

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 juin 2009 (18.06.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/074742 A2

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 31/16 (2006.01)	C10L 1/02 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)	C07C 69/52 (2006.01)
C30B 29/10 (2006.01)	C07C 69/24 (2006.01)
B01J 31/26 (2006.01)	C07C 67/03 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)	C07C 31/22 (2006.01)
C01G 9/00 (2006.01)	C11C 3/10 (2006.01)
C11C 3/00 (2006.01)	B01J 31/22 (2006.01)

Follereau, F-69230 Saint Genis Laval (FR). **LECOCQ, Vincent** [FR/FR]; 4, rue des Chapeliers, F-69530 Brignais (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP, 1-4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/001330

(22) Date de dépôt international :

25 septembre 2008 (25.09.2008)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

07/06852	28 septembre 2007 (28.09.2007)	FR
07/06853	28 septembre 2007 (28.09.2007)	FR

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **IFP** [FR/FR]; 1-4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

Publiée :

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **BAZER-BACHI, Delphine** [FR/FR]; 6, allée Raoul

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALCOHOL ESTERS FROM TRIGLYCERIDES AND ALCOHOLS USING HETEROGENEOUS CATALYSTS CONTAINING A HYBRID SOLID WITH AN ORGANIC-INORGANIC MIXED MATRIX

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'ESTERS ALCOOLIQUE A PARTIR DE TRIGLYCERIDES ET D'ALCOOLS AU MOYEN DE CATALYSEURS HETEROGENES A BASE DE SOLIDE HYBRIDE A MATRICE MIXTE ORGANIQUE-INORGANIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a method for making a composition of alcohol esters of linear monocarboxylic acids having 6 to 26 carbon atoms, from oil of a vegetable or animal, neutral or acidic, virgin or recycled type, with monoalcohols having 1 to 18 carbon atoms, in the presence of a heterogeneous catalyst containing a hybrid solid with an organic-inorganic mixed matrix, wherein said method can be used for producing directly, in one or more steps, an ester that can be used as a fuel as well as pure glycerine.

(57) Abrégé : 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, en présence d'un catalyseur hétérogène, à base de solide hybride à matrice mixte organique-inorganique, permet de fabriquer directement, en une ou plusieurs étapes, un ester utilisable comme carburant ou combustible et une glycérine pure.

WO 2009/074742 A2

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'ESTERS ALCOOLIQUES À PARTIR DE TRIGLYCÉRIDES ET D'ALCOOLS AU MOYEN DE CATALYSEURS HÉTÉROGENES À BASE DE SOLIDE HYBRIDE À MATRICE MIXTE ORGANIQUE-INORGANIQUE.

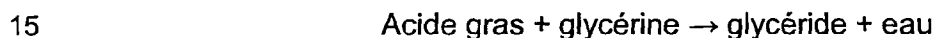
- 5 La présente invention est relative à un nouveau procédé de fabrication d'esters alcooliques d'acides monocarboxyliques à partir de corps gras d'origine végétale ou animale.

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

Schéma I :



Schéma II :



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
20 dimères d'esters, etc.

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
25 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.

30 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.

5 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.

10 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
15 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.

20 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
25 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
30 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 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) 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 l'huile de soja.

La présente invention décrit un procédé de fabrication d'une composition d'esters alcooliques d'acides monocarboxyliques linéaires de 6 à 26 atomes de carbone et de glycérine dans lequel on fait réagir un corps gras d'origine animale ou végétale, avec un monoalcool aliphatique renfermant de 1 à 18 atomes de carbone, en présence d'au moins un catalyseur hétérogène, à base de solide hybride à matrice mixte organique-inorganique.

Ces solides hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique sont des polymères de coordination. Ils sont constitués d'ions métalliques ou de polyèdres d'ions métalliques associés entre eux par au moins un ligand organique polyfonctionnalisé au moins bidentate.

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.

Un matériau à base de l'élément zinc et d'un ligand pyridinique chiral a été synthétisé par Kim *et al.* pour catalyser la transestérification énantiosélective de l'acétate de 2,4-dinitrophényle par un alcool. Cependant, ce matériau, dont la synthèse est complexe, est peu actif car la conversion n'atteint 90% qu'au bout d'une
5 centaine d'heures de réaction avec par ailleurs des excès énantiomériques extrêmement faibles (inférieurs à 10%) (Kim, Nature, 404, 2000, 982). Cette réaction met en jeu un ester activé par des groupements nitro électroattracteurs, en présence d'un solvant à température ambiante. L'utilisation de monoesters activés, dont l'encombrement stérique est par ailleurs faible, constitue une différence
10 fondamentale avec la transestérification des triglycérides, ou triesters d'acides gras, qui se déroule à des températures plus élevées selon un mécanisme constitué de réactions consécutives mettant en jeu des dérivés d'acides gras qui présentent tous un encombrement stérique important. Par ailleurs, la réaction de transestérification des corps gras se déroule en l'absence de solvant. L'ensemble de ces paramètres
15 (absence de solvant, température élevée, réactifs de natures différentes et stériquement encombrés), distingue de manière importante la transestérification des corps gras d'une transestérification énantiosélective. Ainsi, d'après les résultats présentés par Kim *et al.*, l'utilisation d'un solide hybride fonctionnalisé, dont la synthèse est complexe, semble présenter peu d'intérêt pour les réactions de
20 transformation d'esters. Par ailleurs, les faibles tailles de pores de ces solides, ainsi qu'une absence de fonctions chimiques dans la charpente du matériau pour les plus simples d'entre eux, ne prédestinaient pas ces polymères de coordination à être utilisés en tant que catalyseur de réactions mettant en jeu des corps gras.

De manière surprenante, nous avons montré que les catalyseurs à base de
25 solides hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique ont avantageusement la capacité de catalyser la transestérification de corps gras avec le méthanol, ainsi qu'avec des alcools plus lourds. Ainsi, on peut former des esters éthyliques, isopropyliques ou butyliques, qui présentent un intérêt car souvent les points d'écoulement des esters formés avec les alcools éthyliques, isopropyliques ou
30 butyliques sont plus bas que ceux des esters méthyliques, le gain étant parfois de 10°C, ce qui permet d'utiliser au départ des huiles plus saturées.

Un avantage de l'invention utilisant un catalyseur à base de solides hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique 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.

Un autre avantage de l'invention réside dans le fait que ces solides catalysent des réactions de transestérification et d'estérification 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.

L'activité et la sélectivité de ce catalyseur n'est pas affectée 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.

Le procédé de l'invention est décrit de façon plus détaillée ci-après.

Corps gras

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'huiles et 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 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.

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, 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 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'acides gras dans les huiles n'est pas a priori préjudiciable car les systèmes catalytiques à base de solides hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique sont également 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 d'un acide fort comme l'acide sulfurique ou des acides sulfoniques solubles ou supportés (de type résines Amberlyst 15®), soit en utilisant de préférence de la glycérine, pour former un ester de glycérol total ou partiel, en utilisant le même catalyseur à base de solides hybrides poreux à matrice mixte organique-inorganique, 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.

30 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.

Catalyseurs

La plupart des catalyseurs rencontrés sont sous forme de poudres, de billes, d'extrudés ou de pastilles. Ces types de mise en forme restent valables dans le cas des solides hybrides poreux tels que ceux que nous décrivons dans la présente invention.

Dans le cas où la technologie de réacteur impose de mettre en forme le catalyseur sous forme de billes, pastilles, granulés ou extrudés, les différents modes de mise en forme bien connus de l'homme du métier (voir brevet US-B2-6,893,564) peuvent être utilisés (imprégnation, dépôts, malaxage-extrusion, granulation, pastillage...). Les exemples ci-dessous illustrent, de façon non exhaustive, certaines des méthodes envisageables.

Les poudres de polymère de coordination peuvent subir une granulation avec, par exemple, utilisation de liants organiques ou inorganiques tels que décrits dans la demande de brevet WO 2006/050898.

L'utilisation de liants, charges, agents de peptisation permet, en outre, des mises en forme sous forme d'extrudés par malaxage-extrusion.

La technique de coagulation en gouttes peut également être adaptée à ces solides hybrides.

Les méthodes classiques de dépôt sur support préformé approprié, d'imprégnation ou de modification d'un support préformé, bien connues de l'homme du métier, peuvent également, être avantageusement utilisées.

Tous ces types de mise en forme peuvent être réalisés en présence ou absence de liant.

L'alumine, par exemple, peut être utilisée en tant que liant. Celle-ci permet d'augmenter la surface du matériau, et souvent, de créer un composé beaucoup plus stable vis-à-vis du lessivage et des contraintes mécaniques. De façon préférée, la teneur en alumine représente jusqu'à 90% en poids par rapport à la masse totale du matériau mis en forme. De façon très préférentielle, la teneur en alumine est comprise entre 10 et 70 % en poids par rapport à la masse totale du matériau mis en forme.

Les polymères de coordination sont constitués d'ions métalliques ou de polyèdres inorganiques d'ions métalliques, ou noeuds, reliés entre eux par des molécules organiques polyfonctionnalisées, ou ligands, possédant au moins deux fonctions chélatantes (carboxylates, amines, phosphonates, sulfonates, alcoolates...). Ces matériaux possèdent des pores, en particuliers des micropores (taille inférieure à 2 nm) et des mésopores (taille comprise entre 2 et 50 nm). Les surfaces spécifiques de ces matériaux peuvent varier de 5 à 5000 m²/g, préférentiellement de 100 à 3000 m²/g.

Parmi les métaux utilisés constituant les "noeuds" de ces matériaux, on peut citer des métaux des groupes 2 à 17 de la classification périodique. En particulier, des métaux tels que Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb et Bi sont préférés. Parmi ceux-ci, Zn, Cu, Cd, Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Mg, Ag sont préférés. De manière non limitative, les ions métalliques présents dans les matériaux hybrides poreux issus en partie de la liste précédente sont les suivants : Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, W³⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Re³⁺, Re²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os³⁺, Os²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Co⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Ir²⁺, Ir⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Pd²⁺, Pd⁺, Pt²⁺, Pt⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Si⁴⁺, Si⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺, As⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺, Bi⁺.

De façon préférée, le métal sera choisi parmi les groupes 2 à 15 de la classification périodique. De façon très préférée, le métal sera choisi parmi les groupes 2 et 7 à 12 et plus particulièrement parmi Zn, Cu, Cd, Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Mg, Ag.

5 De manière non limitative, les ions métalliques présents dans les matériaux hybrides poreux issus en partie de la liste précédente sont les suivants : Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Co^{+} , Rh^{2+} , Rh^{+} , Ir^{2+} , Ir^{+} , Ni^{2+} , Ni^{+} , Pd^{2+} , Pd^{+} , Pt^{2+} , Pt^{+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , Ag^{+} , Au^{+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} ,
10 In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^{+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{+} , Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^{+} .

Parmi les sources de métaux utilisables, on peut citer, les oxydes métalliques et leurs mélanges en toute proportion ainsi que des sels de ces métaux, sels d'halogénures, de sulfates, de nitrates, de phosphates, de carbonates, d'oxalates,
15 d'hydroxydes, d'alcoolates, de perchlorates, de carboxylates ou d'acétylacétonates. Ces précurseurs peuvent être sous forme de poudre ou mis en forme, soluble ou insoluble dans le milieu réactionnel.

Les molécules organiques possédant au moins deux fonctions chélatantes et constituant la charpente du matériau peuvent comporter un groupement alkyle de 1 à
20 10 atomes de carbone, des groupements aryles (de 1 à 5 noyaux benzéniques), un mélange de groupements alkyles (de 1 à 10 atomes de carbone) et de groupements aryles (de 1 à 5 noyaux benzéniques). Ces groupements doivent être fonctionnalisés par au moins deux groupements chimiques tels que $COOH$, CS_2H , NO_2 , NH_2 , OH , SO_3H , $Si(OH)_3$, $Ge(OH)_3$, $Sn(OH)_3$, $Si(SH)_4$, $Ge(SH)_4$, $Sn(SH)_3$, PO_3H , AsO_3H ,
25 AsO_4H , $P(SH)_3$, $As(SH)_3$, $CH(RSH)_2$, $C(RSH)_3$, $CH(RNH_2)_2$, $C(RNH_2)_3$, $CH(ROH)_2$, $C(ROH)_3$, $CH(RCN)_2$, $C(RCN)_3$ où R est un groupement alkyle comportant entre 1 et 10 atomes de carbone ou un groupement aryle comportant entre 1 et 5 noyaux benzéniques, et $CH(SH)_2$, $C(SH)_3$, $CH(NH_2)_2$, $C(NH_2)_3$, $CH(OH)_2$, $C(OH)_3$, $CH(CN)_2$ et $C(CN)_3$. Par ailleurs, des hétérocycles azotés, soufrés, oxygénés, substitués ou
30 non, peuvent aussi servir de ligands (dérivés de la pyridine, de l'imidazole...).

De manière préférée, on utilisera des ligands portant des groupements acides carboxyliques, substitués ou non sur le noyau aromatique par les groupements cités précédemment, le naphthalène dicarboxylate (NDC), ou portant des groupements amines tels que les bipyridines. Très préférentiellement, le ligand organique est

l'acide téréphtalique substitué ou non sur le noyau benzénique ou le 2-méthylimidazole.

De manière très préférée, les solides hydrides poreux à matrice mixte organique-inorganique utilisés comme catalyseurs dans la présente invention sont constitués d'ions ou de polyèdres de Zn^{2+} et de préférence reliés entre eux par des ligands bidentates dérivés de l'acide téréphtalique.

Certains modes de préparation de ces matériaux hybrides poreux sont connus de l'art antérieur et sont décrits notamment dans les brevets US 2006/0287190 ou US-7,196,210. Les différentes voies de synthèses conduisant à ces solides sont applicables dans le cadre de la présente invention et les modes de préparations présentés ici ne sont, en aucun cas, restrictifs.

Ce type de catalyseur peut avantageusement être préparé par l'une des méthodes décrites ci-après.

Une méthode conventionnelle de préparation d'un polymère de coordination comprend une première étape au cours de laquelle le précurseur de zinc est mis en solution dans l'eau ou dans un solvant organique polaire ou un mélange de solvants, et le ligand organique est également mis en solution dans l'eau ou dans un solvant organique polaire. Dans une seconde étape, ces deux solutions sont mélangées et agitées. Une troisième étape consiste à ajouter au mélange précédent une base en solution aqueuse (méthylamine par exemple) ou en solution dans un solvant organique polaire sur le mélange précédent. Ce mélange final est ensuite agité ou non. Le matériau hybride précipitant dans le milieu, il est filtré, lavé à l'eau ou par un solvant organique, puis séché. Il peut éventuellement subir un traitement thermique ultérieur afin de libérer la porosité.

Un solide hybride poreux à matrice mixte organique-inorganique utilisé préférentiellement comme catalyseur dans la présente invention et constitué d'ions ou de polyèdres de Zn^{2+} et reliés entre eux par des ligands bidentates dérivés de l'acide téréphtalique est un matériau cristallisé hybride, appelé IHM-1, présentant la structure cristalline détaillée ci-après. Le matériau hybride IHM-1 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 X'Pert PRO PANalytical équipé d'un goniomètre θ - θ , d'un tube à rayons X au cuivre (raie $\text{K}\alpha_1$ à 1,5418 Å) muni d'un monochromateur arrière. Les

analyses de routine du matériau ont été enregistrées avec un pas de $0,05^\circ$ pendant 5 secondes, jusqu'à 70° . Pour des enregistrements plus précis, le pas est de $0,02^\circ$ pendant 10 secondes jusqu'à 120° .

A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2θ , on calcule, en appliquant la relation de Bragg, les distances réticulaires d_{hkl} 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 2θ . 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 des rayons X du matériau hybride IHM-1 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 $\pm 0,3$ Å et $\pm 0,01$ Å.

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

2 Thêta (°)	d_{hkl} (Å)	I/I_0
8,81	10,03	FF
14,22	6,22	ff
15,78	5,61	f
17,67	5,02	m
26,65	3,34	ff
27,11	3,28	ff
28,69	3,11	f
28,95	3,08	f
29,97	2,98	ff
30,51	2,93	f
31,11	2,87	f
31,90	2,80	f
32,55	2,75	mf
34,05	2,63	ff
34,97	2,56	ff
35,77	2,51	f
36,87	2,44	f
39,05	2,30	ff
40,39	2,23	ff
41,99	2,15	ff
42,75	2,11	ff
45,19	2,00	f

où FF=très fort ; F=fort ; m=moyen ; mf=moyen faible ; f=faible ; ff=très faible. L'intensité I/I₀ 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 des rayons X : ff<15 ; 15≤ f <30 ; 30≤ mf< 50 ; 50≤ m<65 ; 65≤ F<85 ; FF≥ 85.

- 5 Ce matériau hybride IHM-1 s'indexe en symétrie monoclinique, avec comme paramètres de maille a=20,21(7)Å ; b=3,33(1)Å, c=6,28(6)Å et angles: $\alpha=\gamma=90^\circ$ et $\beta=97,1(4)^\circ$.

Le procédé de préparation du solide IHM-1 comprend les étapes suivantes :

- 10 i. dissolution d'au moins un précurseur de zinc à base de dichlorure de zinc anhydre et de l'acide téréphtalique (H₂BDC) dans au moins un solvant organique
- ii. mise en solution de 2-méthylamine (MEA) dans de l'eau
- iii. éventuellement, mélange des deux solutions précédentes
- iv. cristallisation
- v. filtration, lavage et séchage du produit obtenu.

- 15 Le solvant entrant dans la synthèse contient, en particulier, du diméthylformamide (DMF). Il pourra éventuellement être associé à du toluène.

L'étape de cristallisation se fait entre la température ambiante et 100°C pendant 12 à 30 heures.

- 20 Le séchage est réalisé entre 40°C et jusqu'à une température de 200°C. Le plus souvent, le séchage est réalisé entre 40°C et 100°C, de préférence entre 45°C et 75°C, pendant une durée variant entre 15 minutes et 1 heure, le plus souvent environ 30 minutes. Puis, il est réalisé entre 100°C et 200°C, de préférence entre 130 et 170°C, le plus souvent pendant 2 à 8 heures et habituellement environ 6 heures.

25

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.

- 30 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, décanté 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 en série. Dans le premier, on réalise une conversion partielle le plus souvent inférieure à 90% généralement d'au moins 50% et le plus souvent 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 bar, 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
5 liquide par exclusion stérique 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
10 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.

On opère ainsi 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. On opère de la même
15 façon pour obtenir une glycérine de pureté comprise entre 95 et 99,9% et de préférence entre 98 et 99,9%.

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%.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée, l'exemple 7 étant donné à titre de comparaison.

Tous les exemples donnés ci-dessus ont été mis en oeuvre dans un réacteur
25 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
30 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.

5

Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur à base de solide hydride à matrice mixte organique-inorganique IHM-1 .

Un précurseur de zinc (ZnCl_2 , pureté >98%, Sigma) et l'acide téréphtalique (H_2BDC , pureté > 98%, Sigma) sont dissous dans 250 mL de diméthylformamide (DMF, 99.8%, Sigma). La 2-méthylamine (MEA, 40% dans H_2O , Sigma) est mise en solution dans 100 mL d'eau et est ajoutée au mélange précédent au goutte à goutte pendant 30 minutes. On laisse ensuite cristalliser le produit de la réaction pendant 24 heures puis on l'isole par filtration et on le rince deux fois au DMF. Le solide obtenu est ensuite séché à 60°C pendant 30 minutes, puis à 150°C pendant 6 heures.

15

Le matériau hybride IHM-1 ainsi obtenu présente un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1.

Exemple 2 : Transestérification d'huiles végétales (huile de colza) par le méthanol à partir d'un catalyseur solide hybride à matrice mixte organique-inorganique IHM-1 à 200°C.

- 5 On introduit dans un réacteur fermé à température ambiante 25 g d'huile de colza, 25 g de méthanol et 1 g de catalyseur IHM-1 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 200°C à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. La température du milieu
- 10 réactionnel est stabilisée à 200°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
- 15 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	20	1	0,2	0,4
	Diglycérides ^c	20	3	2	2
	Monoglycéride	14	6	5	6
	Esters méthyliques d'huile végétale	46	89	92	92

20 ^a déterminé par GPC

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

^c % représentant les diglycérides et stérols

25 La conversion des triglycérides commence alors que le milieu réactionnel n'a pas atteint 200°C (46% d'esters à t₀). La conversion (estimée par rapport aux

triglycérides, $\text{conversion} = 1 - m_{\text{finale}} (\text{triglycérides}) / m_{\text{initiale}} (\text{triglycérides})$) est de 99% en 120 min.

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

- 5 Ce résultat est valable pour tous les exemples suivants.

Exemple 3 : Transestérification d'huiles végétales (huile de colza) par le méthanol à partir d'un catalyseur solide hybride organique-inorganique IHM-1 à 180°C.

- 10 On répète l'exemple 2 en utilisant 25 g d'huile de colza, 25 g de méthanol et 1 g de catalyseur IHM-1 préparé selon l'exemple 1 et sous forme de poudre. La réaction est conduite à 180°C, la température du milieu réactionnel étant stabilisée à 180°C après 20 minutes de chauffe. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

		Prélèvements (en h)				
		0 ^b	0,33	0,66	1	2
% massique dans la phase organique ^a	Triglycérides	49	16	6	4	1
	Diglycérides ^c	24	18	11	8	3
	Monoglycéride	7	15	15	13	9
	Esters méthyliques d'huile végétale	20	50	67	75	86

- 15 ^a déterminé par GPC

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

^c % représentant les diglycérides et stérols

La conversion des triglycérides commence alors que le milieu réactionnel n'a pas atteint 180°C (20% d'esters à t₀). La conversion (estimée par rapport aux triglycérides) est de 99% à 120 min.

20

Exemple 4 : Transestérification d'huiles végétales (huile de colza) par le méthanol à partir d'un catalyseur solide hybride à matrice mixte organique-inorganique IHM-1 à 160°C.

- 5 On répète l'exemple 2 en utilisant 25 g d'huile de colza, 25 g de méthanol et 1 g de catalyseur préparé selon l'exemple 1 et sous forme de poudre. La réaction est conduite à 160°C, la température du milieu réactionnel étant stabilisée à 160°C après 20 minutes de chauffe. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

10

		Prélèvements (en h)			
		0 ^b	2	4	6
% massique dans la phase organique ^a	Triglycérides	82	8	2	1
	Diglycérides ^c	12	12	6	4
	Monoglycéride	1	15	12	9
	Esters méthyliques d'huile végétale	5	65	81	86

^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) est de 99% en 6 h.

15

Exemple 5 : Préparation d'un catalyseur à base de solide hydride à matrice mixte organique-inorganique.

20

Une solution méthanoïque de 2-méthylimidazole (1,642 g dans 50 mL de MeOH) est introduite sous agitation goutte à goutte dans une solution ammoniacale de Zn(OH)₂ (0,994 g dans 100 mL de NH₃ 25%). Après avoir introduit l'ensemble de la solution méthanoïque, l'agitation est arrêtée et le solide est laissé à précipiter pendant 4 jours. Le solide est ensuite filtré et lavé par 3*50 mL d'une solution H₂O/MeOH (1:1

v:v) puis séché à l'air libre (X-C Huang, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 1557-1559).

Exemple 6 : Transestérification d'huiles végétales (huile de colza) par le méthanol à partir d'un catalyseur solide poreux hybride à matrice mixte organique-inorganique à 180°C.

On répète l'exemple 2 en utilisant 25 g d'huile de colza, 25 g de méthanol et 1 g de catalyseur préparé selon l'exemple 5 et sous forme de poudre. La réaction est conduite à 180°C, la température du milieu réactionnel étant stabilisée à 180°C après 20 minutes de chauffe. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

		Prélèvements (en h)				
		0 ^b	0,33	1	2	4
% massique dans la phase organique ^a	Triglycérides	65	28	7	1	0
	Diglycérides ^c	19	23	11	6	3
	Monoglycéride	4	13	15	12	7
	Esters méthyliques d'huile végétale	12	36	67	79	90

^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) est de 99% en 2 h.

Exemple 7 (comparatif) : Transestérification de l'huile de colza par le méthanol en présence d'aluminate de zinc (ZnAl₂O₄) sous forme de poudre à 200°C.

On répète l'exemple 2 en utilisant 25 g d'huile de colza, 25 g de méthanol et 1 g de catalyseur ZnAl_2O_4 sous forme de poudre. La réaction est conduite à 200°C, la température du milieu réactionnel étant stabilisée à 200°C après 40 minutes de chauffe. Le tableau suivant résume les résultats obtenus.

5

		Prélèvements (en h)			
		0 ^b	2	4	6
% massique dans la phase organique ^a	Triglycérides	71	26	6	1
	Diglycérides ^c	15	15	6	3
	Monoglycéride	2	9	9	8
	Esters méthyliques d'huile végétale	12	49	80	88

^a déterminé par GPC

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

^c % représentant les diglycérides et stérols

10 Cet exemple montre clairement que l'aluminate de zinc catalyse la réaction de transestérification beaucoup plus lentement qu'un solide hybride à matrice mixte inorganique-organique, puisque ces performances à 200°C sont équivalentes à celles du polymère de coordination à plus basse température (180°C dans l'exemple 6).

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une composition d'esters alcooliques d'acides monocarboxyliques linéaires de 6 à 26 atomes de carbone et de glycérine, dans lequel on fait réagir un corps gras d'origine végétale ou animale avec un monoalcool aliphatique renfermant de 1 à 18 atomes de carbone, en présence d'au moins un catalyseur hétérogène à base de solide hybride à matrice mixte organique-inorganique constitué d'ions métalliques ou de polyèdres d'ions métalliques reliés entre eux par au moins un ligand organique polyfonctionnalisé au moins bidentate.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit monoalcool aliphatique renferme de 1 à 12 atomes de carbone.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 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, 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.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le catalyseur est sous forme de poudre, d'extrudés, de billes ou de pastilles.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel on utilise de l'alumine comme liant, dans des proportions allant jusqu'à 90% en poids de la masse totale du matériau mis en forme.
- 5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel l'ion métallique est choisi parmi les métaux des groupes 2 à 17 de la classification périodique, de préférence parmi Zn, Cu, Cd, Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Mg et Ag.
- 10 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le ligand organique bidentate comporte un groupement alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement aryle de 1 à 5 noyaux benzéniques ou un mélange des deux, ces groupements étant fonctionnalisés par au moins deux groupements chimiques choisis parmi COOH, CS₂H, NO₂, NH₂, OH, SO₃H, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, Sn(SH)₃, PO₃H, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃, As(SH)₃, CH(RSH)₂, C(RSH)₃, CH(RNH₂)₂, C(RNH₂)₃, CH(ROH)₂, C(ROH)₃, CH(RCN)₂, C(RCN)₃ où R est un groupement alkyle comportant entre 1 et 10 atomes de carbone ou un
- 15 groupement aryle comportant entre 1 et 5 noyaux benzéniques, et CH(SH)₂, C(SH)₃, CH(NH₂)₂, C(NH₂)₂, CH(OH)₂, C(OH)₃, CH(CN)₂ et C(CN)₃.
10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel le ligand organique bidentate est choisi parmi les hétérocycles azotés, soufrés, oxygénés, substitués ou non.
- 20 11. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 dans lequel le ligand organique est l'acide téréphtalique substitué ou non sur le noyau benzénique.
12. Procédé selon l'une des revendications 9 ou 10 dans lequel le ligand organique est le 2-méthylimidazole.
- 25 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 dans lequel le catalyseur hétérogène à base de solide hybride à matrice mixte organique-inorganique est constitué d'ions métalliques ou de polyèdres d'ions métalliques Zn²⁺ reliés entre eux par au moins un ligand organique de type acide téréphtalique.
- 30 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel ledit catalyseur est le matériau IHM-1 présentant un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous, et s'indexant en système monoclinique avec comme paramètres de maille a=20,21(7) Å; b=3,33(1) Å, c=6,28(6) Å et angles: α=γ=90° et β=97.1(4)°

2 Thêta (°)	d _{hkl} (Å)	I/I ₀
8,81	10,03	FF
14,22	6,22	ff
15,78	5,61	f
17,67	5,02	m
26,65	3,34	ff
27,11	3,28	ff
28,69	3,11	f
28,95	3,08	f
29,97	2,98	ff
30,51	2,93	f
31,11	2,87	f
31,90	2,80	f
32,55	2,75	mf
34,05	2,63	ff
34,97	2,56	ff
35,77	2,51	f
36,87	2,44	f
39,05	2,30	ff
40,39	2,23	ff
41,99	2,15	ff
42,75	2,11	ff
45,19	2,00	f

où FF=très fort ; F=fort ; m=moyen ; mf=moyen faible ; f=faible ; ff=très faible. L'intensité I/I₀ 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 des rayons X : ff<15 ; 15≤ f <30 ; 30≤ mf< 50 ; 50≤ m<65 ; 65≤ F<85 ; FF≥ 85.

- 5 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel le solide hydride à matrice mixte organique-inorganique a une surface spécifique BET comprise entre 5 et 5000 m²/g.
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel la réaction est mise en oeuvre en discontinu.
- 10 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel la réaction est mise en oeuvre en continu, en lit fixe ou avec des autoclaves et décanteurs en série.
18. Procédé selon la revendication 17 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.
- 15 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 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.

- 5 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 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%.