

(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
29 janvier 2009 (29.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/013349 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C11C 3/00 (2006.01) *C10L 1/02* (2006.01)
A23K 1/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/059757

(22) Date de dépôt international : 24 juillet 2008 (24.07.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0756716 24 juillet 2007 (24.07.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **AL-
GEBRE** [FR/FR]; 69 rue Montcalm, F-17026 La Rochelle
Cedex 1 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **HOANG,
Lê Chiên** [FR/FR]; 5, Impasse des Tournesols, F-38300
Ruy Montceau (FR). **ESTEREZ, Jean Pierre** [FR/FR]; 7
rue de la cave, F-17137 Marsilly (FR). **MAGNE, Julien**
[FR/FR]; 32 rue de la Crémaude, F-86240 Iteuil (FR).

(74) Mandataire : **WARCOIN, AHNER, TEXIER, LE
FORESTIER, CALLON DE LAMARCK, COLLIN,
TETAZ**; Cabinet Regimbeau, 20, rue de Chazelles,
F-75847 Paris Cedex 17 (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.

(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), eurasién (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).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FATTY ACID ESTER FROM FLATTENED OLEAGINOUS GRAINS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'ESTER D'ACIDES GRAS À PARTIR DE GRAINES OLÉAGINEUSES APLA-
TIES

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing fatty acid esters particularly used as bio-diesel fuel from whole oleaginous grains, characterised in that it comprises the following successive steps: preheating the whole non-husked grains; flattening the oleaginous grains; drying the flattened grains in order to obtain a water content and a volatile material content between 0.5 and 2.5 %, and preferably between 1.5 % and 2 %; performing a transesterification by contacting the dried, flattened grains with an alcoholic medium in the presence of a catalyst; separating the liquid and solid phases resulting from the transesterification; neutralising the liquid phase from step d); and removing the alcohol and separating the glycerine from the fatty acid esters.

(57) Abrégé : L'invention concerne le procédé de préparation d'esters d'acides gras utilisables notamment comme biodiesel à partir de graines oléagineuses entières, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes : - Préchauffage des graines entières non décortiquées - Aplatissage des graines oléagineuses; - Séchage des graines aplaties de manière à obtenir une teneur en eau et en matières volatiles comprise entre 0,5 et 2,5 %, de préférence entre 1,5 % et 2 %; - Transestérification par mise en contact des graines aplaties séchées avec un milieu alcoolique en présence d'un catalyseur; - Séparation des phases liquide et solide résultant de la transestérification; - Neutralisation de la phase liquide issue de l'étape d); et - Elimination de l'alcool et séparation de la glycérine des esters d'acides gras.

WO 2009/013349 A1

Procédé de préparation d'ester d'acides gras à partir de graines oléagineuses aplaties

Cette demande revendique la priorité de la demande française FR0756716, qui est incorporée ici dans sa totalité.

La présente invention concerne un nouveau procédé de préparation d'esters d'acides gras utilisables notamment comme biodiesel à partir de graines oléagineuses.

Le biodiesel est un carburant obtenu à partir d'huile végétale ou animale transformée par un procédé chimique appelé transestérification, afin d'obtenir des Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV) obtenus avec du méthanol, ou des Esters Ethyliques d'Huiles Végétales (EEHV) obtenus avec de l'éthanol. Le biodiesel concurrence les huiles végétales utilisées à l'état brut et le pétrodiesel, c'est-à-dire le diesel classique. Le biodiesel peut être utilisé seul dans les moteurs ou mélangé avec du pétrodiesel.

Dans les procédés d'obtention d'EMHV ou d'EEHV de l'art antérieur, soit on soumet directement les graines broyées à la réaction de transestérification, soit on extrait d'abord l'huile des graines, on procède au semi-raffinage de cette huile, puis on réalise l'étape de transestérification sur l'huile semi-raffinée neutre. Toutefois, ces procédés de l'art antérieur ne sont pas complètement satisfaisants. Dans le premier cas, à l'échelle industrielle, les graines doivent être broyées finement afin d'obtenir le meilleur rendement possible, mais l'étape de séparation de phase est d'autant plus difficile que le broyage est fin. Dans le deuxième cas, l'extraction de l'huile et le traitement préalable rend la mise en œuvre industrielle du procédé complexe et coûteuse.

D'autres procédés d'obtention ont plus récemment été décrits, notamment par Khalil et al (US2005/0011112) et Haas et al (US2006/0155138). Ces techniques utilisent, au lieu des graines, des « flocons » obtenus à partir de graines décortiquées. Ces flocons sont fabriqués en abondance dans l'industrie agricole, mais leur utilisation pour fabriquer du biodiesel présente plusieurs inconvénients : d'une part, les flocons sont plus fragiles que les graines entières, ce qui entraîne la

formation de matières fines qu'il faut filtrer en vue de l'utilisation de l'huile comme biodiesel; d'autre part, les rendements en EMHV et EEHV sont moins importants du fait de l'absence des coques des graines; enfin, la formation de ces flocons nécessite la mise en place d'unités de conditionnement couteuses.

5

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'esters d'acides gras à partir de graines oléagineuses dont le rendement est excellent et qui permet en même temps de remédier aux inconvénients des procédés décrits dans l'art antérieur.

10

La présente invention a pour premier objet un procédé de préparation d'esters d'acides gras utilisables comme biodiesel à partir de graines oléagineuses entières, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

- a. Préchauffage des graines entières non décortiquées
- b. Aplatissage des graines oléagineuses avec leur coque;
- 15 c. Séchage des graines aplaties de manière à obtenir une teneur en eau et en matières volatiles comprise entre 0,5 et 2,5 %, de préférence entre 1,5 % et 2 % ;
- d. Transestérification par mise en contact des graines aplaties séchées avec un milieu alcoolique en présence d'un catalyseur ;
- 20 e. Séparation des phases liquide et solide résultant de la transestérification ;
- f. Neutralisation de la phase liquide issue de l'étape e) ; et
- g. Elimination de l'alcool et séparation de la glycérine des esters d'acides gras.

25

Par « graines oléagineuses », on entend désigner toutes graines de plantes contenant de la matière grasse, de préférence riche en triglycérides. Ainsi, les germes, pépins, noix et noyaux rentrent également dans cette catégorie. Les graines oléagineuses contiennent par ailleurs des protéines, des fibres et des minéraux.

30

Les graines sont de préférence choisies parmi les graines de plantes cultivables. On peut par exemple utiliser les graines de colza, de jatropha, d'arachide, de ricin, de sésame, de tournesol, de carthame, de soja, de lupin, de la caméline, du coton. Les

graines préférées sont les graines de colza, de tournesol et de jatropha. De manière encore plus préférée, les graines sont de préférence des graines de colza.

Par ailleurs, on peut également utiliser des graines choisies parmi les graines de
5 colza, d'arachide, de ricin, de sésame, de tournesol, de carthame, de soja, de lupin, de la caméline, du coton.

Dans le procédé objet de la présente invention, les graines peuvent être utilisées avec toute ou large partie de leur coque. Au sens de la présente invention, « graines
10 oléagineuses » désigne la graine entière ou la graine débarrassée partiellement de sa coque. Par exemple, dans le cas du colza, du tournesol et du jatropha, la graine est de préférence utilisée essentiellement entière, c'est-à-dire en conservant au moins 80 % de sa coque. Celle-ci constitue un support fibreux avantageux permettant d'éviter la désintégration de la graine aplatie lors de la mise en contact avec le milieu alcoolique
15 pendant l'étape d) de transestérification.

Toutefois, lorsque la coque est trop importante par rapport à l'amande de la graine (par exemple pour les noix de macadamia, noix du Brésil, noix d'andiroba, noix de coco, karité, ou cupuacu), il est préférable de débarrasser la graine d'une partie de sa
20 coque afin de ne pas perturber la réaction de transestérification. Il peut être aussi avantageux de préalablement concasser les graines si celles-ci sont de taille importante (par exemple pour les noix de macadamia, noix du Brésil, noix d'andiroba, noix de coco, karité, ou cupuacu).

25 Selon l'étape b) du procédé objet de la présente invention, les graines oléagineuses sont aplaties. Elles se présentent alors généralement sous la forme d'une fine feuille allongée, d'un flocon ou encore d'une écaille.

Avant l'étape d'aplatissage, les graines sont de préférence nettoyées, c'est-à-dire
30 débarrassées de leurs impuretés solides, telles que les cailloux, chiffons, bâtonnets, parties métalliques, poussières.

L'épaisseur des graines aplaties est de préférence comprise entre 10 μ m et 1 mm. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'épaisseur des graines aplaties est comprise entre 0,1 et 0,3 mm, et de manière encore plus préférée, l'épaisseur des graines aplaties est inférieure à 0,2mm, notamment dans le cas des graines de colza.

5

Par ailleurs, la dimension des graines aplaties, c'est-à-dire leur longueur ou largeur, est de préférence comprise entre 3 et 5 mm, notamment dans le cas des graines de colza et autres graines de taille similaire, où elle est d'environ 4 mm.

- 10 Selon un mode de réalisation particulier, les graines oléagineuses peuvent être préchauffées à une température comprise entre 40 °C et 60 °C, de préférence 50°C, avant de réaliser l'étape b) d'aplatissage de manière à augmenter leur plasticité. Toutefois, les graines sont portées à cette température juste le temps nécessaire pour atteindre la plasticité souhaitée. Il est en effet préférable d'éviter le séchage des graines
- 15 qui provoque leur fractionnement au moment de l'aplatissage. Les graines ne doivent en aucun cas être cuites ou séchées avant leur aplatissage.

- Pour ce faire, les graines oléagineuses peuvent être préchauffées à une température comprise entre 50 et 55 °C pendant 5 à 60 min, de préférence 30 minutes, avant de
- 20 réaliser l'étape b) d'aplatissage, éventuellement sous vapeur d'eau.

- Selon la présente invention, l'aplatissage des graines oléagineuses est avantageusement réalisé au moyen de rouleaux qui peuvent être de tout type, en particulier lisses ou cannelés, de préférence lisses. Leur diamètre peut aller jusqu'à 80
- 25 cm. L'écartement des rouleaux est de préférence inférieur à 0,2 mm, encore plus préférentiellement inférieur à 0,1 mm.

- La vitesse des rouleaux est déterminée de manière à éviter le fractionnement des graines lors de l'aplatissage. De préférence, le diamètre et la vitesse des rouleaux sont
- 30 identiques de façon à éviter les phénomènes d'arrachement et donc le fractionnement des graines.

Selon un mode de réalisation particulier, l'aplatissage des graines oléagineuses est réalisé au moyen de rouleaux lisses, de préférence en un seul passage.

L'étape b) d'aplatissage est une étape essentielle du procédé car elle permet
5 d'obtenir un rendement significativement plus élevé que celui obtenu sans aplatissage, c'est-à-dire un meilleur rendement de transestérification et un meilleur rendement d'extraction des esters éthyliques.

Après l'étape d'aplatissage, les graines doivent être séchées le plus rapidement
10 possible afin de stopper l'activité enzymatique et éviter ainsi la dégradation des matières qu'elles contiennent. L'étape c) de séchage est ainsi réalisée immédiatement après l'étape b) d'aplatissage, pas plus tard que 24 heures après l'étape b) d'aplatissage, de préférence moins de 2 heures après l'étape a) d'aplatissage, au mieux dans l'heure qui suit l'aplatissage. De plus, grâce au séchage, il est possible de stocker les graines
15 aplaties avant de leur faire subir l'étape d) de transestérification. Le séchage des graines aplaties est réalisé de manière à obtenir une teneur en eau et en matières volatiles comprise entre 0,5 et 2,5 %, de préférence entre 1,5 % et 2 %.

La teneur en eau et en matières volatiles des graines séchées est déterminée selon la
20 méthode NF V 03-909.

Selon un mode de réalisation particulier, l'étape c) de séchage est réalisée à une température comprise entre 50 et 100 °C, de préférence entre 70 °C et 90 °C.

25 Après l'étape c) de séchage, on effectue une étape de transestérification par mise en contact des graines aplaties séchées avec un milieu alcoolique en présence d'un catalyseur. Le catalyseur est basique ou acide, de préférence basique.

Le milieu alcoolique peut comprendre un ou plusieurs alcools choisis parmi les
30 alcools en C1-C6, tels que le méthanol ou l'éthanol, éventuellement en mélange un ou plusieurs hydrocarbures aliphatiques, tel que l'hexane. Le milieu alcoolique est de

préférence de l'éthanol contenant une quantité en eau inférieure à 5000 ppm, de préférence 3000 ppm.

Le catalyseur basique est de préférence anhydre et homogène et peut être choisi
5 parmi la soude, la potasse, le carbonate ou l'hydrogénocarbonate de sodium ou de potassium, le carbonate de sodium ou de potassium, le méthylate ou éthanolate de sodium ou de potassium.

Le catalyseur acide peut être par exemple de l'acide sulfurique.

10

Avant de commencer l'étape de transestérification, il peut être avantageux, dans le cadre d'un régime discontinu, de mettre les graines aplaties en contact préalable avec le milieu alcoolique, de façon à les imprégner de ce milieu alcoolique et de favoriser ensuite la transestérification. La pré-imprégnation peut s'effectuer pendant une période
15 comprise entre 10 et 30 min, de préférence 30 minutes, à une température comprise entre 40 et 80 °C, de préférence 75°C. Cette étape est à proscrire si la réaction a lieu en régime continu.

Afin d'optimiser le rendement de la réaction de transestérification, le rapport
20 massique catalyseur/graines aplaties est de préférence compris entre 0,5/100 et 2/100 et/ou le rapport massique alcool/graines aplaties est de préférence compris entre 100/100 et 500/100.

Lorsque le procédé est discontinu, la réaction de transestérification est
25 avantageusement réalisée à une température comprise entre 45 et 55°C, de préférence environ égale à 50°C, pendant une durée allant de 10 min à 2 heures, de préférence entre 20 et 40 min.

Selon un mode de réalisation particulier, la mise en contact des graines aplaties avec
30 le milieu alcoolique lors de l'étape d) de transestérification est réalisée sous agitation lente ou bien par arrosage et percolation. Elle est réalisée de préférence par percolation du milieu alcoolique contenant le catalyseur au travers des graines aplaties. Dans la

pratique, la percolation peut être effectuée par arrosage d'un lit de graines aplaties, dont la hauteur est de préférence d'environ 80 cm.

Après l'étape de transestérification, on procède à la séparation des phases liquide et solide résultant de ladite transestérification, de préférence par égouttage. La phase
5 liquide récupérée est riche en esters d'acides gras produits par la réaction de transestérification.

Il est préférable que la teneur résiduelle en matière grasse dans la phase solide,
10 c'est-à-dire le tourteau, soit inférieure à 1 % en poids de la matière sèche totale.

Afin de récupérer le reste des esters d'acides gras présents dans la phase solide, on peut procéder aux étapes supplémentaires suivantes :

- h) extraction à l'alcool de ladite phase solide issue de l'étape d) ;
- 15 i) récupération de la phase solide ;
- j) filtration et regroupement des phases liquides issues de l'étape e) de transestérification et h) d'extraction.

Les phases liquides regroupées issues de l'étape e) peuvent être filtrées, par
20 exemple sur toile de diamètre de pore compris entre 10 à 50 μm , afin d'éliminer toutes les particules fines.

L'étape h) d'extraction est réalisée de préférence par percolation, à contre-courant, de avec de l'éthanol, avec un rapport massique alcool/graines aplaties compris entre
25 100/100 et 200/100.

Par ailleurs, l'alcool utilisé dans l'étape d'extraction h) peut être choisi parmi les alcools en C1-C6, tel que l'éthanol contenant une quantité en eau inférieure à 5000 ppm, de préférence inférieure à 3000 ppm.

30

La phase liquide issue de l'étape e) de transestérification, éventuellement additionnée de la phase liquide issue de l'étape h) d'extraction, est ensuite neutralisée

soit à l'aide d'un acide si le catalyseur de la réaction est basique, soit à l'aide d'une base si le catalyseur de la réaction est acide.

L'acide est choisi de préférence parmi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique,
5 l'acide phosphorique, l'acide citrique ou l'acide acétique.

La base peut être par exemple de la soude.

La quantité d'acide ajoutée à la phase liquide est déterminée de telle manière que la
10 teneur en acides gras dans les esters éthyliques d'acides gras reste inférieure à 0,25 %
(équivalent à un indice d'acide $< 0,5$ mg KOH/g).

La neutralisation de la phase liquide est réalisée de manière partielle afin de ne pas
augmenter la quantité de savons dans celle-ci.

15

Selon un mode de réalisation particulier, l'acide de neutralisation est ajouté en une
quantité conduisant à un pH proche de 10, notamment en une quantité inférieure à 0,04
% de la quantité totale des esters d'acides gras présents dans ladite phase liquide.

20 Après l'étape f) de neutralisation, on procède ensuite à l'élimination de l'alcool de
la phase liquide et à la séparation de la glycérine des esters d'acides gras.

L'élimination de l'alcool est réalisée de préférence par évaporation à une
température comprise entre 50 et 100 °C, sous une pression comprise entre 200 et 1000
25 mbars, de préférence à environ 80°C sous pression atmosphérique, jusqu'à obtenir un
taux résiduel d'alcool inférieur à 1 %.

La séparation de la glycérine des esters d'acide gras est réalisée de préférence par
centrifugation à une température comprise entre 60 et 80°C. Elle peut être également
30 réalisée par décantation statique. La glycérine entraîne avec elle une grande partie des
impuretés telles que le catalyseur, les savons, les dérivés phosphoriques ou le sulfate de
sodium.

Les esters d'acides gras sont ensuite avantageusement lavés à l'eau, de préférence à environ 80°C, afin d'éliminer complètement les impuretés, puis séparés de l'eau de lavage, notamment par décantation ou centrifugation, de préférence à environ 80°C, puis séchés, de préférence par évaporation à une température comprise entre 90 et 100 °C, sous une pression de l'ordre de 200 mbars, jusqu'à obtenir un taux résiduel en eau inférieur à 500 ppm par rapport à la matière sèche totale. Les esters d'acides gras ainsi obtenus peuvent être ensuite conditionnés sous azote après avoir été refroidis.

10 La présente invention a pour deuxième objet un procédé de préparation de tourteaux destinés à l'alimentation animale à partir de la phase solide issue de l'étape e) ou i) du procédé de préparation d'esters d'acides gras tel que décrit précédemment, comprenant les étapes suivantes :

- 1) Elimination de l'alcool de ladite phase solide ; et
- 15 2) Addition de la glycérine obtenue à l'étape g) dudit procédé de préparation d'esters d'acides gras.

La phase solide résultant de l'étape 1) peut être en outre additionnée des eaux de lavage décrites précédemment dans le procédé de préparation d'esters d'acides gras.

20 La phase solide issue de l'étape e) ou i) dudit procédé de préparation d'esters d'acides gras contient entre 50 et 65 % en poids d'alcool. L'élimination de l'alcool de cette phase solide peut être réalisée mécaniquement, notamment par pressage ou essorage, puis thermiquement, par entraînement à la vapeur d'eau, jusqu'à obtenir un taux résiduel en eau inférieur à 500 ppm par rapport à la matière sèche totale.

25

Le tourteau final obtenu à l'étape 2) peut être ensuite conditionné sous forme de poudre ou bien extrudé.

L'alcool éliminé peut être récupéré puis déshydraté, pour être réutilisé dans le
30 procédé de préparation d'esters d'acides gras.

La présente invention et ses avantages sont illustrés par les exemples suivants.

Les abréviations utilisées dans les exemples sont explicitées dans le tableau suivant :

Paramètres	Unité	Signification	Méthode de mesure
THR	% massique	Teneur en humidité résiduelle	Thermobalance THR 95 : déterminée à 95 °C THR 105 : déterminée à 105 °C
Ia	mg KOH/g	Indice d'acide (mesure de la teneur en acides gras libres)	NF EN 14 104 (T60-702)
Ip	mék O ₂ /kg	Indice de peroxyde (mesure de la teneur en peroxyde – matières grasses oxydées)	NF T 60-220
TMG	% Matière Sèche	Teneur en matières grasses (extraction en soxhlet par hexane)	V 03-908
TMV	%	Teneur en Eau et en Matières Volatiles (103 °C)	NF V 03-909
MG extractives à l'hexane	% Matière Sèche	Teneur en matières grasses	Même méthode que TMG sauf une seule extraction

5

1) PREPARATION DES GRAINES AVANT L'APLATISSAGE

L'objectif de cette première série d'essais est de mettre en évidence l'importance de l'étape de préchauffage de la graine non séchée avant son aplatissage.

10

Pour cela, des graines entières de colza non séchées ont été obtenues auprès de fermes agricoles dans des sacs en plastique, et ont été traitées en faisant varier la température de préchauffage des graines à l'étuve entre 25, 35, 50 et 75°C (température T) suivies des étapes classiques d'aplatissage et de séchage (90°C pendant 12 heures). Les graines aplaties et séchées sont enfin mises en contact avec de l'alcool anhydre, lequel traverse le lit de graines pour être récupéré en aval du lit fixe, et ce par percolation plus ou moins rapide en fonction des conditions initiales de prétraitement des graines (préchauffage et

15

aplatissage). Au cours de ces essais, la quantité de matière grasse extraite ainsi que le débit de percolation ont été mesurés.

Plus précisément, le mode opératoire comprend les étapes suivantes :

- 5 (1) préchauffage des graines de colza entières non séchées dans une étuve thermorégulée à T°C variable (25, 35, 50 et 75°C) pendant 60 minutes ;
- (2) aplatissage des graines entières préchauffées ;
- (3) les graines aplaties sont introduites dans un réacteur à lit fixe thermorégulé à 25°C;
- (4) de l'éthanol maintenu à 25°C est alors ajouté selon un rapport massique
- 10 alcool/graine de 1,9/1 ;
- (5) l'éthanol passant à travers le lit de graine est alors récupéré en aval du lit fixe dans une recette en verre. La quantité de matière grasse extraite et le temps de percolation sont alors mesurés.
- 15 Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 : influence de la température de préchauffage sur la quantité de matière grasse extraite des graines aplaties et la vitesse de percolation.

Température de préchauffage, °c	25	35	50	75
Durée de préchauffage, min	60	60	60	60
% matière grasse extraite après percolation	32	31	31	30
Débit de percolation, m3/h × m²	12,7	14,6	17,5	16,5

20

Température d'imprégnation alcoolique : 25°C, 15 minutes (rapport massique alcool/flocon = 1,9/1)

- 25 Il apparaît clairement au vu des résultats du tableau 1 que le meilleur compromis entre le débit de percolation et le pourcentage de matière grasse extraite est obtenu à une température de préchauffage des graines de 50°C. En effet, à 50°C, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs, l'éthanol diffuse plus vite dans le flocon avec un rendement d'extraction de l'huile équivalent aux autres conditions de préchauffage de la graine. Ceci permet, sur un plan industriel, d'atteindre des vitesses élevées de

transformation puisque la matière grasse extraite sera rapidement transformée en esters en présence d'un catalyseur. Sur la base de ces résultats, le gain de productivité sur cette étape, obtenu par comparaison à une graine non préchauffée (25°C) peut être estimé par calcul à + 38%. Un préchauffage de la graine à 70°C avant aplatissage, ne permet pas
5 d'améliorer la productivité du procédé puisque à rendement quasi équivalent d'extraction (environ 30%), le débit de percolation est très légèrement diminué (versus un préchauffage des graines à 50°C).

A une température plus élevée que 70°C, la graine risquerait de sécher avant l'aplatissage, ce qui aurait pour conséquence de la rendre plus dure, ce qui induirait la
10 production de matières fines au moment de l'aplatissage.

2) PREPARATION DES GRAINES APLATIES SECHEES

La préparation des graines aplaties et séchées est une étape très importante du procédé
15 objet de la présente invention. Elle consiste à :

- Aplatir les graines, pour faciliter leur séchage, et l'extraction et la conversion de la matière grasse en ester,
- Sécher les graines aplaties, pour éliminer l'eau des graines.

20 Trois séries de graines de colza ont été préparées et examinées :

- Graines préparées selon la méthode 1,
- Graines préparées selon la méthode 2,
- Graines préparées selon la méthode 3.

25 2.1) Graines aplaties de colza préparées selon la méthode 1

Selon la méthode 1, l'aplatissage des graines de colza est réalisé dans les conditions suivantes :

- à l'aide de types de rouleaux : soit des rouleaux lisses, soit des rouleaux
30 cannelés ;
- soit sur des graines fraîches, soit sur des graines séchées.

Lorsque les graines sont aplaties sous forme fraîche, elles sont séchées 48h après l'aplatissage.

Les graines aplaties ont été caractérisées par la mesure des paramètres suivants :

- teneur en matière grasse accessible par extraction à l'hexane (soxhlet)
- 5 - THR 105 – Teneur en Humidité Résiduelle à 105 °C
- Ia, Indice d'acide en mg de KOH/g (NF T 60-204)
- THR (Teneur en Humidité Résiduelle à 105 °C) après séchage à 80 °C
- Densité apparente, kg/L
- Débit de percolation, $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}^2$

10

Le résultat de ces mesures ainsi que les conditions opératoires sont rassemblés dans les tableaux 2 a et 2 b.

Tableau 2a : Influence du séchage avant et après aplatisage et des conditions d'aplatisage

Réf.	Ecartement des rouleaux (mm)	Qualité de la graine	Type de rouleaux	Nbre de cannelures /cm	Vitesse de rotation des rouleaux	Teneur en matière grasse ² accessible ³ (% MS)	THR 105 (%)	Ia (mg KOH/g)	THR après séchage à 80°C (%)	Densité apparente (g/L)	Débit de percolation (L/h/m ²) ⁴
1	0,05	fraîche	cannelé	8	525 AV 525 AR	43,42	9,48	2,86	2,92	410	10264,5
1bis	0,05	sèche ¹	cannelé	8	525 AV 525 AR	38,81	3,42	0,86	-	-	-
2	0,05	fraîche	cannelé	6	525 AV 525 AR	41,90	7,71	1,81	1,79	401	21239,7
3	0,05	sèche ¹	cannelé	6	525 AV 525 AR	42,15	3,76	1,12	1,67	463	2495,8 1752,1
4	0,05	fraîche	lisse	-	525 AV 525 AR	40,08	7,67	3,49	-	-	-
5	0,05	sèche ¹	lisse	-	525 AV 525 AR	37,30	2,93	0,72	-	-	-
6	0,1	fraîche	cannelé	10	500 AV 500 AR	42,26	7,53	2,10	1,68	421	14520,7

Tableau 2b : Influence du séchage avant et après aplattissage et des conditions d'aplattissage (suite)

Réf.	Ecartement des rouleaux (mm)	Qualité de la graine	Type de rouleaux	Nombre de cannelures/cm	Vitesse	Teneur en matière grasse ² accessible ³ (% MS)	THR 105 (%)	Ia (mg KOH/g)	THR après séchage à 80°C (%)	Densité apparente (g/L)	Débit de percolation (L/h/m ²) ⁴
7	0,1	fraîche	cannelé	10	530 AV 700 AR	45,48	7,42	3,04	1,76	420	4016,5
8	0,1	fraîche	cannelé	10	525 AV 525 AR	43,06	7,82	2,18	1,88	424	12396,7
9	0,1	sèche ¹	cannelé	10	525 AV 525 AR	41,78	4,05	1,03	1,36	473	1239,7
10	0,1	fraîche	cannelé	8	500 AV 525 AR	42,28	7,79	1,82	1,54	419	19198,3
11	0,1	sèche ¹	cannelé	8	525 AV 525 AR	39,32	3,97	0,91	-	-	-
12	0,1	fraîche	cannelé	6	525 AV 525 AR	38,65	7,59	1,71	-	-	-
13	0,1	sèche ¹	cannelé	6	525 AV 525 AR	39,20	3,07	0,74	-	-	-
14	0,1	fraîche	lisse	-	500 AV 500 AR	31,54	7,51	2,58	-	-	-
15	0,1	sèche ¹	lisse	-	500 AV 500 AR	39,62	3,24	0,91	-	-	-

Tableau 2c : Influence du séchage avant et après aplatissage et des conditions d'aplatissage (suite et fin)

16	0,1	sèche ¹	lisse	-	525 AV 525 AR	34,33	3,33	0,91	-	-	-
17	0,2	sèche ¹	cannelé	10 (65/45)	700 tours	35,72	3,69	0,92	-	-	-
18	0,2	sèche ¹	lisse	-	500 AV 600 AR	41,19	3,32	0,90	1,98	535	3338,8
19	0,2	sèche ¹	lisse	-	700 tours	37,02	3,48	0,88	-	-	-

¹ Les graines sèches ont été séchées à une température comprise entre 80 et 100°C; ² Teneur en matière grasse totale des graines de cola; $T_H = 47\%$ MS; ³ Extraction directe à l'hexane pendant 10 heures (8+2h) (méthode soxhlet); ⁴ Caractéristiques de la colonne utilisée; $L = 295\text{mm}$, $d_{\text{int}} = 39,3\text{mm}$, $S_c = 1,21 \cdot 10^{-3} \text{m}^2$, Taille fritté = $n^\circ 0$, Taille robinet = 4 mm; Hauteur du lit = 40 mm environ; Caractéristiques de l'éthanol utilisé; Titre alcoolique = 96,2°, $d_{\text{am}} = 0,807$, $d_{\text{percolation}} = 28330,6 \text{L/h/m}^2$; Conditions opératoires; $h_{\text{lit}} = 4\text{cm}$, $T = \text{ambiante}$, $t_{\text{rep}} = 10\text{min}$.

Conclusions :

- les graines sèches supportent mal l'aplatissage et la percolation de l'éthanol est plus faible avec ces graines à cause des fines,
- le séchage des graines empêche la dégradation de la matière grasse. En effet,
- 5 l'indice d'acide de la matière grasse des graines sèches est beaucoup plus faible que ce lui des graines fraîches,
- les rouleaux cannelés provoquent plus de fines que les rouleaux lisses,
- l'écartement souhaité des rouleaux est de 0,1 mm maximum.

10 **2.2) Graines de colza préparées selon la méthode 2**

L'aplatissage est réalisé dans les conditions suivantes :

- Aplatisseur : aplatisseur de la marque DAMMAN-CROES,
- Rouleaux : lisses, 14 cm de diamètre, 24 cm de longueur,
- 15 - Ecartement des rouleaux : 0,1mm,
- Vitesse de rotation : 60 tr/min

La teneur en huile totale de la graine est de 50%. Le calcul du défaut de broyage est :

$$20 \quad \text{Défaut} = \frac{50 - \text{Matière extractive}}{50 + (50 - \text{Matière extractive})}$$

Tableau 3 : Caractéristiques des graines de colza

Références	1	2	3	4
Ecartement des rouleaux	0,05	0,1	0,2	0,3
Conditionnement	Sac plastique	Sac plastique	Sac plastique	Sac plastique
Durée de stockage après aplatissage	2 mois	2 mois	2 mois	2 mois
TMV, %	6,59	6,34	6,73	6,67
Matière grasse extractive à l'hexane, %MS	49,37	49,82	48,87	46,96
Défaut de broyage, %MS	1,24	0,36	2,21	5,73
Acidité, mg KOH / g	3,33	2,98	2,80	2,30

Conclusions :

Les graines aplaties non séchées se conservent mal. L'indice d'acide de la matière grasse augmente très significativement après 6 semaines de stockage (de 1 à 3,3 mg de KOH/g). Plus les graines sont aplaties finement, plus la matière grasse est dégradée. La teneur en matières grasses extractives (à l'hexane) ne change pas avec l'écartement des rouleaux de 0,05 mm à 0,1 mm. Elle diminue à partir de 0,2 mm et surtout à 0,3 mm d'écartement.

Il faut donc impérativement sécher les graines après l'aplatissage. L'écartement des rouleaux peut être compris entre 0,05 mm et 0,1 mm. De plus, il apparaît que si le tourteau final doit avoir une teneur en matière grasse inférieure à 2%, l'épaisseur de la graine aplatie doit être inférieure à 0,2mm.

2.3) Graines de colza préparées selon la méthode 3

2.3.1) Objectif

La matière grasse des graines humides aplaties peut se dégrader par hydrolyse enzymatique avec le temps de stockage. Son indice d'acide augmente. Les travaux réalisés dans cette partie ont pour objectif de déterminer les conditions appropriées pour la conservation des graines de colza aplaties.

Les graines de colza ont été aplaties puis traitées aussitôt sur place.

2.3.2) Protocole d'essais

2.3.2.1) Aplatissage

Les graines de colza (à 6-7 % en eau) ont été aplaties dans les conditions suivantes, sans préchauffe :

- Aplatisseur : aplatisseur de la marque Henry,
- Puissance : 2 CV,

- Rouleaux : lisses, 14 cm de diamètre, 24 cm de longueur,
- Ecartement des rouleaux : 0,1mm,
- Vitesse de rotation : 60 tr/min,
- Quantité de graines traitée par essai : 20 kg,
- 5 - Débit des graines : 25kg/h

2.3.2.2) Séchage

Les graines aplaties sont ensuite séchées dans un séchoir Turbétuve soit à 80 °C, soit à
 10 90 °C pour obtenir une teneur résiduelle en eau entre 1 et 2 %. Les conditions de séchage sont :

- Appareil : Turbétuve de la marque CERCO SEMIP type TE 75 T1 04,
- Puissance : 6,35 kW,
- Paniers de séchage : 4 quartiers à fond perforé,
- 15 - Quantité de flocons : 4 X 5 kg,
- Hauteur du lit : 30 cm,
- Débit d'air : Chaleur tournante

Les graines sèches sont conditionnées dans des sacs en plastiques hermétiques et
 20 stockées à température ambiante. La qualité des graines a été suivie par les mesures de :

- teneur en Matières Volatiles (%),
- teneur en matière grasse accessible (% MS), rendement – extraction par soxhlet à l'hexane pendant 10 h,
- indice d'acide de la matière grasse d'extraction (mg de KOH/g) - NF T 60-204,
- 25 - indice de peroxyde,
- percolation.

2.3.3) Résultats de conservation

Tableau 4 : Influence de la durée de stockage des graines sur la qualité de la matière grasse

Date	J	J+1	J+3	J+7	J+10	J+14	J+21	J+28	J+35
Graines non séchées									
THR 95, %	6,5	-	6,5	6,5	-	-	-	-	-
TMG accessible, % MS	49,0	-	48,9	48,9	-	-	-	-	-
Ia, mg de KOH / g	0,8	-	3,5	17,0	-	-	-	-	-
Graines séchées à 80 °C									
THR 95, %	1,84	2,01	1,67	1,74	1,98	1,73	2,10	2,31	2,05
TMG – Teneur en Matières Grasses accessibles, % MS	48,5	47,8	47,7	45,8	46,6	48,4	47,5	44,6	47,2
Ia, mg de KOH/g	0,89	0,91	0,77	0,76	0,77	0,78	0,90	0,73	0,88
Ip – Indice de peroxyde, méq O ₂ /kg	1,43	-	-	-	-	-	-	-	1,70
Graines séchées à 90 °C									
THR 95, %	1,57	1,69	1,48	1,87	1,81	1,76	1,87	1,88	1,94
TMG – Teneur en Matières Grasses accessibles, % MS	48,9	48,2	49,6	46,5	45,8	48,6	48,4	48,1	48,8
Ia, mg de KOH/g	0,94	0,96	0,70	0,91	0,87	0,82	0,85	0,85	0,92
Ip, méq O ₂ /kg	0,73	-	-	-	-	-	-	-	0,80

La reprise en eau des flocons est très lente au cours du stockage. Les autres paramètres de la qualité de la matière grasse ne changent pratiquement pas au bout de 35 jours de stockage.

- 5 La graine aplatie non séchée voit l'acidité de son huile monter très rapidement : ainsi, au bout d'une semaine, l'acidité peut atteindre une valeur de 17 mg KOH / g. Cette acidité équivaut à 10% de l'huile hydrolysée en acides gras libres. Les acides gras libres ainsi fabriqués auront un impact négatif sur la réaction en milieu basique, ils seront saponifiés (consommation de catalyseur NaOH). Ainsi le rendement en ester sera
- 10 d'autant plus faible que l'hydrolyse sera importante. En revanche, les graines séchées immédiatement après leur fabrication ont une acidité de l'huile stable dans le temps.

Nous concluons que les graines de colza aplaties et séchées peuvent être stockées au moins 35 jours dans un sac plastique hermétique.

15

Au vu des expériences réalisées, il est préférable de procéder aux opérations de préparation des graines dans l'ordre suivant :

- Nettoyage des impuretés,
- Préchauffage pour augmenter la plasticité ($< 60^{\circ}\text{C}$), un ajout de la vapeur d'eau
- 20 peut être bénéfique,
- Aplatissage avec des rouleaux lisses en un seul passage,
- Séchage à une température allant de 70 à 90°C aussitôt après l'aplatissage.

25 **3) CONDITIONS DE REACTION ET TRAITEMENT DES PRODUITS**

3.1) Influence de la température d'imprégnation alcoolique de la graine conditionnée

- L'objectif de cette série d'essais est de mettre en évidence l'importance de l'étape
- 30 d'imprégnation alcoolique des graines préalablement aplaties et séchées et en particulier, son incidence sur le pouvoir extractif et réactif de l'éthanol vis-à-vis de la

matière grasse oléagineuse. Pour cela, nous avons fait varier la température d'imprégnation alcoolique entre 25 ; 50 et 75°C (température T).

D'un point de vue expérimental, le mode opératoire comprend les étapes clés suivantes :

5

(1) aplatissage des graines de colza entières avec préchauffage à 50°C pendant 60 minutes ;

(2) séchage de la graine aplatie à 90°C pendant 12 heures (humidité résiduelle du flocon : 2%) ;

- 10 (3) imprégnation des graines dans un réacteur fermé thermorégulé, équipé d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, en présence d'éthanol anhydre, à la température T pendant 15 minutes avec un rapport massique éthanol/flocon de 1,9/1. A ce stade, on mesure la teneur en matière grasse extraite après 15 minutes. Cette teneur traduit la capacité extractive de l'alcool dans les conditions de l'essai et par voie de conséquence
- 15 sa réactivité ultérieure en présence d'un catalyseur dans la réaction de transestérification de l'huile extraite ;

En effet, dans ce type de procédé « in planta », le milieu étant constitué d'une phase liquide et d'une phase solide, la réaction est avant tout régie par la diffusion de l'alcool

20 dans la graine. L'alcool joue en effet le double rôle de solvant de la matière grasse et de réactif. Par conséquent, plus le rendement en matière grasse extraite est favorisé, plus le rendement en esters cibles sera élevé. Aussi, dans les conditions réactionnelles en présence d'un catalyseur, la matière grasse extraite est rapidement transformée en esters. De fait, l'extraction de la matière grasse de la graine par l'alcool est un facteur

25 essentiel du procédé. Les résultats des essais sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : influence de la température d'imprégnation alcoolique de la graine conditionnée

Température d'imprégnation alcoolique, °C	25	50	75
Durée imprégnation, min	15	15	15
% matière grasse extraite après 15 minutes	33	41	59

30

Conditions : rapport Flocon/Alcool imprégnation : 1/1,9
Flocon : préchauffage 50°C, aplatissage 0,05mm, séchage 2% d'humidité

Il apparaît clairement au vu des résultats du tableau 5 que plus la température d'imprégnation alcoolique est élevée, meilleur est le rendement d'extraction de la matière grasse, donc sa transformation ultérieure en esters cibles.

- Cette étape pourra être utilisée dans le procédé discontinu afin d'améliorer l'extraction
- 5 de la matière grasse et la pureté de l'ester ainsi converti.

- En revanche, dans le procédé continu, cette étape n'est pas souhaitable car il a été observé un précipité qui se retrouve en tête de lit lorsque le catalyseur est ajouté après une imprégnation de 30 min et même sur une imprégnation de 5 min. Ce précipité
- 10 provoque alors une diminution très rapide et très importante de la percolation. Hors, industriellement, il n'est pas envisageable de travailler avec des percolations faibles, au risque de boucher l'extracteur.

- Tableau 5bis : Influence de la préimprégnation sur la percolation et la conversion**
- 15 **en régime continu**

Essais	1	2	3
Durée imprégnation, min	5	30	0
Débit percolation à l'imprégnation, m3/hm ²	10	10	-
Durée réaction, min	30	30	30
Débit percolation à la réaction, m3/hm ²	5	1	13
Rendement d'extraction, %	90	92	85
Pureté de l'ester, % ester	100	100	100

Conditions : Graine aplatie épaisseur 0,35 mm séché à 80°C, Température 50°C Ratio NaOH/EtOH/graine : 1,5%/2/1

20

La préimprégnation a un avantage positif sur l'extraction (90-92%) en revanche, les débits de percolations sont largement diminués lors de l'ajout du catalyseur. Ainsi le débit chute de 10 à 5 voire 1 m3/hm² suivant la durée de préimprégnation.

- 25 Plus la préimprégnation est longue, plus la diminution de débit est importante. Ce phénomène s'explique suivant la théorie suivante. En milieu alcoolique neutre, les sucres sont solubles. Plus l'extraction est longue plus la quantité de sucre soluble augmente. Les sucres ne sont plus solubles en milieu basique du fait d'une réaction

d'aldolisation. Il se forme alors un précipité qui se concentre en tête de lit et c'est ce précipité qui vient perturber la percolation.

En régime discontinu, cette réaction est également possible, à la différence que le précipité ainsi formé est dilué dans la totalité de la graine, il n'a alors que peu d'impact sur la filtration.

3.2) Réaction avec EtONa comme catalyseur

Cette série d'essais a pour objectif de valider le mode de conditionnement des graines aplaties et séchées avant la réaction. Nous avons utilisé le EtONa comme catalyseur. Les graines ont été préparées selon la méthode 2 décrite précédemment :

- séchage à 60 °C,
- aplatissage avec deux écartements des rouleaux,
- stockage dans l'éthanol anhydre.

Nous avons passé en revue les opérations principales du procédé.

Tableau 6 : Influence de l'écartement des rouleaux

Références	ET7	ET8
Pré-imprégnation	24 h à Tamb	72 h à Tamb
Réaction T, °C Durée, h	50 2	50 2
Ethanol, g Teneur en eau, ppm	1400 450	1400 450
Catalyseur EtONa à 99 %, g Ethanol, g	23,7 89,3	23,7 89,3
Graines aplaties de colza, g Ecartement des rouleaux, mm Eau, % Teneur en matière grasse ¹ , % MS Ia de la matière grasse, mg de KOH/g	1000 0,05 2,12 46,1 0,9	1000 0,10 2,12 46,1 0,9
Méthode de préparation des graines Graines séchées par un séchoir coopérative à 90 – 100 °C avant aplatissage	Méthode 2 . Aplatisseur : DAMMAN-CROES . Types de rouleaux : lisses . Ecartement : 0,05 mm . T 2 ^{ème} séchage : 60°C . Durée séchage : 1 h	Méthode 2 . Aplatisseur : DAMMAN-CROES . Types de rouleaux : lisses . Ecartement : 0,10 mm . T 2 ^{ème} séchage : 60°C . Durée séchage : 1 h
Ethanol/Flocon, m/m	1,5	1,5

Traitement après cuisson	Filtration sous azote à 0,5 bar 3 extractions du tourteau par éthanol absolu (Ethanol/Solide = 1/1)	Filtration sous azote à 0,5 bar 3 extractions du tourteau par éthanol absolu (Ethanol/Solide = 1/1)
MG du tourteau final après réaction, % MS dont	4,1	8,1
<i>Esters éthyliques (EE), %</i>	55,3	25,4
<i>Monoglycérides (MG), %</i>	0,33	0,9
<i>Diglycérides (DG), %</i>	1,86	1,9
<i>Triglycérides (TG), %</i>	42,07	70,8
Traitement de la phase liquide	Evaporation d'éthanol 80 °C, vide max 100 mbars (R5) Décantation (15 min à 80 °C) 4 Lavages des esters (80°C) Séchage (90°C, 20 mbars, 30 min)	Evaporation d'éthanol 80 °C, vide max 100 mbars (R5) Décantation (15 min à 80 °C) 4 Lavages des esters (80°C) Séchage (90°C, 20 mbars, 30 min)
Glycérine brute, g	74	68,2
Esters finaux, g	424	392
<i>Esters éthyliques (EE), %</i>	98,8	98,0
<i>Monoglycérides (MG), %</i>	0,47	0,78
<i>Diglycérides (DG), %</i>	0,2	0,31
<i>Triglycérides (TG), %</i>	0	0

¹ Déterminée selon la norme V03-908

Les esters finaux représentent 40 % environ des graines de départ. Ils ont une très bonne pureté.

Un écartement de rouleaux à 0,05 mm permet de produire une quantité plus importante d'esters qu'un écartement de 0,1 mm. Le rendement de la réaction de transestérification est donc meilleur avec un écartement de 0,05 mm qu'avec un écartement de 0,1 mm.

10 3.3) Optimisation des conditions réactionnelles avec NaOH comme catalyseur

En tant que catalyseur, le EtONa est plus performant que la soude (NaOH). Par contre, la soude est beaucoup moins chère que le EtONa. Cette série d'essais a donc pour objectif de définir les conditions réactionnelles optimales avec NaOH comme catalyseur (la plus faible consommation de catalyseur et de l'éthanol) pour la conversion des triglycérides en esters éthyliques.

Les principaux paramètres étudiés sont :

- rapport massique « Catalyseur/graines » et effet de la pré-imprégnation,
- rapport massique « Ethanol/graines »,
- teneur en eau de l'éthanol,
- 5 - épaisseur des flocons.

Mode opératoire :

La réaction a été réalisée dans un réacteur à double enveloppe avec une agitation
10 douce. Le mode opératoire est le suivant :

- introduire la totalité de l'éthanol dans le réacteur à température ambiante sous azote,
- introduire la totalité du catalyseur dans le réacteur sous une agitation modérée,
- 15 - élever la température du réacteur à 50 °C,
- au bout de 30 min, introduire la totalité de graines aplaties dans le réacteur sous une agitation modérée et en maintenant la température à 50°C,
- prélever 1 échantillon du mélange réactionnel et le filtrer pour obtenir une phase liquide (L0) et une phase solide (S0).
- 20 - effectuer une extraction à l'hexane de L0 (liquide-liquide), laver, sécher et analyser la matière grasse obtenue en HPLC.
- effectuer une extraction à l'hexane de S0 (10 h en soxhlet) ; sécher le tourteau maigre dans un cristalliseur sous la hotte ; laver, sécher et analyser la matière grasse obtenue en HPLC.

25

3.3.1) Influence du rapport massique « Catalyseur/graines » et de la pré-imprégnation sur la réaction en régime discontinu.

30

Tableau 7a : Influence du rapport « Catalyseur/Graines » et de la pré-imprégnation sur la conversion des triglycérides en régime discontinu

Paramètres	F1bis	F2	F3	F4	F5	F6
Pré-imprégnation T, °C Durée, min	Non	Non	Non	Oui 50 30	Oui 50 30	Oui 50 30
Réaction T, °C Durée, h	50 2 à 4	50 2 à 4	50 2 à 4	50 2 à 4	50 2 à 4	50 2 à 4
Ethanol, g Teneur en eau, ppm	1500 465	1500 434	1500 361	1350 361	1350 402	1350 402
Catalyseur NaOH à 99 %, g Ethanol, g	15 0	17,5 0	17,5 0	17,5 150	17,5 150	17,5 150
Flocon de colza, g Temp. séchage, °C Eau, % Teneur en matière grasse ¹ , % MS la de la matière grasse, mg de KOH/g	1000 90 1,78 48,9 0,9	1000 90 1,78 48,9 0,9	1000 60 1,87 48,9 0,9	1000 60 0,96 48,9 0,9	1000 80 0,96 48,9 0,9	1000 60 0,96 48,9 0,9
Méthode de préparation des graines	Méthode 3 .Aplatisseur : HENRY .Types de rouleaux : lisses .Ecartement : 0,1 mm .TSéchage : 90 °C .Durée séchage : 4h	Méthode 3 .Aplatisseur : HENRY .Types de rouleaux : lisses .Ecartement : 0,1 mm .TSéchage : 90 °C .Durée séchage : 4h	Méthode 3 .Aplatisseur : HENRY .Types de rouleaux : lisses .Ecartement : 0,05 mm .TSéchage : 60 °C .Durée séchage : 8h30	Méthode 3 .Aplatisseur : HENRY .Types de rouleaux : lisses .Ecartement : 0,05 mm .TSéchage : 80 °C .Durée séchage : 5h15	Méthode 3 .Aplatisseur : HENRY .Types de rouleaux : lisses .Ecartement : 0,05 mm .TSéchage : 60 °C .Durée séchage : 8h30	Méthode 3 .Aplatisseur : HENRY .Types de rouleaux : lisses .Ecartement : 0,05 mm .TSéchage : 60 °C .Durée séchage : 8h30

Concentration de MG¹ après réaction L0, % (m/m) 2 h 4 h	- 16,5	16,2 19,3	20,0 17,7	22,6 22,7	23,0 23,6	23,8 24,5
Triglycérides de L0, (% MG) 2h 4h		0 0,84	0 0,61	0 0	0 0	0 0
Triglycérides de S0, (% MG) 2h 4h	24,76	19,1 33,74	12,59 -	6,16 1,85	4,31 1,40	3,38 3,26
Triglycéride/Ester théorique, % 2h 4h				2,25 0,80	1,78 0,62	1,35 1,32

¹ Déterminée selon la norme V03-908

Tableau 7b : Influence du rapport « Catalyseur/Graines » et de la pré-imprégnation sur la conversion des triglycérides en régime discontinu (suite)

Paramètres	F7	F8	F9
Pré-imprégnation	Oui	Oui	Oui
T, °C	50	50	50
Durée, min	30	30	30
Réaction			
T, °C	50	60	60
Durée, h	2 à 4	2 à 4	2 à 4
Ethanol, g	1350	1350	1350
Teneur en eau, ppm	440	400 - 450	400 - 450
Catalyseur			
NaOH à 99 %, g	17,5	17,5	17,5
Ethanol, g	150	150	150
Flocon de colza, g	1000	1000	1000
Eau, %	0,91	0,91	4,46
Teneur en matière grasse ¹ , % MS	48,9	48,9	48,9
Ia de la matière grasse, mg de KOH/g	0,9	0,9	0,9
Méthode de préparation des graines	Méthode 3 . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement : 0,05 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 3 . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement : 0,05 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 1 . Aplatisseur : STOLZ . Types de rouleaux : lisses . Ecartement : 0,1 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15
Concentration de MG après réaction¹ L0, % (m/m)			
2 h	23,0	20,7	19,0
4 h	23,9	23,3	19,0
Triglycérides de L0, (% MG)			
2h	0	0	0,2
4h	0	0	0,2
Triglycérides de S0, (% MG)			
2h	4,63	6,1	12,66
4h	3,54	3,95	9,54
Triglycéride/Ester théorique, %			
2h	2,25	2,95	4,6
4h	1,48	1,65	3,51

¹ Déterminée selon la norme V03-908

- 5 En régime discontinu, la pré-imprégnation est préférable pour une bonne extraction et conversion de la matière grasse. La durée de 30 min d'imprégnation peut être diminuée pour augmenter la productivité des installations. En régime discontinu, le rapport

« Catalyseur/éthanol/graines » peut être fixé à « 17,5g/1500g/1000g ». Nous remarquons que la qualité des graines aplaties a une influence importante sur l'extraction de la matière grasse. Les conditions des essais F4, F5, F6 sont les meilleures.

5

3.3.2) Influence du rapport massique « Ethanol/Graines » en régime discontinu

Tableau 8a : Influence du rapport massique « Ethanol/Graines »

Paramètres	F10	F11	F12	F13
Pré-imprégnation	Oui	Oui	Oui	Oui
Réaction				
T°C	50	50	50	50
Durée, h	2 à 4	2 à 4	2 à 4	2 à 4
Ethanol, g	1350	1350	1350	1350
Teneur en eau, ppm	441	418	443	451
Catalyseur				
NaOH à 99 %, g	17,5	17,5	17,5	17,5
Ethanol, g	150	150	150	150
Flocon de colza, g	1000	1000	1000	1000
Eau, %	1,77	1,64	1,95	1,23
Teneur en matière grasse ¹ , % MS	48,9	48,9	48,9	48,9
la de la matière grasse, mg de KOH/g	0,9	0,9	0,9	0,9
Méthode de préparation des graines	Méthode 3 . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement : 0,1 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 3 . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement : 0,15 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 3 . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement : 0,05 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 3b (Deux aplatissages) . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement 1 ^{er} aplatissage : 0,5 mm . Ecartement 2 ^{ème} aplatissage : 0,05 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15
Ethanol/flocons de colza	1,5	1,5	1,5	1,5
Concentration de MG après réaction¹ de L0, % (m/m)				
2h	17	15,2	18,4	21,5
4h	19	18,1	20,4	25,1

Triglycérides de L0, % MG				
2h	0	0	0	0
4h	0,04	0,06	0,08	0
Triglycérides de S0, % MG				
2h	36,17	65,1	33,8	1,1
4h	25,2	65,0	21,9	0,8
TG/Ester Théo				
2h	13,5	30,0	14,7	0,42
4h	6,5	28,4	8,18	0,28

¹ Déterminée selon la norme V03-908

Tableau 8b : Influence du rapport massique « Ethanol/Graines » en régime discontinu (suite)

Paramètres	F14	F15	F16	F17	F18	F19
Pré-imprégnation	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Réaction T°C						
Durée, h	50 2 à 4	50 2 à 4	50 2 à 4	50 2 à 4	50 2 à 4	50 2 à 4
Ethanol, g	1115	1115	1115	1115	1115	1115
Teneur en eau, ppm	438	3397	3343	3517	3618	3516
Catalyseur						
NaOH à 99 %, g	17,5 150	17,5 150	15,2 150	15,2 150	15,2 150	15,2 150
Flocon de colza, g	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Eau, %	1,05	1,17	1,26		1,17	1,22
Teneur en matière grasse ¹ , % MS	48,9	48,9	48,9	1,20	48,9	48,9
la de la matière grasse, mg de KOH/g	0,9	0,9	0,9		0,9	0,9
Méthode de préparation des graines	Méthode 3b (Deux aplatisseurs) . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement 1 ^{er} : 0,5 mm . Ecartement 2 ^{ème} : 0,05 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 3b (Deux aplatisseurs) . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement 1 ^{er} : 0,5 mm . Ecartement 2 ^{ème} : 0,05 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 3b (Deux aplatisseurs) . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement 1 ^{er} : 0,5 mm . Ecartement 2 ^{ème} : 0,05 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 3b (Deux aplatisseurs) . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement 1 ^{er} : 0,5 mm . Ecartement 2 ^{ème} : 0,07 à 0,09 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 3b (Deux aplatisseurs) . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement 1 ^{er} : 0,4 mm . Ecartement 2 ^{ème} : 0,04 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 3b (Deux aplatisseurs) . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement 1 ^{er} : 0,5 mm . Ecartement 2 ^{ème} : 0,04 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15

Ethanol/flocons de colza	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Concentration de MG après réaction¹ de L0, % (m/m)						
2h	26,7	27,4	27,8	20,0	26,5	26,5
4h	27,3	27,2	27,3	-	28,5	27,4
Triglycérides de L0, %						
MG	0	0	0,1	0,04	0,2	0,1
2h	0	0	0	-	0,2	0
4h						
Triglycérides de S0, %						
MG	2,0	1,0	2,04	46,8	4,92	4,09
2h	0,9	1,1	1,22	-	3,55	3,31
4h						
TG/Ester Théo						
2h	0,83	0,37	0,85	21,6	2,32	2,00
4h	0,37	0,46	0,51	-	1,39	1,61

¹ Déterminée selon la norme V03-908

Le rapport « Ethanol/Graines » peut être compris entre 1,3/1 dans le régime agité et discontinu de la réaction. Pour un régime continu et lit fixe, il faut ajuster ce rapport.

3.3.3) Influence de la teneur en eau dans l'éthanol

5

Tableau 9 : Influence de la teneur en eau de l'éthanol

Paramètres	F14	F15
Date	27/02/06	28/02/06
Préimprégnation	OUI	OUI
Réaction		
Température, °C	50	50
Durée, h	2 à 4	2 à 4
Ethanol, g	1115	1115
Teneur en eau, ppm	438	3397
Catalyseur		
NaOH à 99 %, g	17,5	17,5
Ethanol, g	150	150
Flocon de colza, g	1000	1000
Eau, %	1,05	1,17
Teneur en matière grasse, %MS	48,9	48,9
Acidité, mg KOH / g	0,9	0,9
Méthode	3B Ecartement 0,05mm Séchage 80°C	3B Ecartement 0,05mm Séchage 80°C
Rapport Ethanol/graine	1,3	1,3
Concentration de MG dans L0, %	27,3	27,2
Triglycéride de L0	0	0
Triglycéride de S0	0,88	1,1

La teneur en eau de l'éthanol peut être d'environ à 3000 ppm pour la réaction.

10 3.4) Définition des conditions de traitement des produits après réaction

3.4.1) Extraction liquide-solide après réaction

Mode opératoire :

15 Deux essais ont été réalisés dans les mêmes conditions réactionnelles :

- Imprégnation des graines aplaties et séchées par de l'éthanol à 50°C pendant 30 min (Ethanol/Graines = 115/100 massique),

- Transestérification à 50 °C pendant 1h avec les rapports massiques « NaOH/Ethanol/Graine aplatie et séchée = 1,5/130/100 » (régime discontinu – 1 kg de graine aplatie et séchée),
- Filtration du mélange réactionnel sur papier filtre à 11 microns de diamètre des pores sous 0,5 bars d’N₂.

Les tourteaux issus de la première filtration ont subi 4 extractions co-courant avec l’éthanol à différentes teneurs en eau.

Tableau 10 : Influence de la teneur en eau de l’éthanol sur l’extraction des tourteaux

Paramètres	FET2	FET4
Pré-imprégnation		
T, °C	50	50
Durée, min	30	30
Réaction		
T, °C	50	50
Durée, h	1	1
Ethanol pour réaction, g	1150	1150
Teneur en eau, ppm	3464	3550
Catalyseur		
NaOH à 99 %, g	15,2	15,2
Ethanol, g	150	150
Flocon de colza, g	1000	1000
Taille écailles, mm	0,04	0,05
Eau, %	2,11	1,75
Teneur en matière grasse ¹ , % MS	48	48,7
Ia de la matière grasse, mg de KOH/g	0,9	0,8
Méthode de préparation des graines	Méthode 3b (Deux aplatissages) . Aplatisseur : HENRY . Types de rouleaux : lisses . Ecartement 1 ^{er} aplatissage : 0,4 mm . Ecartement 2 ^{ème} aplatissage : 0,04 mm . TSéchage : 80 °C . Durée séchage : 5h15	Méthode 2 . Aplatisseur : DAMMAN-CROES . Types de rouleaux : lisses . Ecartement : 0,05 mm . TSéchage : 90 °C . Durée séchage : (16 à 20h)
Rapport « Ethanol/graines »	1,3	1,3
Nombre d’extraction du tourteau	4	4
Durée d’agitation, min	30	30
T, °C	50	50

Pureté de l'éthanol d'extraction, %	97	99,7
Tourteau final		
TMV, %	60,0	58,5
Matières grasses après réaction ¹ , %MS	5,9	4,7
Dont :		
Esters éthyliques, %	0,64	94,1
Triglycérides, %	98,7	4,9

¹ Déterminée selon la norme V03-908

Plus la teneur en eau de l'éthanol est faible, meilleure est l'extraction des tourteaux.

- 5 L'éthanol absolu semble être le meilleur solvant pour l'extraction avec les graines aplaties.

3.4.2) Définition des conditions de traitement de la phase liquide

10 Mode opératoire :

Le liquide issu de la transestérification a été préparé dans les conditions suivantes :

- Graine préparée selon la méthode 3a (deux aplatissages : 1^{er} écartement à 0,4 mm et 2^{ème} écartement à 0,04 mm,
- Séchage des graines à 80°C pendant 5h15 pour un TMV de 1,3 %,

15
- Imprégnation des graines aplaties et séchées par de l'éthanol à 50°C pendant 30 min (Ethanol/Graines = 115/100 massique),
- Transestérification à 50 °C pendant 2h avec les rapports massiques « NaOH/Ethanol/Graine aplatie et séchée = 1,5/130/100 » (régime discontinu pour 4 kg de graines aplaties et séchées),

20
- Filtration du mélange réactionnel sur papier filtre à 11 microns de diamètre des pores sous 0,5 bars d'N₂. pour obtenir le liquide mère, ledit L0.

La phase liquide (L0) a été neutralisée par une solution d'acide sulfurique à différentes concentrations dans de l'éthanol 97%.

25

Le tableau 11 montre que les esters obtenus sans neutralisation ont l'indice d'acide le plus faible. Par contre, la quantité d'esters récupérée est aussi la plus faible. La

neutralisation partielle permet d'obtenir plus d'esters. Nous pouvons neutraliser la phase liquide avec une solution d'acide sulfurique à 10 %.

Tableau 11a : Conditions de la préparation du liquide L0

5

Paramètres	FET1
Pré-imprégnation	
T, °C	50
Durée, min	30
Réaction	
T, °C	50
Durée, h	2
Ethanol pour réaction, g	4600
Teneur en eau, ppm	3345
Catalyseur	
NaOH à 99 %, g	60,8
Ethanol, g	600
Flocon de colza, g	4000
Taille écailles, mm	0,04
Eau, %	1,35
Teneur en matière grasse, % MS	48,9
Indice d'acide de la matière grasse, mg de KOH/g	0,9
Rapport « Ethanol/graines »	1,3

¹ Déterminée selon la norme V03-908

Tableau 11b : Influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la neutralisation du liquide L0

Paramètres	N2	N1 bis	N2 bis	N3	N4
NEUTRALISATION (50°C pdt 20min) L0, g	Rotavap 501,5 9,90 (20°C)	Rotavap (1) 250,0 Idem	Rotavap (1) 250,0 Idem	Rotavap (1) 250,0 Idem	Rotavap (1) 250,0 Idem
pH	27,6	27,6	27,6	27,6	27,6
Matières grasses [†] , %	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
Basicité équivalente, mmol					
Conc. théorique de H₂SO₄, %	2,5	0	2,5	5	10
Conc. réelle de H₂SO₄, %	2,38	0	2,38	4,80	9,55
Acidité équivalente, mmol		-			
Quantité de solution d'acide, g	2,54	-	1,27	0,63	0,32
pH initial	9,43	-	9,93		(9,32)
pH final	9,53	-	9,63	9,90	9,82
EVAPORATION					
T, °C	Rotavap 80	Rotavap 80	Rotavap 80	Rotavap 80	Rotavap 80
Pression, mbar	20 (1h30)	23 (20min)	28 (30min)	21 (30min)	21 (30min)
Ethanol récupéré, g	333,3	167,7	168,6	167,9	166,1
DECANTATION					
T, °C	Ballon Ambiante	Centrifugation Ambiante	Ballon Ambiante	Ballon Ambiante	Ballon Ambiante
Durée, min	5	5 (4500tr/min)	5	5	5
Glycérine, g	28,5	13,3	11,9	16,2	15,9
THR (95°C) glycérine, %	4,04	20,11	8,44	8,22	3,64
Esters bruts, g	132,3	66,1	66,7	66,2	67,6
THR (95°C) esters bruts, %	1,56	1,68	0,44	1,50	2,34

LAVAGE Masse ester pour lavage, g T, °C Agitation Décantation, min Nb de lavages Eau déminéralisée/ lavage, g	Ampoule 124,8 90 Manuelle 15 4 25 env.	Centrifugation 58,0 Ambiante Manuelle 5 (4500tr/min) 3 11,6 env.	Ampoule (3) 60,7 Ambiante Manuelle Lente 6 12,2 env.	Ampoule (3) 60,2 Ambiante Manuelle Rapide 6 12,0 env.	Ampoule (3) 61,6 Ambiante Manuelle Rapide 4 12,3 env.
	SECHAGE T, °C Pression, mbar Durée, min Esters finaux, g	Rotavap 80 26 30 121,8	Rotavap 80 27 30-40 59,3 (6)	Rotavap 80 26 30 59,5 (6)	Rotavap 80 20 30-40 60,7 (6)
Indice d'acide, mg de KOH/g	0,48	0,27	0,48	0,45 (7)	0,46

4) Analyse des esters sur la base des critères européens

Une production d'esters éthyliques d'huile de colza est réalisée à partir de 20 kg de graines entières. Les conditions de mise en œuvre du procédé en mode discontinu

5 (réacteur fermé) sont les suivantes :

- température de préchauffage avant aplatissage : 50°C
- aplatissage sur aplatisseur à cylindres : espace inter-cylindres de 0,2 mm
- température/durée de séchage des graines aplaties : 70°C / 12 heures
- humidité résiduelle des graines aplaties après séchage : 1,9%
- 10 - rapport massique alcool/graines/catalyseur (NaOH) : 160/100/1,7%
- température et durée de la phase réactionnelle : 50°C/30 minutes
- lavage du tourteau avec de l'éthanol frais : 3 fois 100 g d'éthanol
- Purification des esters éthyliques :
 - distillation de l'éthanol sous vide (20 mbar) à 90°C pendant 30 minutes
 - 15 • décantation et séparation de la glycérine
 - lavage des esters à l'eau distillée avec 4 fois 1500 g d'eau distillée
 - séchage des esters éthyliques sous vide (20 mbar) à 110°C pendant 30 minutes

La masse d'esters éthyliques récupérés est de 7600 g, soit un rendement en esters éthyliques de 82%.

20

Les esters ainsi préparés sont analysés sur la base des principaux critères de la norme européenne NF EN 14214 applicable aux esters méthyliques destinés à une application carburant. Les résultats obtenus démontrent que les esters éthyliques produits sont de pureté élevée (> 97%), dépourvus de contaminants et autres sous-

25 produits en quantités supérieures aux normes (glycérol total, eau, éthanol, phosphore, acides gras libres, mono, di et triglycérides). Ils présentent par ailleurs un indice de cétane bien au dessus des spécifications de la norme (>51), l'ensemble de ces résultats confirmant que ces esters éthyliques peuvent être utilisés comme carburants.

30

35

Tableau 12 : analyse de la composition des esters obtenus à partir de graines de colza selon le procédé de l'invention

Caractéristiques des esters	Unité	Mini	Maxi	Méthode	Esters éthyliques produits
Teneur en esters	% (m/m)	96,5		EN 14103	97,7
Teneur en monoglycérides	% (m/m)		0,80	EN 14105	0,56
Teneur en diglycérides	% (m/m)		0,20	EN 14105	0,09
Teneur en triglycérides	% (m/m)		0,20	EN 14105	0,11
Glycérol libre	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106	< 0,01
Glycérol total	% (m/m)		0,25	EN 14105	0,17
Masse volumique à 15 °C	Kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185	870
Viscosité à 40 °C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104	4,73
Indice de cétane		51,0		EN ISO 10370	55
Teneur en eau	mg/kg	-	500	EN ISO 12937	108
Indice d'acide	mg KOH/g		0,50	EN 14104	0,21
Indice d'iode	g iode/100 g		120	EN 14111	110,1
Teneur en esters méthylique d'acide linoléique	% (m/m) Absolue		12,0	EN 14103	10,2
Teneur en éthanol	% (m/m)		0,2		<0,01
Teneur en phosphore	mg/kg		10,0	EN 14107	< 10

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'esters d'acides gras utilisables notamment comme biodiesel à partir de graines oléagineuses entières, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :
 - a. Préchauffage des graines entières non décortiquées
 - b. Aplatissage des graines oléagineuses avec leur coque;
 - c. Séchage des graines aplaties de manière à obtenir une teneur en eau et en matières volatiles comprise entre 0,5 et 2,5 %, de préférence entre 1,5 % et 2 % ;
 - d. Transestérification par mise en contact des graines aplaties séchées avec un milieu alcoolique en présence d'un catalyseur ;
 - e. Séparation des phases liquide et solide résultant de la transestérification ;
 - f. Neutralisation de la phase liquide issue de l'étape e) ; et
 - g. Elimination de l'alcool et séparation de la glycérine des esters d'acides gras.
2. Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur des graines aplaties est comprise entre 10 μm et 1 mm, de préférence entre 0,1 et 0,3 mm, et est de préférence inférieure à 0,2mm.
3. Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la dimension des graines aplaties est comprise entre 3 et 5 mm.
4. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'étape c) de séchage est réalisée immédiatement après l'étape b) d'aplatissage, pas plus tard que 24 heures après l'étape b) d'aplatissage, de préférence moins de 2 heures après l'étape b) d'aplatissage.
5. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape c) de séchage est réalisée à une température comprise entre 50 et 100 °C, de préférence entre 70 °C et 90 °C.

- 5 6. Procédé de préparation selon la revendication 5, caractérisé en ce que les graines oléagineuses sont préchauffées à une température comprise entre 50 et 55 °C pendant 5 à 20 min avant de réaliser l'étape b) d'aplatissage, éventuellement sous vapeur d'eau.
- 10 7. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'aplatissage des graines oléagineuses est réalisé au moyen de rouleaux dont l'écartement est inférieur à 0,2 mm, de préférence inférieur à 0,1 mm.
- 15 8. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'aplatissage des graines oléagineuses est réalisé au moyen de rouleaux lisses, de préférence en un seul passage.
- 20 9. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le milieu alcoolique de l'étape d) de transestérification comprend un ou plusieurs alcool choisis parmi les alcools en C1-C6, tels que le méthanol ou l'éthanol, éventuellement en mélange avec un ou plusieurs hydrocarbures aliphatiques.
- 25 10. Procédé de préparation selon la revendication 9, caractérisé en ce que le milieu alcoolique est de l'éthanol contenant une quantité en eau inférieure à 5000 ppm.
- 30 11. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le catalyseur de l'étape d) de transestérification est un catalyseur basique choisi parmi la soude, la potasse, le carbonate ou l'hydrogénocarbonate de sodium ou de potassium, le carbonate de sodium ou de potassium, le méthylate de sodium ou d'éthanolate de sodium ou de potassium.
12. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, en régime discontinu, les graines aplaties sont mises en

5 contact, avec le milieu alcoolique avant d'effectuer la transestérification avec le catalyseur, de préférence pendant une période comprise entre 10 et 30 min à une température comprise entre 40 et 60 °C, ou caractérisé en ce que, en régime continu, les graines aplaties sont mises en contact directement avec la solution catalytique pendant une durée de 10 à 120 minutes à une température comprise entre 40 et 60°C.

10 13. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le rapport massique catalyseur/graines aplaties dans l'étape c) de transestérification est compris entre 0,5/100 et 2/100 et le rapport massique alcool/graines aplaties dans l'étape d) de transestérification est compris entre 100/100 et 500/100.

15 14. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que, en régime discontinu, la réaction de transestérification est réalisée à une température comprise entre 45 et 55°C, de préférence environ égale à 50°C, pendant une durée allant de 10 min à 2 heures, de préférence entre 20 et 40 min.

20 15. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la mise en contact des graines aplaties avec le milieu alcoolique lors de l'étape d) de transestérification est réalisée sous agitation lente ou bien par arrosage et percolation.

25 16. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'on réalise en outre les étapes suivantes :

- h. extraction à l'alcool de ladite phase solide issue de l'étape e);
- i. récupération éventuelle de la phase solide ;
- j. filtration et regroupement des phases liquides issues de l'étape e) et h);

30

17. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'étape h) d'extraction est réalisée par percolation, de

préférence à contre-courant, de préférence avec de l'éthanol, de préférence avec un rapport massique alcool/graines aplaties compris entre 100/100 et 200/100 .

5 18. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'alcool utilisé dans l'étape d'extraction h) est choisi parmi les alcools en C1-C6.

10 19. Procédé de préparation selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'alcool est de l'éthanol contenant une quantité en eau inférieure à 5000 ppm.

20. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que l'étape f) de neutralisation est réalisée à l'aide d'un acide choisi parmi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide citrique ou l'acide acétique.

15 21. Procédé de préparation selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'acide de l'étape f) de neutralisation est ajouté en une quantité conduisant à un pH d'environ 10.

20 22. Procédé de préparation selon les revendications 20 ou 21, caractérisé en ce que l'acide de l'étape f) de neutralisation est ajouté à la phase liquide issue de l'étape e) ou i) en une quantité inférieure à 0,04 % de la quantité totale des esters d'acides gras présents dans ladite phase liquide.

25 23. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que l'étape g) d'élimination de l'alcool est réalisée par évaporation à une température comprise entre 50 et 100 °C, sous une pression comprise entre 200 et 1000 mbars, de préférence à environ 80°C sous pression atmosphérique, jusqu'à obtenir un taux résiduel d'alcool inférieur à 1 %.

30 24. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que la séparation de la glycérine des esters d'acide gras lors de

l'étape g) est réalisée par centrifugation à une température comprise entre 60 et 80°C.

25. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce qu'après l'étape g), les esters d'acides gras sont lavés à l'eau, de préférence à environ 80°C, séparés de l'eau de lavage, notamment par décantation ou centrifugation, de préférence à environ 80°C, puis séchés, de préférence par évaporation à une température comprise entre 90 et 100 °C, sous une pression de l'ordre de 200 mbars, jusqu'à obtenir un taux résiduel en eau inférieur à 500 ppm par rapport à la matière sèche totale.
26. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que les graines sont choisies parmi les graines de colza, d'arachide, de jatropha, de ricin, de sésame, d'olivier, de tournesol, de carthame, de soja, de lupin, de la caméline, du coton, du son, de riz, et sont choisies de préférence parmi les graines de colza, de tournesol et de jatropha.
27. Procédé de préparation de tourteaux destinés à l'alimentation animale à partir de la phase solide issue de l'étape e) ou i) du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 1) Elimination de l'alcool de ladite phase solide ; et
 - 2) Addition de la glycérine obtenue à l'étape g) du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.
28. Procédé de préparation de tourteaux selon la revendication 27, caractérisé en ce que la phase solide résultant de l'étape 1) est en outre additionnée des eaux de lavage selon la revendication 26.
29. Procédé de préparation de tourteaux selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que l'élimination de l'alcool de ladite phase solide est réalisée mécaniquement, notamment par pressage ou essorage, puis thermiquement, par

entraînement à la vapeur d'eau, jusqu'à obtenir un taux résiduel en eau inférieur à 500 ppm par rapport à la matière sèche totale.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/059757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11C3/00 A23K1/14 C10L1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11C A23K C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, FSTA, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/011112 A1 (KHALIL CARLOS NAGIB [BR] ET AL) 20 January 2005 (2005-01-20) cited in the application paragraphs [0013], [0016], [0024], [0025], [0029] - [0033], [0036] - [0040]; claims 1-13; figure 1; example	1-29
A	HAAS MICHAEL J; SCOTT KAREN M: "Moisture removal substantially improves the efficiency of in situ biodiesel production from soybeans" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 84, no. 2, February 2007 (2007-02), pages 197-204, XP002473501 page 199, left-hand column, paragraph 6 - right-hand column, paragraph 2 page 198, right-hand column, paragraph 2	1-29
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 novembre 2008

Date of mailing of the international search report

07/11/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Saettel, Damien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/059757

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006/155138 A1 (HAAS MICHAEL J [US] ET AL) 13 July 2006 (2006-07-13) cited in the application paragraphs [0011], [0012], [0017]; claims 1-4, 21-33; example 1 -----	1-29
A	HAAS M J ET AL: "IN SITU ALKALINE TRANSESTERIFICATION: AN EFFECTIVE METHOD FOR THE PRODUCTION OF FATTY ACID ESTERS FROM VEGETABLE OILS" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 81, no. 1, January 2004 (2004-01), pages 83-89, XP001046231 ISSN: 0003-021X page 84, left-hand column, paragraph 6 - page 85, left-hand column, paragraph 3 page 88, right-hand column, paragraph 3 - page 89, left-hand column, paragraph 2 -----	1-29
A	LAGO R C A ET AL: "EXTRACTION AND TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS WITH ETHANOL" OLEAGINEUX, PARIS, FR, vol. 40, no. 3, 1985, pages 147-154, XP001248887 ISSN: 0030-2082 page 152, right-hand column, paragraph 3 - page 154, left-hand column, paragraph 9; figure 1 -----	1-29
A	EP 1 215 275 A (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 19 June 2002 (2002-06-19) paragraph [0012]; claims 1-7; examples 1-8 -----	1-29
A	HARRINGTON K J ET AL: "A COMPARISON OF CONVENTIONAL AND IN SITU METHODS OF TRANSESTERIFICATION OF SEED OIL FROM A SERIES OF SUNFLOWER CULTIVARS" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 62, no. 6, June 1985 (1985-06), pages 1009-1013, XP000828070 ISSN: 0003-021X page 1010, left-hand column, paragraph 3; figure 1; tables III-VIII page 1011, right-hand column, paragraph 1 - page 1012, left-hand column, paragraph 3 -----	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/059757

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005011112	A1	20-01-2005	NONE
US 2006155138	A1	13-07-2006	NONE
EP 1215275	A	19-06-2002	AR 031657 A1 24-09-2003
		AU 782699 B2	18-08-2005
		AU 9714601 A	20-06-2002
		BR 0106126 A	20-08-2002
		CA 2364992 A1	15-06-2002
		CN 1358709 A	17-07-2002
		US 2002077492 A1	20-06-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2008/059757

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C11C3/00 A23K1/14 C10L1/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C11C A23K C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, BIOSIS, FSTA, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2005/011112 A1 (KHALIL CARLOS NAGIB [BR] ET AL) 20 janvier 2005 (2005-01-20) cité dans la demande alinéas [0013], [0016], [0024], [0025], [0029] - [0033], [0036] - [0040]; revendications 1-13; figure 1; exemple	1-29
A	HAAS MICHAEL J; SCOTT KAREN M: "Moisture removal substantially improves the efficiency of in situ biodiesel production from soybeans" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 84, no. 2, février 2007 (2007-02), pages 197-204, XP002473501 page 199, colonne de gauche, alinéa 6 - colonne de droite, alinéa 2 page 198, colonne de droite, alinéa 2	1-29
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

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

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

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 novembre 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/11/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Saettel, Damien

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2008/059757

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2006/155138 A1 (HAAS MICHAEL J [US] ET AL) 13 juillet 2006 (2006-07-13) cité dans la demande alinéas [0011], [0012], [0017]; revendications 1-4,21-33; exemple 1	1-29
A	HAAS M J ET AL: "IN SITU ALKALINE TRANSESTERIFICATION: AN EFFECTIVE METHOD FOR THE PRODUCTION OF FATTY ACID ESTERS FROM VEGETABLE OILS" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 81, no. 1, janvier 2004 (2004-01), pages 83-89, XP001046231 ISSN: 0003-021X page 84, colonne de gauche, alinéa 6 - page 85, colonne de gauche, alinéa 3 page 88, colonne de droite, alinéa 3 - page 89, colonne de gauche, alinéa 2	1-29
A	LAGO R C A ET AL: "EXTRACTION AND TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS WITH ETHANOL" OLEAGINEUX, PARIS, FR, vol. 40, no. 3, 1985, pages 147-154, XP001248887 ISSN: 0030-2082 page 152, colonne de droite, alinéa 3 - page 154, colonne de gauche, alinéa 9; figure 1	1-29
A	EP 1 215 275 A (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 19 juin 2002 (2002-06-19) alinéa [0012]; revendications 1-7; exemples 1-8	1-29
A	HARRINGTON K J ET AL: "A COMPARISON OF CONVENTIONAL AND IN SITU METHODS OF TRANSESTERIFICATION OF SEED OIL FROM A SERIES OF SUNFLOWER CULTIVARS" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, SPRINGER, BERLIN, DE, vol. 62, no. 6, juin 1985 (1985-06), pages 1009-1013, XP000828070 ISSN: 0003-021X page 1010, colonne de gauche, alinéa 3; figure 1; tableaux III-VIII page 1011, colonne de droite, alinéa 1 - page 1012, colonne de gauche, alinéa 3	1-29

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2008/059757

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2005011112	A1	20-01-2005	AUCUN	
US 2006155138	A1	13-07-2006	AUCUN	
EP 1215275	A	19-06-2002	AR 031657 A1	24-09-2003
			AU 782699 B2	18-08-2005
			AU 9714601 A	20-06-2002
			BR 0106126 A	20-08-2002
			CA 2364992 A1	15-06-2002
			CN 1358709 A	17-07-2002
			US 2002077492 A1	20-06-2002