



(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 38602 A1** (51) Cl. internationale : **C11C 1/06; C10G 3/00**
- (43) Date de publication : **31.07.2017**

-
- (21) N° Dépôt : **38602**
- (22) Date de Dépôt : **17.11.2015**
- (71) Demandeur(s) : **MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE, Rabat, 10100 RABAT 10100 (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **ZAHOUILY Mohamed ; Redouane BENHIMA ; ESSAMLALI YOUNES**
- (74) Mandataire : **ABDELHAQ AMMANI**

-
- (54) Titre : **Procédé de production de biodiesel à partir des huiles végétales ou animales au moyen de catalyseurs solides phosphatés à structure apatitique sous forme de poudres ou extrudés**
- (57) Abrégé : Le domaine de la présente invention est celui de la fabrication du biocarburant. Elle consiste à synthétiser des esters alcooliques d'acides gras à partir d'huiles végétales ou animales par une réaction de transestérification en utilisant un catalyseur de type phosphate de structure apatite d'origine naturel ou synthétique.

Procédé de production de biodiesel à partir des huiles végétales ou animales au moyen de catalyseurs solides phosphatés à structure apatitique sous forme de poudres ou extrudés

5

Abrégé :

- 10 Le domaine de la présente invention est celui de la fabrication du biocarburant. Elle consiste à synthétiser des esters alcooliques d'acides gras à partir d'huiles végétales ou animales par une réaction de transestérification en utilisant un catalyseur de type phosphate de structure apatite d'origine naturel ou synthétique.

Procédé de production de biodiesel à partir des huiles végétales ou animales au moyen de catalyseurs solides phosphatés à structure apatitique sous forme de poudres ou extrudés

5

Domaine de l'invention :

10 Le domaine de la présente invention est celui de la fabrication du biocarburant. Elle consiste à synthétiser des esters alcooliques d'acides gras à partir d'huiles végétales ou animales par une réaction de transestérification en utilisant un catalyseur de type phosphate de structure apatite d'origine naturel ou synthétique.

Art antérieur :

15 Actuellement, les esters de corps gras sont valorisés dans de nombreuses applications à haute valeur ajoutée tels que les carburants diesel, solvants écologiques, fuels domestiques, etc. En effet, un grand espoir est placé dans le biodiesel issue de la transformation des esters de corps gras, mais ce biocarburant doit être de bonne qualité et bon marché. La norme EN 14214 (2003) applicable actuellement en Europe établit les spécifications relatives aux
20 biocarburants. L'ester doit contenir au moins 96,5% en masse d'esters, ou plus 0,8% en masse de monoglycérides, au plus 0,2% en masse de diglycérides et au plus 0,2% en masse de triglycirides, peu d'acides gras libres, qui peuvent être corrosifs, moins de 0,25% en masse de glycérine liée et libre et seulement des métaux à l'état de trace. En conséquence, la fabrication du biocarburant nécessite un protocole spécifique et précis pour obtenir la
25 pureté désirée à la fois du biocarburant et de la glycérine.

La transformation des corps gras d'origine végétale ou animale en biocarburant et en glycérine est réalisée par la réaction de transestérification et éventuellement une réaction couplée estérification et transestérification. La transestérification se déroule en trois étapes consécutives et réversibles au cours desquelles les triglycérides sont convertis d'abord en
30 diglycérides, puis en monoglycérides et finalement la formation de l'ester alcoolique d'acides gras et de la glycérine.

D'une façon générale à l'échelle industriel la production d'un ester à partir d'une huile ou graisse et d'un monoalcool permis d'aboutir aisément à des produits bruts (esters et glycérine), cependant pour arriver à des produits conformes aux normes, il faut effectuer divers traitements et purifications qui rendent, finalement la transformation économiquement non rentable.

A l'heure actuelle, la catalyse homogène est la voie la plus généralement utilisée dans les procédés de fabrication des biocarburants. La transestérification peut être réalisée par catalyse basique ou acide. Une plus grande réactivité est généralement obtenue en milieu basique. Trois grandes classes de catalyseurs sont employés, les catalyseurs basiques (les hydroxydes, les alcoolates ou savons de métaux alcalins ou alcalino-terreux et les amines), les catalyseurs acides (acides minéraux : HCl, H₂SO₄ et les acides sulfoniques) et d'autres catalyseurs tels que les alcoolates de titanes), ainsi on peut trouver dans la littérature plusieurs publications et brevets.

En raison de leur faible réactivité et les risques élevés de corrosion des installations industrielles, les catalyseurs acides sont rarement utilisés. Par contre, en présence de catalyseurs basiques on n'arrive pas à obtenir un produit pur utilisable directement comme biocarburant et une glycérine aux normes qu'après plusieurs étapes de purification.

Les procédés par catalyse hétérogène présente des avantages significatifs en matière de pureté des produits obtenus, associé à des rendements de production accrue. De plus, l'absence de sels dans les produits de réaction n'impose pas, à la différence de la catalyse homogène, des traitements coûteux de purification, et élargit les possibilités de débouchés industriels de la glycérine, sans avoir d'autres étapes de purification au préalable.

L'utilisation des procédés par catalyse hétérogène dans la réaction de transestérification n'est pas nouvelle et il suscite beaucoup d'intérêt, le nombre croissant des publications scientifiques qui lui ont été consacré en témoignent. Les catalyseurs à base d'alumine sont les plus utilisés, on peut citer Na/NaOH/Al₂O₃ (H-J. Kim et *al.* Catalysis Today 93-95 (2004) 315-320), Eu₂O₃/Al₂O₃ (Xu Li et *al.* Catalysis Communications 8 (2007) 1969-1972), KOH/Al₂O₃, KF/Al₂O₃, KI/Al₂O₃, et K₂CO₃/Al₂O₃. D'autres catalyseurs solides basiques ont été utilisés par exemples les oxydes des métaux du groupe IIA (CaO, KF/CaO, KNO₃/CaO, ZnO/CaO, CaO/Al₂O₃, Li/MgO, et SrO) et les oxydes mixtes (CaCeO₃, CaMnO₃, CaZrO₃, CaO-MgO). Néanmoins, ces catalyseurs ont une tendance à la désactivation ou parfois ils ne sont

ni réutilisables, ni recyclables ou ils ne sont pas stables en présence d'un pourcentage élevé d'acides gras contenus dans les huiles.

Les auteurs, du Brevet européen EP-B-0 198 243, ont pu transformer l'huile et le méthanol en ester méthylique en utilisant l'alumine ou un mélange d'alumine et d'oxyde ferreux
5 comme catalyseurs solides, cependant les résultats obtenus ne semblent pas présenter une valeur ajoutée de point de vue économique. La glycérine recueillie est très loin de ce qui devrait être obtenu et la pureté des esters est assez faible.

Selon le brevet EP-B-0 198 243, qui cite le brevet britannique GB-A-795 573, lors de la
10 réaction de transestérification il se formerait des savons de zinc qui sont normalement à reléguer dans les fuels. La formation de ces derniers semble-t-il due aux températures (250 à 280 °C et 100 bar) et pressions élevées (100 bar) qui sont nécessaires pour que le catalyseur soit actif.

D'autres catalyseurs permettant la transformation d'huiles végétales ou animales et de
15 monoalcools en esters de grande pureté et répondants aux exigences de la norme EN 14214 ont été développés. Le brevet français FR 2960 874 – A1, décrit la transformation des esters alcooliques à partir de triglycérides et d'alcools au moyen de catalyseurs hétérogènes à base de métallophosphates azotés. Les métaux choisis appartiennent aux groupes 4 et 13 de la classification périodique et la formule générale du catalyseur est : $M^m P_{(1-y)} O_{[m+(1-y)-3x]/2} N_x$
20 avec, 1) m est le degré d'oxydation du cation M ; 2) $0 \leq y < 1$; 3) $0 < x \leq 2,67$ et 4) x et y étaient tels que $m+5(1-y)-3x \geq 0$. Cependant, on doit opérer à des températures et des pressions relativement élevées qui peuvent atteindre 220 °C et 100 bars, respectivement.

Le même demandeur (IFP-France) du brevet ci-dessus, décrit la fabrication d'esters
25 alcooliques à partir de triglycérides et d'alcools au moyen d'un catalyseur hétérogène basique à base de phosphate ou d'un composé organophosphoré de type phosphonate ou diphosphonate d'au moins un métal du groupe 4 choisi parmi le zirconium, le titane et le hafnium (FR 2914 927 – A1).

Dans l'objectif, d'une part de développer de nouveaux catalyseurs solides capables
30 d'améliorer les performances de la réaction de transestérification des corps gras d'origine végétale ou animale et, d'autre part, d'intégrer la notion du développement durable, nous avons développé un procédé basé sur l'utilisation de catalyseurs solides bifonctionnels

phosphatés à structure apatite d'origine naturelle et synthétique, présentant à la fois des sites basiques et des sites acides.

Ces catalyseurs solides permettent de catalyser la réaction de transestérification selon un processus de catalyse hétérogène, c'est-à-dire que le solide utilisé d'une part n'est pas consommé dans la réaction et d'autre part ne se dissout pas dans le milieu réactionnel mais
5 reste sous forme de solide (poudre ou extrudé) et sera donc séparé du milieu réactionnel liquide sans perte et sans contamination du milieu réactionnel par la présence de résidu de catalyseur.

10 Cette invention permet d'éliminer les inconvénients technologiques dus à l'emploi, d'une part des catalyseurs homogènes et, d'autre part, des catalyseurs solides qui sont sous forme de poudre. En plus, cette invention permet de travailler à des températures et des pressions inférieures ou égales à 100°C et 4 bars, respectivement.

15 **Brève description des tableaux et figures :**

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples qui suit, faite référence aux figure annexées dans lesquelles :

- 20 **Figure 1.** Différentes formes de catalyseurs extrudés phosphatés à structure apatitique
- Figure 2.** Etapes successives de la réaction de transestérification
- Figure 3.** Caractérisation par CPG-MS du produit obtenu après la transformation d'huiles et du méthanol en esters méthyliques
- Figure 4.** Suivie de la cinétique de formation des esters méthyliques par RMN-1H
- 25 **Figure 5.** Suivie de la cinétique de formation des esters méthyliques par IR-TF
- Figure 6.** Evolution du spectre Infrarouge au cours de la réaction de transestérification (zoom sur la zone spectrale 1000-2000 cm^{-1})
- Figure 7.** Régénération des catalyseurs phosphatés à structure apatitique
- Figure 8.1.** Préparation de l'hydroxyapatite
- 30 **Figure 8.2.** Préparation de la fluorapatite
- Figure 8.3.** Schéma réactionnel de la transformation d'huiles et méthanol en esters méthyliques

Figure 8.4. Schéma réactionnel d'estérification d'acides gras

Tableau 1. Composition en acides gras des huiles de colza, de soja et de lin

Tableau 2. Caractérisation du biodiesel obtenu à partir d'huile de colza et du méthanol

5

Description détaillée de l'invention

1. Réactifs

Les réactifs utilisés sont de qualité Aldrich avec une pureté de 98 à 99%. Les huiles utilisées dans ces exemples sont l'huile de colza, de soja et de lin, fournies par la société MASTORAL DIFFUSION Maroc, dont la composition en acides gras est donnée dans le tableau 1.

Tableau 1. Composition en acides gras des huiles de colza, de soja et de lin

Composition en acides gras d'huile de Colza		
Acide gras	Normes	% en masse
C16 :0 acide Palmitique	2,5-6	4,4
C18 :0 acide Stéarique	Max 3	1,6
C18 :1 acide Oléique	50-67	63,4
C18 :2 acide Linoléique	16-30	19,3
C18 :3 acide Linoléique	6-14	8,2
C20 :1 acide éicosénoïque	Max 5	1,3
C22 :1 acide érucique	Max 2	0,2
Composition en acides gras d'huile de Soja		
Acide gras	Normes	% en masse
< C14	Max 0,1	< 0,05
C14 :0 acide myristique	Max 0,2	0,1
C16 :0 acide Palmitique	9-13	10,6
C16 :1 Acide palmitoléique	Max 0,3	0,1
C18 :0 acide Stéarique	2,5-5	4,2

C18 :1 acide Oléique	17-30	23,5
C18 :2 acide Linoléique	48-58	52,5
C18 :3 acide Linolénique	5-11	8,2
C20 :4 Acide arachidique	Max 1	0,4
C20 :1 acide éicosénoïque	Max 1	0,2
C22 :0 acide béhénique	Max 1	0,4
Composition en acides gras d'huile de Lin		
Acide gras	Normes	% en masse
< C16 : 0	Max 1	< 0,05
C16 :0 acide Palmitique	3-8	5,1
C16 :1 Acide palmitoléique	Max 1	0,1
C18 :0 acide Stéarique	2-8	3,9
C18 :1 acide Oléique	11-35	20,2
C18 :2 acide Linoléique	11-24	15,7
C18 :3 acide Linolénique	35-65	54,5
C20 :4 Acide arachidique	Max 1	0,1

Cependant, toute autre huile d'origine végétale ou animale, neutre ou acide et vierge ou recyclée donnera des résultats analogues.

5 2. Elaboration des Catalyseurs

a. Catalyseur 1

Le catalyseur 1 est préparé à partir du phosphate naturel, provenant des gisements de la région de Khouribga, selon le mode opératoire développé par M. Zahouily et al. (Tetrahedron 60 (2004) 1631-1635 ; Organic Process Research and development 8 (2004) 275-278) avec des modifications mineures, ce processus se déroule selon les étapes suivantes :

1) Quartage, 2) Débourage, 3) Tamisage, 4) Séchage, 5) Attaque par HCL de la fraction comprise entre 100 et 400 μm , 6) Lavage, 7) Séchage, 8) Calcination, 9) broyage

La poudre obtenue soit elle est calciné à 550°C soit elle est mise en forme par extrusion. Les extrudés sont alors calcinés dans le four ; la rampe de montée en température est fixée à

10°C/min et un temps de palier de 3 h. Température maximum de calcination est fixée à 550°C. Le catalyseur 1 est caractérisé par différentes techniques d'analyse physico-chimiques telles que la RMN du P, MEB, MET, DRX, BET, IF-TR. Il est préparé sous forme de poudre et extrudé, nid d'abeille, monolithe, sphère, et bille de différents diamètres et surfaces
5 spécifiques (Figure 1).

b. Catalyseur 2

Le catalyseur 2 est préparé selon la référence Leghzizil et *al.* Materials Letters 64 (2010) 2679–2681 modifiée, à partir du phosphate naturel en suivant le mode opératoire ci-dessous :

10 On introduit une masse de 15 g de phosphate naturel brut dans un bécher de 1 L contenant 250 mL d'eau distillée. A cette solution, 10 mL de la solution d'acide nitrique (65%) est ajouté. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation continue à l'aide d'un agitateur mécanique pendant une durée optimum de 3 heures à la température ambiante et à pH = 2. Après dissolution total du phosphate naturel, le mélange est filtré sous vide. Le filtrat obtenu
15 est ensuite neutralisé par un volume de 100 mL de l'ammoniaque concentré (25%). Le mélange est ajusté à un pH = 10 pour éviter la formation des phosphates acides. Le précipité formé est laissé mûrir sous agitation pendant 48 heures. A l'issue de l'étape de la maturation, le précipité est filtré sous vide, lavé à l'eau distillée, puis séché dans une étuve à 80°C pendant une nuit. La poudre obtenue soit elle est calciné à 550°C soit elle est mise en forme par
20 extrusion. Les extrudés sont alors calcinés dans le four ; la rampe de montée en température est fixée à 10°C/min et un temps de palier de 3 h. Température maximum de calcination est fixée à 550°C.

c. Catalyseur 3

25 Le catalyseur 3 est préparé à partir des os d'animaux selon le mode opératoire suivant : Après l'élimination de la viande et de la graisse attachées aux os d'animaux, ces derniers sont ensuite lavés plusieurs fois à l'eau puis séchés à l'air libre pendant quelques jours et à 100°C pendant une nuit. Les os séchés ont été broyés et tamisés, seul les particules ayant une granulométrie autour de 150 µm ont été retenus, puis calciné dans un four, pendant 5 h à
30 750°C puis lavés plusieurs fois à l'eau et l'éthanol avant d'être séchés à 100°C pendant une nuit. La poudre obtenue soit elle est calciné à 550°C soit elle est mise en forme par extrusion.

Les extrudés sont alors calcinés dans le four ; la rampe de montée en température est fixée à 10°C/min et un temps de palier de 3 h. Température maximum de calcination est 550°C.

d. Catalyseur 4

5 De nombreuses méthodes de préparation de l'hydroxyapatite sont proposées dans la littérature, néanmoins, ces différentes méthodes de synthèses, ont l'inconvénient de ne pas pouvoir donner lieu à des nano-poudres homogènes en taille, morphologie et dispersion, puis le plus important de porosité calibrée. Dans la présente invention nous avons adopté une méthode dite « pseudo-sol- gel » élaboré par notre équipe (W. M. Zahouily, et *al.* Cryst. Eng. Comm. 16 (2014) 543-549). Le catalyseur 4 mésoporeuse et nanostructurée a été préparée donc selon le mode opératoire détaillé ci-après.

On introduit 23,6 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,667 M) et un volume de 150 mL d'eau distillée dans un réacteur de 1 L. A cette solution on ajoute une solution de de différentes concentrations d'un surfactant (SLES, LABS, LB, CTAB, ...) et le tout est agité à température ambiante pendant 15 30 min. A cette solution, 7,92 g d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{HPO}_4$ (0,24M) dans un volume de 250 mL d'eau distillée. Le pH est fixé à 10 par l'ajout de NH_4OH . Le mélange est laissé sous agitation magnétique à 80°C dans un four micro-onde sous un système ouvert (montage à reflux) durant 30 min. A la fin de la réaction, le produit est lavé par centrifugation (8000 tour par minute pendant 10 min) : quatre fois par l'eau bidistillée, 20 une fois avec le mélange eau/éthanol (50%; 50%) et une fois par l'éthanol absolu (100%). Enfin, Le précipité blanc est séché durant la nuit sous une température de 80°C. La poudre obtenue soit elle est calciné à 500°C, soit elle est mise en forme par extrusion. Les extrudés sont alors calcinés dans le four ; la rampe de montée en température est fixée à 5°C/min et un temps de palier de 3 h. Température maximum de calcination est 500°C.

25 Les quantités de réactifs sont prises en proportions stœchiométriques selon l'équation de la réaction représentée dans la figure 8.1.

La synthèse de certains systèmes catalytiques à base d'hydroxyapatite et de fluorapatite ont déjà été décrit dans la littérature par la même équipe (Zahouily et *al.* Current Organic Chemistry 12 (2008) 203 ; ACS Sustainable Chemistry & Engineering 1 (2013) 403 ; Catalysis Letters 96 (2004) 57-61), sans que la mise en forme ou leur utilisation dans la catalyse de la réaction de transestérification ait été exploré ou réalisé.

e. Catalyseur 5 : Préparation de la fluorapatite (FAP)

La synthèse de la fluorapatite (notée FAP) a été effectuée selon la méthode de neutralisation du nitrate de calcium par le dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à une température de 80°C .

La synthèse débute par la préparation de deux types de solutions à savoir:

Solution A : Dans un bêcher de 100 mL, on dissout 11,8 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,05 mol) dans un volume de 50 mL d'eau distillée ;

Solution B : Dans un ballon de 250 mL, on prépare une concentration de surfactant CTAB (0,01M, 0,05M et 0,1M) à laquelle on ajoute 3,45 g dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,03 mol) et 0,5 g de fluorure d'ammonium NH_4F (0,0135 mol). Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 30 min. Le pH de cette solution est maintenu supérieur à 10 par l'ajout de NH_4OH (10mL).

La solution A est ajoutée goutte à goutte à la solution B durant 40 minute. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à 80°C durant 4h. A la fin de la réaction, le produit est lavé par centrifugation (7000 tour par minute pendant 15 min) : trois fois par l'eau bidistillée et une seul fois avec l'éthanol absolu. Enfin, Le précipité blanc est séché durant la nuit à une température de 80°C . Le solide obtenu est calciné à différents températures (550°C , 700°C et 800°C) sous air pendant 10 heures avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Les quantités de réactifs sont prises en proportions stœchiométriques selon l'équation de la réaction donnée dans la figure 8.2

f. Catalyseur 6 : Préparation de l'HAP modifié par le nitrate de sodium (Na/HAP)

La méthode de préparation l'HAP modifié par le nitrate de sodium (Na/HAP) consiste à ajouter à une solution de NaNO_3 (20mL) une masse de l'hydroxyapatite avec différents rapports massiques ($\text{NaNO}_3/\text{HAP} = 1/2, 1/3, 1/5, 1/8, 1/15$ et $1/20$). Le mélange réactionnel

est agité pendant deux heures à température ambiante. Après évaporation de l'eau, le matériau obtenu est séché à 80 °C puis calciné à 800°C durant deux heures.

L'échantillon de rapport 1/2 a subi différents traitement thermiques, en effet ce type d'échantillon a été utilisé seulement après séchage à 150 °C, ou après calcination à 5 différentes températures à savoir : 300, 500, 700 et 800 °C.

g. Catalyseur 7: Préparation de la FAP modifié par le nitrate de sodium (Na/FAP)

10 Le catalyseur Na/FAP a été préparé selon la procédure suivante: une masse de la fluorapatite est mélangée avec une solution de NaNO_3 (20 mL) avec différents rapports massiques ($\text{NaNO}_3/\text{HAP} = 1/2, 1/3, 1/5, 1/8, 1/15$ et $1/20$). Le mélange réactionnel est agité pendant deux heures à température ambiante. Après évaporation de l'eau, le solide obtenu est séché à 80 °C puis calciné à 800°C durant deux heures.

15 L'échantillon de rapport 1/2 a subi différents traitement thermiques, en effet ce type d'échantillon a été utilisé seulement après séchage à 150 °C, ou après calcination à une température comprise entre 300 et 800°C, de préférence 2 heures à une température de 800°C.

20 **h. Catalyseur 8: Préparation du Zinc/HAP (substitution du calcium par le zinc)**

Méthode 1 :

25 Une solution contenant 0,01 mol de nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et 0,04 mol de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans 50 mL d'eau est ajoutée lentement à une solution de 100mL d'eau contenant 0,03 mol d'ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ajustée à pH = 10 par addition de NH_4OH . Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C durant 4h, à la fin de la réaction le précipité obtenu est lavé par centrifugation (7000 rpm/20min) et séché à 80°C durant une nuit. La poudre obtenue est calciné à 550°C/10h.

30

Méthode 2 :

Dans cette méthode l'hydroxyapatite et une quantité appropriée d'une solution aqueuse de nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ de 0,2 M ont été mélangés ensemble et la solution a été chauffée au reflux (100°C) sous une agitation vigoureuse pendant environ 7 heures. Le précipité obtenu a été ensuite lavé avec de l'eau distillée et séché dans un dessiccateur à 80°C durant une nuit puis calciné à 550°C durant 10h. En utilisant les mêmes conditions, une série de trois échantillons avec des rapports massique de Ca /Zn de 1: 1, 1: 0,25 et 1: 0,5 ont été aussi synthétisés.

La présente invention propose un procédé de fabrication des esters alcooliques (méthylique ou éthylique) d'acides gras linéaire de 14 à 22 atomes de carbone, par réaction d'alcool (méthanol ou éthanol) et d'huiles végétales ou animales, acides ou neutres, vierges ou recyclées, en présence d'un catalyseur solide comprenant au moins un seul type de catalyseur ou une combinaison formée entre au moins deux catalyseurs phosphatés, respectivement, à structure apatite d'origine naturelle ou synthétique modifiée ou non choisis parmi tout composé minéral de formule générale $M_{10-x}Z_x(PO_4)_6Y_2$ où M est un cation bivalent (Ca^{2+}), Z un cation dont le degré d'oxydation varie de +1 à +6 (Na, K, Li, Zn, Mo, Ti) et Y un anion monovalent (OH^- , F^-). Ainsi, dans le cas où Z est un Ca, on distingue en fonction de type de l'anion Y, deux minéraux: l'hydroxyapatite (HAP) et la fluorapatite (FAP) de formules chimiques, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ et $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, respectivement.

En plus, les systèmes catalytiques d'origines naturelles peuvent contenir différents éléments chimiques à l'état de trace, tels que le magnésium, le fer, l'aluminium et les métaux de transitions.

Exemple de production de biodiesel à partir d'huiles végétales ou animales et le méthanol au moyen d'un catalyseur solide phosphatés à structure apatite

L'exemple que nous présentons ici détaille les conditions opératoires d'un procédé hétérogène soit en une seule étape ou deux étapes de transformation d'huiles végétales ou animales et d'un alcool (Ex. méthanol) à un mélange d'esters à usage carburant répondant aux spécificités de la norme EN 14214. Le schéma réactionnel est donné ci-dessous (Figure 8.3).

Dans un réacteur de 300 mL (ou de 1 litre) équipé d'un système d'agitation et d'un contrôle de température et de pression, on introduit, à température ambiante, (0,115 mol, 100 g ou 0,345 mol, 300 g) d'huile de colza, (0,69 mol, 28 mL ou 2 mol, 83,99 mL) de méthanol, avec
5 un excès d'alcool par rapport à la stoechiométrie huile/alcool (ratio molaire méthanol/huile de 6/1), le mélange est homogénéisé pendant 10 min avant d'ajouter 4 g ou 12 g (4wt% par rapport à l'huile) de catalyseur phosphaté à structure apatite d'origine naturelle et/ou synthétique. Le mélange est chauffé progressivement, sous agitation mécanique (700 trs/min), jusqu'à 100 °C. Le suivi de l'évolution de la réaction débutera après avoir atteint la
10 température et la pression désirées. La cinétique de la réaction de transestérification est effectuée de manière régulière.

Après un temps de séjours d'environ 6h30, on obtient un mélange constitué d'environ de 93% en masse d'esters méthyliques qui ne répond pas aux exigences requises par la norme EN 14214 pour utiliser directement ce produit comme biocarburant. Pour cela une deuxième
15 étape est nécessaire, elle consiste à éliminer le méthanol et tout ou une partie de la glycérine formée au cours de la première partie. La phase ester est par la suite introduite avec un complément de méthanol afin de compléter la conversion pour obtenir un produit satisfaisant les spécifications requises pour sont utilisation entant que biodiesel selon la norme EN 14214 (Figure 2) : au moins de 96,5% en masse d'esters, au plus 0,8% en masse de
20 monoglycérides, au plus 0,2% en masse de diglycérides et au plus 0,2% en masse de triglycérides.

Les prélèvements effectués ainsi que le mélange réactionnel final sont centrifugés afin de séparer le catalyseur, l'excès du méthanol non réagit est ensuite éliminé par évaporation sous vide à l'aide d'un rotavapeur, puis la phase supérieur contenant l'ester carburant est
25 lavée avec une solution saturée en NaCl puis séchée sur MgSO₄ et analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la masse (CPG-MS, Figure 3) la RMN du proton (¹H-RMN, Figure 4) et par l'infra rouge à transformé de Fourier (IR-TF, Figure 5 et 6). Ainsi, en opérant dans les conditions décrites ci-dessus et après un temps de réaction compris entre 7 et 8h, selon le catalyseur phosphaté à structure apatitique utilisé, on a pu préparer
30 des esters méthyliques d'acides gras répondant aux exigences pour un biocarburant (Tableau 2).

Tableau 2. Caractérisation du biodiesel obtenu à partir d'huile de colza et du méthanol

Propriétés	ASTM D-6751	EN 14214	Biodiesel Préparé
Teneur en ester (%)	>96,5	>96,5	96,5
Viscosité cinématique à 40 °C (mm ² /s)	1,9–6,0	3,50–5,00	4,70
Teneur en matières volatiles (% en poids)	<0,05	<0,05	0,01
Point éclair (°C)	>120	>120	180
Indice d'acide (mgKOH/g)	≤0,5	<0,5	0,27
Densité (kg/m ³)	860-894	860-900	878
Indice d'iode (mg I ₂ /g)	-	<120	97

5 Les catalyseurs phosphatés à base de structure apatitique sous formes nanométriques ou non sont régénérables, ils gardent leur activité catalytique même après cinq cycles (Figure 7).

Dans le cas des huiles à très fort indice d'acidité (proche de 10 mg de KOH/g), une des actions possibles est de faire précéder la réaction de transestérification d'une réaction
10 d'estérification des acides gras libres (Figure 8.4) présents dans l'huile de départ en utilisant les mêmes catalyseurs phosphatés naturels ou synthétiques de structure apatite tels que le TiO₂/HAP, TiO₂/FAP, etc.

Dans le cas où la technologie de réacteur ne permet pas l'utilisation de la poudre les
15 systèmes catalytiques phosphatés à structure apatitique décrits au-dessus peuvent être extrudés sous forme de billes, de nid d'abeilles, de sphères et de monolithes (Figure 1). Les différents types de mise en forme ont été réalisés en utilisant l'eau seule, sans aucun liant organique ou inorganique, sous une pression réduite allant de 2 à 12 bars, de préférence de 6 à 8 bars. D'autres types de mise en forme peuvent être réalisés, dans le cas de ses
20 systèmes catalytiques à base de phosphates tels que celle que nous présentons dans cette invention. En présence ou absence de liant, la mise en forme peut se faire *via* les méthodes

classiques de dépôt sur support préformé, d'imprégnation ou de modification d'un support préformé tel que décrit dans le brevet US-6,936,175. D'autres procédés d'élaboration de catalyseurs solides à base de phosphate ou de composé organophosphoré, ont décrit que l'utilisation de l'alumine, par exemple, peut être utilisée en tant que liant (FR2914927-A1).

- 5 Celle-ci permet d'augmenter la surface de contact du matériau et de minimiser le lessivage.

Revendications :

1. Procédé de fabrication des esters alcooliques d'acides gras linéaires de 14 à 26 atomes de carbones à partir d'une huile végétale ou animale, neutre ou acide, vierge ou recyclée, ledit procédé étant **caractérisé en ce qu'il** utilise de la catalyse hétérogène en présence de catalyseurs phosphatés à structure apatite d'origine naturelle ou synthétique, et en ce que la réaction de la catalyse est entreprise à des pressions inférieures à 4 bar, à des températures comprises entre 60 et 120°C, avec un temps de séjour compris entre 3 et 8 heures et avec un rapport alcool/huile allant de 1/1 jusqu'au 12/1, de préférence un rapport de 4/1 et 6/1.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les catalyseurs phosphatés à structure apatite sont l'hydroxyapatite et la fluorapatite obtenus à partir du phosphate naturel par i) la méthode par voie sèche ; ii) la méthode co-précipitation et iii) la méthode sol-gel couplée avec la micro-onde et/ou l'utilisation des tensioactifs, pour la fabrication des esters alcooliques d'acides gras et de la glycérine.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, **caractérisé par** l'utilisation de l'hydroxyapatite et/ou la fluorapatite d'origine naturelle ou synthétique modifiée par la substitution du Ca^{2+} par un cation Z dont le degré d'oxydation allant de +1 à +6 (tels que Na, K, Li, Zn, Mo, Ti). Ses systèmes catalytiques modifiés peuvent contenir au maximum 5% de CaO.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, **caractérisé par** le fait que les systèmes catalytiques d'origine naturelle peuvent contenir différents éléments chimiques à l'état de trace, tels que le magnésium, le fer, l'aluminium et les métaux de transitions.
5. Procédé selon les revendications 1 à 4, **caractérisé par** l'utilisation des huiles neutres ou acides, vierges ou recyclées, telles que les huiles de soja, de palme, de tournesol, de maïs, de colza, les huiles de lin et toutes les huiles d'origine végétale, les huiles d'origine animale telles que les huiles de poisson,

de phoques, d'équarrissage, le suif, le saindoux, et toutes les huiles obtenues par des modifications génétique ou hybridation ou encore provenant d'algues, ou aussi, les huiles de friture et les huiles partiellement modifiées.

6. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par** l'utilisation d'un catalyseur solide comprenant au moins un seul type de catalyseur phosphaté à structure apatitique ou une combinaison formée entre au moins deux catalyseurs phosphatés cités au-dessus pour la fabrication des esters alcooliques d'acides gras et de la glycérine.
7. Procédé selon les revendications précédentes, **caractérisé par** l'utilisation des systèmes catalytiques sous forme de poudre et/ou sous forme de billes, de nid d'abeilles, de sphères et de monolithes.
8. Procédé selon les revendications précédentes, **caractérisé par** le fait que ses systèmes catalytiques phosphatés à structure apatitique sont réutilisables et régénérables et sont utilisés avec un pourcentage compris entre 3 et 8wt%, de préférence 6wt%.
9. Procédé selon les revendications précédentes, **caractérisé par** le fait que la réaction de transestérification conduit à un ester carburant respectant les spécifications de la norme EN 21414 et que la glycérine est d'une pureté comprise entre 97 et 99,9%.
10. Procédé selon les revendications précédentes, **caractérisé par** le fait que la teneur au lessivage est vérifiée par une teneur en traces du phosphore élément principal dissout provenant du catalyseur aussi bien dans l'ester carburant que dans la glycérine obtenue, inférieure à 10 ppm suivant la norme EN 21414.

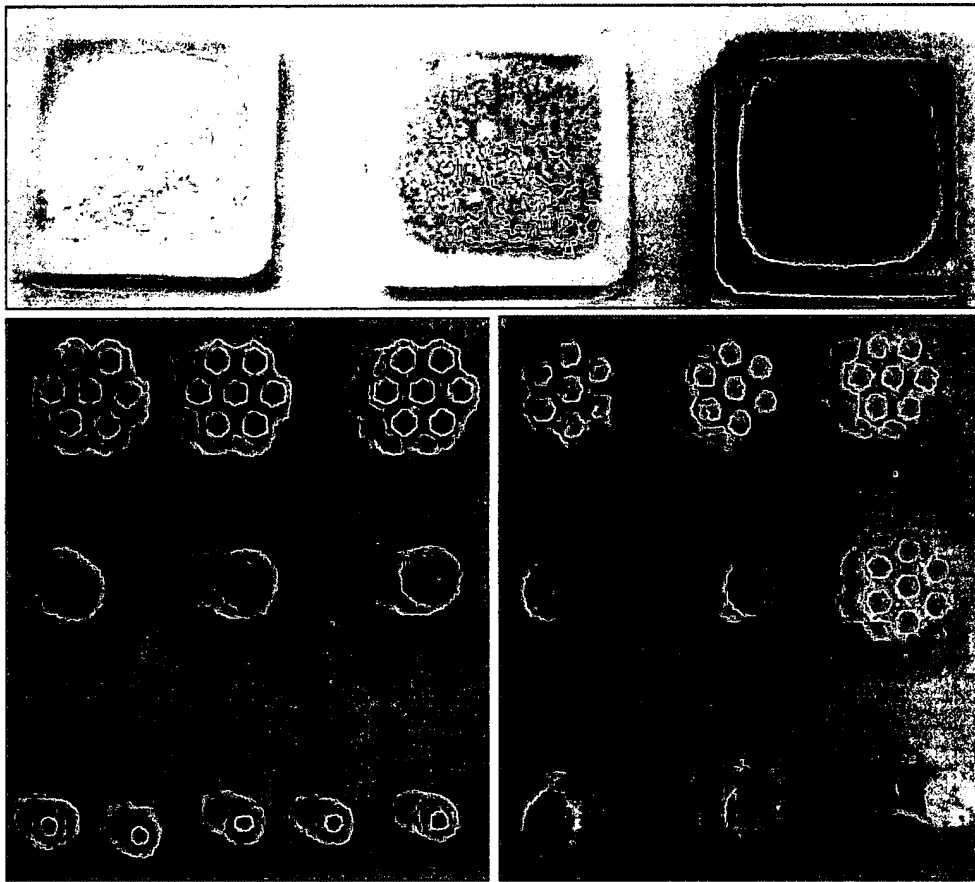


Fig. 1

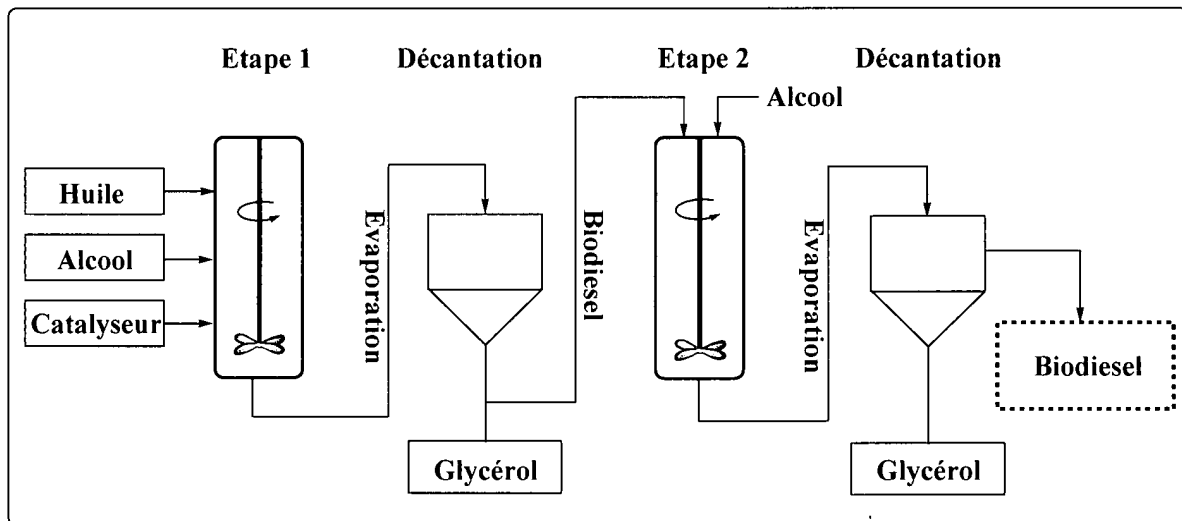


Fig. 2

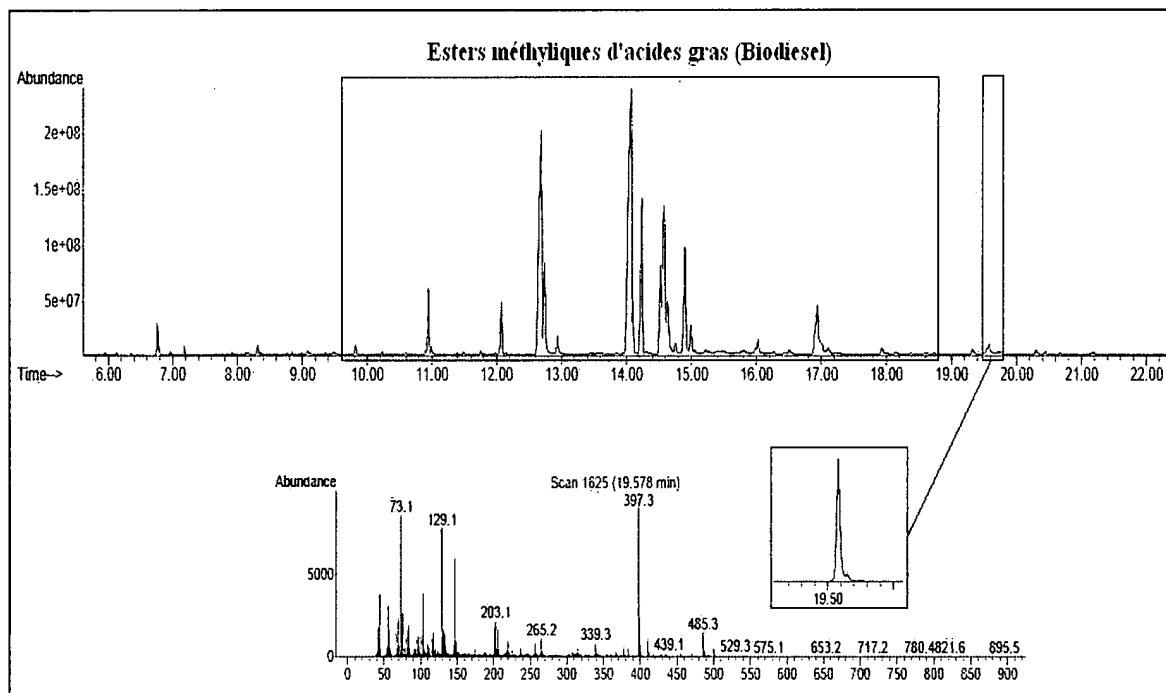


Fig. 3

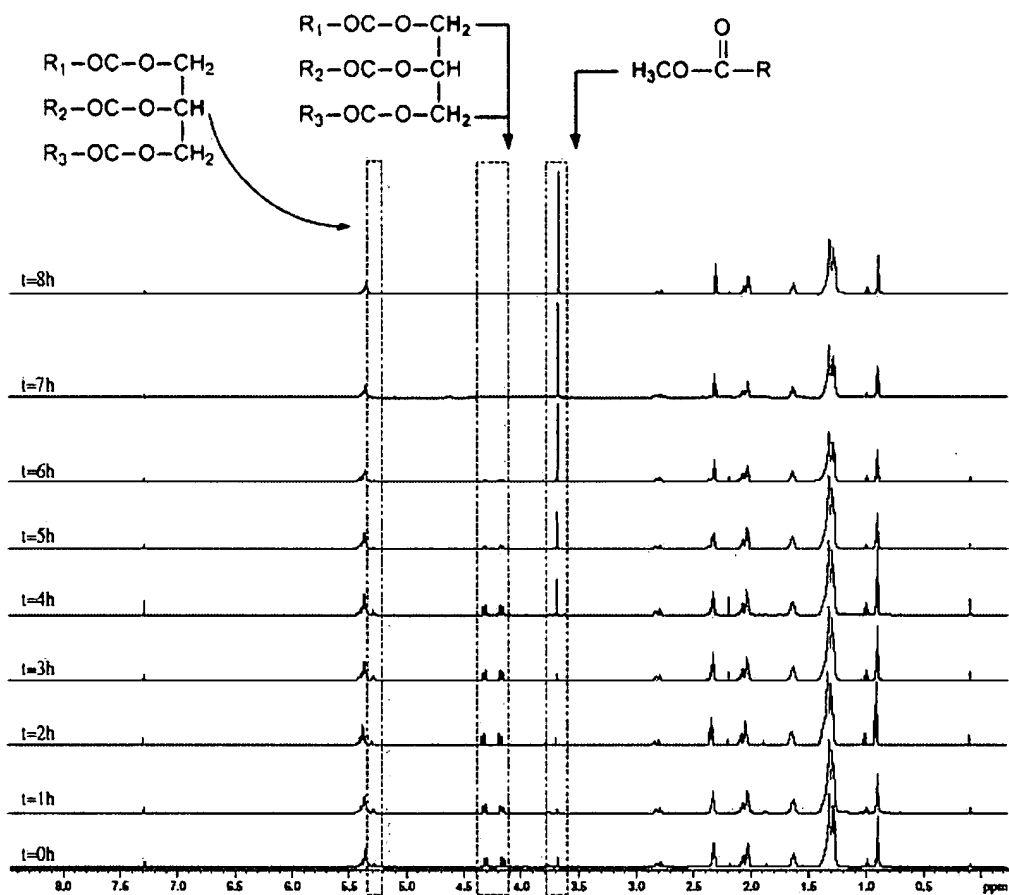


Fig. 4

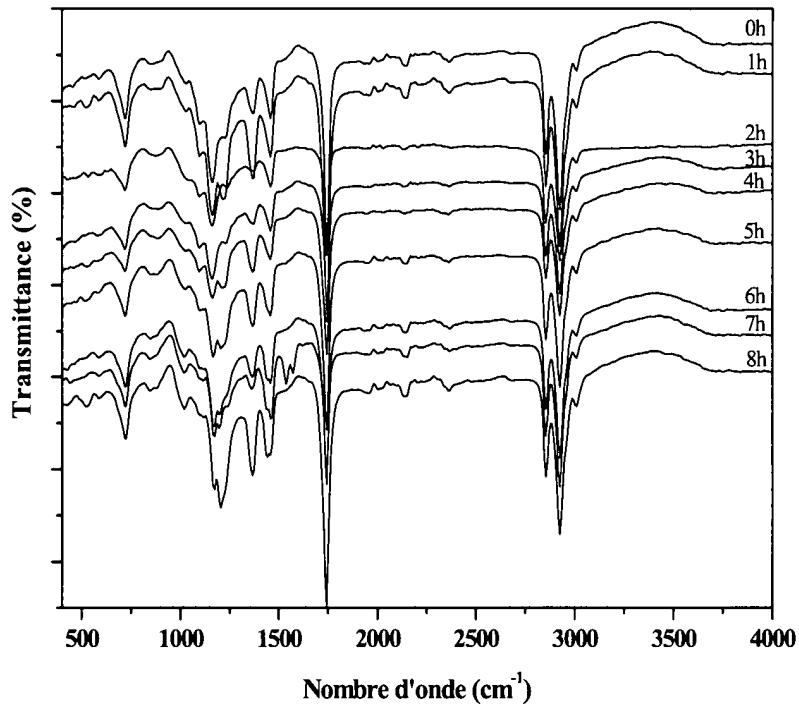


Fig.5

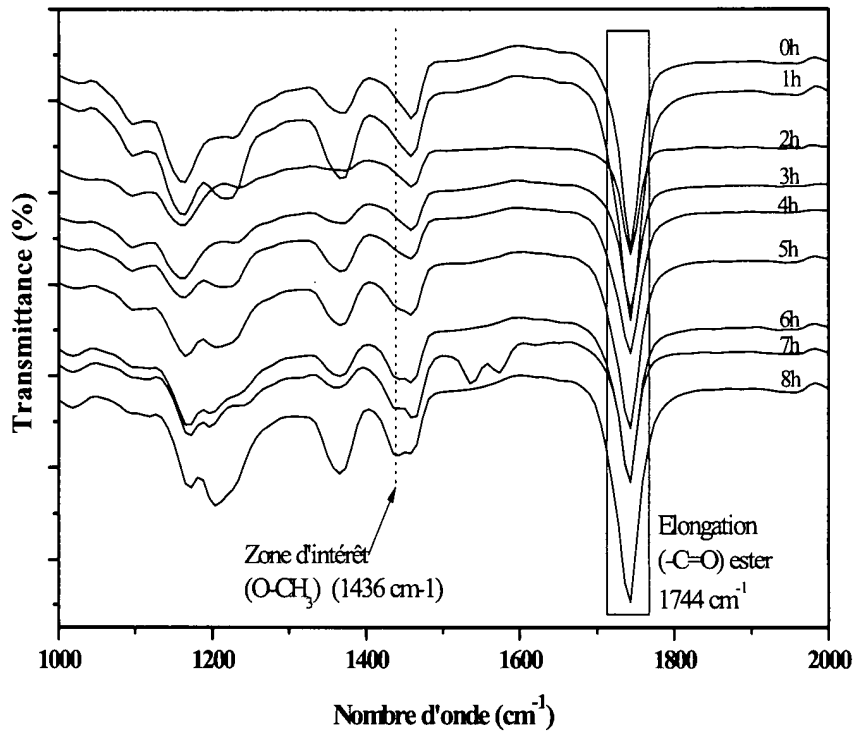


Fig. 6

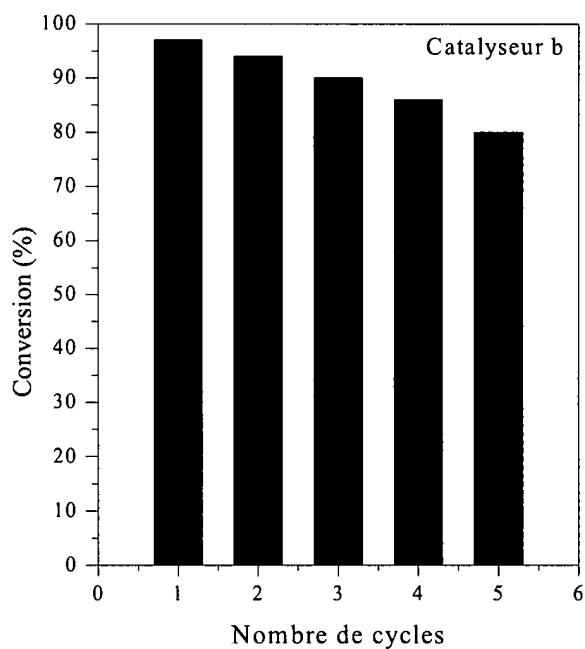
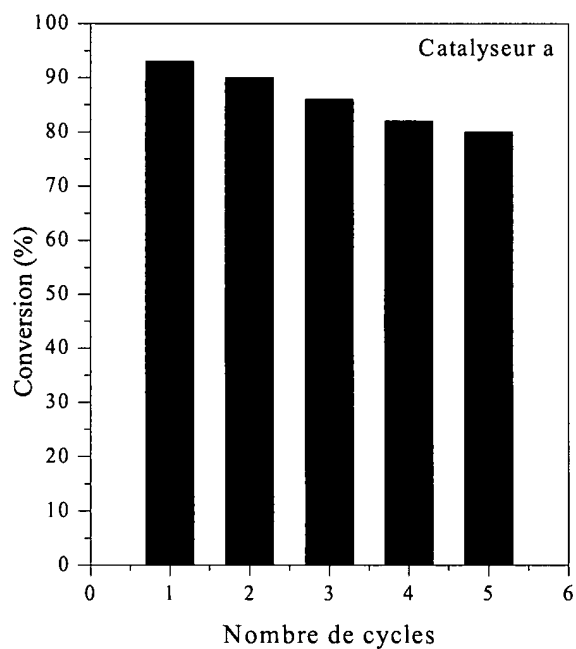
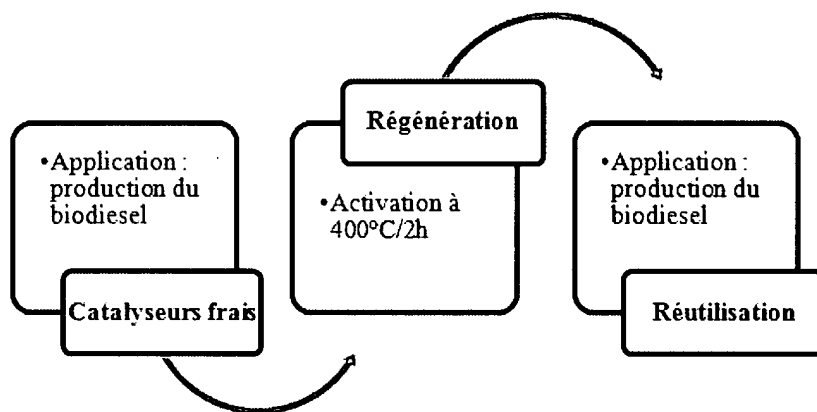


Fig. 7

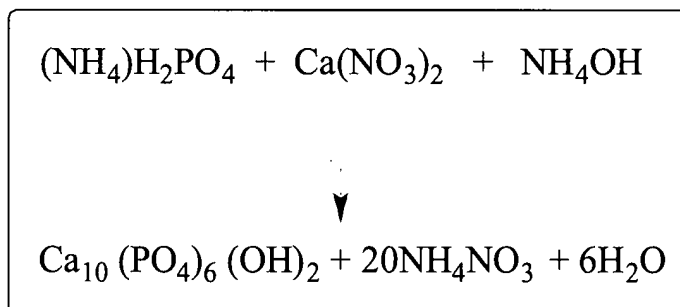


Fig.8.1

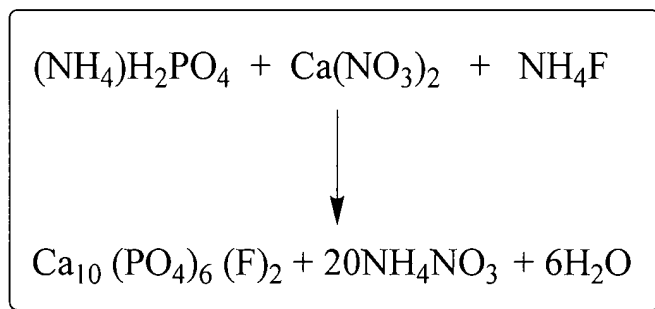


Fig.8.2

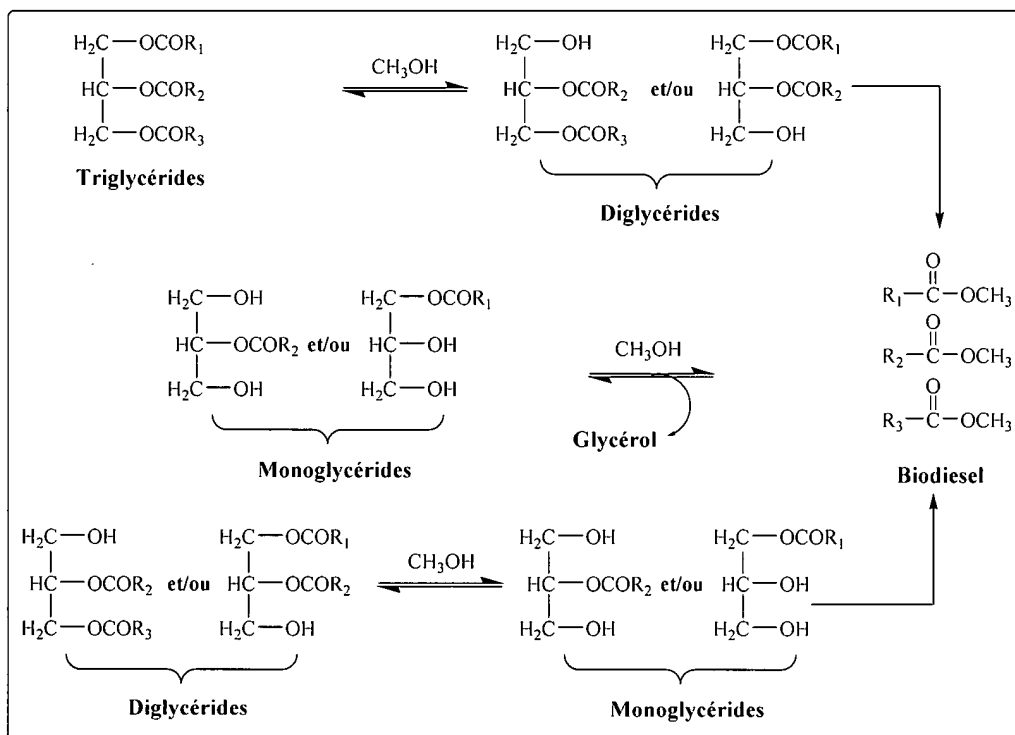
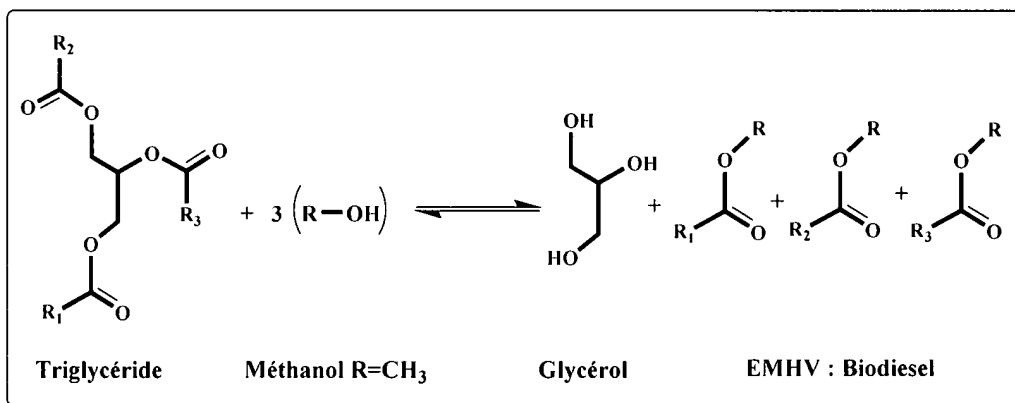


Fig.8.3

6/6

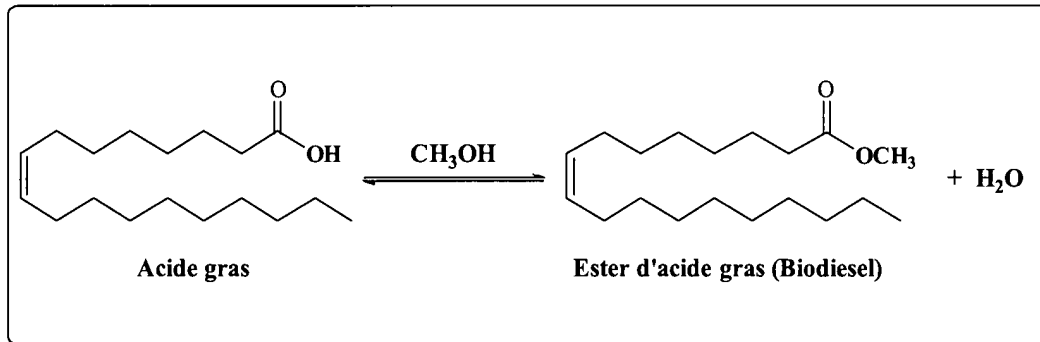


Fig.8.4

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38602	Date de dépôt : 17/11/2015
Déposant : MASCIR (MORROCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH)	
Intitulé de l'invention : Procédé de production de biodiesel à partir des huiles végétales ou animales au moyen de catalyseurs solides phosphatés à structure apatitique sous forme de poudres ou extrudés	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée	
<input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 04/05/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
14 Pages
- Revendications
10
- Planches de dessin
6 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C10G3/00, C11C1/06

CPC : C10G3/44, C11C1/06

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit, WPI DATA

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X Y A	CN103484258A; JIANGSU UNIVERSITY [CN]; 01-012014 Document en entier	1, 6,7 2-5,8-9 10
Y	EP2201999A2 ; 30-06-2010; PETROLEO BRASILEIRO SA [BR] Paragraphe [0010]-[0014]; Exemple 1-11 Revendication 1-6,9-15	2-5,8-9
A	US6489496B2 ; 03-12-2002; BARNHORST JEFFREY A [US] et al Document en entier	1-10
A	Asir Obadiah et al "Biodiesel production from Palm oil using calcined waste animal bone as catalyst" Bioresource Technology 116 (2012) 512-516 http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.112	1-10
A	Ali A. Jazie et al "Transesterification of peanut and rapeseed oils using waste of animal bone as cost effective catalyst". Mater Renew Sustain Energy (2013) 2:11 Indian Institute of Technology, (Banaras Hindu University), India DOI: 10.1007/s40243-013-0011-4	1-10

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs

-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 2-5, 8-10	Oui
	Revendications 1, 6,7	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 10	Oui
	Revendications 1-9	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN103484258A

D2 : EP2201999A2

1. Nouveauté (N) :

Le document D1 divulgue un procédé de préparation de biodiesel (esters d'acides gras) en utilisant un catalyseur phosphaté (hydroxyapatite) par la réaction de transestérification des triglycérides avec un alcool (méthanol). Ladite réaction de transestérification est réalisée à une température comprise entre 80-300°C, sous pression atmosphérique 1 bar, un temps de réaction entre 2 à 10h et un rapport massique alcool/huile compris entre 10/1 à 40/1. La quantité de catalyseur utilisée et comprise entre 0.5 à 3% en poids.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1,6 et 7 n'est pas nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Aucun des documents susmentionnés ne décrits les même caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 2-5, 8-10, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 est considéré comme étant l'art antérieur le plus proche de l'objet de la revendication 2.

L'objet de la revendication 2 diffère de D1 en ce que la méthode de préparation du catalyseur phosphaté est divulgué au contraire de D1.

Aucun effet technique ne peut être déduit de cette différence.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un procédé alternatif pour la fabrication des esters d'acides gras (biodiesel) en présence d'un catalyseur hétérogène phosphaté.

La solution proposée semble être évidente pour les raisons suivantes :

Les méthodes de préparation du catalyseur phosphaté telles que décrites sont bien connues dans l'art antérieur et sont considérées comme faisant partie de la pratique de routine d'un homme du métier. Aussi, le document D2 décrit un procédé de préparation du catalyseur phosphaté à structure apatite par la voie sèche et divulgue également un procédé de fabrication des esters d'acides gras (biodiesel) et de la glycérine à partir d'une huile végétale ou une graisse animale, en utilisant ledit catalyseur phosphaté à structure apatite (enrichi en phosphore) avec un alcool (méthanol ou éthanol). Selon des modes de réalisations décrits dans le document D2, la réaction de transestérification est réalisée à une température de l'ordre de 175°C ou 200°C, un temps de réaction compris entre 1 à 8h et un rapport massique alcool/huile 15/1. La quantité de catalyseur utilisée et comprise entre 1 à 5% en poids. Les produits de réaction le biodiesel et la glycérine sont d'une pureté dépassant 96.5%.

Il est également connu de D2 que l'apatite contient d'autres éléments chimiques tels que le fer, le manganèse et l'aluminium.

Partant du document D1, l'homme du métier aurait combiné les enseignements du document D2 avec celles de D1 pour parvenir à la solution désirée. Par conséquent, l'objet de la revendication dépendante 2 n'implique pas d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 3-5 et 8-9 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définissent un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'elles sont déjà décrites dans les documents cités D1 et D2 ou qu'elles sont considérées comme étant des connaissances générales de l'homme du métier.

Aucune indication concernant la teneur en phosphore dans les produits de réaction de transestérification n'est divulguée dans les documents susmentionnés. D'où l'objet de la revendication 10 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.