une réaction de transestérification ou d'estérification. La méthode inclut (1) le mélange d'une source d'huile contenant un triglycéride ou un acide carboxylique avec un premier alcool primaire ou un premier alcool secondaire dans un premier solvant organique pour former une première solution ; dans laquelle chaque molécule du premier solvant organique contient 4-8 atomes de carbone et un hétéroatome ; (2) la réaction du triglycéride ou l'acide carboxylique avec le premier alcool primaire ou le premier alcool secondaire en présence d'une première lipase pour produire un premier ester alkylique, dans lequel la première solution ne subit pas la séparation de phase dans toute la réaction ; et (3) la séparation du premier ester alkylique de la première solution.

## Méthodes Pour La Production d'Alcoyl Esters

### CONTEXTE

L'alcoolyse des huiles végétales et des graisses animales a été étudiée intensivement pour produire les esters alkyliques d'acide gras, qui peuvent être utilisés en tant que carburants diesel. Les catalyseurs généralement utilisés pour l'alcoolyse incluent des hydroxydes et des alcoolates d'alcali. Ces catalyseurs non enzymatiques sont désavantageux car ils doivent être enlevés avec du glycérol, un sous-produit, et ne peuvent pas être réutilisés. De plus, la purification du glycérol est difficile car elle contient une grande quantité d'un tel catalyseur.

Comme une alternative, les lipases, les catalyseurs enzymatiques, ont été utilisés pour préparer les esters alkyliques des huiles normales dans une réaction enzymatique d'alcoolyse. Cependant, elles peuvent être inactivées par certains alcools utilisés en ou par un glycérol produit à partir de la réaction d'alcoolyse. Le remplacement ou la régénération des lipases augmente les coûts. Ainsi, il existe un besoin de développer une méthode rentable pour fabriquer les esters alkyliques à une échelle commercialement applicable, dans laquelle l'inactivation des lipases est réduite au minimum.

### SOMMAIRE

Cette invention est basée sur la découverte que des esters alkyliques de grande pureté peuvent être facilement produits à partir d'une matière à base d'huile (les huiles végétales ou les graisses par exemple) par une réaction lipase-catalysée, dans laquelle l'inactivation des lipases est réduite au minimum.

Dans un aspect, cette invention comprend une méthode pour produire un ester alkylique par une réaction de trans-estérification ou d'estérification. La méthode inclut (1) le mélange d'une source d'huile contenant un triglycéride ou un acide carboxylique avec un premier alcool primaire ou un premier alcool secondaire dans un premier solvant organique pour former une première solution ; ce que chaque molécule du premier solvant organique contient 4-8 atomes de carbone et un hétéroatome ; (2) la réaction du triglycéride ou de

l'acide carboxylique avec le premier alcool primaire ou le premier alcool secondaire en présence d'une première lipase pour produire un premier ester alkylique, dans lequel la première solution ne subit pas la séparation de phase dans toute la réaction ; et (3) la séparation du premier ester alkylique de la première solution.

Les exemples d'une source convenable d'huile incluent l'huile de plantes (par exemple, l'huile des micro-algues) et l'huile animale (par exemple, l'huile de poisson, les saindoux, les graisses extraites, ou le suif), la graisse de perte (par exemple, la graisse de rebut de restaurant), ou une fraction hydrolytique de celui-ci (par exemple, les acides carboxyliques). Avant l'étape de mélange, la source d'huile peut être chauffée à 150-215°C et être refroidie à la température de réaction.

Avant la réaction, la source d'huile peut être mélangée avec le premier alcool primaire ou avec le premier alcool secondaire dans le premier solvant organique pour former une solution unphasée. Les exemples des premiers alcools primaires et secondaires incluent ceux qui contiennent 1 à 18 atomes de carbone, tel que , le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'isobutanol, le 3-méthyl-1-butanol, l'hexanol, l'octanol, le décanol, ou l'alcool laurique. Les exemples du premier solvant organique incluent la pyridine ou un alcool tertiaire C4-C8 (par exemple, le t-butanol, le 2-méthyl-2-butanol, le 2,3-diméthyl-2-butanol, le 2-méthyl-2-pentanol, le 3-méthyl-3-pentanol, le 3-éthyl-3-pentanol, le 2,3-diméthyl-2-pentanol, le 2,3-diméthyl-3-pentanol, le 2,2,3-triméthyl-3-pentanol, le 2-méthyl-2-hexanol, ou le 3-méthyl-3-hexanol). Le premier solvant organique peut également être mélangé à d'autres solvants convenables. De préférence, les premiers solvants organiques peuvent être mélangés avec l'ester alkylique, qui peut être un ester alkylique obtenu à partir de la méthode de cette invention ou un ester alkylique obtenu à partir d'autres sources (par exemple, acheté à partir d'une source commerciale). Quand le premier solvant organique est utilisé ainsi qu'un autre solvant, on l'ajoute en quantité suffisante pour maintenir l'homogénéité de la première solution pendant la réaction, réduisant au minimum de ce fait l'inactivation de la première lipase. Le terme « lipase » concerne n'importe quelle enzyme capable de catalyser une réaction de transestérification ou d'estérification. Les exemples incluent la lipase *Antarctica candida*, la lipase *lanuginosa thermomyces*, la lipase *pseudomonas fluorescens*, la lipase *cepacia pseudomonas*, ou la lipase de *chromobactérie viscosum*. La première lipase peut inclure une lipase simple ou une combinaison de deux lipases ou plus. Elle est de préférence immobilisée sur un porteur dans le premier réacteur. La réaction de transestérification ou d'estérification peuvent être effectuées à 0-95°C (par exemple, 20-95°C) pendant 1-180

minutes (par exemple, 10-90 minutes ou 20-60 minutes) pour obtenir le premier ester alkylique.

Pendant la réaction de transestérification entre une source d'huile contenant un triglycéride et un premier alcool primaire ou secondaire, le glycérol est produit comme sous-produit. Inopinément, le premier ester alkylique peut être facilement obtenu par la séparation de phase entre le premier ester alkylique et le glycérol après l'élimination du premier solvant organique et du premier alcool primaire ou secondaire non réagi par évaporation. La source juste-mentionnée d'huile peut également contenir des monoglycérides, des diglycérides, ou des acides carboxyliques. Les monoglycérides et les diglycérides réagissent avec le premier alcool primaire ou secondaire en quelque sorte semblable au triglycéride. Les acides carboxyliques réagissent avec le premier alcool primaire ou secondaire par l'intermédiaire d'une réaction d'estérification, dans laquelle l'eau est produite comme sous-produit et peut être facilement enlevée pendant le processus d'évaporation.

Pendant la réaction d'estérification entre une source d'huile contenant un acide carboxylique et un premier alcool primaire ou secondaire, l'eau (mais aucun glycérol) est produite comme sous-produit. C'est également inattendu que le premier ester alkylique puisse être facilement obtenu en éliminant le premier solvant organique, le premier alcool primaire ou secondaire non réagi, et l'eau par évaporation. Quand la source juste-mentionnée d'huile contient une quantité significative de triglycérides, de diglycérides, ou de monoglycérides, le premier ester alkylique peut être obtenu de la façon décrite dans le paragraphe précédent.

Si le premier ester alkylique obtenu ci-dessus est souillé avec les monoglycérides, les diglycérides, les triglycérides, ou l'acide carboxylique, les contaminants peuvent être enlevés par plus de réaction avec de l'alcool par l'intermédiaire d'une autre réaction de transestérification ou d'estérification. Spécifiquement, le premier ester alkylique peut être mélangé au deuxième alcool primaire ou au deuxième alcool secondaire, optionnellement dans un deuxième solvant organique, pour former une deuxième solution. Chaque molécule du deuxième solvant organique contient 4-8 atomes de carbone et un hétéroatome. Le deuxième solvant organique peut être le même ou différent du premier solvant organique. Le deuxième alcool primaire ou secondaire est de préférence identique que le premier alcool primaire ou secondaire. Les monoglycérides, les diglycérides, le triglycéride, ou l'acide carboxylique dans la deuxième solution peuvent alors réagir avec le deuxième alcool primaire ou le deuxième alcool secondaire en présence d'une deuxième lipase pour produire un deuxième ester alkylique. Dans la réaction, la deuxième solution ne subit pas la séparation de phase. La deuxième lipase peut être la même ou différente de la première lipase. Les premiers

et deuxièmes esters alkyliques obtenus ainsi peuvent alors être séparés de la deuxième solution. De préférence, le deuxième ester alkylique est identique au premier ester alkylique. Les détails d'un ou plusieurs modes de réalisation de l'invention sont déterminés dans la description ci-dessous. D'autres dispositifs, objets, et avantages de l'invention résulteront de la description et des revendications.

### **DESCRIPTION DÉTAILLÉE**

Cette invention concerne une méthode de préparation des esters alkyliques d'une matière de base par l'intermédiaire d'une réaction enzymatique de transestérification ou une réaction d'estérification. Au-dessous se trouve un exemple de fabrication des esters alkyliques :

D'abord, une source d'huile contenant une triglycérade (par exemple, l'huile de soja) est mélangée avec le premier alcool primaire ou secondaire (par exemple, le méthanol anhydre) dans un premier solvant organique (par exemple, un alcool tertiaire anhydre C4-C8 ou une pyridine anhydre) dans un premier mélangeur pour former une première solution, qui demeure uniphasee dans toute la réaction de transestérification décrite ci-dessus. La source d'huile peut être dégommee ou raffinee. De préférence, elle contient une quantité minimale de phospholipides (par exemple, moins de 0,2 % en poids ou moins de 0,001 % en poids). Typiquement, la quantité du premier alcool primaire ou secondaire est d'environ 10-50 moles % au-dessus de la quantité stoechiométrique exigée pour la conversion complète de la source d'huile. Le premier solvant organique est inerte dans la réaction lipase-catalysée suivante (c'est-à-dire, ne réagit avec la triglycérade à aucun niveau significatif ou n'inactive pas la lipase). Quand la source d'huile contient les acides gras, la pyridine peut être utilisée comme un premier solvant organique. Optionnellement, le premier solvant organique peut être mélangé avec l'autre solvant organique, tel que l'ester alkylique. L'utilisation d'un ester alkylique comme un co-solvant prolonge la durée d'une lipase pour la réaction suivante de transestérification ou d'estérification. L'étape de mélange peut être effectuée à la température de réaction ou à n'importe quelle autre température convenable.

Avant l'étape de mélange, la source d'huile peut également être chauffée de 150°C à 215°C pendant une période (par exemple, 5-60 minutes) et ensuite refroidie à la température de réaction. Le temps de chauffage change selon la source de mazout utilisée. L'utilisation des sources soumises à un traitement thermique d'huile raccourcit inopinément le temps de la réaction.

Ensuite, la première solution obtenue ainsi est introduite dans un premier réacteur, qui est rempli de la première lipase immobilisée sur un porteur. Le premier réacteur peut être un réacteur à couche entassée (par exemple, un réacteur d'écoulement de prise), ou n'importe quel autre réacteur convenable connu dans l'art. Typiquement, le premier réacteur est maintenu à une température constante (par exemple, 0-95°C) pendant la réaction. La première solution contient de préférence moins de 10.000 ppm (par exemple, moins de 5.000 ppm) par poids d'eau avant qu'elle soit envoyée au premier réacteur. Le débit de la première solution par le réacteur est si contrôlé que le temps de séjour ait lieu plus ou moins comme le temps de réaction estimé. Le temps de réaction, qui peut être déterminé empiriquement, dépend de la lipase utilisée ou de la composition de la première solution. Typiquement, il s'étend de 1-180 minutes. Pendant la réaction, la première solution est homogène et ne subit pas n'importe quelle séparation de phase, réduisant au minimum de ce fait l'inactivation de la première lipase par le glycérol ou le premier alcool primaire ou secondaire.

L'effluent du premier réacteur est alors introduit dans un premier vaporisateur de vide, qui peut être dépouillé de l'azote ou de la vapeur surchauffée chassée de l'air. Le vaporisateur de vide peut être un vaporisateur de pellicule tombant, un vaporisateur de la couche mince, un vaporisateur de colonne, ou n'importe quel autre vaporisateur convenable connu dans l'art. La température et la pression dans le premier vaporisateur peuvent changer en fonction du premier solvant organique et du premier alcool primaire ou secondaire utilisés dans la réaction précédente. Typiquement, la température est inférieure à 120°C et la pression est inférieure à 100 mmHg. L'eau (soit contenue dans la source d'huile ou produit pendant la réaction), le premier solvant organique, et le premier alcool primaire ou secondaire non réagi sont éliminés dans le premier vaporisateur. Ils peuvent alors être rassemblés et séparés (sous une forme pure ou comme un mélange) l'un de l'autre dans une unité de rétablissement, qui se compose d'une série d'unités liquides de séparation ou de déplacement. L'eau enlevée à partir de l'unité de rétablissement est typiquement envoyée à un service traitement d'eau et jetée. Le premier solvant organique et le premier alcool primaire ou secondaire non réagi peuvent être récupéré et réutilisé dans l'étape de mélange mentionnée ci-dessus. De préférence, il contient une quantité minimale de l'eau de sorte que la première solution contienne moins de 10.000 ppm par poids d'eau avant qu'elle soit envoyée au premier réacteur.

Le résidu partant du premier vaporisateur de vide peut alors être refroidi et envoyé à un premier séparateur liquide-liquide. La température du séparateur peut être maintenue à 20-80°C pour réduire au minimum la formation du solide. Dans le séparateur, on permet au

résidu de se reposer pour former deux couches. Le Glycérol, un sous-produit, forme la couche inférieure. Elle peut être facilement rassemblée du séparateur et être épurée en plus en enlevant la quantité résiduelle d'eau, du premier solvant organique, et du premier alcool primaire ou secondaire non réagi dans un vaporisateur de vide. La couche supérieure contient le premier ester alkylique et peut être utilisée sans purification supplémentaire dans certaines applications, telles que des huiles de lubrification, des émulsifiants, des produits d'épuration, et des solvants. Le premier ester alkylique obtenu ainsi peut également être utilisé comme co-solvant dans la première solution. Un séparateur liquide-liquide ne peut être exigé pour purifier un ester alkylique obtenu à partir d'une réaction d'estérification entre une source d'huile contenant un acide carboxylique et un alcool car aucun glycérol n'est produit comme sous-produit.

Le premier ester alkylique obtenu ci-dessus peut en plus réagir avec de l'alcool par l'intermédiaire d'une autre réaction de transestérification ou d'estérification pour enlever des contaminants. Spécifiquement, le premier ester alkylique peut être envoyé à un deuxième mélangeur et mélangé à un deuxième alcool primaire ou secondaire, optionnellement dans un deuxième solvant organique, pour former une deuxième solution, que les restes uniphases dans toute la réaction de transestérification ou d'estérification ont décrite ci-dessus. De préférence, le deuxième alcool primaire ou secondaire est identique au premier alcool primaire ou au premier alcool secondaire.

Quand le deuxième alcool primaire seul ou le deuxième alcool secondaire seul ne peut pas former une solution uniphasee avec le premier ester alkylique, un deuxième solvant organique doit être inclus dans la deuxième solution. La quantité du deuxième alcool primaire ou secondaire et du deuxième solvant organique font que la deuxième solution ne subisse aucune séparation de phase pendant la réaction suivante de transestérification ou d'estérification. Cette quantité peut être supérieure pour expédier l'accomplissement de la réaction suivante. Elle peut être jusqu'à la même quantité comme celle ajoutée dans le premier mélangeur.

Quand le deuxième alcool primaire ou secondaire peut seul former une solution uniphasee avec le premier ester alkylique, un deuxième solvant organique peut ou ne peut être utilisé. En d'autres termes, la deuxième solution peut ou ne peut pas contenir un deuxième solvant organique dans une telle situation.

La deuxième solution est alors envoyée à un deuxième réacteur, qui contient un porteur immobilisé avec la deuxième lipase. Le deuxième réacteur est maintenu à une température constante et il est typiquement identique à celui du premier réacteur. Le temps de



séjour dans le deuxième réacteur est généralement moins que celui dans le premier réacteur, et peut être déterminé empiriquement. L'effluent du deuxième réacteur est alors envoyé à un deuxième vaporisateur de vide, dans lequel l'eau, le deuxième solvant organique, et le deuxième alcool primaire ou secondaire non réagi sont éliminés et envoyés à l'unité de rétablissement mentionnée ci-dessus. Le résidu du deuxième vaporisateur de vide est alors envoyé à un deuxième séparateur liquide-liquide. Le glycérol de sous-produit est séparé du résidu et combiné avec celui obtenu à partir du premier séparateur liquide-liquide. Un ester alkylique de grande pureté peut être obtenu à partir du deuxième séparateur liquide-liquide. Il peut être utilisé comme des carburants diesel, des huiles de lubrification, ou des médiateurs chimiques. Il peut également être utilisé comme co-solvant dans la première solution mentionnée ci-dessus.

Le processus décrit ci-dessus peut être suivi par une méthode en lots ou une méthode d'écoulement, c'est-à-dire, un processus de fabrication continu. Typiquement, une méthode d'écoulement peut être utilisée pour aider à maintenir des coûts raisonnables de fabrication. Comme une lipase perd généralement l'activité après avoir été exposé à une température élevée au delà d'un délai, le procédé d'écoulement peut être cessé ou commuté à un autre système de réacteur à la suite d'une opération pendant une certaine période afin de prolonger la durée de la lipase. La durée d'une lipase change selon la température de réaction, le type de la lipase, et le type du solvant organique. La méthode d'écoulement peut ne pas devoir être arrêtée ou commutée à un autre système de réacteur quand la réaction de transestérification ou d'estérification est effectuée ou au-dessous de la température ambiante.

Les exemples spécifiques ci-dessous doivent être interprétés comme simplement illustratifs, et non limitatifs du reste de la révélation de toute façon quoi ce soit. Sans élaboration supplémentaire, on croit qu'un expert en l'art peut, basé sur la description ci-dessus, utiliser l'actuelle invention jusqu'à sa partie la plus complète. Toutes les publications citées ci-dessus sont par ceci incorporées par la référence dans leur intégralité.

#### Exemple 1

L'huile de soja a été utilisée comme une source d'huile pour préparer les esters alkyliques. Spécifiquement, l'huile de soja de raffinage (55,4 % en poids) a été mélangée à du méthanol anhydre (8,6 % en poids), et au t-butanol anhydre (36,0 % en poids) dans un premier mélangeur pour former une solution uniphasee. La solution a été alors envoyée à un premier réacteur, qui a été rempli de NOVOZYM 435 (une lipase Antarctique candide ; les

Novozymes A/S, Bagsvaerd le Danemark). Spécifiquement, le NOVOZYM 435 a été immobilisé sur un porteur (une résine macroporeuse) et a été ensuite placé dans le réacteur. La température du réacteur était de 45°C. Le temps de réaction était de 62 minutes. Après la réalisation de réaction, la solution a été introduite dans un vaporisateur vide et ensuite un séparateur liquide-liquide pour obtenir un produit. La composition du produit a été déterminée par HPLC (colonne : Luna Su C18 (2) 250x, 6mm, phenomenex ; des phases mobiles : le méthanol, l'hexane, et l'isopropanol ; le détecteur UV : l'UV-2075, JASCO, Japon). Inopinément, le produit obtenu a contenu 96.19 % en poids des esters alkyliques, 3,59 % en poids des monoglycérides, et 0,22 % en poids des triglycérides.

Dans une autre expérience, un ester alkylique a été utilisé comme co-solvant. Spécifiquement, l'huile de soja de raffinage (49,1 % en poids) a été mélangée à du méthanol anhydre (7,6 % en poids), au t-butanol anhydre (20,5 % en poids), et à l'ester alkylique (22,8 % en poids) dans un premier mélangeur pour former une solution uniphasee. Les conditions de réaction étaient les mêmes que ceux décrits au-dessus sauf que la réaction accomplie en 58 minutes. Inopinément, le produit obtenu a contenu 96.10 % en poids des esters alkyliques, 3,23 en poids des monoglycérides et des diglycérides, 0,67 en poids des triglycérides.

Encore en une autre expérience, un alcool t-amylque différent et un ester alkylique ont été utilisés comme des solvants. Spécifiquement, l'huile de soja de raffinage (40,8 % en poids) a été mélangée au méthanol anhydre (6,3 % en poids), à l'alcool t-amylque anhydre (37,3 % en poids), et à l'ester alkylique (15,6 % en poids) dans un premier mélangeur pour former une solution uniphasee. Les conditions de la réaction étaient les mêmes que ceux décrits au-dessus sauf que la réaction est accomplie en 53 minutes. Inopinément, le produit obtenu contient 96,96 % en poids des esters alkyliques, 2,64 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et 0,40 % en poids des triglycérides.

### Exemple 2

L'ester alkylique obtenu à partir de l'exemple 1 a été mélangé au méthanol anhydre et au t-butanol anhydre dans un autre mélangeur pour former une solution uniphasee. La solution ainsi formée a contenu 70,00 % en poids de l'ester alkylique, 2,8 % en poids de contaminants (c'est-à-dire, 2,47 % en poids de monoglycérides et de diglycérides et 0,31 % en poids des triglycérides), 7,28 % en poids du méthanol, et 19,94 % en poids du t-butanol. La solution a été alors envoyée à un autre réacteur, qui a été rempli de NOVOZYM 435. Spécifiquement, le NOVOZYM 435 a été immobilisé sur un porteur et puis placé dans le

réacteur. La température du deuxième réacteur était de 45°C. Le temps de réaction était de 17,5 minutes. Après la réalisation de la réaction, la solution a été introduite dans un autre vaporisateur vide et alors un autre séparateur liquide-liquide pour obtenir un produit. La composition du produit a été déterminée par HPLC.

Inopinément, le produit obtenu au-dessus a contenu 99,24 % en en poids des esters alkyliques, 0,65 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et 0,11 % en poids des triglycérides.

### Exemple 3

Des sources d'huile autres que l'huile de soja ont été utilisées en tant que des produits de départ pour préparer les esters alkyliques d'une façon similaire à celle décrite dans l'exemple 1. Les sources d'huile ont utilisé la graisse de rebut incluse de restaurant contenant des hauts acides gras libres, de la graisse de rebut de restaurant contenant des bas acides gras libres, du suif, du saindoux, d'huile de poisson, d'huile de palmier, et d'huile de ricin. Dans une expérience, la graisse de rebut de restaurant contenant de hauts acides gras libres a été utilisée. Spécifiquement, le réacteur contenant le NOVOZYM 435 a été alimenté avec une solution contenant une telle graisse de rebut de restaurant (49,1 % en poids), du méthanol (7,6 % en poids), un t-butanol anhydre (20,5 % en poids), et un ester alkylique (22,8 % en poids). Spécifiquement, le NOVOZYM 435 a été immobilisé sur un porteur et puis placé dans le réacteur. La température du réacteur était de 45°C. Le temps de réaction était de 24 minutes. Le produit du réacteur a été isolé et sa composition a été déterminée par HPLC. Inopinément, le produit obtenu au-dessus a contenu 96,63 % en poids des esters alkyliques, 3,17 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et 0,20 % en poids des triglycérides.

Dans une autre expérience, de l'huile de poissons (une huile animale) a été utilisée comme source d'huile. Spécifiquement, l'huile de poissons (5,4 % en poids) a été mélangée à du méthanol anhydre (7,8 % en poids), et à la pyridine anhydre (39,8 % en poids) dans un premier mélangeur pour former une solution uniphasee. Les conditions de réaction étaient les mêmes que ceux décrits au-dessus sauf que la réaction accomplie en 25 minutes. Inopinément, le produit obtenu a contenu 95,63 % en poids des esters alkyliques, 3,03 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et 1,34 % en poids des triglycérides.

Encore dans une autre expérience, l'huile de palmier (une huile végétale) a été utilisée comme source d'huile. Spécifiquement, l'huile végétale (46,5 % en poids) a été mélangée au méthanol anhydre (7,5 % en poids), et à l'alcool t-amylque anhydre (46, % en poids) dans un premier mélangeur pour former une solution uniphasee. Les conditions de réaction étaient les mêmes que ceux décrits au-dessus sauf que la réaction accomplie en 41 minutes. Inopinément,

le produit obtenu a contenu 96,97 % en poids des esters alkyliques, 1,95 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et 1,08 % en poids des triglycérides.

#### Exemple 4

Les alcools primaires ont été utilisés en tant que produits de départ pour préparer les esters alkyliques en quelque sorte semblables à celles décrits dans l'exemple 1. Les alcools ont utilisé le méthanol inclus, l'éthanol, l'isobutanol, le 3-méthyl-1-butanol, l'hexanol, l'octanol, le décanol, et l'alcool laurique. Dans une expérience, le réacteur contenant du NOVOZYM 435 a été alimenté avec une solution contenant l'huile de poissons (52 % en poids), l'éthanol (11,2 % en poids), et le t-butanol anhydre (36,8 poids %). spécifiquement, le NOVOZYM 435 a été immobilisé sur un porteur et puis placé dans le réacteur. La température du réacteur était de 45°C. Le temps de réaction était de 39 minutes. Le produit du réacteur a été isolé et sa composition a été déterminée par HPLC. Inopinément, le produit obtenu au-dessus a contenu 97,44 % en poids des esters alkyliques, 1,44 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et 1,11 % en poids des triglycérides.

Dans une autre expérience, l'hexanol (un alcool C6) a été utilisé comme un produit de départ. Spécifiquement, l'huile de soja (53,7 % en poids) a été mélangée à de l'hexanol anhydre (26,6 % en poids), et au t-butanol anhydre (19,7 % en poids) dans un premier mélangeur pour former une solution uniphasee. Les conditions de réaction étaient les mêmes que ceux décrits au-dessus sauf que la réaction accomplie en 46 minutes. Inopinément, le produit obtenu a contenu 95,06 % en poids des esters alkyliques, 4,11 % en poids des monoglycérides et les diglycérides, et 0,88 % en poids des triglycérides.

Dans une autre expérience, l'alcool laurique (un alcool C12) a été utilisée comme produit de départ. Spécifiquement, l'huile de soja (37,2 % en poids) a été mélangée avec de l'alcool laurique anhydre (33,6 % en poids), et avec le t-butanol anhydre (29,2 % en poids) dans un premier mélangeur pour former une solution uniphasee. Les conditions de réaction étaient les mêmes que ceux décrits au-dessus sauf que la réaction accomplie en 66 minutes. Inopinément, le produit obtenu a contenu 95,03 % en poids des esters alkyliques, 4,07 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et 0,90 % en poids des triglycérides.

#### Exemple 5

Des alcools secondaires ont été utilisés en tant que produits de départ pour préparer les esters alkyliques en quelque sorte semblables à celles décrits dans l'exemple 1. Les alcools ont utilisé l'isopropanol inclus (un alcool C3), le 2-butanol (un alcool C4), et l'alcool n-octylique secondaire (un alcool C8). Dans une expérience, le réacteur contenant un NOVOZYM 435 a été alimenté avec une solution contenant l'huile de graine de colza (52,9 % en poids), l'isopropanol (14,1 % en poids), et l'alcool t-amylque anhydre (33 % en poids). Spécifiquement, le NOVOZYM 435 a été immobilisé sur un porteur et puis placé dans le réacteur. La température du réacteur était de 45°C. Le temps de réaction était de 39 minutes. Le produit du réacteur a été isolé et sa composition a été déterminée par HPLC. Inopinément, le produit obtenu au-dessus a contenu 93,92 % en poids des esters alkyliques, 4,86 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et 1,22 % en poids des triglycérides.

Dans une autre expérience, le 2-butanol a été utilisé comme produit de départ. Spécifiquement, l'huile de soja (52,5 % en poids) a été mélangée avec le 2-butanol anhydre (18,9 % en poids), et avec l'alcool t-amylque anhydre (28,6 % en poids) dans un premier mélangeur pour former une solution uniphasee. Les conditions de réaction étaient les mêmes que ceux décrits au-dessus sauf que la réaction accomplie en 46 minutes. Inopinément, le produit obtenu a contenu 92,84 % en poids des esters alkyliques, 5,08 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et 2,09 % en poids des triglycérides.

Dans une autre expérience, l'alcool n-octylique secondaire a été utilisée comme produit de départ. Spécifiquement, l'huile de soja (46,4 % en poids) a été mélangée avec de l'alcool n-octylique secondaire anhydre (29,3 % en poids), et avec du t-butanol alcool anhydre (24,3 % en poids) dans un premier mélangeur pour former une solution uniphasee. Les conditions de réaction étaient les mêmes que celles décrits au-dessus de sauf que la réaction accomplie en 42 minutes. Inopinément, le produit obtenu a contenu 94,69 % en poids des esters alkyliques, 2,45 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et des 2,86 % en poids triglycérides.

#### Exemple 6

Un ester alkylique a été préparé en utilisant l'acide et le méthanol laurique en tant que produits de départ par l'intermédiaire d'une réaction d'estérification en quelque sorte semblable à celle décrite dans l'exemple 1. Spécifiquement, le réacteur contenant le NOVOZYM 435 a été alimenté avec une solution contenant de l'acide laurique anhydre (77,7 % en poids), du méthanol anhydre (17,6 % en poids), et du t-butanol anhydre (4,7 % en

poids). Le NOVOZYM 435 a été immobilisé sur un porteur et ensuite dans le réacteur. La température du réacteur était de 45°C. Le temps de réaction était de 37 minutes. Le produit du réacteur a été isolé et sa composition a été déterminée par le GC (8610C, SRI, Etats-Unis ; colonne : MXT-65TG, longueur : 30 m, Identification : 0,25 millimètre ; gaz porteur : He, débit : 1 ml/min ; injecteur : rapport fendu : 20 à 1, température : 300°C ; détecteur : FID, température : 370°C).

Inopinément, le produit obtenu au-dessus a contenu 96 % en poids de laurate méthylique et 4 % en poids d'acide laurique.

### Exemple 7

Des esters alkyliques ont été préparés en utilisant l'huile de soja et le méthanol en tant que produits de départ d'une façon plus semblables à celle décrit dans l'exemple 1 sauf que l'huile de soja a été chauffée pendant une période avant l'emploi. Spécifiquement, l'huile de soja a été chauffée à 200°C pendant 5 minutes ou à 210°C pour 1 heure et vers le bas ensuite refroidi la première fois à la température de réaction. Plus tard, l'huile de soja (49,1 % en poids) a été mélangée avec du méthanol anhydre (7,6 % en poids) au t-butanol anhydre (20,5 % en poids), et à un ester alkylique (22,8 % en poids) dans le mélangeur pour former une solution uniphasee. La solution a été alors envoyée au réacteur, qui a été rempli avec du NOVOZYM 435. Spécifiquement, le NOVOZYM 435 a été immobilisé sur un porteur et a été placé dans le réacteur à l'avance. La température du réacteur était de 45°C. Chaque produit du réacteur a été isolé et sa composition a été déterminée par HPLC.

Inopinément, cela a pris 50,3 minutes et 47,4 minutes pour obtenir un produit contenant moins de 1,5 % en poids des triglycérides en utilisant l'huile de soja de chauffage à 200°C pendant 5 minutes et en utilisant l'huile de soja de chauffage à 210°C pour 1 heure, respectivement. Par comparaison, ça a pris 53,8 minutes pour faire ainsi dans une condition de réaction similaire en utilisant l'huile de soja sans traitement thermique antérieur.

### Exemple 8

La LIPOZYME TL IM (une lipase de lanuginosa de thermomyces, Novozymes A/S, Bagsvaerd, Danemark) a été utilisée comme un catalyseur pour préparer les esters alkyliques d'une façon similaire à ceux décrits dans l'exemple 1. Spécifiquement, il a été immobilisé sur un porteur granulé de silice et puis placé dans le réacteur. Le réacteur a été alors alimenté

avec une solution contenant de l'huile de soja (49,1 % en poids), du méthanol anhydre (7,6 % en poids), du t-butanol anhydre (20,5 % en poids), et un ester alkylique (22,8 % en poids). La température du réacteur était de 45°C. Le temps de réaction était de 51 minutes. Le produit du réacteur a été isolé et sa composition a été déterminée par HPLC.

Inopinément, le produit au-dessus a contenu 94,04 % en poids des esters alkyliques, 3,65 % en poids des monoglycérides et des diglycérides, et 2,31 % en poids des triglycérides.

### **AUTRES MODES DE RÉALISATION**

Tous les dispositifs révélés dans ces spécifications peuvent être combinés dans n'importe quelle combinaison. Chaque dispositif révélé dans ces spécifications peut être remplacé par un dispositif alternatif atteignant la même chose, l'équivalent, ou l'objectif similaire. Ainsi, à moins qu'expressément indiqué autrement, chaque dispositif révélé est seulement un exemple d'une série générique de dispositifs équivalents ou des analogues.

De la description ci-dessus, un expert en l'art peut facilement vérifier les caractéristiques essentielles de la présente invention, et sans s'écarter de l'esprit et de la portée de celle-ci, peut faire de divers changements et modifications de l'invention pour l'adapter à de diverses utilisations et conditions. Ainsi, d'autres modes de réalisations sont également dans la portée des revendications suivantes.

**ON REVENDIQUE:**

1. Une méthode pour produire un premier ester alkylique, comprenant :

Un mélange d'une source d'huile contenant un triglycéride avec le premier alcool primaire ou avec le premier alcool secondaire dans un premier solvant organique pour former une première solution ; dans laquelle chaque molécule du premier solvant organique contient 4-8 atomes de carbone et un hétéroatome ;

La réaction du triglycéride avec le premier alcool primaire ou le premier alcool secondaire en présence d'une première lipase pour produire un premier ester alkylique, dans laquelle la première solution ne subit pas la séparation de phase dans toute la réaction et le glycérol est produite comme sous-produit ; et

L'obtention du premier ester alkylique par séparation de phase entre le premier ester alkylique et le glycérol après élimination du premier solvant organique et du premier alcool primaire ou secondaire non réagi par évaporation.

2. Une méthode pour produire un premier ester alkylique, comprenant :

le mélange d'une source d'huile contenant un acide carboxylique avec le premier alcool primaire ou le premier alcool secondaire dans un premier solvant organique pour former une première solution ; dans laquelle chaque molécule du premier solvant organique contient 4-8 atomes de carbone et un hétéroatome ;

La réaction des monoglycerides, des diglycerides, des triglycérides ou de l'acide carboxylique avec le premier alcool primaire ou le premier alcool secondaire en présence d'une première lipase afin de produire un premier ester alkylique, dans lequel la première solution ne subit pas la séparation de phase dans toute la réaction et l'eau est produite comme sous-produit ; et

La séparation du premier ester alkylique en enlevant le premier solvant organique, le premier alcool primaire ou secondaire non réagi, et l'eau par évaporation.

3. La méthode de revendication 1 ou 2 comprenant en plus :

Le mélange du premier ester alkylique ainsi obtenu avec le deuxième alcool primaire ou le deuxième alcool secondaire, optionnellement dans un deuxième solvant organique, pour former une deuxième solution, dans laquelle le premier ester



alkylique est souillé avec des monoglycérides, des diglycérides, le triglycéride, ou l'acide carboxylique, et chaque molécule du deuxième solvant organique contient 4-8 atomes de carbone et un hétéroatome ; la réaction des monoglycérides, des diglycérides, des triglycérides, ou de l'acide carboxylique avec le deuxième alcool primaire ou le deuxième alcool secondaire en présence d'une deuxième lipase pour produire un deuxième ester alkylique, dans lequel la deuxième solution ne subit pas la séparation de phase dans toute la réaction ; et

La séparation des premiers et deuxièmes esters alkyliques de la deuxième solution.

4. La méthode de l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le premier solvant organique ou le deuxième solvant organique est un alcool tertiaire C4-C8.

5. La méthode de l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le premier solvant organique ou le deuxième solvant organique est un t-butanol, un 2-méthyl-2-butanol, un 2,3-diméthyl-2-butanol, un 2-méthyl-2-pentanol, un 3-méthyl-3-pentanol, un 3-éthyl-3-pentanol, un 2,3-diméthyl-2-pentanol, un 2,3-diméthyl-3-pentanol, un 2,2,3-triméthyl-3-pentanol, un 2-méthyl-2-hexanol, ou un 3-méthyl-3-hexanol.

6. La méthode de l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le premier solvant organique ou le deuxième solvant organique est la pyridine.

7. La méthode de l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle le premier alcool primaire, le premier alcool secondaire, le deuxième alcool primaire, ou le deuxième alcool secondaire contiennent 1 à 18 atomes de carbone.

8. La méthode de l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle la source d'huile est l'huile d'origine végétale et animale, ou de la graisse de rebut.

9. La méthode de l'une des revendications 2 à 8, dans laquelle la source d'huile est une fraction hydrolytique d'huile végétale et d'huile animale, ou de la graisse de rebut.

10. La méthode de l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle la première lipase ou la deuxième lipase est immobilisée sur un porteur.
11. La méthode de l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle la première lipase ou la deuxième lipase est la lipase de l'Antarctique candida, la lipase de lanuginosa de thermomyces, la lipase de pseudomonas fluorescens, la lipase de cepacia de pseudomonas, ou la lipase de viscosum de chromobactérie.
12. La méthode de l'une des revendications 1 à 11, dans laquelle la première étape de réaction ou la deuxième étape de réaction est effectuée à 0-95°C.
13. La méthode de l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle la première étape de réaction ou la deuxième étape de réaction est effectuée en 1-180 minutes.
14. La méthode de l'une des revendications 1 à 13, comprenant en outre le chauffage de la source d'huile à 150-215°C et le refroidissement de la source du chauffage d'huile à la température de réaction avant la première étape de mélange.
15. La méthode de l'une des revendications 1 à 14, comprenant en outre l'addition d'un ester alkylique à la première solution avant l'étape de réaction.