

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 20.10.08.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.04.10 Bulletin 10/16.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : IFP Etablissement public à caractère
industriel et commercial — FR.

⑦② Inventeur(s) : BAZER BACHI DELPHINE, LECOQ
VINCENT, BATS NICOLAS, CHAPLAIS GERARD et
SIMON MASSERON ANGELIQUE.

⑦③ Titulaire(s) : IFP Etablissement public à caractère
industriel et commercial.

⑦④ Mandataire(s) : IFP.

⑤④ PROCÉDE DE FABRICATION D'ESTERS ALCOOLIQUES A PARTIR DE TRIGLYCERIDES ET D'ALCOOLS AU
MOYEN D'UN CATALYSEUR HETEROGENE A BASE DU SOLIDE HYBRIDE A MATRICE MIXTE ORGANIQUE-
INORGANIQUE CRISTALLISE IM-19.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé catalytique de fabri-
cation d'une composition d'esters alcooliques d'acides mo-
nocarboxyliques linéaires de 6 à 26 atomes de carbone, à
partir d'une huile végétale ou animale, neutre ou acide, vier-
ge ou recyclée, avec des monoalcools de 1 à 18 atomes de
carbone, en présence d'un catalyseur hétérogène à base du
solide hybride à matrice mixte organique-inorganique cris-
tallisé IM-19. Le solide cristallisé IM-19 pourra être utilisé
pur ou en présence de liant.



Domaine technique de l'invention

- 5 L'invention concerne l'utilisation d'un nouveau solide hybride à matrice mixte organique-inorganique cristallisé IM-19 dans un procédé de fabrication d'une composition d'esters alcooliques d'acides monocarboxyliques linéaires de 6 à 26 atomes de carbone, à partir d'une huile végétale ou animale, neutre ou acide, vierge ou recyclée, avec des monoalcools de 1 à 18 atomes de carbone.

10

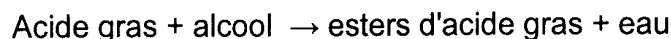
Art antérieur

- La réaction principalement visée est une transestérification réalisée selon le schéma I ci-dessous et éventuellement une réaction couplée estérification et transestérification, l'estérification étant réalisée selon le schéma II ci-dessous.

Schéma I :



Schéma II :



20



25

Les esters de corps gras sont actuellement utilisés dans de nombreuses applications comme carburants diesel, fuels domestiques, solvants écologiques, composés de base pour la fabrication de sulfonates d'alcools gras, d'amides, de dimères d'esters, etc.

30

Dans le cas du carburant Diesel, qui constitue aujourd'hui une application majeure des esters de corps gras, un certain nombre de spécifications ont été établies dont la liste, les limites et les méthodes font partie de la norme EN 14214 (2003) applicable actuellement en Europe. L'ester doit contenir au moins 96,5 % en masse d'esters, au plus 0,8 % en masse de monoglycérides, au plus 0,2 % en masse de diglycérides et au plus 0,2 % en masse de triglycérides, peu d'acides gras libres (<0,5 mg de KOH par g), qui peuvent être corrosifs, moins de 0,25 % en masse de glycérine liée et libre et des métaux seulement à l'état de trace. Ceci implique un protocole précis pour obtenir la pureté désirée.

Lorsqu'on fabrique un ester à partir d'huile ou de graisse et de monoalcool, il se forme automatiquement, selon la nature de l'huile engagée au départ, de 10 à 15 % en masse d'un produit secondaire, qui est la glycérine. Cette glycérine est vendue à un prix élevé pour des utilisations variées, mais seulement lorsqu'elle possède une grande pureté. Celle-ci est obtenue après des purifications poussées dans des unités spécialisées dans la distillation sous vide.

En résumé, la plupart des procédés commerciaux de fabrication d'esters aboutissent assez facilement à des produits bruts (esters et glycérine), qu'il faut cependant purifier de façon approfondie par divers traitements qui grèvent finalement le prix de la transformation.

Il est connu de fabriquer des esters méthyliques par les voies classiques de la catalyse homogène avec des catalyseurs solubles, comme la soude ou le méthylate de sodium, en faisant réagir une huile neutre et un alcool comme le méthanol (par exemple JAOCS 61, 343-348 (1984)). On n'arrive cependant à un produit pur utilisable comme carburant et une glycérine aux normes qu'après de très nombreuses étapes. En effet, la glycérine obtenue est polluée par les sels alcalins ou les alcoolates, si bien que l'installation de purification de la glycérine est presque aussi coûteuse que celle qui permet la fabrication de l'ester.

Les procédés par catalyse hétérogène offrent l'avantage de produire des esters et de la glycérine exempts de catalyseur donc faciles à purifier. Toutefois, il est souvent difficile d'obtenir de façon économique à la fois un ester et une glycérine de grande pureté.

Le brevet européen EP-B-0 198 243 décrit la fabrication d'esters méthyliques par transestérification d'une huile avec du méthanol, en utilisant comme catalyseur une alumine ou un mélange d'alumine et d'oxyde ferreux. Toutefois, la VVH (volume d'huile injecté/volume de catalyseur/heure) est faible, la quantité de glycérine recueillie est très inférieure à celle prévue théoriquement et la pureté des esters obtenus est assez faible (comprise entre 93,5 et 98%).

Des procédés utilisant un système catalytique à base d'oxydes métalliques seuls ou associés, déposés ou non sur une alumine ont été décrits. Le brevet FR-B-2 752 242 au nom de la Demanderesse, décrit l'utilisation de catalyseurs solides et non solubles formés à partir d'oxyde de zinc et d'alumine ou d'aluminate de zinc. Les demandes de brevets EP-A-1 505 048 et EP-A-1 593 732 également déposées au nom de la Demanderesse décrivent un procédé de transestérification

d'huiles végétales ou animales au moyen de catalyseurs hétérogènes à base de mélanges d'oxydes de titane et d'alumine, d'oxyde de zirconium et d'alumine, d'oxyde d'antimoine et d'alumine ou bien de combinaison d'oxydes de zinc et de titane, d'oxyde de zinc, de titane et d'alumine, d'oxydes de bismuth, et de titane ou

5 d'oxyde de bismuth, de titane et d'alumine.

Outre ces solides de type oxyde, un nombre grandissant de nouvelles phases basiques ont pu être utilisées pour catalyser la transestérification des huiles avec des alcools.

A titre d'exemple, De Filippis et *al.* (Energy & fuels 2005, 19, 225-228)

10 suggèrent l'utilisation de phosphate de sodium pour catalyser la réaction de transestérification d'huile de colza.

Suppes et *al.* (Applied Catalysis A: general 257 (2004) 213-223) ont recours à divers matériaux aussi différents que des zéolithes échangées par Cs ou K ou des métaux entrant dans la composition des réacteurs, pour la transestérification de

15 l'huile de soja.

Les solides poreux, d'une importance incontestable autant dans des applications de la vie courante qu'industrielles, suscite encore et toujours un intérêt majeur dans les travaux de recherche réalisés dans le domaine des matériaux. Ce

20 sont des polymères de coordination, constitués d'ions métalliques ou de polyèdres d'ions métalliques associés entre eux par au moins un ligand organique polyfonctionnalisé au moins bidentate.

Les équipes de Yaghi et Férey ont ainsi décrit un nombre important de

25 nouveaux matériaux (série des MOF ou des IRMOF et série des MIL, respectivement). De nombreuses autres équipes ont suivi cette voie et aujourd'hui le nombre de nouveaux matériaux décrits est en pleine expansion. Le plus souvent, les études visent à mettre au point des structures ordonnées, présentant des volumes poreux extrêmement importants, une bonne stabilité thermique et des fonctionnalités

30 chimiques ajustables.

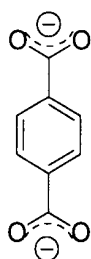
Ces polymères de coordination, dont les premiers ont été décrits dans les années 1960, font l'objet d'un nombre croissant de publications. En effet, l'effervescence autour de ces matériaux a permis d'atteindre une diversité structurale déjà avancée en peu de temps (Férey G., *l'actualité chimique*, janvier 2007, n°304).

Conceptuellement, les solides hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique sont assez semblables aux solides poreux à squelette inorganique. Comme ces derniers, ils associent des entités chimiques en donnant naissance à une porosité. La principale différence réside dans la nature de ces entités. Cette
5 différence est particulièrement avantageuse et donne toute leur versatilité à cette catégorie de solides. En effet, la taille des pores devient, par l'utilisation de ligands organiques, ajustable par le biais de la longueur de la chaîne carbonée. La charpente, qui dans le cas des matériaux poreux inorganiques, ne pouvait accepter que quelques éléments (Si, Al, Ge, Ga, éventuellement Zn) peut, dans ce cas, utiliser
10 tous les cations (sauf les alcalins). Pour ces matériaux, aucun agent structurant spécifique n'est requis, le solvant joue cet effet à lui seul.

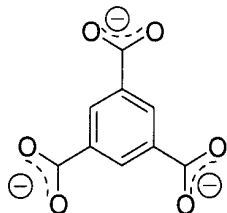
Il apparaît donc clairement que cette classe de matériaux permet une multiplicité de structures et par conséquent des solides finement adaptés aux applications qu'on leur destine.

15 Les polymères de coordination sont constitués de deux éléments appelés connecteurs et ligands dont l'orientation et le nombre des sites de liaisons sont déterminants dans la structure du matériau hybride. De la diversité de ces ligands et connecteurs naît, comme on l'a déjà précisé, une immense variété de matériaux hybrides. D'autres composés additionnels auxiliaires entrent également dans la
20 synthèse : il s'agit des bloquants, contre-ions, par exemple.

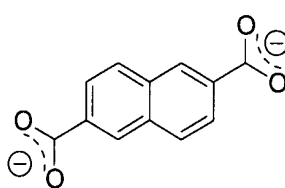
Par ligand, on désigne la partie organique du matériau hybride. Ces ligands sont, le plus souvent, des di- ou tri-carboxylates ou des dérivés de la pyridine. Quelques ligands organiques fréquemment rencontrés sont représentés ci-après : bdc = benzene-1,4-dicarboxylate, btc = benzene-1,3,5-tricarboxylate, ndc = naphtalene-
25 2,6-dicarboxylate, bpy = 4,4'-bipyridine, hfipbb = 4,4'-(hexafluororisopropylidene)-bisbenzoate, cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane.



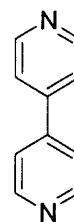
bdc



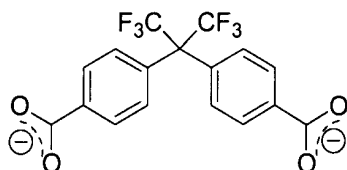
btc



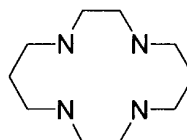
ndc



bpy



hfipbb



cyclam

L'entité inorganique jouant le rôle de connecteur est, quant à elle, un cation seul, un dimère, trimère ou tétramère ou encore une chaîne, un plan, voire un réseau tridimensionnel.

Les solides hybrides organiques-inorganiques, à base de métaux connectés entre eux par des molécules organiques peuvent être utilisés pour des applications comme le stockage de gaz tels que l'hydrogène par exemple (US 7,196,210 ; Yaghi, J. Am. chem. Soc., 127, 17998 ; Zhou, J. Am. Chem. Soc., 128, 3896).

Les applications en catalyse de ces matériaux sont beaucoup plus rares. Néanmoins, ils ont été utilisés pour des réactions d'alcooxylation (US-7,202,385), d'époxydation (US-6,624,318), d'alkylations asymétriques d'aldéhydes (Lin, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 8940), de cyanosilylation (Fujita, Chem. Commun., 2004, 1586). Très récemment, Llabrès et al. (Journal of Catalysis, 250 (2007) 294-298) ont montré l'activité d'un matériau hybride au palladium pour les réactions d'oxydation d'un alcool, de couplage de Suzuki et d'hydrogénation des oléfines.

Description détaillée de l'invention

La présente invention décrit un procédé catalytique de fabrication d'une composition d'esters alcooliques d'acides monocarboxyliques linéaires de 6 à

26 atomes de carbone, à partir d'une huile végétale ou animale, neutre ou acide, vierge ou recyclée, avec des monoalcools de 1 à 18 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur hétérogène à base de solide hybride à matrice mixte organique-inorganique cristallisé IM-19.

5

Ce nouveau matériau cristallisé hybride, appelé IM-19 contient un réseau inorganique de centres métalliques à base de l'élément gallium connectés entre eux par des ligands organiques de type téréphtalate (ou bdc pour benzene-1,4-dicarboxylate) et isostructural à celle des matériaux MIL-53.

10

Nous avons mis en évidence que des catalyseurs à base du solide hybride IM-19 ont avantageusement la capacité de catalyser la réaction de transestérification de corps gras avec le méthanol, ainsi qu'avec des alcools plus lourds.

15

Un avantage de l'invention utilisant un catalyseur à base du solide hybride IM-19 est notamment de permettre une diminution de la température de réaction, du temps de contact entre les réactifs ou du rapport alcool/corps gras par rapport à l'art antérieur, tout en améliorant le taux de conversion et en maintenant une sélectivité élevée en esters.

20

Il s'agit d'un procédé réactionnel selon un processus de catalyse hétérogène. Ainsi, le catalyseur n'est pas consommé dans la réaction et ne se retrouve pas dissous dans le milieu réactionnel. En restant sous forme solide, il est facilement séparé du milieu réactionnel sans perte de catalyseur et sans pollution du milieu réactionnel par des espèces dissoutes ou des résidus de catalyseur.

25

L'activité et la sélectivité de ce catalyseur ne sont pas affectées par la réaction de transestérification ou d'estérification : le catalyseur est stable et recyclable dans les conditions expérimentales de la réaction. Ce type de catalyseur est compatible avec une utilisation dans un procédé industriel en continu, par exemple, en lit fixe et dans lequel la charge de catalyseur peut être utilisée pendant une très longue durée sans perte d'activité.

30

Le matériau hybride IM-19 utilisé comme catalyseur dans la présente invention présente un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les

raies inscrites dans le tableau 1. Ce diagramme de diffraction est obtenu par analyse radiocristallographique en utilisant la méthode classique des poudres au moyen d'un diffractomètre STOE STADI-P équipé d'un monochromateur avant Ge (111) et d'un détecteur PSD. Les analyses du matériau ont été enregistrées en mode
5 Debye-Scherrer de 5 à 50° (2 θ) avec une résolution de 0,01° (2 θ) et un pas de 0,1° pendant 85 secondes.

A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2 θ , on calcule, en appliquant la relation de Bragg, les distances réticulaires d_{hkl}
10 caractéristiques de l'échantillon. L'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} est calculée en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2 θ . Une erreur absolue de $\Delta(2\theta)$ égale à $\pm 0,02^\circ$ est communément admise. L'intensité relative I/I_0 affectée à chaque valeur de d_{hkl} est mesurée d'après la hauteur du pic de diffraction correspondant. Le diagramme de diffraction de rayons X du matériau hybride IM-19
15 selon l'invention comporte au moins les raies aux valeurs de d_{hkl} données dans le tableau 1. Dans la colonne des d_{hkl} , on a indiqué les valeurs moyennes des distances inter-réticulaires en Angströms (Å). Chacune de ces valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ comprise entre ± 0.3 Å et $\pm 0,01$ Å.

Tableau 1 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du matériau hybride IM-19

2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0	2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
9,24	9,56	F	31,33	2,85	ff
12,47	7,10	FF	32,11	2,79	ff
17,68	5,01	f	33,78	2,65	ff
18,12	4,89	ff	34,42	2,60	ff
18,56	4,78	f	34,91	2,57	ff
19,34	4,59	ff	35,92	2,50	ff
20,62	4,30	ff	36,36	2,47	ff
23,29	3,82	ff	36,75	2,44	ff
24,73	3,60	ff	37,83	2,38	ff
25,10	3,54	f	40,56	2,22	ff
26,06	3,42	ff	41,82	2,16	ff
26,83	3,32	ff	42,34	2,13	ff
27,09	3,29	ff	42,65	2,12	ff
27,50	3,24	ff	44,27	2,04	ff
28,00	3,18	ff	44,78	2,02	ff
29,25	3,05	ff	47,59	1,91	ff
29,97	2,98	ff	47,90	1,90	ff
30,11	2,97	ff	48,92	1,86	ff
31,19	2,87	ff			

- 5 où FF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible. L'intensité I/I_0 est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction de rayons X : $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mf < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq F < 85$; $FF \geq 85$.

- 10 La Figure 1 correspond au diffractogramme de rayons X du solide hybride IM-19.

Le matériau hybride IM-19 s'indexe en système monoclinique, avec comme paramètres de maille $a=19,187(3)$ Å ; $b=7,628(2)$ Å, $c=6,669(1)$ Å et angles :

- 15 $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=95,86(1)^\circ$.

Le procédé de préparation du matériau hybride cristallisé IM-19 à matrice mixte organique-inorganique comprend au moins les étapes suivantes :

- i) la dissolution d'au moins un précurseur de gallium dans l'eau,
- 20 ii) l'ajout de l'acide téréphthalique (H_2bdc),

- iii) éventuellement, l'ajout d'acide fluorhydrique,
- iv) la cristallisation,
- v) la filtration, le lavage, le séchage pour obtenir un solide intermédiaire cristallisé sous sa forme brute de synthèse,
- 5 vi) l'activation dudit solide intermédiaire cristallisé sous sa forme brute de synthèse comprenant successivement une première étape a) réalisée par voie solvothermale, à une température comprise entre 120 et 220°C, en présence d'un solvant polaire choisi parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF), une deuxième étape b)
- 10 d'échange en présence d'un solvant alcoolique et une troisième étape c) consistant à chauffer à une température comprise entre 150 et 280°C le solide issu de ladite étape b) et
- vii) le refroidissement du solide activé pour obtenir ledit matériau IM-19 et,
- viii) éventuellement, le chauffage du matériau IM-19 obtenu à une
- 15 température comprise entre 300 et 400°C pour obtenir un matériau déshydraté, poreux et dépourvu de tout solvant.

Le précurseur de gallium est choisi parmi les sels de gallium (III) tels que les chlorures, sulfates, acétates ou nitrates de gallium. Très préférentiellement, le

20 précurseur utilisé est un nitrate de gallium.

La composition molaire du mélange obtenu lors de la préparation du matériau hybride IM-19 (étapes i) à iii)) peut varier de la façon suivante : 1 mole de précurseur de gallium : 0,5 à 3 moles d'acide téréphtalique : 0 à 1 mole d'acide fluorhydrique :

25 100 moles d'eau.

Le mélange obtenu à l'issue de l'étape iii) est soumis à un traitement hydrothermal jusqu'à ce que l'on obtienne la cristallisation du solide intermédiaire. L'étape de cristallisation iv) se fait à une température comprise entre la température

30 ambiante et 260°C, préférentiellement entre 150 et 230°C pendant 12 à 72 heures, dans des conditions de pression de réaction autogène.

Le séchage selon l'étape v) du procédé de préparation du matériau IM-19 est réalisé entre 20°C et jusqu'à une température de 200°C. Le plus souvent, le séchage est réalisé entre 20 et 100°C, de préférence entre 20 et 80°C, pendant une durée variant entre 1 et 24 heures, le plus souvent entre 4 et 10 heures.

5

De manière avantageuse, le solide obtenu à l'issue de l'étape du séchage selon l'étape v) est lavé, avantageusement à l'eau, avec une solution à chaud de diméthylformamide (DMF), puis avec de l'éthanol.

10

À l'issue de ladite étape v) du procédé de préparation du matériau IM-19, on obtient le solide intermédiaire cristallisé sous sa forme brute de synthèse dans lequel l'acide téréphtalique est présent.

15

Ledit solide intermédiaire cristallisé est ensuite activé conformément à l'étape vi) de manière à libérer sa porosité de l'acide téréphtalique et obtenir le matériau IM-19 d'abord sous une forme déshydratée à l'issue de l'étape c) d'activation puis sous une forme hydratée à l'issue de l'étape vii).

20

La première étape a) du traitement d'activation est mise en œuvre en utilisant le solide cristallisé sous sa forme brute de synthèse lequel est introduit dans un autoclave et est mis en présence d'un solvant polaire choisi parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO) et le diméthylformamide (DMF), préférentiellement le DMF, le rapport massique solvant polaire/solide cristallisé brut de synthèse, préférentiellement le rapport massique DMF/solide brut de synthèse est compris entre 20 et 200, préférentiellement entre 50 et 150. Ladite étape a) est avantagéusement réalisée à une température comprise entre 150 et 180°C. Elle est avantagéusement conduite pendant une durée comprise entre 1 et 10 jours, très avantagéusement comprise entre 2 et 10 jours et de manière encore plus préférée entre 4 et 10 jours.

30

Ladite étape a) est préférentiellement suivie d'un refroidissement à une température comprise entre la température ambiante et 50°C, puis d'une filtration et d'un séchage de la suspension issue de ladite étape a). Le séchage est réalisé préférentiellement à une température comprise entre 20 et 50°C. Il est

avantageusement mené pendant une durée comprise entre 8 et 24 heures. On obtient un solide cristallisé comprenant des molécules de solvant polaire occluses.

La deuxième étape b) du traitement d'activation consiste à échanger le solvant polaire, préférentiellement le DMF, présent dans la porosité du solide issu de ladite première étape a) du traitement d'activation, par un solvant alcoolique préférentiellement choisi parmi le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol. De manière très préférée, ledit solvant alcoolique est l'éthanol. Ladite deuxième étape consiste généralement à plonger le solide issu de ladite étape a) dans ledit solvant alcoolique, préférentiellement dans l'éthanol, selon un rapport massique solvant alcoolique/solide, préférentiellement éthanol/solide, compris entre 200 et 1000, de préférence entre 350 et 800. De manière très préférée, ladite deuxième étape est réalisée sans agitation. Elle est effectuée à une température comprise entre la température ambiante et 75°C, de préférence à température ambiante.

15

Il est obtenu une suspension à l'issue de ladite étape b) du traitement d'activation, ladite suspension étant préférentiellement filtrée puis séchée de manière à obtenir une poudre. Le séchage est opéré à une température comprise entre la température ambiante et 70°C, de préférence à température ambiante, pendant une durée comprise entre 2 et 12 heures.

20

La troisième étape c) du traitement d'activation consiste à chauffer le solide issu de ladite étape b) à une température comprise entre 150 et 280°C, préférentiellement pendant une durée comprise entre 8 heures et 3 jours. Le matériau issu de ladite troisième étape c) est déshydraté et est dépourvu de tout solvant.

25

Le matériau IM-19 est finalement obtenu par refroidissement du solide activé conformément à ladite étape vi), préférentiellement sous air. Il se présente sous une forme hydratée.

30

Le solide cristallisé IM-19 utilisé comme catalyseur dans le procédé selon l'invention se présente sous sa forme hydratée. Il peut être utilisé pur ou en présence de liants, charges, agents de peptisation permettant, en outre, des mises en forme sous forme d'extrudés par malaxage-extrusion, ou sous forme de billes par le

procédé de coagulation en goutte. On peut également envisager pour la mise en forme un dépôt sur support préformé.

Le procédé de fabrication d'esters alcooliques selon la présente invention est
5 décrit de façon plus détaillée ci-après.

Les corps gras utilisés dans le procédé de l'invention correspondent à des substances naturelles ou élaborées, d'origine animale ou végétale, contenant majoritairement des triglycérides, couramment regroupés sous les termes d'huile et
10 de graisses.

Parmi les huiles utilisables, on peut citer toutes les huiles courantes, comme les huiles de palme (concrètes ou oléines), de soja, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza (ancien ou nouveau), de tournesol (classique ou oléique), de maïs, de coton, les huiles d'arachide, de pourghère (*Jatropha curcas*), de ricin, de lin
15 et de crambe et toutes les huiles issues par exemple du tournesol ou du colza par modification génétique ou hybridation ou encore provenant d'algues ou de micro-algues.

On peut même utiliser des huiles de friture, d'équarrissage, des huiles animales variées, comme les huiles de poissons, de phoques, d'équarrissage, le suif,
20 le saindoux, ou encore les graisses issues du traitement des eaux usées et même des graisses de volailles, car les esters fabriqués à partir de certains alcools comme l'alcool éthylique, isopropylique ou butylique, permettent de gagner plus de 10°C en point d'écoulement et par conséquent d'utiliser au départ des huiles plus saturées.

Parmi les huiles utilisées, on peut encore indiquer des huiles partiellement
25 modifiées par exemple par polymérisation ou oligomérisation, comme par exemple, les "standolies" d'huile de lin, de tournesol et les huiles végétales soufflées.

Les huiles utilisées sont neutres ou acides, vierges ou recyclées.

La présence d'acide gras dans les huiles n'est pas a priori préjudiciable car les systèmes catalytiques à base du solide cristallisé hybride IM-19 sont également
30 actifs pour l'estérification et transforment également les acides gras en esters. La valeur limite en acides gras libres contenus dans les huiles se situe à un indice d'acide voisin de 10 (l'indice d'acide étant défini comme la masse en mg de KOH nécessaire au dosage de tous les acides gras libres dans 1 g d'huile). L'opérabilité

du procédé dans ces conditions est proche de celle définie avec une huile à faible indice d'acide (soit inférieure à 0,2 mg de KOH/g).

Dans le cas d'huiles à très fort indice d'acide (proche de 10 mg de KOH/g), une des possibilités est de faire précéder la réaction de transestérification d'une réaction d'estérification des acides gras libres présents, soit en utilisant le même alcool que celui utilisé dans le procédé de transestérification en présence du solide IM-19, soit en utilisant de préférence de la glycérine, pour former un ester de glycérol total ou partiel, en utilisant le même catalyseur à base d'IM-19, à pression atmosphérique et de préférence sous vide et à des températures comprises entre 150 et 220°C.

Lorsqu'on utilise des huiles de friture, qui constituent une matière première très bon marché pour produire un biodiesel, il est nécessaire d'éliminer du mélange réactionnel les polymères d'acides gras afin que le mélange d'esters réponde aux spécifications de la norme EN 14214.

Alcool

La nature de l'alcool mis en jeu dans le procédé joue un rôle dans l'activité de transestérification.

D'une manière générale, il est possible d'utiliser divers monoalcools aliphatiques renfermant, par exemple, de 1 à 18 atomes de carbone, de préférence, de 1 à 12 atomes de carbone.

De façon encore plus préférée, le monoalcool aliphatique renferme de 1 à 5 atomes de carbone.

Le plus actif est l'alcool méthylique. Toutefois, l'alcool éthylique et les alcools isopropylique, propylique, butylique, isobutylique et même amylique, peuvent être envisagés. Des alcools plus lourds tels que l'alcool éthyl-hexylique ou l'alcool laurique peuvent également être utilisés.

On peut avantageusement ajouter aux alcools lourds de l'alcool méthylique qui facilite la réaction.

Par ailleurs, lorsqu'on prépare l'ester éthylique, on peut utiliser un mélange d'alcool éthylique et méthylique comprenant de 1 à 50% en poids, de préférence de 1 à 10% en poids, d'alcool méthylique de manière à augmenter la conversion.

Conditions opératoires de la réaction de transestérification

Le procédé est opéré à des températures comprises entre 130°C et 220°C, à des pressions inférieures à 100 bars avec un excès de monoalcool par rapport à la stoechiométrie corps gras/alcool.

Généralement la réaction peut être opérée selon différents modes de réalisation.

Si l'on a recours à une réaction en discontinu, on peut travailler en une ou deux étapes, c'est-à-dire réaliser une première réaction jusqu'à 85 % à 95 % de conversion en esters, refroidir en évaporant l'excès d'alcool, décanter la glycérine et finir la réaction en réchauffant à nouveau entre 130°C et 220°C et en ajoutant de l'alcool pour obtenir une conversion totale.

On peut aussi viser une conversion de 98 % en esters en travaillant suffisamment longtemps en une seule étape dans des conditions appropriées, par exemple en augmentant la température et/ou le rapport alcool/corps gras.

Si l'on entreprend une réaction en continu, on peut travailler avec plusieurs autoclaves et décanteurs. Dans le premier, on réalise une conversion partielle le plus souvent inférieure à 90% et généralement d'environ 85 %, puis on décante en évaporant l'alcool et en refroidissant ; dans un deuxième réacteur, on achève la réaction de transestérification dans les conditions citées en ajoutant une partie de l'alcool que l'on a évaporé précédemment. On évapore finalement dans un évaporateur l'excès d'alcool et l'on sépare la glycérine et les esters par décantation.

Ainsi, à l'issue de ces deux étapes, on obtient un biodiesel répondant aux spécifications. Le niveau de conversion est ajusté pour obtenir un ester carburant répondant aux spécifications et une glycérine de pureté élevée, en opérant en une ou deux étapes.

Si l'on choisit un procédé continu en lit fixe, on peut avec avantage travailler à des températures de 130 à 220 °C, de préférence 150 à 180 °C, à des pressions de 10 à 70 bars, la VVH étant de préférence comprise entre 0,1 et 3, de préférence de 0,3 à 2, dans la première étape et le rapport poids alcool/huile variant de 3/1 à 0,1/1.

L'introduction de l'alcool peut être avantageusement fractionnée. L'introduction à deux niveaux dans le réacteur tubulaire peut s'opérer de la façon suivante :

alimentation du réacteur avec l'huile et environ les 2/3 de l'alcool à mettre en jeu, puis introduction du complément d'alcool approximativement au niveau du tiers supérieur du lit catalytique.

La tenue au lessivage est vérifiée dans la présente invention par l'absence de traces provenant du catalyseur aussi bien dans l'ester formé que dans la glycérine produite.

La recyclabilité du catalyseur est évaluée expérimentalement dans le temps.

Si l'on ne dépasse pas 220 °C, on obtient généralement un ester de même couleur que l'huile de départ et une glycérine incolore après décantation.

L'analyse des composés produits se fait, soit par chromatographie en phase gazeuse pour les esters et la glycérine, soit, plus rapidement, par chromatographie liquide par exclusion pour les esters.

L'ester et le glycérol obtenus ne contiennent pas d'impuretés issues du catalyseur. De ce fait, aucun traitement de purification ne sera appliqué pour éliminer le catalyseur ou les résidus de celui-ci contrairement aux catalyseurs fonctionnant suivant un processus homogène pour lequel le catalyseur ou ses résidus sont, après réaction, localisés dans la même phase que l'ester et/ou la glycérine.

L'ester carburant obtenu présente une teneur en monoglycérides d'au plus 0,8% en masse, en diglycérides d'au plus 0,2% en masse, en triglycérides d'au plus 0,2% en masse, en glycérine de moins de 0,25% en masse.

Par ce type de procédé, l'épuration finale est réduite au minimum, tout en permettant d'obtenir un ester aux spécifications carburant et une glycérine de pureté comprise entre 95 et 99.9% et de préférence entre 98 et 99.9%.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans en limiter la portée.

Exemples

L'exemple 1 illustre une synthèse du solide hybride IM-19 et les exemples 2 à 4 son utilisation en tant que catalyseur dans un procédé de fabrication d'esters alcooliques.

Tous les exemples donnés ci-dessous ont été mis en oeuvre dans un réacteur fermé et correspondent par conséquent à une seule étape. Pour obtenir un biodiesel

répondant aux spécifications, il serait nécessaire de procéder à l'issue de cette première étape à une décantation en évaporant l'alcool et en refroidissant, puis d'achever la réaction de transestérification en ajoutant la partie de l'alcool évaporé.

L'huile utilisée dans ces exemples est de l'huile de colza dont la composition en acides gras est la suivante :

Glycéride d'acides gras	Nature de la chaîne grasse	% en masse
Palmitique	C16 :0	5
Palmitoléique	C16 :1	< 0,5
Stéarique	C18 :0	2
Oléique	C18 :1	59
Linoléique	C18 :2	21
Linolénique	C18 :3	9
Arachidique	C20 :0	< 0,5
Gadoléique	C20 :1	1
Béhénique	C22 :0	< 0,5
Erucique	C22 :1	< 1

Tableau 2 : Composition de l'huile de colza.

Cependant, toute autre huile d'origine végétale ou animale pourrait donner des résultats analogues.

Exemple 1 : Préparation et caractérisation du matériau hybride IM-19 utilisé dans le procédé selon l'invention

18,33 g d'eau distillée sont placés dans un récipient en PTFE de 40 mL de volume intérieur. 2,66 g de nitrate de gallium hydraté (Alfa Aesar) sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 5 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. Après homogénéisation, 0,52 g d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique (40% massique, Riedel de Haën) est ajouté. La solution est agitée pendant 5 minutes. 1,74 g d'acide téréphtalique (Fluka) est alors ajouté. Le mélange est agité pendant 5 minutes. La composition molaire du mélange obtenu est : 1 nitrate de gallium : 1 acide téréphtalique : 1 HF : 100 H₂O. Le récipient en PTFE est alors transvasé

dans un autoclave puis chauffé sans agitation à 220°C pendant 3 jours. Après refroidissement, le solide cristallisé obtenu est lavé à l'eau, avec une solution à chaud de DMF et ensuite à l'éthanol. Après séchage sous l'air à 25°C pendant environ 6 heures, on obtient un solide intermédiaire cristallisé sous forme de poudre cristalline correspondant au solide sous sa forme brute de synthèse présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1.

L'activation du solide cristallisé est réalisée tout d'abord en chauffant par voie solvothermale le solide cristallisé sous sa forme brute de synthèse dans une solution de DMF (taux de remplissage de l'autoclave : 50% ; rapport massique DMF/solide cristallisé = 75) à 160°C pendant 7 jours (agitation manuelle de l'autoclave 1 fois par jour). Après refroidissement, la suspension obtenue est filtrée et séchée à 25°C pendant 12 heures. On obtient un solide contenant le DMF au sein de sa porosité. Il est plongé dans une solution d'éthanol absolu pendant 24 heures sans agitation pour la mise en œuvre de la seconde phase d'activation (rapport massique EtOH/solide = 500). Après filtration et séchage à 25°C pendant 6 heures, la poudre obtenue est, dans une troisième étape, chauffée sous air à 220°C pendant 24 heures. Après refroidissement à l'air, on obtient un produit solide sous forme de poudre lequel est analysé par diffraction de rayons X et identifié comme étant constitué de cristaux de solide IM-19 présentant un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1.

Le volume microporeux du solide obtenu est d'environ 0,45 g/cm³, la surface spécifique (Langmuir) d'environ 1360 m²/g et le diamètre des pores d'environ 8,5Å.

Exemple 2: Procédé de fabrication d'esters méthyliques par transestérification des huiles végétales avec du méthanol, en présence du solide cristallisé IM-19 à 180°C.

On introduit dans un réacteur fermé à température ambiante 25 g d'huile de colza, 25 g de méthanol et 1 g de catalyseur IM-19 préparé selon l'exemple 1 et sous forme de poudre. Le ratio massique méthanol/ huile est donc de 1, ce qui correspond à un ratio molaire de 27,5. Le réacteur est ensuite fermé, agité (200 trs/min) et chauffé à

180°C à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La température du milieu réactionnel est stabilisée à 180°C après 40 minutes de chauffe. La pression est la pression autogène de l'alcool à la température de travail. Le suivi de la réaction est commencé lorsque la température du milieu réactionnel a atteint la consigne. Des

5 prélèvements sont effectués de manière régulière afin de suivre l'avancement de la réaction. Après 6 h de réaction, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé à refroidir jusqu'à température ambiante. Les prélèvements effectués ainsi que l'effluent final sont lavés par une solution aqueuse saturée en NaCl, puis après décantation, la phase organique supérieure est analysée par chromatographie par perméation de

10 gel (GPC). Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

		Prélèvements (en h)			
		0 ^b	2	4	6
% massique dans la phase organique ^a	Triglycérides	97	23	2	0,1
	Diglycérides ^c	3	12	3	2
	Monoglycéride	0	5	5	4
	Esters méthyliques d'huile végétale	0	60	90	94

^a déterminé par GPC

^b t=0 lorsque le milieu réactionnel est à température

^c % représentant les diglycérides et stérols

15 La conversion (estimée par rapport aux triglycérides, $\text{conversion} = 1 - \frac{m_{\text{finale}}(\text{triglycérides})}{m_{\text{initiale}}(\text{triglycérides})}$) est de 98% en 4 h.

Le lessivage du catalyseur dans la phase ester est négligeable (la teneur en Ga, estimée par la technique plasma à couplage inductif (IPC) est inférieure à 200 ppm).

20 Ce résultat est valable pour tous les exemples suivants.

Exemple 3: Procédé de fabrication d'esters méthyliques par transestérification des huiles végétales avec du méthanol, en présence du solide cristallisé IM-19 à 170°C.

25 On introduit dans un réacteur fermé à température ambiante 25 g d'huile de colza, 25 g de méthanol et 1 g de catalyseur IM-19 préparé selon l'exemple 1 et sous forme de

poudre. Le ratio massique méthanol/ huile est donc de 1, ce qui correspond à un ratio molaire de 27,5. Le réacteur est ensuite fermé, agité (200 trs/min) et chauffé à 170°C à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La température du milieu réactionnel est stabilisée à 170°C après 40 minutes de chauffe. La pression est la pression autogène de l'alcool à la température de travail. Le suivi de la réaction est commencé lorsque la température du milieu réactionnel a atteint la consigne. Des prélèvements sont effectués de manière régulière afin de suivre l'avancement de la réaction. Après 6 h de réaction, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé à refroidir jusqu'à température ambiante. Les prélèvements effectués ainsi que l'effluent final sont lavés par une solution aqueuse saturée en NaCl, puis après décantation, la phase organique supérieure est analysée par chromatographie par perméation de gel (GPC). Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

		Prélèvements (en h)			
		0 ^b	2	4	6
% dans la phase organique ^a	Triglycérides	97	37	14	5
	Diglycérides ^c	2	8	5	3
	Monoglycéride	1	3	5	5
	Esters méthyliques d'huile végétale	0	52	76	87

^a déterminé par GPC

^b t=0 lorsque le milieu réactionnel est à température

^c % représentant les diglycérides et stérols

La conversion (estimée par rapport aux triglycérides, $\text{conversion} = 1 - \frac{m_{\text{finale}}(\text{triglycérides})}{m_{\text{initiale}}(\text{triglycérides})}$) est de 95% en 6 h.

Exemple 4: Procédé de fabrication d'esters méthyliques par transestérification des huiles végétales avec du méthanol, en présence du solide cristallisé IM-19 à 160°C.

On introduit dans un réacteur fermé à température ambiante 25 g d'huile de colza, 25 g de méthanol et 1 g de catalyseur IM-19 préparé selon l'exemple 1 et sous forme de poudre. Le ratio massique méthanol/ huile est donc de 1, ce qui correspond à un ratio molaire de 27,5. Le réacteur est ensuite fermé, agité (200 trs/min) et chauffé à 160°C à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La température du milieu

réactionnel est stabilisée à 160°C après 20 minutes de chauffe. La pression est la pression autogène de l'alcool à la température de travail. Le suivi de la réaction est commencé lorsque la température du milieu réactionnel a atteint la consigne. Des prélèvements sont effectués de manière régulière afin de suivre l'avancement de la réaction. Après 6 h de réaction, l'agitation est arrêtée et le réacteur laissé à refroidir jusqu'à température ambiante. Les prélèvements effectués ainsi que l'effluent final sont lavés par une solution aqueuse saturée en NaCl, puis après décantation, la phase organique supérieure est analysée par chromatographie par perméation de gel (GPC). Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

10

		Prélèvements (en h)			
		0 ^b	2	4	6
% dans la phase organique ^a	Triglycérides	96	49	25	11
	Diglycérides ^c	2	5	8	10
	Monoglycéride	1	3	5	9
	Esters méthyliques d'huile végétale	0	43	62	70

^a déterminé par GPC

^b t=0 lorsque le milieu réactionnel est à température

^c % représentant les diglycérides et stérols

- 15 La conversion (estimée par rapport aux triglycérides, $\text{conversion} = 1 - \frac{m_{\text{finale}}(\text{triglycérides})}{m_{\text{initiale}}(\text{triglycérides})}$) est de 89% en 6 h.

REVENDECATIONS

1. Procédé catalytique de fabrication d'une composition d'esters alcooliques d'acides monocarboxyliques linéaires de 6 à 26 atomes de carbone, à partir d'une
 5 huile végétale ou animale, neutre ou acide, vierge ou recyclée, avec des monoalcools de 1 à 18 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur hétérogène à base de solide hybride à matrice mixte organique-inorganique cristallisé IM-19 contenant un réseau de centres métalliques à base de gallium, connectés entre eux
 10 par des ligands organiques de type acide téréphtalique, ledit solide IM-19 présentant un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous :

2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀	2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀
9,24	9,56	F	31,33	2,85	ff
12,47	7,10	FF	32,11	2,79	ff
17,68	5,01	f	33,78	2,65	ff
18,12	4,89	ff	34,42	2,60	ff
18,56	4,78	f	34,91	2,57	ff
19,34	4,59	ff	35,92	2,50	ff
20,62	4,30	ff	36,36	2,47	ff
23,29	3,82	ff	36,75	2,44	ff
24,73	3,60	ff	37,83	2,38	ff
25,10	3,54	f	40,56	2,22	ff
26,06	3,42	ff	41,82	2,16	ff
26,83	3,32	ff	42,34	2,13	ff
27,09	3,29	ff	42,65	2,12	ff
27,50	3,24	ff	44,27	2,04	ff
28,00	3,18	ff	44,78	2,02	ff
29,25	3,05	ff	47,59	1,91	ff
29,97	2,98	ff	47,90	1,90	ff
30,11	2,97	ff	48,92	1,86	ff
31,19	2,87	ff			

- où FF = très fort ; F = fort ; m = moyen ; mf = moyen faible ; f = faible ; ff = très faible.
 15 l'intensité I/I₀ étant donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction de rayons X : ff<15 ; 15≤ f <30 ; 30≤ mf< 50 ; 50≤ m<65 ; 65≤ F<85 ; FF≥ 85, et s'indexant en système monoclinique, avec comme paramètres de maille $a=19,187(3)$ Å ; $b=7,628(2)$ Å, $c=6,669(1)$ Å et angles : $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=95,86(1)^\circ$.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit monoalcool aliphatique renferme de 1 à 5 atomes de carbone.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel l'alcool mis en jeu est un mélange d'alcool éthylique et méthylique, comprenant de 1 à 50% en poids, de préférence de 1 à 10% en poids d'alcool méthylique.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel on opère à une température comprise entre 130° et 220°C, à une pression inférieure à 100 bars et avec un excès de monoalcool par rapport à la stoechiométrie corps gras/alcool.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'huile de départ est choisie parmi les huiles de palme (concrètes ou oléines), de soja, de palmiste, de coprah, de babassu, de colza ancien ou nouveau, de tournesol classique ou oléique, de maïs, de coton, les huiles d'arachide, de pourghère, de ricin, de lin et de crambe, d'algues et les huiles du tournesol ou du colza obtenus par modification génétique ou par hybridation, les huiles partiellement modifiées par polymérisation ou oligomérisation.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'huile de départ est choisie parmi les huiles de friture, d'équarrissage, les huiles de poissons, de phoques, les graisses de volailles, le suif, le saindoux, les graisses issues du traitement des eaux usées.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la réaction est mise en oeuvre en discontinu.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la réaction est mise en oeuvre en continu, en lit fixe ou avec des autoclaves et décanteurs en série.
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel la réaction est mise en oeuvre en lit fixe, à une pression comprise entre 10 et 70 bars et à une VVH comprise entre 0,1 et 3, avec un rapport poids alcool/corps gras compris entre 3/1 et 0,1/1.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on opère en une ou deux étapes en ajustant le niveau de conversion pour obtenir un ester carburant présentant une teneur en monoglycérides d'au plus 0,8% en masse, en diglycérides d'au plus 0,2% en masse, en triglycérides d'au plus 0,2% en masse, en glycérine de moins de 0,25% en masse.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10 dans lequel on opère en une ou deux étapes en ajustant le niveau de conversion pour obtenir une glycérine avec une pureté comprise entre 95 et 99,9 %, et de préférence entre 98 et 99,9%.

1/1

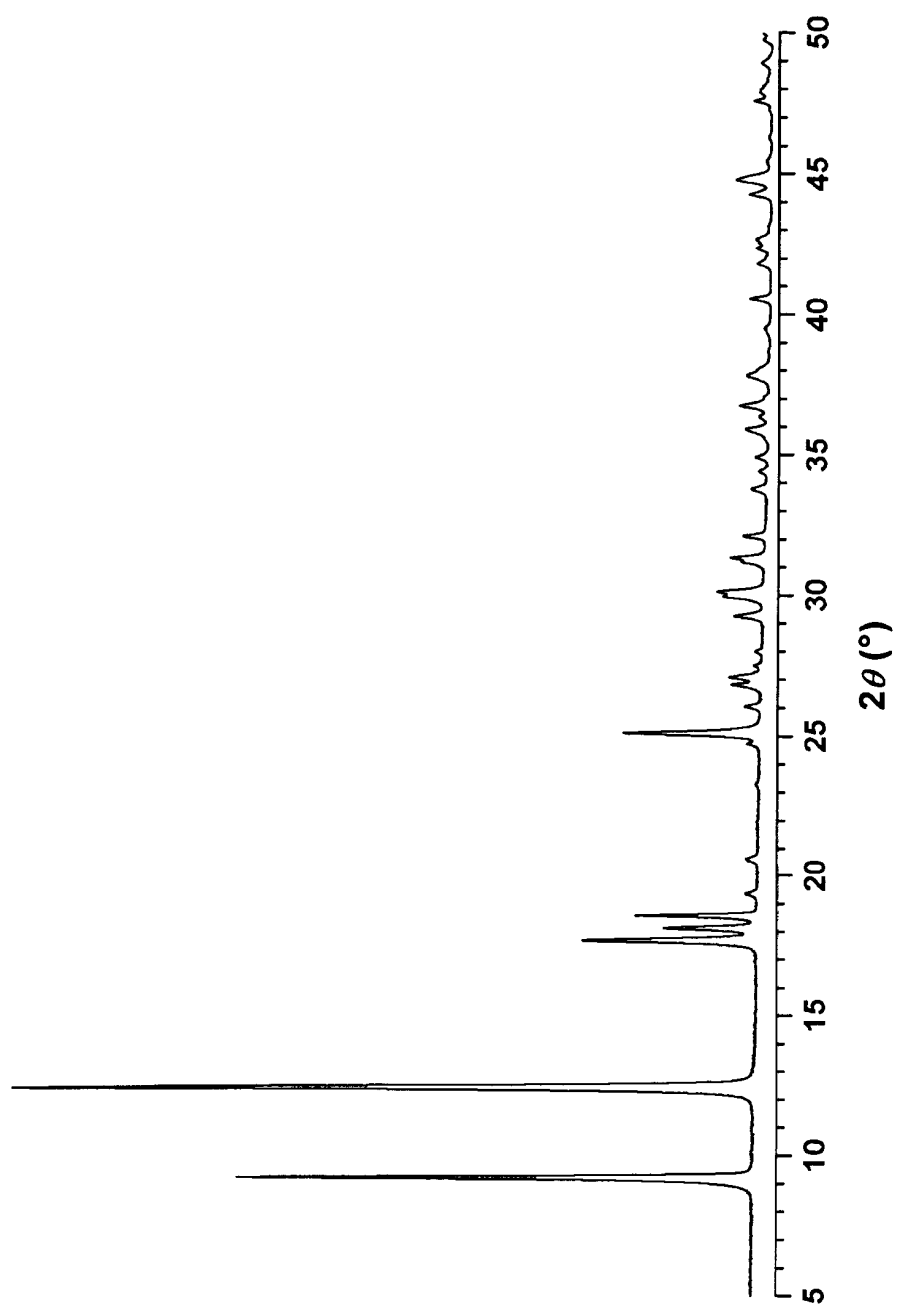


Figure 1



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 714784
FR 0805790

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2002/010359 A1 (KAITA JUN [JP] ET AL) 24 janvier 2002 (2002-01-24) * alinéas [0004], [0031] - [0037]; revendications 1,7; exemples 6,8 *	1-11	C11C3/10 C07C69/52 C07C69/02 C07C31/22 B01J31/22 C10L1/02
A	MBARAKA I K ET AL: "Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 229, no. 2, 25 janvier 2005 (2005-01-25), pages 365-373, XP004731762 ISSN: 0021-9517 * abrégé *	1-11	
A	DI SERIO M; COZZOLINO, M; GIORDANO, M; TESSER, R; PATRONO, P; SANTACESARIA, E: "From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production" INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 46, no. 20, septembre 2007 (2007-09), pages 6379-6384, XP002531160 * tableaux 1,2 * * abrégé *	1-11	
A	VOLKRINGER ET AL: "Synthesis, crystal structure and ^{67}Ga solid state NMR of a MOF-type gallium trimesate (MIL-96) with μ_3 -oxo bridged trinuclear units and a hexagonal 18-ring network" MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 105, no. 1-2, 7 septembre 2007 (2007-09-07), pages 111-117, XP022235373 ISSN: 1387-1811 * abrégé *	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C11C C10L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 juin 2009		Saettel, Damien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS 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 T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

