

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 918 059

21) N° d'enregistrement national : 07 04711

51) Int Cl<sup>8</sup> : C 07 C 67/02 (2006.01), C 11 C 3/10, B 01 D 17/025

12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 29.06.07.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.01.09 Bulletin 09/01.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : IFP — FR.

72) Inventeur(s) : KOUDIL ABDELHAKIM, ROUSSET ROMAIN, BOURNAY LAURENT et GAVIOT BLANC FRANCK.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) :

54) AMELIORATION DE LA DECANTATION DANS UN PROCEDE DE PRODUCTION D'ESTERS ALKYLQUES A PARTIR D'HUILE VEGETALE OU ANIMALE ET D'UN MONOALCOOL ALIPHATIQUE.

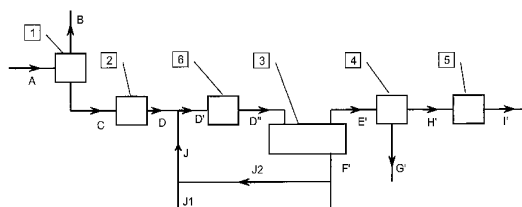
57) La présente invention décrit un procédé de production d'esters alkylques d'acides gras et de glycérine mettant en oeuvre dans une section réactionnelle un ensemble de réaction de transestérification entre une huile végétale ou animale et un monoalcool aliphatique, et utilisant un catalyseur solide hétérogène, comprenant:

a) une étape de recontactage de l'effluent issu de la section réactionnelle et séparé de l'excès d'alcool, avec une phase glycérine, puis,

b) une étape de mélange dudit effluent avec ladite phase glycérine, et

c) une étape de décantation de la phase glycérine.

La phase ester surageante, obtenue après décantation, est ensuite éventuellement envoyée vers un coalesceur, permettant de séparer également de la glycérine puis vers une étape de purification par adsorption sur des solides.



FR 2 918 059 - A1



## **DOMAINE DE L'INVENTION**

L'invention concerne un procédé de fabrication amélioré d'esters alkyliques à partir d'huiles végétales ou animales et d'un monoalcool aliphatique.

### 5 **ART ANTÉRIEUR**

En vue de leur utilisation comme biocarburant, les esters alkyliques d'huiles végétales sont produits à partir d'huiles végétales issues par exemple de colza, de tournesol, de soja ou même de palme. Mal adaptées à l'alimentation directe des moteurs diesel modernes des véhicules particuliers, les huiles végétales constituées essentiellement de  
10 triglycérides doivent être transformées par une réaction de transestérification avec un alcool, par exemple le méthanol ou l'éthanol, introduit en excès pour produire des esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV) et de la glycérine.

On entend par glycérol le corps pur de formule chimique  $C_3H_8O_3$  et par glycérine ou phase glycérine, un mélange contenant majoritairement du glycérol et d'autres impuretés,  
15 comme par exemple de l'eau, du méthanol, des mono-, di- et tri-glycérides, les mono- et di-glycérides étant des triglycérides partiellement convertis par la réaction de transestérification.

Le procédé Esterfip-H™ développé par l'IFP permet d'obtenir un biodiesel et une glycérine de très bonne qualité, avec des rendements élevés. Le schéma de principe de  
20 ce procédé consiste en deux réacteurs de transestérification à lit fixe utilisant un catalyseur hétérogène solide, fonctionnant en continu et installés en série ce qui permet de maximiser la conversion. L'effluent issu du premier réacteur est soumis à une évaporation partielle pour éliminer l'excès de méthanol introduit, et ainsi favoriser la séparation de la glycérine formée tout en déplaçant favorablement l'équilibre réactionnel  
25 pour maximiser la conversion dans le deuxième réacteur. A l'issue de la deuxième réaction de transestérification, la majeure partie de l'excès de méthanol est éliminée par évaporation (plus de 99%) et recyclée. La glycérine insoluble est éliminée par décantation et une ultime étape de purification des esters méthyliques consiste en l'élimination de la  
30 glycérine soluble par passage sur une colonne remplie d'un adsorbant sélectif. La teneur en eau dans le milieu réactionnel est contrôlée pour rester inférieure à une valeur limite donnée comme décrit dans le brevet US-6,878, 837 déposé au nom de la Demanderesse.

La norme européenne actuelle sur les biocarburants EN 14 214 impose des teneurs maximales en méthanol, eau, glycérol libre ainsi qu'en mono-, di- et triglycérides : 0,2%

masse pour le méthanol, 500 mg/kg pour l'eau, 0,02 % masse de glycérol libre, 0,8% masse en monoglycérides et 0,2% masse en di- et triglycérides.

Le glycérol libre, par opposition au glycérol lié, est défini comme étant une molécule de glycérol totalement détachée de toute chaîne carbonée et de formule  $C_3H_8O_3$ .

- 5 On parle de glycérol lié lorsque le groupement fonctionnel du glycérol  $C_3H_8O_3$  se retrouve alkylé à une ou plusieurs chaînes d'acides gras donnant des molécules de monoglycérides, diglycérides ou triglycérides.

Dans le procédé Esterfip-H™ représenté schématiquement sur la Figure 1 tel que décrit dans l'art antérieur, le flux A, en sortie de section réactionnelle, contient majoritairement  
10 des esters méthyliques, du méthanol, du glycérol et des glycérides partiellement convertis (monoglycérides, diglycérides et triglycérides), ainsi que des traces d'eau, impureté présente dans la charge. La conversion atteinte dans cette section réactionnelle (deux étages de réaction avec une étape intermédiaire de séparation de la glycérine coproduite) permet d'obtenir des teneurs en glycérides partiels compatibles avec la norme  
15 européenne sur le biodiesel.

Il est bien connu de l'homme de l'art qu'en présence de deux produits P1 et P2 partiellement solubles l'un dans l'autre à l'état liquide, il s'établit un équilibre dit de solubilité. Ainsi, si l'on met en présence dans un contenant une certaine quantité de ces deux produits, on obtient deux phases liquides séparées, l'une contenant majoritairement  
20 le constituant P1 et une partie de P2 et l'autre contenant majoritairement le constituant P2 et une partie de P1. Les deux phases liquides se stratifient dans le contenant selon leur densité respective par un effet de décantation. L'équilibre de solubilité que l'on définit par la teneur du produit P1 dans la phase contenant majoritairement P2 et réciproquement la  
25 teneur du produit P2 dans la phase contenant majoritairement P1 dépend des quantités de P1 et de P2 dans le mélange initial, de la température, et de la présence d'un corps P3 qui peut jouer le rôle de co-solvant c'est à dire augmenter la concentration d'un des produits dans la phase contenant majoritairement l'autre.

Dans le cas particulier du procédé Esterfip-H™, les esters méthyliques et le glycérol sont très peu solubles et le méthanol joue le rôle de co-solvant. Donc la teneur en glycérol  
30 dans la phase ester est d'autant plus importante que la température est élevée et que la teneur en méthanol est forte.

Par ailleurs, le glycérol pur a une densité proche de  $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$  alors que celle de l'ester se situe autour de  $0,9 \text{ g.cm}^{-3}$ . En présence de peu de méthanol, la phase contenant majoritairement du glycérol est donc plus dense que la phase ester et a ainsi tendance à

se placer en dessous de cette dernière sous l'effet de la gravité. La phase ester constitue donc la phase surnageante.

La séparation du méthanol du flux A issu de la section réactionnelle (non représentée sur la figure) se fait par une évaporation en deux étapes, le deuxième se faisant sous vide, 5 pour atteindre les teneurs en méthanol et en eau autorisées par la norme (zone (1) sur la Figure 1), le flux B correspondant au méthanol évaporé. Le méthanol agissant comme co-solubilisant des esters méthyliques et du glycérol, cette étape d'évaporation rend insoluble une partie du glycérol présent dans ce flux à une teneur comprise entre 0,1 et 5% masse. La partie soluble représente à température ambiante 500 à 700 ppm masse, la teneur 10 maximale admissible imposée par la norme européenne étant de 200 ppm masse de glycérol libre. Cela impose donc de séparer à la fois le glycérol insoluble et une partie du glycérol soluble. Cette séparation se fait en plusieurs étapes.

Le flux C issu de l'étape d'évaporation se trouve à une température comprise entre 80°C et 180°C, et préférentiellement entre 120°C et 160°C. Afin de baisser la teneur en glycérol 15 dissout dans ce flux, la première étape consiste à diminuer sa température dans un échangeur de chaleur (2). A la sortie de cet échangeur, le flux D de même composition que le flux C mais à une température plus basse comprise entre 10 et 100°C, de préférence entre 35° et 75°C, est constitué très majoritairement d'une phase ester dite continue et de 0,01 à 10% masse de glycérol et préférentiellement de 0,5 à 5 % masse de 20 glycérol insoluble et dissout dans la phase ester.

La phase glycérique insoluble est bien souvent dispersée sous forme de gouttelettes. Ces gouttelettes peuvent être formées lors de l'apparition de la phase glycérique insoluble. Elles peuvent également se diviser dans les machines tournantes, les vannes de régulation ou tout autre équipement du procédé dans lesquels le fluide atteint des vitesses élevées 25 provoquant une forte agitation. La phase glycérique insoluble est donc constituée d'une population de nombreuses gouttelettes de tailles différentes.

La séparation de la phase glycérique se fait alors par décantation gravitaire. Cette étape consiste à envoyer ce flux dans un ballon décanteur 3 dont la fonction est de permettre aux gouttelettes de phase glycérique, plus denses que la phase ester de tomber sous 30 l'action de la gravité.

De façon générale, la taille du ballon décanteur et le temps de séjour de la charge dans cet appareillage définissent le seuil de coupure du décanteur. En dessous de ce seuil, les gouttelettes ne décantent pas suffisamment rapidement dans le décanteur et sont entraînées avec la phase ester dans les étapes suivantes du procédé. Or des temps de

décantation trop longs nécessitent une immobilisation plus importantes des effluents, entraînant donc des sur-stockages coûteux et des pertes au niveau de la rentabilité du procédé.

5 Si le seuil de coupure se situe autour de 100  $\mu\text{m}$ , les temps de décantation sont rapides et de l'ordre de moins d'une heure (« Extraction liquide-liquide », Description des appareils, J. Leybros, Techniques de l'ingénieur, Traité génie des procédés, J2764). Si le seuil de coupure est inférieur à 10  $\mu\text{m}$ , les temps de décantation deviennent très longs et le coût de l'installation est nettement augmenté.

10 Le ballon décanteur peut se présenter sous la forme d'une capacité de forme cylindrique dont l'axe de symétrie est placé horizontalement. Le flux D contenant l'ester avec des gouttes de phase glycérine est injecté à une extrémité du ballon. Deux sorties sont placées à l'autre extrémité du ballon. L'une située sur la génératrice supérieure pour recueillir la phase ester surnageante, l'autre située au fond du ballon décanteur pour recueillir la phase glycérine. Le flux d'ester contenant les gouttelettes de glycérine va  
15 donc cheminer dans le ballon décanteur horizontalement depuis l'entrée vers les sorties à une vitesse dépendant de la section donc du diamètre de ce ballon. Pendant ce cheminement horizontal, les gouttes de glycérine, sous l'effet de la gravité ont tendance à tomber vers le fond du ballon décanteur où elles coalescent, c'est à dire qu'elles se regroupent pour former une phase glycérine continue qui peut être soutirée (flux F). La  
20 phase ester appauvrie en gouttes de glycérine est soutirée sur le dessus du ballon (flux E).

Cette séparation par décantation gravitaire n'est pas suffisante et les gouttelettes de plus petite taille sont tout de même entraînées dans les étapes suivantes du procédé. Dans le procédé Esterfip-H™, le flux d'esters E sortant du décanteur est envoyé dans un  
25 coalesceur (4). Cet équipement permet aux gouttelettes de glycérine dont la taille n'était pas suffisante pour décanter dans l'étape précédente et par conséquent qui ont été entraînées à la sortie du décanteur de se rencontrer pour en former de plus grosses et ensuite décanter efficacement. Le flux de phase glycérine G est soutiré en point bas du coalesceur. En théorie à la sortie de cet équipement, le flux d'esters H ne contient plus de  
30 glycérine insoluble. Toutefois, une teneur trop importante en glycérine entraînée en sortie de décanteur en amont augmente la difficulté de la coalescence et nécessite l'utilisation d'un appareillage de plus grande dimension. Sa réalisation nécessitera donc une quantité d'acier plus importante et des outillages de plus grande dimension. Par conséquent, il sera plus coûteux.

Les coalesceurs sont des systèmes qui permettent d'agrandir la taille des fines gouttelettes en favorisant le phénomène de coalescence c'est à dire la formation de gouttelettes plus grosses (Perry 's Chemical Engineers' Handbook , 7<sup>th</sup> Edition, Chp 15-17 "Liquid-liquid extraction equipment"). Les gouttelettes une fois devenues plus grosses  
5 peuvent plus facilement être séparées par décantation par exemple. Les coalesceurs sont des lits de solide fibreux ou poreux dont les propriétés sont choisies en fonction du système à séparer. Généralement, ce sont des fibres de coton et de verre qui sont utilisées.

Comme tout matériel industriel, le coalesceur ne réalise pas une séparation parfaite ou  
10 peut être amené à fonctionner en marche dégradée (débit très important, vieillissement, encrassement etc...). Une partie des fines gouttelettes peut passer à travers le milieu coalescent. Cette part sera d'autant plus importante que le nombre de gouttelettes de petites tailles en entrée de l'équipement sera important.

Pour atteindre la teneur admise par la spécification carburant, il est encore nécessaire de  
15 séparer la glycérine dissoute dans la phase ester. Cette étape a lieu dans la zone (5) par adsorption sur des solides, par exemple sur des résines échangeuses d'ions. Ces solides fonctionnent en alternant des cycles d'adsorption et de régénération. À l'issue de cette étape, la teneur en glycérine de la phase ester I répond ainsi à la spécification carburant (inférieure à 200 ppm).

20 La chaîne de traitement de l'ester final comprend donc un décanteur (3) pour séparer la majorité de la glycérine, un coalesceur (4) destiné la glycérine résiduelle insoluble et une zone (5) d'adsorption sur solides pour séparer la glycérine dissoute de la phase ester I. L'étape principale de séparation a lieu dans le décanteur, alors que les étapes ayant lieu dans le coalesceur ou dans la zone d'adsorption sur solides représentent des étapes de  
25 finition.

Dans le procédé Esterfip-H™ tel que décrit dans l'art antérieur, la zone d'adsorption sur solides, par exemple sur résines échangeuses d'ions, se trouve en contact d'une partie de la glycérine insoluble. Or leur utilisation sera d'autant plus optimisée que la part de glycérine insoluble à séparer de la phase ester sera faible. En présence d'une trop  
30 grande quantité de glycérol et de glycérine, les solides adsorbants ont tendance à se saturer plus rapidement. La fréquence des cycles adsorption /régénération augmente. La régénération se fait en utilisant un solvant, de préférence du méthanol. Or l'alternance répétée de ces cycles diminue considérablement la durée de vie des solides. Pour un fonctionnement optimisé de ces solides, en sortie du coalesceur, le flux H ne doit contenir  
35 que 500 à 700 ppm masse de glycérol soluble.

La présente invention propose donc un schéma de procédé simple et amélioré, qui remédie aux inconvénients précités et dans lequel l'efficacité de la séparation de la glycérine est nettement améliorée au niveau du décanteur. L'efficacité de cette étape de décantation conditionne le dimensionnement des appareillages nécessaires pour les

5 étapes suivantes du procédé. Ainsi augmenter l'efficacité du décanteur permet de réduire la taille du coalesceur et d'augmenter son efficacité. La quantité ou la durée de cycle des solides utilisés dans la zone d'adsorption, par exemple les résines échangeuses d'ions, s'en trouve ainsi augmentées.

## 10 **RÉSUMÉ DE L'INVENTION**

La présente invention décrit un procédé de production d'esters alkyliques d'huiles végétales ou animales et de glycérine dans lequel la séparation entre la phase ester et la glycérine est améliorée. L'efficacité de la décantation gravitaire des gouttelettes de glycérine de petite taille est améliorée grâce à une étape de recontactage avec une phase

15 glycérine, permettant ainsi d'augmenter leur taille et de faciliter leur décantation.

L'invention décrit l'installation dans laquelle le procédé de production d'esters alkyliques d'huiles végétales ou animales et de glycérine avec une séparation améliorée entre la phase ester et la glycérine est mis en œuvre.

## **DESCRIPTION DES DESSINS**

20 La Figure 1 donne une représentation schématique d'une partie du procédé Esterfip-H™ tel que décrit dans l'art antérieur.

La Figure 2 donne une représentation schématique d'une partie du procédé Esterfip-H™ comprenant l'amélioration proposée selon la présente invention.

La Figure 3 donne une représentation schématique d'une partie du procédé Esterfip-H™

25 selon un deuxième mode de réalisation de la présente invention.

## **DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION**

La présente invention décrit un procédé de production d'esters alkyliques d'acides gras et de glycérine mettant en œuvre dans une section réactionnelle un ensemble de réactions

30 de transestérification entre une huile végétale ou animale et un monoalcool aliphatique, et utilisant un catalyseur solide hétérogène, comprenant :

a) une étape de recontactage de l'effluent issu de la section réactionnelle, comprenant des esters alkyliques, du glycérol et des triglycérides partiellement convertis, et séparé de l'excès d'alcool, avec une phase glycérine de pureté supérieure à 50% masse, puis

b) une étape de mélange dudit effluent avec ladite phase glycérine et

- 5 c) une étape de décantation de la phase glycérine et obtention d'une phase ester surnageante.

A l'issue de cette étape de décantation, la phase ester obtenue peut être envoyée vers une ou plusieurs étapes de séparation de la glycérine résiduelle. Avantageusement, cette séparation ultérieure a lieu d'abord dans un coalesceur, d'où on extrait une phase  
10 glycérine et une phase ester très appauvrie en glycérine insoluble. La phase ester est ensuite envoyée dans au moins une zone d'adsorption sur solides pour séparer la glycérine soluble et ainsi obtenir une phase ester aux spécifications carburant.

Le procédé selon la présente invention permet ainsi d'améliorer notablement la séparation de la glycérine. Ceci est dû à l'augmentation de la taille des gouttelettes. Selon le procédé  
15 de l'invention, le front de décantation séparant la glycérine de la phase ester avance donc plus vite en présence de glycérine ajoutée. En d'autres termes, l'invention permet d'optimiser l'étape de décantation (taille du décanteur, temps de séjour, production) et également les éventuelles étapes ultérieures de séparation de glycérine résiduelle en fonction des besoins de l'exploitant.

- 20 La Figure 2 représente un schéma d'un mode de réalisation particulier du procédé amélioré de la présente invention.

L'installation dans laquelle ce mode de réalisation est mis en œuvre comprend :

- 25 - une section réactionnelle (non représentée sur la figure) en sortie de laquelle on obtient un effluent (flux A) comprenant des esters alkyliques, du glycérol, des triglycérides partiellement convertis et de l'alcool,
- une zone (1) d'évaporation permettant de séparer l'alcool (flux B) et l'effluent comprenant des esters alkyliques, du glycérol et des triglycérides partiellement convertis (flux C),
- un échangeur thermique (2) permettant de refroidir le flux C, en sortie duquel on obtient  
30 un flux D ,
- une conduite par laquelle on introduit un flux J de glycérine dans le flux D,
- une zone de mélange (6) des flux D et J, en sortie de laquelle on obtient un flux D'',

- un décanteur (3) permettant de séparer la phase ester surnageante (flux E') et la phase glycérine (flux F'),

- éventuellement une zone de séparation (4, 5) de la glycérine résiduelle.

Avantageusement, cette zone de séparation peut être un coalesceur (4) pour séparer la  
5 glycérine insoluble résiduelle et/ou une zone d'adsorption (5) sur solides pour séparer de la phase ester le glycérol soluble.

Le flux A est issu de la section réactionnelle et est majoritairement constitué d'esters alkyliques, d'alcool, de glycérol et de triglycérides partiellement convertis. L'étape réalisée dans la zone (1) est une étape d'évaporation de l'excès d'alcool. Le flux C est ensuite  
10 soumis à un refroidissement dans un échangeur thermique (2), dans le but de diminuer la teneur en glycérol dissout dans la phase ester. On réalise ensuite l'étape de recontactage : un flux J, enrichi en glycérine, est mélangé au flux D provenant de l'échangeur thermique (2) et contenant des microgouttelettes de glycérine.

Ce flux J représente 0,1 à 100% volumique du débit du flux D correspondant à l'effluent  
15 sortant de l'échangeur thermique. Préférentiellement, il représente 1 à 50% volumique du débit du flux D.

Le flux J contient au moins 50% masse de glycérol et préférentiellement 75% masse de glycérol et de façon encore plus préférée 90% masse de glycérol.

La glycérine utilisée pour cette étape de recontactage est constituée des flux J1 et/ou J2.

20 Le flux J1 correspond à une phase glycérine provenant d'une source extérieure et ayant une pureté supérieure d'au moins 50% masse, de préférence supérieure à 70% masse, et encore plus préférentiellement supérieure à 90% masse.

Le flux J2 correspond à une partie du flux F' et est constitué de glycérine de pureté d'au moins 50% masse, de préférence supérieure à 75% masse et encore plus  
25 préférentiellement supérieure à 90% masse, directement soutirée du décanteur (3).

Très préférentiellement, le flux J provient en totalité du recycle (flux J2) de la glycérine soutirée du décanteur (3) et représente une partie du flux F'.

La Figure 3 représente un autre mode de réalisation de l'étape de recontactage selon  
30 l'invention, dans lequel ladite étape de recontactage a lieu en amont de l'échangeur thermique (2).

L'installation dans laquelle ce mode de réalisation est mis en œuvre comprend :

- une section réactionnelle (non représentée sur la figure) en sortie de laquelle on obtient un effluent (flux A) comprenant des esters alkyliques, du glycérol, des triglycérides partiellement convertis et de l'alcool,
  - une zone (1) d'évaporation permettant de séparer l'alcool (flux B) et l'effluent comprenant des esters alkyliques, du glycérol et des triglycérides partiellement convertis (flux C),
  - une conduite par laquelle on introduit un flux J' de glycérine,
  - un échangeur thermique (2) permettant de refroidir le flux C' constitué des flux C et J', en sortie duquel on obtient un flux D',
  - une zone de mélange (6) du flux D' issu de l'échangeur thermique (2), en sortie de laquelle on obtient un flux D'',
  - un décanteur (3) permettant de séparer la phase ester surnageante (flux E') et la phase glycérine (flux F'),
  - éventuellement une zone de séparation (4, 5) de la glycérine résiduelle.
- Avantageusement, cette zone de séparation peut être un coalesceur (4) pour séparer la glycérine insoluble résiduelle et/ou une zone d'adsorption (5) sur solides pour séparer de la phase ester la glycérine soluble.

Le flux A issu de la section réactionnelle et majoritairement constitué d'esters alkyliques, d'alcool, de glycérol et des triglycérides partiellement convertis est envoyé dans la zone (1) dans laquelle l'excès d'alcool est évaporé. Le flux J' de glycérine est ainsi mélangé au flux C, directement obtenu après l'étape d'évaporation (2) de l'excès d'alcool.

Ce flux J' représente 0,1 à 100% volumique du débit du flux C correspondant à l'effluent sortant de l'échangeur thermique. Préférentiellement, il représente 1 à 50% volumique du débit du flux C.

De la même façon que dans le mode de réalisation décrit selon la Figure 2, le flux J' contient 50% masse de glycérine, préférentiellement 75% masse et encore plus préférentiellement 90% masse de glycérine.

La glycérine utilisée pour cette étape de recontactage est constituée des flux J'1 et/ou J'2.

Le flux J'1 correspond à une phase glycérine provenant d'une source extérieure et ayant une pureté d'au moins 50% masse, de préférence supérieure à 75% masse et encore plus préférentiellement à 90% masse.

Le flux J'2 correspond à une partie du flux F' et est constitué de glycérine de pureté d'au moins 50% masse, préférentiellement supérieure à 75% masse et très préférentiellement supérieure à 90% masse, directement soutirée du décanteur (3)

5 Très préférentiellement, le flux J' provient en totalité du recycle (flux J'2) de la glycérine soutirée du décanteur (3) et représente une partie du flux F'.

Dans le mode décrit selon la Figure 2, l'étape de recontactage est précédée d'une étape de refroidissement du flux issu de la section réactionnel et séparé de l'excès d'alcool, alors que dans le mode de réalisation selon la Figure 3, l'étape de recontactage est suivie de cette étape de refroidissement.

10 La suite des étapes est ensuite commune aux deux modes de réalisation de l'invention (Figures 2 et 3).

Le mélange (flux D') constitué de phase ester continue avec des gouttelettes de glycérine additionnée de glycérine est envoyé dans un mélangeur (6) statique ou dynamique.

15 Un mélangeur statique est un dispositif dans lequel sont disposées de nombreuses surfaces solides généralement fixes, les normales de ces surfaces étant dans différentes directions de l'espace, de sorte à produire un écoulement avec de nombreux changements d'orientation permettant de mixer les flux entrants. Les surfaces à l'intérieur du mélangeur statique peuvent être constituées par les enveloppes extérieures de particules de formes et de tailles différentes disposées dans une conduite généralement  
20 de section circulaire. Cela peut aussi être des chicanes reliées aux parois de la conduite, des garnissages structurés de type SMV® ou SMX® de la Société Sulzer.

Un mélangeur dynamique dispose quant à lui d'un rotor sur lequel sont disposées des pales. Un moteur électrique fait tourner le rotor et entraîne donc les pales qui assurent de ce fait un mélange des flux entrant dans le ballon muni de ce rotor.

25 Le but de cette étape de mélange est de générer à partir de la glycérine introduite une quantité importante de gouttes de taille suffisante pour décanter facilement. Les caractéristiques du mélangeur sont donc déterminées en fonction de cette contrainte imposée sur la taille des gouttelettes. On augmente ainsi de façon importante la probabilité de rencontre entre les microgouttelettes de glycérine dispersées dans la phase  
30 ester et les gouttes de taille suffisante provenant de la phase glycérine introduite lors de l'étape de recontactage. Les gouttes vont donc se rencontrer et fusionner ou coalescer. Ainsi, la goutte résultante aura une taille plus importante que les deux gouttes de départ et donc décantera plus facilement.

Un avantage de la présente invention est de diminuer la taille du décanteur grâce à l'augmentation de la taille des gouttelettes.

Au fond du décanteur, on extrait un flux  $F'$  de glycérine, alors que la phase ester est soutirée sur le dessus du ballon (flux  $E'$ ).

- 5 Selon le procédé de la présente invention, le flux  $E'$ , du fait de la décantation améliorée, contient moins de glycérine entraînée dans la phase ester.

Avantageusement, après l'étape de décantation, le flux  $E'$  peut être envoyé vers un coalesceur (4). Compte tenu du fait que la décantation de la glycérine est améliorée, cet équipement sera de taille plus réduite. Un flux  $G'$  de glycérine est soutiré en point bas du  
10 coalesceur.

Le flux  $H'$  d'esters extrait du coalesceur (4) ne contenant pratiquement plus et de préférence plus du tout de glycérine insoluble peut avantageusement être envoyé vers la zone (5) pour une étape d'adsorption sur des solides. Lors de cette étape, l'alternance des cycles adsorption /régénération subis par solides est ainsi moins fréquente et leur  
15 durée de vie est donc augmentée. Les phases de régénération du solide sont mises en oeuvre avec une quantité moins importante de solvant. De cette façon, l'économie de la chaîne de traitement s'en trouve grandement améliorée.

Si la décantation permet de séparer suffisamment de glycérine insoluble, on peut par exemple avantageusement envisager d'envoyer le flux d'ester issu du décanteur (3)  
20 directement vers une zone (5) d'adsorption sur solides, sans avoir besoin d'une étape supplémentaire de coalescence.

Pour caractériser la population de glycérine dans la phase ester du point de vue de la taille des gouttes, il est nécessaire de disposer de plusieurs méthodes de mesures et/ou de calculs.

- 25 Lorsque la phase ester ne contient que du glycérol dissout, elle est complètement limpide. Lorsqu'elle contient des gouttelettes de glycérine insoluble, elle a tendance à devenir trouble. Il est donc possible d'observer visuellement la limite entre la phase trouble et la phase limpide : cette limite est définie comme étant le front de décantation. Le suivi du front de décantation et notamment la vitesse de déplacement de ce front permettent  
30 d'estimer la taille des gouttes présentes dans la phase ester. Pour ce faire, un échantillon d'une émulsion constituée de la phase ester continue contenant des gouttelettes de glycérine est disposé dans une éprouvette graduée. En suivant le temps le déplacement du front de décantation, il est possible de calculer une vitesse de déplacement de ce front. A partir de valeurs étalons corrélant la taille des gouttes et la vitesse de déplacement du

front de décantation, il est possible d'en déduire les tailles des gouttelettes parmi les plus petites.

Des temps de décantation de l'ordre de plusieurs heures impliquent des tailles de gouttes très petites de l'ordre de quelques microns.

- 5 Des mesures de taille des gouttes sont également confirmées par microscopie optique, en disposant des échantillons de l'émulsion sous un microscope optique à grossissement variable. On mesure ainsi directement les différentes tailles de gouttelettes de glycérine coexistant dans le mélange ester-glycérine. Ces tailles ainsi mesurées permettent également de vérifier les résultats obtenus par le suivi du front de décantation.
- 10 Des calculs complémentaires de mécanique des fluides numériques permettent de suivre les trajectoires des gouttelettes dans le ballon décanteur. On peut de ce fait faire des estimations de l'efficacité de séparation du décanteur pour les gouttelettes de glycérine rentrant avec le flux d'esters. La taille des gouttelettes étant par ailleurs un paramètre du calcul, il est possible de la faire varier jusqu'à obtenir une séparation correspondant à
- 15 celle réellement observée sur le décanteur.

### **EXEMPLE 1 (comparatif)**

Un échantillon A du mélange ester-glycérine est prélevé après l'étape d'évaporation de l'excès du méthanol réalisée en sortie de la section réactionnelle, et après l'étape de

20 refroidissement (correspond au flux D sur la Figure 1). Cet échantillon se présente sous la forme d'une émulsion.

On prépare au laboratoire un échantillon B, en mettant en contact 97% d'esters (biocarburant aux spécifications) avec 3% de glycérine de pureté d'au moins 97% masse. Un litre de mélange est placé pendant 20 minutes dans un agitateur mécanique type IKA

25 Ultraturrax tournant à 21 000 tours/min.

La vitesse de chute de la goutte de glycérine dans la phase ester continue dépend de différents facteurs : la différence de densité  $\rho$  entre la phase ester et la phase glycérine, la viscosité  $\mu$  de la phase ester et le diamètre  $d$  de la goutte. Ce dernier paramètre lié à la

taille de la goutte est le plus important puisque pour des gouttelettes de taille

30 suffisamment petite, la vitesse de décantation varie selon le carré du diamètre.

L'équation régissant la "loi de Stokes" traduisant la chute d'une goutte dans un milieu liquide est la suivante ( $g$  étant l'accélération de la pesanteur) lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 0,3 :

$$V = \frac{d^2 (\rho_{\text{glycérine}} - \rho_{\text{ester}}) * g}{\mu_{\text{ester}}}$$

Les mesures effectuées sur l'échantillon A directement issu du procédé selon l'art  
 5 antérieur et sur l'échantillon B reproduit en laboratoire montrent que le front de  
 décantation avance de 1,5 cm en 24 heures pour les deux échantillons, ce qui d'après  
 l'équation de la loi de Stokes correspond à des gouttes d'une taille minimale de 2  $\mu\text{m}$ .

Cet exemple montre donc qu'il est possible de simuler le problème industriel au  
 laboratoire.

#### 10 **EXEMPLE 2 (selon l'invention)**

On prépare un échantillon C de la même façon que l'échantillon B en ajoutant 25%  
 volume de glycérine de pureté d'au moins 97 % masse. Une agitation mécanique réalisée  
 par la rotation d'un arbre à hélices à 450 tr/min est appliquée sur cet échantillon C de 800  
 ml de volume pendant 15 minutes.

15 Les mêmes mesures réalisées sur l'échantillon C que celles réalisées sur les échantillons  
 A et B montrent que le front de décantation avance de 20 cm en 10 heures. Les  
 gouttelettes les plus petites ont un diamètre calculé par l'équation de la loi de Stokes de  
 12  $\mu\text{m}$ .

L'avancement du front de décantation est bien plus important pour l'échantillon C dans  
 20 lequel un recontactage par de la glycérine a été effectué. On peut donc constater que la  
 taille des gouttelettes a augmenté après mélange avec la glycérine et agitation. En  
 présence d'une quantité plus importante de glycérine, la probabilité de rencontre entre  
 une microgouttelette avec de la glycérine ajoutée est importante, d'où une coalescence  
 augmentée. L'agitation favorise également ces rencontres en augmentant les  
 25 mouvements des gouttelettes en suspension.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'esters alkyliques d'acide gras et de glycérine mettant en oeuvre dans une section réactionnelle un ensemble de réactions de transestérification  
5 entre une huile végétale ou animale et un monoalcool aliphatique et utilisant un catalyseur solide hétérogène comprenant :
  - a) une étape de recontactage de l'effluent issu de la section réactionnelle, comprenant des esters alkyliques, du glycérol et des triglycérides partiellement convertis, et séparé de l'excès d'alcool, avec une phase glycérine de pureté supérieure à 50% masse, puis
  - 10 b) une étape de mélange dudit effluent avec ladite phase glycérine, et
  - c) une étape de décantation de la phase glycérine et obtention d'une phase ester surnageante.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape de recontactage est précédée d'une étape de refroidissement du flux.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape de recontactage est suivie d'une étape de refroidissement du flux.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le débit du flux de la phase glycérine ajoutée représente 0,1 à 100% volumique du débit du flux issu de la section réactionnelle.
- 20 5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel ledit débit représente 1 à 50% volumique du débit du flux issu de la section réactionnelle.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la phase glycérine utilisée pour l'étape de recontactage provient en partie du recycle de la glycérine soutirée du décanteur.
- 25 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la phase glycérine utilisée pour l'étape de recontactage provient en totalité du recycle de la glycérine soutirée du décanteur.
- 30 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la glycérine utilisée dans l'étape de recontactage a une pureté supérieure à 75% masse et préférentiellement supérieure à 90% masse.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape de mélange est réalisée par l'action d'un mélangeur statique.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel l'étape de mélange est réalisée par l'action d'un mélangeur dynamique.
- 5 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite phase ester surnageante est envoyée dans un coalesceur (4), dont on soutire une phase glycérique en point bas, et une phase ester.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la phase ester est envoyée vers une zone (5) pour au moins une étape d'adsorption sur des solides .
- 10 13. Installation dans laquelle on met en oeuvre un procédé de production d'esters alkyliques d'acide gras et de glycéricine comprenant :
- une section réactionnelle en sortie de laquelle on obtient un effluent comprenant des esters alkyliques, du glycérol, des triglycérides partiellement convertis et de l'alcool,
  - une zone (1) d'évaporation permettant de séparer l'alcool (flux B) et l'effluent comprenant des esters alkyliques, du glycérol et des triglycérides partiellement convertis (flux C),
  - 15 - un échangeur thermique (2) permettant de refroidir le flux C, en sortie duquel on obtient un flux D
  - une conduite par laquelle on introduit un flux J de glycéricine dans le flux D,
  - une zone de mélange (6) des flux D et J, en sortie de laquelle on obtient un flux D''
  - 20 - un décanteur (3) permettant de séparer la phase ester surnageante (flux E') et la phase glycéricine (flux F')
  - éventuellement une zone de séparation (4, 5) de la glycéricine résiduelle.
14. Installation dans laquelle on met en oeuvre un procédé de production d'esters alkyliques d'acide gras et de glycéricine comprenant :
- 25 - une section réactionnelle en sortie de laquelle on obtient un effluent comprenant des esters alkyliques, du glycérol, des triglycérides partiellement convertis et de l'alcool,
- une zone (1) d'évaporation permettant de séparer l'alcool (flux B) et l'effluent comprenant des esters alkyliques, du glycérol et des triglycérides partiellement convertis (flux C),
  - 30 - une conduite par laquelle on introduit un flux J' de glycéricine,

- un échangeur thermique (2) permettant de refroidir le flux C' constitué des flux C et J', en sortie duquel on obtient un flux D',

- une zone de mélange (6) du flux D' issu de l'échangeur thermique (2), en sortie de laquelle on obtient un flux D'',

5 - un décanteur (3) permettant de séparer la phase ester surnageante (flux E') et la phase glycérine (flux F'),

- éventuellement une zone de séparation (4, 5) de la glycérine résiduelle.

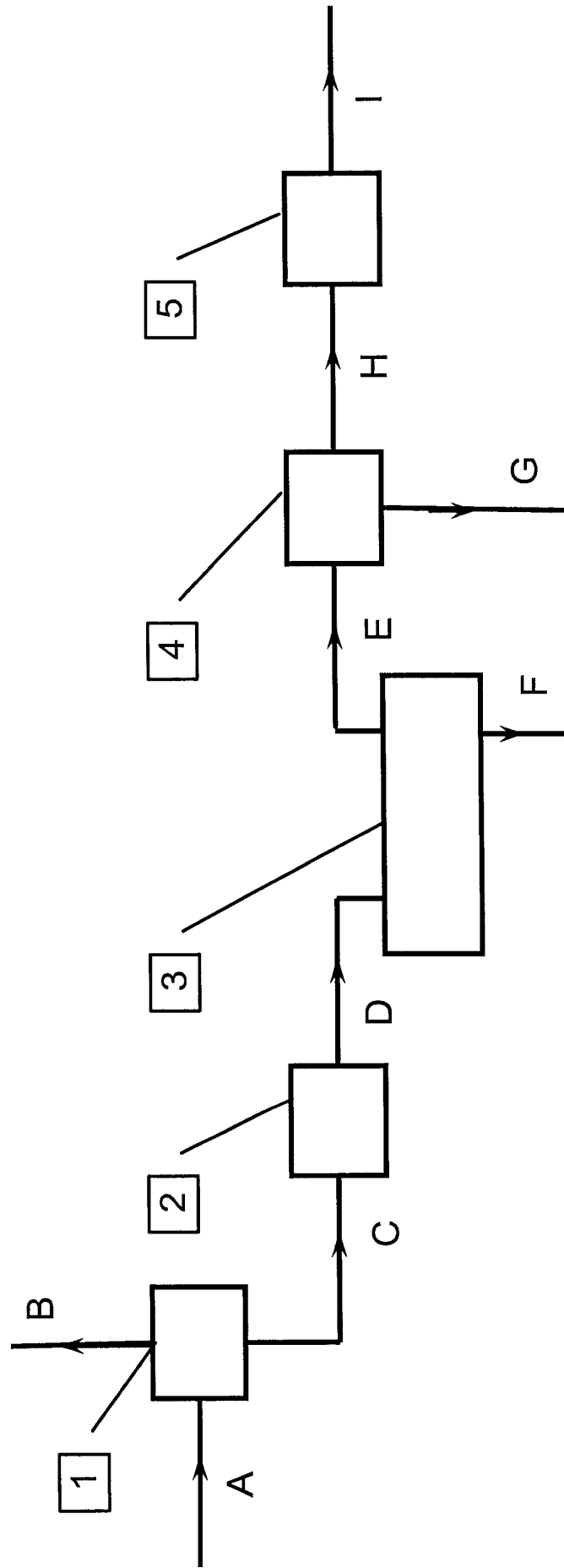
15. Installation selon l'une des revendications 13 ou 14 dans laquelle la zone de séparation comprend un coalesceur (4) et/ou une zone (5) d'adsorption sur solides.

10

15

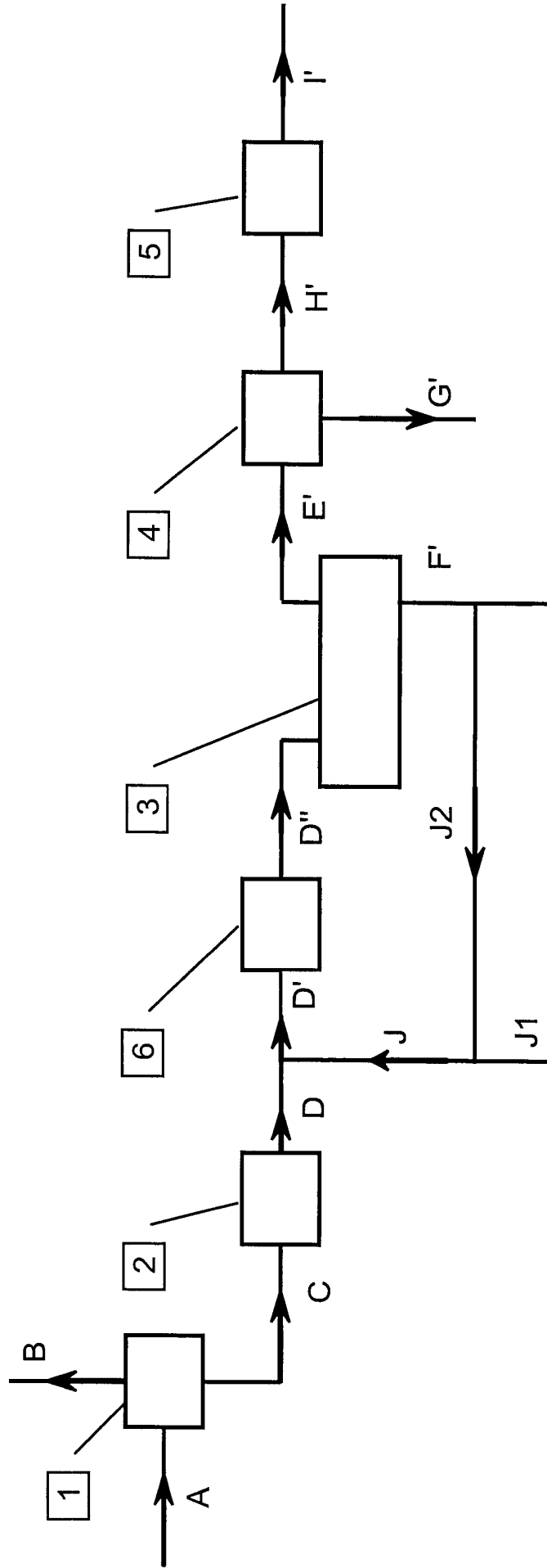
1/3

Figure 1



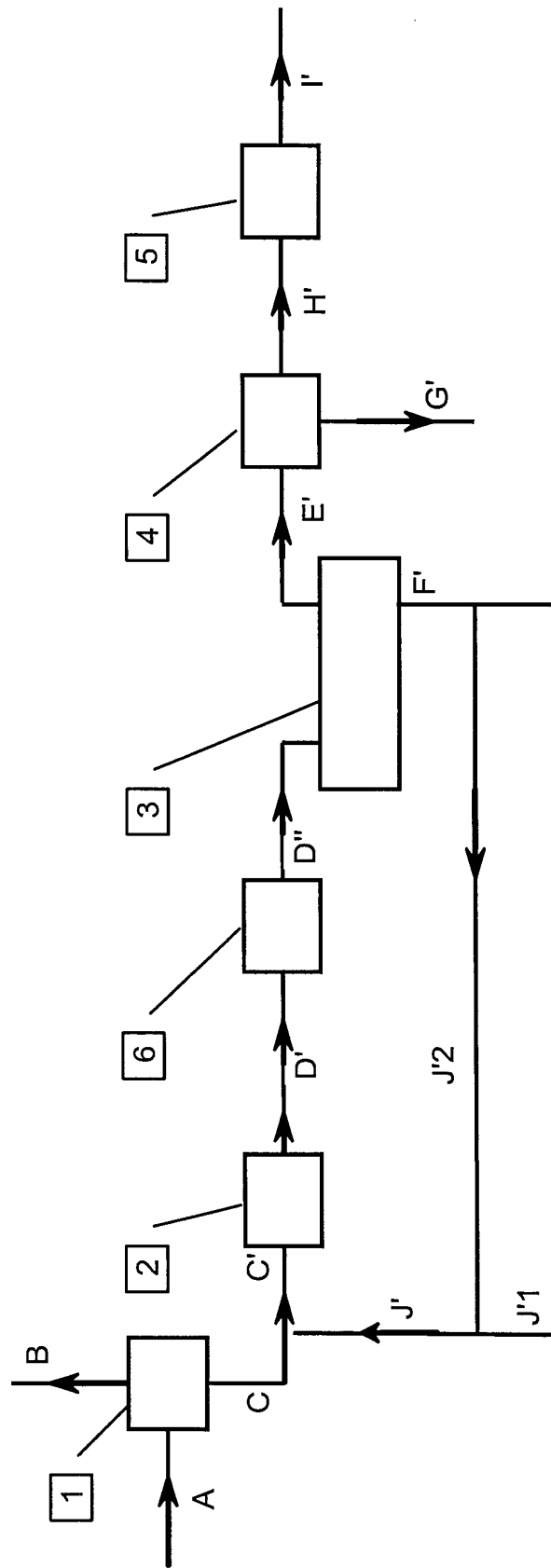
2/3

Figure 2



3/3

Figure 3



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 695043  
FR 0704711

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		
X	FR 2 752 242 A (INST FRANCAIS DU PETROL [FR]) 13 février 1998 (1998-02-13) * revendications 1-15; exemples 1-15 * -----	1-15	C07C67/02 C11C3/10 B01D17/025
X	GB 2 174 697 A (HENKEL KGAA) 12 novembre 1986 (1986-11-12) * le document en entier * -----	1-15	
X	WO 2006/127839 A (LONG ISLAND TECHNICAL ASSOCIAT [US]; SAPIENZA RICHARD [US]; JOHNSON AX) 30 novembre 2006 (2006-11-30) * page 13, alinéa 4 - page 14, alinéa B; revendications 1,2; figures 1-4 * * page 20 * -----	1-15	
D,A	US 6 878 837 B2 (BOURNAY LAURENT [FR] ET AL) 19 février 2004 (2004-02-19) * le document en entier * -----	1-15	
A	EP 1 616 853 A (INST FRANCAIS DU PETROL [FR]) 18 janvier 2006 (2006-01-18) * le document en entier * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C11C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		27 novembre 2007	Adechy, Miriam
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0704711 FA 695043**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-11-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2752242	A	13-02-1998	IT 1293520 B1	01-03-1999
			US 5908946 A	01-06-1999
-----				
GB 2174697	A	12-11-1986	BR 8601882 A	30-12-1986
			DE 3515403 A1	30-10-1986
			EP 0200982 A1	12-11-1986
			JP 61254255 A	12-11-1986
			PH 23503 A	16-08-1989
-----				
WO 2006127839	A	30-11-2006	AUCUN	
-----				
US 6878837	B2	12-04-2005	BR 0300931 A	08-09-2004
			CZ 20030949 A3	17-12-2003
			EP 1352893 A1	15-10-2003
			FR 2838433 A1	17-10-2003
			PL 359637 A1	20-10-2003
			US 2004034244 A1	19-02-2004
-----				
EP 1616853	A	18-01-2006	BR PI0504143 A	21-02-2006
			FR 2872812 A1	13-01-2006
			US 2006014974 A1	19-01-2006
			US 2006076271 A1	13-04-2006
-----				