

(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
26 novembre 2009 (26.11.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/141564 A2

(51) Classification internationale des brevets :

<i>C10L 1/18</i> (2006.01)	<i>C11C 3/10</i> (2006.01)
<i>B01J 31/12</i> (2006.01)	<i>C10L 1/19</i> (2006.01)
<i>C07C 41/09</i> (2006.01)	<i>C10L 1/185</i> (2006.01)
<i>C07C 67/03</i> (2006.01)	<i>C10L 1/182</i> (2006.01)
<i>C10L 1/02</i> (2006.01)	<i>C07C 41/01</i> (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/050834

(22) Date de dépôt international :

5 mai 2009 (05.05.2009)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

08 02491 5 mai 2008 (05.05.2008) FR

(71) *Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :*
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) *Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :*
ESSAYEM, Nadine [FR/FR]; 330, chemin du Val Joli Chapulay, F-38540 Saint Just Chaleyssin (FR). **LOPES DE SOUZA, Rodrigo** [BR/BR]; 59, rue Paulo Silva - Senador Camara, 21831-200 Rio De Janeiro - Bresil (BR). **HAMAD, Berna** [LB/FR]; 15, rue Jean Jaurès, F-69100 Villeurbanne (FR). **SAPALY, Gilbert** [FR/FR]; 330E rue du Doyen Georges Chapas, F-69009 Lyon (FR). **PRIES DE OLIVEIRA, Paulo** [BR/BR]; Rua Conde de Bonfim 785-apt° 501, 20530-000 rio de janeiro - BRESIL

(BR). **GONZALEZ, Wilma** [BR/BR]; Ruam Maria Lopes, 302 Madureira, 21310-050 Rio De Janeiro - Bresil (BR).

(74) **Mandataires : TRIPOZ, Inès** et al.; Cabinet Lavoix, 62 rue de Bonnel, F-69448 Lyon Cedex 03 (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), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, 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).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A MIXTURE OF BIOFUELS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MÉLANGE DE BIOCARBURANTS

(57) **Abstract :** The invention relates to a method of preparing a mixture of biofuels comprising fatty acid esters and at least one mixture of glycerol ethers from fatty substances that may contain free fatty acids and ethanol comprising: a) a step of transesterification of a vegetable or animal oil by ethanol in the presence of a catalyst based on at least one alkali metal salt or ammonium heteropolyacid salt characterized by differential heat of absorption of ammonia which is greater than or equal to 150 kJ/mol, stable at T>150°C, in order to obtain fatty acid esters and glycerol, and, b) a step of etherification of the glycerol formed during step a) by the alcohol used in step a) in the presence of the catalyst from step a) in order to obtain at least one ether of the glycerol, said steps a) and b) taking place simultaneously, in one and the same reactor.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne un procédé de préparation d'un mélange de biocarburants comprenant des esters d'acides gras et au moins un mélange d'éthers de glycérol à partir de matières grasses pouvant contenir des acides gras libres et d'éthanol comprenant : a) une étape de transestérification d'une huile végétale ou animale par de l'éthanol en présence d'un catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide caractérisé par une chaleur différentielle d'absorption d'ammoniac supérieure ou égale à 150 KJ/mol, stable à T>150°C, pour obtenir des esters d'acides gras et du glycérol, et, b) une étape d'éthérification du glycérol formé lors de l'étape a) par l'alcool mis en jeu à l'étape a) en présence du catalyseur de l'étape a) pour obtenir au moins un éther du glycérol, les dites étapes a) et b) ayant lieu simultanément, dans un seul et même réacteur.

WO 2009/141564 A2

Procédé de préparation d'un mélange de biocarburants

La production d'éthers méthyliques ou éthyliques d'acides gras (biodiesel) lors de la réaction de transestérification d'un corps gras produit de façon incontournable du glycérol.

5 Sa valorisation est déterminante pour l'équilibre de la filière biodiesel.

Par ailleurs les éthers du glycérol sont également des additifs carburants potentiels pouvant entrer dans le pool carburant diesel.

Les procédés les plus communs de transestérification utilisent une catalyse homogène basique, par exemple les procédés décrits dans la demande de brevet US 2003/ 0032826
10 (University of Nebraska). Les produits de la réaction doivent alors subir des étapes de neutralisation, de lavage et séparation pour obtenir les esters d'acides gras mais aussi le glycérol de pureté suffisante pour être commercialisé.

Des procédés continus ou en batch de transestérification des huiles par des monoalcools faisant appel à une catalyse hétérogène sont apparus plus récemment. Tels par exemple
15 les procédés décrits dans les demandes de brevets US 5 908 946 (IFP) ou US 2004/0112212 (IFP), dans lesquels le glycérol obtenu, de plus haute pureté est décanté du milieu réactionnel puis éliminé.

Les procédés de transestérification par l'éthanol sont moins répandus. La transestérification par l'éthanol est en général moins efficace. En particulier, par catalyse
20 basique, la transestérification par l'éthanol est plus lente qu'avec le méthanol, le méthanol étant plus acide que l'éthanol. De plus, l'une des raisons invoquées est relative au meilleur pouvoir solvant de l'éthanol qui est responsable de la mauvaise séparation de la glycérine du milieu réactionnel. D'autre part la transestérification étant une réaction équilibrée, la solubilisation du glycérol dans le milieu réactionnel peut avoir pour
25 conséquence de limiter le taux d'avancement de la réaction. Ce fort pouvoir solvant de l'éthanol a par ailleurs un inconvénient en fin de réaction, la glycérine est plus difficilement séparée du milieu réactionnel par décantation, voir US 2007/ 0112212 (IFP).

Pour pallier cette difficulté majeure, des procédés en deux étapes sont ainsi proposés par exemple dans US 2007/ 0066838 A1 (IFP) pour préparer des esters éthyliques d'acides monocarboxyliques linéaires à partir d'huile végétale ou animale comprenant une transestérification par le méthanol dans une première étape puis une deuxième étape de transestérification dans laquelle on fait réagir le milieu réactionnel produit avec de l'éthanol.

La transestérification d'huile végétale par des alcools en présence d'hétéropolyacides a également été décrite par V.V. Bokade et al., Trans IChemE, Part B, Process safety and Environmental Protection (2007), 85(B5), 372-377. Les auteurs ont étudié la réaction de transestérification d'une huile végétale avec un catalyseur de type hétéropolyacide supporté. Un screening de différents catalyseurs leur a permis de distinguer un catalyseur spécifique donnant de bons rendements de conversion avec le méthanol : 10% d'acide dodeca-tungstophosphorique sur argile. Ce catalyseur a ensuite été étudié pour la transestérification d'une huile avec divers alcools, il ressort de cette étude (table 5) que les rendements sont plus élevés avec le méthanol qu'avec l'éthanol (respectivement 84 et 80% de conversion). Les auteurs suggèrent également qu'il serait possible de continuer la réaction et former des éthers du glycérol.

Plus récemment la transestérification d'huile de colza avec de l'éthanol en présence de catalyseurs de type acide de Brønsted fort (des hétéropolyacides de structure de Keggin) a été décrite par N. Essayem et al. Appl. Catal. A : General 330 (2007) 69-76. La séparation du glycérol n'est cependant pas abordée dans cet article. La réaction décrite présente un rendement inférieur à 55%.

Le glycérol peut être valorisé, par exemple comme intermédiaire de synthèse et peut être utilisé comme émulsifiant, plastifiant, solvant...De nombreuses recherches sont en cours pour trouver de nouvelles applications au glycérol, mais celles-ci dépendent du prix de revient du glycérol, qui est fonction de son degré de pureté. L'intérêt économique de

valoriser le glycérol en tant que tel, n'est évident que si on dispose de glycérol de faible coût, donc peu purifié.

Cependant la valorisation la plus intéressante est une valorisation de celui-ci dans la filière des carburants ou biocarburants.

- 5 Les éthers du glycérol sont des additifs carburants potentiels pouvant entrer dans la formulation de carburants. Cette application est d'autant plus intéressante que les directives européennes imposeront en 2010 l'utilisation de 5,75% de biocarburants dans les transports. La demande internationale WO 2007/061903 A1 (CPS biofuels) et le brevet US 5 308 365 (ARCO Chemical Technology) décrivent des compositions de
- 10 carburants comprenant des éthers de glycérol.

Il est connu de WO 2007/061903 A1 (CPS biofuels), que l'ajout d'éthers de glycérol au bioéthanol permet d'abaisser la tension de vapeur du carburant obtenu. De plus, les éthers de glycérol peuvent remplacer les additifs oxygénés conventionnels du type MTBE. Ils permettent aussi de réduire les émissions de particules et réduisent la viscosité du

15 carburant biodiesel. Il est également rapporté que la présence du groupement hydroxyle des éthers de glycérol partiellement éthérifiés peut permettre d'incorporer de petites quantités d'eau dans les carburants, ce qui réduirait les émissions de NOx.

De WO 2005/093015 (IFP), il est connu que les éthers de glycérol permettent de rendre soluble le glycérol dans le biodiesel. Dans cette demande de brevet l'obtention d'un

20 mélange de mono, di et tri-glycérol éthers est décrite, le mélange étant soluble dans le biodiesel.

Des concentrations de 1 à 20 % dans les carburants diesel et jusqu'à 50% dans les essences sont rapportées et par exemple l'incorporation au biodiesel de la totalité d'un mélange de mono, di et tri-ethers de tert-butyle ayant la composition moyenne

25 équivalente à un di-tertiobutyl ether.

Il est également connu que l'ajout des éthers de glycérol au biodiesel permet d'abaisser sa viscosité et son « cloud point » (US 6 015 440 (University of Nebraska)).

Le brevet US 6 015 440 (University of Nebraska) et la demande internationale WO 2005/093 015 (IFP) rapportent l'éthérification du glycérol avec l'isobutylène par un catalyseur acide. La fabrication d'éther *t*-butyliques du glycérol à partir de tertibutanol est également décrite. De plus, la demande internationale WO 2007/113 776 (Procter & Gamble) décrit un procédé de transformation du glycérol en éther d'alkyle du glycérol catalysée par les acides de Lewis ou de Brønsted. Plus précisément, l'éthérification du glycérol par le méthanol ou l'isopropanol en présence d'une résine Amberlyst est rapportée.

Des procédés de production de biodiesel ont été décrits mettant en œuvre deux étapes distinctes dont une étape d'éthérification du glycérol. Par exemple dans US2007/0260078 (Ramanath et al.), la première étape est une réaction de transestérification d'une huile végétale par un alcool, en présence d'un catalyseur de type métaux double de cyanide, le milieu réactionnel est ensuite refroidi et mis à réagir avec l'alcool en présence d'un catalyseur de type Amberlyst. La réaction donne lieu à la formation d'un biodiesel comprenant des esters éthyliques d'acide gras et des triethyl ethers du glycérol. Cependant, les Amberlyst sont très sensibles à la température et se dégradent aux températures élevées, de plus, ce procédé présente deux étapes ce qui est un inconvénient pour une application industrielle.

D'autre part il a été démontré (voir WO 2007/06193) que la présence du groupe hydroxyle donc de mono ou de diéthers de glycérol était plus intéressant. Comme décrit plus haut, il a été suggéré dans V.V. Bokade et al, qu'il pourrait être possible de continuer la réaction. Cependant, cette suggestion n'est nullement démontrée. De plus, la réaction décrite dans cette publication présente une sélectivité importante en mono et diglycéride (35% pour la réaction avec l'éthanol) or pour continuer la réaction il faudrait une quantité moindre de mono et diglycéride.

Ce procédé de transestérification présente également l'inconvénient d'utiliser des catalyseurs de type hétéropolyacide supporté qui sont des catalyseurs lixiviables et dont

l'activité et la force dépendent de la nature du support et de la charge acide sur le support.

L'objectif de la présente invention est un procédé de production d'un biodiesel par
5 réaction de transestérification et éthérification en une seule étape d'une huile végétale avec l'éthanol.

Un autre objectif de la présente invention est un procédé de production d'un biodiesel permettant la valorisation des produits secondaires formés et notamment du glycérol.

Un autre objectif de la présente invention est un biocarburant comprenant des esters
10 éthyliques d'acides gras et un mélange d'éthers éthyliques du glycérol.

Les inventeurs ont découvert de façon surprenante que la famille des catalyseurs acides de Brønsted forts hétérogènes (sels d'hétéropolyacides) permet de transestérifier une huile et de produire simultanément des éthers du glycérol sans isolation du glycérol intermédiaire. De façon surprenante, les inventeurs ont découvert qu'il était possible de
15 valoriser tous les produits secondaires se formant lors de la réaction et notamment d'éthérifier le glycérol, en une seule étape simultanément à la réaction de transestérification.

La transestérification des huiles par un alcool génère in situ du glycérol dans le milieu réactionnel, qui est transformé en éthers d'alkyle du glycérol en présence d'un catalyseur
20 acide hétérogène apte à catalyser les réactions de transestérification et d'éthérification par le même alcool.

L'utilisation de la catalyse acide hétérogène par rapport aux méthodes classiques de catalyse homogène basique présente un intérêt majeur dans la valorisation d'huiles qui sont potentiellement acides, par exemple les huiles usagées qui peuvent avoir une forte
25 teneur en acide libres et qui peuvent contenir des traces d'eau plus ou moins importantes. En effet si l'eau est susceptible d'affecter la vitesse de la réaction cela ne sera pas un problème majeur comme dans le cas d'une catalyse conventionnelle homogène basique

dans laquelle la présence d'eau favorise l'hydrolyse de l'huile en acides libres, ces derniers en présence des cations alcalins de la base homogène forment des savons qui produisent des émulsions dans le milieu réactionnel...Mais aussi, un catalyseur solide basique sera susceptible de présenter une désactivation par adsorption des acides gras libres à sa surface en cas d'utilisation d'huiles à indice d'acidité élevé.

Les esters d'acides gras et les éthers de glycérol étant des composants de biocarburants, la totalité d'un corps gras peut être transformée en carburant diesel sans avoir à séparer et purifier le glycérol, ce qui présente un énorme avantage en termes de coût par rapport aux procédés de l'art antérieur.

En effet, le procédé selon l'invention permet de supprimer les étapes coûteuses d'isolation et de purification du glycérol.

De plus les éthers du glycérol formés sont les plus favorables vis-à-vis de la réduction des émissions de Nox.

De plus, en considérant simplement que le glycérol produit par transestérification des huiles représente de l'ordre de 10% en poids des esters d'acides gras produits, le procédé selon l'invention permet une augmentation de rendement de plus de 15 % en poids.

En outre, l'utilisation du même catalyseur pour réaliser la transestérification et l'éthérification d'une part, et du même réactif, à savoir un alcool, pour réaliser les deux réactions, représente également un avantage économique. Il n'est pas nécessaire d'avoir recours à un autre réactif de type oléfine pour synthétiser les éthers de glycérol.

De plus le catalyseur solide utilisé ne subit pas la lixiviation observée sur les catalyseurs à base d'acides supportés, résiste au lessivage et peut donc être facilement isolé du biocarburant formé.

De plus, le procédé ne nécessitant pas d'étape de séparation du glycérol, permet l'utilisation d'alcool à fort pouvoir solvant, comme l'éthanol, qui est avantageuse car cet

alcool est « biosourcé », est un sous-produit des filières de valorisation des déchets agricoles, disponible à faible coût et n'est pas toxique par rapport au méthanol.

Enfin, le procédé permet la valorisation de tous produits secondaires qui peuvent se former lors de la réaction.

- 5 La présente invention concerne un procédé de préparation d'un mélange de biocarburants comprenant des esters d'acides gras et au moins un mélange d'éthers de glycérol à partir de matières grasses et d'éthanol comprenant :

a) une étape de transestérification d'une huile végétale ou animale par de l'éthanol en présence d'un catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium
10 d'hétéropolyacide caractérisé par une chaleur différentielle d'absorption d'ammoniac supérieure ou égale à 150 KJ/mol, pour obtenir des esters d'acides gras et du glycérol, et,

b) une étape d'éthérification du glycérol formé lors de l'étape a) par l'éthanol mis en jeu à l'étape a) en présence du catalyseur de l'étape a) pour obtenir au moins un éther
15 du glycérol,

les dites étapes a) et b) ayant lieu simultanément, dans un seul et même réacteur.

Dans un mode de réalisation, le catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide est insoluble dans le milieu réactionnel et le biocarburant obtenu.

20 Dans un mode de réalisation le catalyseur est un catalyseur à base d'au moins un sel alcalin d'hétéropolyacide.

Dans un mode de réalisation le catalyseur est un catalyseur à base d'au moins un sel d'ammonium d'hétéropolyacide.

Dans un mode de réalisation la chaleur différentielle d'absorption d'ammoniac est
25 supérieure à 170 KJ / mol.

Dans un mode de réalisation la chaleur différentielle d'absorption d'ammoniac est supérieure à 190 KJ / mol.

Le glycérol servant de réactif pour l'étape b) correspond à un produit de l'étape a). C'est un produit intermédiaire non isolé. Le procédé selon l'invention permet avantageusement de ne pas isoler et purifier le glycérol pour le transformer en éther éthylique du glycérol (composant du biocarburant).

- 5 L'expression « les étapes a) et b) ont lieu simultanément » signifie que les deux réactions ont lieu simultanément dans le milieu réactionnel (réaction « one pot »), le glycérol formé lors de l'étape a) étant converti en éther de glycérol dès qu'il se forme. Les inventeurs ont découvert de manière surprenante que, généralement, le milieu réactionnel obtenu à la fin du procédé peut être exempt de glycérol si la conversion est poursuivie par les moyens
- 10 connus de l'homme de l'art à savoir augmentation de la durée de réaction, de la masse de catalyseur ou par recirculation du milieu réactionnel.

Par « glycérol », également nommé « glycérine », on désigne le propane -1,2,3-triol. Le glycérol peut être du glycérol pur, mais aussi du glycérol comportant des impuretés, notamment de l'eau, des sels inorganiques (chlorure, phosphate, sulfate, acétate), des

15 composés organiques (acides gras, esters d'acides gras, dérivés de glycérides...). Ces impuretés peuvent représenter de 5 à 95% en poids par rapport au poids du glycérol. Le glycérol peut en particulier être le glycérol brut obtenu par transestérification d'huiles végétales ou animales dans le cadre de production de biodiesel. Par « glycérol brut », on désigne le glycérol obtenu par simple décantation du milieu réactionnel à la fin de la

20 transestérification d'huiles végétales ou animales.

Par « éthérification du glycérol », on désigne la réaction chimique qui permet de transformer le glycérol en éthers de glycérol.

Par « éthers de glycérol », on désigne les mono-, di- et tri-éthers du glycérol. Dans le cas des mono- et di-éthers du glycérol, la (les) fonction(s) éther(s) peuvent être situées à une

25 (des) position(s) 1, 2 ou 3 quelconque(s). La réaction de formation des différents éthers de glycérol suit un chemin successif : on produit du mono puis du di et du tri éther de glycérol : on peut favoriser la formation de di et de tri en augmentant le temps de contact

réactifs/catalyseur (par exemple en augmentant la masse de catalyseur ou la durée de réaction) ou on peut faire re-circuler le produit de la réaction pour augmenter la conversion du glycérol et orienter vers la production des tri-éthers de glycérol.

Le mélange d'éthers du glycérol obtenu doit simplement être soluble dans le biodiesel ou dans les autres carburants comme le diesel (ex-pétrole) ou les essences (voire bioéthanol) dans lesquels il sera additionné.

Dans un mode de réalisation préféré on entend par éthers de glycérol les mono et les di-éthers du glycérol.

Par « éthanol », on désigne en particulier de l'éthanol absolu et/ou anhydre.

10 Par « hétéropolyacide », on entend un composé constitué d'hydrogène et d'oxygène avec des éléments métalliques (tel que le tungstène, le molybdène ou le vanadium) et non métalliques, généralement issu du bloc p du tableau périodique (tel que le silicium, le phosphore ou l'arsenic).

15 Dans un mode de réalisation l'invention concerne un procédé, caractérisé en ce que les éthers de glycérol sont choisis parmi les mono et les di-éthers du glycérol.

Dans un mode de réalisation l'invention concerne un procédé, dans lequel le rapport molaire entre l'éthanol et l'huile végétale ou animale est entre 1 et 50, préférentiellement entre 3 et 20.

20 Dans un mode de réalisation l'invention concerne un procédé d'éthérification du glycérol par l'éthanol comprenant une étape de réaction entre le glycérol et l'éthanol en présence d'un catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide caractérisé par une chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac supérieure ou égale à 150 KJ/mol.

25 Dans un mode de réalisation l'invention concerne les procédés, caractérisés en ce que le catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide à une

chaleur différentielle d'absorption d'ammoniac supérieure ou égale à 170 KJ/mol, préférentiellement supérieure ou égale à 190 KJ/mol.

Parmi les sels alcalins ou d'ammonium d'hétéropolyacides on peut utiliser avantageusement un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide solide ayant la

5 formule générale:



dans laquelle,

- X représente un hétéroatome choisi dans le groupe constitué par les éléments suivants: P, Si, Ge, B ou As,
- 10 - M représente un élément métallique périphérique choisi dans le groupe constitué par W, Mo ou V,
- l est le nombre d'hétéroatomes et représente 1 ou 2,
- k est le nombre d'atomes d'hydrogène et est compris entre 1 et 10,
- m est le nombre d'atomes métalliques périphériques W, Mo, V, et est compris
- 15 entre 1 et 20,
- n le nombre d'atomes d'oxygène et est compris entre 2 et 62,
- x le nombre de molécules d'eau d'hydratation et est compris entre 0 et 40, de préférence entre 6 et 30.

Dans un mode de réalisation les sels d'hétéropolyacides, solides acides de Brønsted

20 forts sont choisis dans le groupe constitué par les sels des hétéropolyacides choisis dans le groupe constitué par $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$, $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 24xH_2O$, $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 24H_2O$, $H_5BW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$, $H_5PW_{10}V_2O_{40} \cdot xH_2O$, $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$, $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$, $H_3PMo_6V_6O_{40} \cdot xH_2O$ ou $H_5PMo_{10}V_2O_{40} \cdot xH_2O$.

25 L'utilisation d'hétéropolyacide sous forme de sel présente de nombreux avantages notamment d'un point de vue industriel, ils permettent d'une part, contrairement aux hétéropolyacides supportés (utilisé notamment par Bokade et al) d'éviter tout problème de

lixiviation de la phase active. D'autre part, contrairement aux hétéropolyacides supportés, l'activité des sels d'hétéropolyacide ne dépend ni du support ni de la charge acide sur le support.

Dans un mode de réalisation les sels sont des sels de métaux alcalins choisis parmi Cs^+ ,

5 K^+ , ou Rb^+ ou des sels d'ammonium (NH_4^+).

Dans un mode de réalisation le sel est Cs^+ .

Dans un autre mode de réalisation le sel est un K^+ .

Dans un autre mode de réalisation le sel est un Rb^+ .

Dans un dernier mode de réalisation le sel est un sel d'ammonium (NH_4^+).

10 Dans le cas du procédé d'éthérification, ces catalyseurs permettent en effet d'observer des conversions supérieures à 40%.

Par « chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac », on désigne la chaleur molaire dégagée par l'adsorption de doses infinitésimales d'ammoniac, à température constante, sur le catalyseur initialement sous vide dans un calorimètre de type Tian-Calvet.

15

Les valeurs de chaleurs différentielles d'adsorption d'ammoniac correspondent à la valeur du plateau de la courbe représentant la variation des chaleurs différentielles (Q_{diff} kJ.mol⁻¹) en fonction de la quantité d'ammoniac adsorbé si le solide acide présente des sites homogènes en force. Si les chaleurs différentielles diminuent avec le recouvrement

20 en ammoniac, la valeur considérée est la moyenne des chaleurs différentielles d'adsorption à 50% de recouvrement en ammoniac.

Les valeurs moyennes obtenues pour des catalyseurs acides sont rassemblées dans le tableau suivant :

Catalyseur	Qdiff (kJ.mol ⁻¹)
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	190-210
(NH ₄) _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	200
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	195
HPA*/charbon	150
HPA/SiO ₂	160
HPA/Nb ₂ O ₅	135
HPA/ZrOH	130
ZrO ₂ /SO ₄	140
Nb ₂ O ₅ calciné 400°C	150
ZrO ₂ tungstée	130
Amberlyst A15	135

* HPA pour 40% H₃PW₁₂O₄₀

Par « biocarburant », on désigne un carburant produit à partir de matériaux organiques renouvelables.

Par « mélange de biocarburants », on entend un mélange de biocarburants ou une base « biosourcée » pour la formulation d'autres carburants.

Par « acides gras », on désigne des acides carboxyliques aliphatiques possédant une chaîne carbonée de 4 à 28 atomes de carbone.

10 Par « matières grasses » on entend des matières grasses naturelles de toutes origines.

Par « huile végétale ou animale », on désigne de l'huile d'origine animale ou végétale, telle que l'huile de microalgues, de Pongamia pinnata (ou Karanj), de Jatropha, de palme, de tournesol, de colza, d'amande, d'arachide, de coprah, de lin, de maïs, d'olive, de raisin de ricin, de sésame ou de moutarde, mais aussi des huiles usagées riches en acides
15 libres. Ces huiles contiennent ou sont constituées d'acylglycérols, également appelé glycérides, qui sont des esters d'acides gras et de glycérol. Il existe trois sous-classes d'acylglycérols : les mono-, di- et triglycérides. Les préfixes mono, di, et tri sont utilisés selon que l'estérification porte sur 1, 2 ou 3 groupes hydroxyles du glycérol.

Par « transestérification de l'huile végétale ou animale par un alcool », on désigne la
20 réaction chimique des triglycérides avec un alcool en présence du catalyseur pour obtenir des esters d'acides gras et du glycérol.

Par « éthérification du glycérol par un alcool », on désigne la réaction du glycérol et d'un alcool en présence de catalyseur pour obtenir au moins un éther du glycérol, qui peut être un mono-, di- ou tri-éthers du glycérol. Généralement, un mélange de ces éthers est obtenu.

- 5 Dans un mode de réalisation des procédés selon l'invention, le rapport molaire entre l'éthanol et l'huile végétale ou animale est entre 1 et 50, notamment entre 3 et 20, par exemple 4, 6, 12 ou 18.

Ces rapports molaires permettent en effet d'observer de conversions supérieures à 80%, voire supérieures à 95% pour l'étape a), et de l'ordre de 50 % pour l'étape b).

- 10 Dans un mode de réalisation les procédés sont réalisés à une température entre 100 et 300°C, notamment 150 à 250°C, en particulier autour de 200°C, et à une pression entre 5 et 100 bars, notamment 10 à 75 bars, en particulier 10 à 50 bars, plus particulièrement entre 20 et 30 bars.

- Ces conditions réactionnelles conviennent particulièrement pour mettre en œuvre les
- 15 procédés selon l'invention, en particulier l'éthérification du glycérol par l'éthanol qui est énergétiquement exigeante : elle nécessite l'emploi d'un catalyseur de type sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide à une température de réaction de l'ordre de 200°C. Cette température est largement supérieure à la température limite d'utilisation des résines acides de type Amberlyst qui est inférieure à 150°C. L'utilisation de tels catalyseurs est
- 20 avantageuse car ils sont stables à ces températures élevées, à la différence d'autres catalyseurs, comme les résines acides de type Amberlyst. De plus ces catalyseurs sont plus réactifs, à titre de comparaison, à 85°C le sel d'hétéropolyacide de césium est 4 fois plus actif que l'Amberlyst 15 en relation avec ses sites plus énergétiques.

- Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'un catalyseur à
- 25 base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide pour réaliser une éthérification du glycérol par l'éthanol, dans laquelle le catalyseur à base d'au moins un

sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide est caractérisé par une chaleur différentielle d'absorption d'ammoniac supérieure à 150 KJ/mol et stable à une température de 200°C.

Dans un mode de réalisation le catalyseur est un catalyseur à base d'au moins un sel alcalin d'hétéropolyacide.

- 5 Dans un mode de réalisation le catalyseur est un catalyseur à base d'au moins un sel d'ammonium d'hétéropolyacide.

L'invention concerne également l'utilisation d'un catalyseur à base d'au moins d'un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide pour réaliser simultanément :

- 10 - une transestérification d'une huile végétale ou animale par l'éthanol pour obtenir des esters éthyliques d'acides gras et du glycérol, et,
- une éthérification du dit glycérol par l'éthanol,
dans laquelle le catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide est caractérisé par une chaleur différentielle d'absorption
15 d'ammoniac supérieure à 150 KJ/mol, stable à une température de réaction de 200°C ;

Dans un mode de réalisation le catalyseur est un catalyseur à base d'au moins un sel alcalin d'hétéropolyacide.

- Dans un mode de réalisation le catalyseur est un catalyseur à base d'au moins un sel
20 d'ammonium d'hétéropolyacide.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un biocarburant comprenant des esters éthyliques d'acides gras et un mélange d'éther éthylique du glycérol.

- Dans un mode de réalisation l'invention concerne un biocarburant comprenant un
25 mélange de mono et diéthers éthyliques du glycérol.

Dans un mode de réalisation ledit biocarburant comprend également l'éthanol.

L'invention sera décrite plus en détail au moyen des exemples suivants donnés à titre illustratif.

Contre-exemple 1 : Ethérification du glycérol par le tertibutanol ou l'éthanol en présence d'Amberlyst 35

Les conditions réactionnelles étaient les suivantes. Le catalyseur était de l'Amberlyst A35 (m=0,39 g). 0,0275 mol de glycérol ont été engagés. Le rapport molaire [éthanol ou tertibutanol] / glycérol était de 4. La durée de réaction était de 3 heures.

Les résultats figurent dans le tableau 1.

La conversion est calculée selon l'équation suivante :

$$100 \times (\text{Gly}_o - \text{Gly}_f) / \text{Gly}_o$$

dans laquelle Gly représente la quantité de glycérol, Gly_o la quantité de glycérol en début de réaction et Gly_f la quantité de glycérol en fin de réaction.

Les sélectivités et rendements molaires en dérivés de glycérol sont calculées comme suit :

$$\text{Sélectivité mono-éther} = 100 \times \text{mono-éther} / (\text{Gly}_o - \text{Gly}_f)$$

$$\text{Sélectivité di-éther} = 100 \times \text{di-éther} / (\text{Gly}_o - \text{Gly}_f)$$

$$\text{Sélectivité tri-éther} = 100 \times \text{tri-éther} / (\text{Gly}_o - \text{Gly}_f)$$

$$\text{Rendement mono-éther} = 100 \times \text{mono-éther} / \text{Gly}_o$$

$$\text{Rendement di-éther} = 100 \times \text{di-éther} / \text{Gly}_o$$

$$\text{Rendement tri-éther} = 100 \times \text{tri-éther} / \text{Gly}_o$$

Alcool	T(°C)	Conversion (%)	Sélectivité mono-alkyléther	Sélectivité di-alkyléther	Sélectivité Tri-alkyléther
Tertibutanol	60	32	92,5	7,5	-
	120	55	79	21	-
Ethanol	60	1	-	-	-
	130	2,5	88	12	-
	160	9	95	5	-

Tableau 1 : Conversion et sélectivité de la réaction d'éthérification du glycérol par le tertibutanol ou l'éthanol catalysée par l'Amberlyst A35. (alkyl = éthyl ou t-butyl)

Ces expériences montrent que l'éthérification du glycérol par l'éthanol est énergétiquement plus exigeante que l'éthérification par le tertibutanol en raison du caractère acide supérieure de l'éthanol par rapport à l'alcool tertiaire. Cet exemple montre la difficulté de réaliser l'éthérification du glycérol par l'éthanol avec un catalyseur usuel d'éthérification, les résines acides. La conversion n'a pas pu être améliorée en augmentant les températures de réaction car les résines acides ne sont pas stables à des températures supérieures à 150°C.

Par HPA, on entend $H_3PW_{12}O_{40}$ et plus précisément 40% en poids d' $H_3PW_{12}O_{40}$ dispersés sur des supports.

Exemple 2 : Influence de la nature du catalyseur dans l'éthérification du glycérol par l'éthanol

Les conditions réactionnelles étaient les suivantes. 0,39 g de catalyseur ont été utilisés. 0,0275 mol de glycérol ont été engagées. Le rapport molaire éthanol / glycérol était de 4.

La température était de 200°C. La durée de réaction était de 6 heures.

Les résultats figurent dans le tableau 3. Les catalyseurs les plus actifs dans les conditions testées pour la formation d'éthers éthyliques du glycérol sont HPA/SiO₂, HPA/charbon et Cs₂HPW₁₂O₄₀.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité mono-éthyléther	Sélectivité di-éthyléther	Sélectivité tri-éthyléther
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	31	89	11	-
HPA/charbon	35	95	15	-
HPA/SiO ₂	23	91	9	-
HPA/Nb ₂ O ₅	~ 0,5	-	-	-
ZrO ₂ /SO ₄	4,5	94	6	-
Nb ₂ O ₅ cal 400°C	~ 0,2	-	-	-
ZrO ₂ tungstée	~ 0	-	-	-

Tableau 3 : Conversion et sélectivité de la réaction d'éthérification du glycérol par l'éthanol selon le catalyseur.

La comparaison des tableaux 2 et 3 montrent que quel que soit le catalyseur utilisé l'éthérification du glycérol par l'éthanol est énergétiquement plus exigeantes que

l'éthérification par le tertibutanol et donc plus difficile à réaliser. Les résultats des tableaux 2 et 3 montrent également une variabilité de l'activité des hétéropolyacides supportés selon le support.

5 **Exemple 3 : réaction entre l'huile de colza et l'éthanol en présence de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ pour produire en une seule étape des esters éthyliques d'acides gras (biodiesel) et des éthers du glycérol (éthers-carburants).**

Tr = 200°C pendant 6 heures. (Tr = durée de réaction)

Les conditions réactionnelles étaient les suivantes. 0,5 g de catalyseur $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ ont
 10 été utilisés (prétraitement : 1h sous vide à 200°C). 0,2047 mol d'éthanol et 0,01144 mol
 (ce qui correspond à Tri_0 dans les équations qui suivent) d'huile de colza ont été
 engagées. Le rapport molaire éthanol / ester était de 6 (Le rapport molaire éthanol / huile
 était de 18). La vitesse d'agitation était de 500 rpm. La durée de réaction était de 6
 heures. La température était de 200°C. L'autoclave était pressurisé à 17 bar sous Ar (P
 15 finale = 30 bars).

Les résultats figurent dans les tableaux 4 et 5.

L'analyse des dérivés du glycérol est exprimée de façon analogue à celle des exemples
 précédents. L'analyse des produits gras présents en fin de réaction est exprimée selon
 les formules suivantes.

20 Conversion triglycerides : $\text{Tri} = 100 \times (\text{Tri}_0 - \text{Tri}_f) / \text{Tri}_0$ ou $\sum \text{rdt}_i$

Rendement en ester éthylique d'acide gras: $\text{Rdt Ester} = (1/3) \times (\text{Ester} / \text{Tri}_0)$

Rendement en monoglycéride: $\text{Rdt monoGly} = (1/3) \times (\text{monoGly} / \text{Tri}_0)$

Rendement en diglycéride: $\text{Rdt diGly} = (2/3) \times (\text{diGly} / \text{Tri}_0)$.

Les rendements sont corrigés en nombre de chaînes grasses.

Produits	Esters éthyliques				Glycéride			
	Esters C16	Esters C18	Esters C20	Esters C22	Mono-Glycéride d'acide gras	Di-Glycéride d'acide gras	Tri-Glycéride d'acide gras	
Nb moles	0,00146	0,02544	0,00092	0,00014	0,0015	0,00022	-	
Rdt (% mol)	5	83	3	0,5	5	1	-	$\sum rdt_i = 98\%$

Tableau 4 : Analyse des produits gras présents en fin de réaction

Produits	Glycéride		Ether du glycérol				
	Mono-Glycéride d'acide gras	di-Glycéride d'acide gras	2 Ethoxy Glycérol Éther	3 Ethoxy Glycérol Éther	1.2 Ethoxy Glycérol Éther	1.3 Ethoxy Glycérol Éther	
Nb moles	0,0015	0,00022	0,00046	0,000256	0,00016	0,00016	
Rdt (% mol)	13	2	4	22,5	1.5	1.5	$\sum rdt_i = 45\%$

5 Tableau 5 : Analyse des dérivés du glycérol présents en fin de réaction

Gly₀ = Tri₀ = 0,01144 moles**Exemple 4 : réaction entre l'huile de colza et l'éthanol en présence de Cs₂HPW₁₂O₄₀****pour produire en une seule étape des esters éthyliques d'acides gras (biodiesel) et**
10 **des éthers du glycérol (éther-carburants).****Tr = 85°C pendant 5h puis Tr = 200°C pendant 6h.**

Les conditions réactionnelles étaient les suivantes. 0,5 g de catalyseur Cs₂HPW₁₂O₄₀ ont été utilisés (prétraitement : 1h sous vide à 200°C). 0,2051 mol d'éthanol et 0,01138 mol (ce qui correspond à Tri₀ dans les équations qui suivent) d'huile de colza ont été engagées. Le rapport molaire éthanol / ester était de 6 (Le rapport molaire éthanol / huile était de 18). La vitesse d'agitation était de 500 rpm. La température était de 85°C pendant 5 heures puis 200°C pendant 6 heures. L'autoclave était pressurisé à 17 bar sous Ar (P finale = 30 bars).

Les résultats figurent dans les tableaux 6 et 7.

Produits	Esters éthyliques				Glycéride			
	Esters C16	Esters C18	Esters C20	Esters C22	Mono-Glycéride d'acide gras	di-Glycéride d'acide gras	tri-Glycéride d'acide gras	
Nb moles	0,00158	0,02645	0,00097	0,00014	0,0015	0,00062	-	
Rdt (% mol)	5	77,5	3	0.5	4	4	-	$\sum rdt_i = 94\%$

Tableau 6 : Analyse des produits gras présents en fin de réaction

5

Produits	Glycéride		Ether du glycérol				
	MonoGlycéride d'acide gras	diGlycéride d'acide gras	2 Ethoxy Glycérol Éther	3 Ethoxy Glycérol Éther	1.2 Ethoxy Glycérol Éther	1.3 Ethoxy Glycérol Éther	
Nb moles	0,0015	0,00062	0,00048	0,000274	0,00027	0,00028	
Rdt (% mol)	13,2	5,5	4,2	24	2,5	2,5	$\sum rdt_i = 52\%$

Tableau 7 : Analyse des dérivés du glycérol présents en fin de réaction

$$Gly_o = Tri_o = 0,01138 \text{ mol}$$

10

Exemple 5 : réaction entre l'huile de tournesol et l'éthanol en présence de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ pour produire en une seule étape des esters éthyliques d'acides gras (biodiesel) et des éthers du glycérol (éther-carburants).

15 **Tr = 85°C pendant 5h puis Tr = 200°C pendant 6h.**

Les conditions réactionnelles étaient les suivantes. 0,5 g de catalyseur $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ ont été utilisés (prétraitement : 1h sous vide à 200°C). 0,2052 mol d'éthanol et 0,01138 mol (ce qui correspond à Tri_o dans les équations qui suivent) d'huile de tournesol ont été engagées. Le rapport molaire éthanol / ester était de 6 (Le rapport molaire éthanol / huile

20 était de 18). La vitesse d'agitation était de 500 rpm. La température était de 85°C pendant 5 heures puis 200°C pendant 6 heures. L'autoclave était pressurisé à 17 bar sous Ar (P finale = 30 bars).

Les résultats figurent dans les tableaux 8 et 9.

Produits	Esters éthyliques				Glycéride			
	Esters C16	Esters C18	Esters C20	Esters C22	Mono-Glycéride d'acide gras	di-Glycéride d'acide gras	Tri-Glycéride d'acide gras	
Nb moles	0,00217	0,02645	0,00084	0	0,0014	0,00066	-	
Rdt (% mol)	6	77,5	2,5	0,5	4	4	-	$\sum rdt_i = 94,5\%$

Tableau 8 : Analyse des produits gras présents en fin de réaction

Produits	Glycéride		Ether du glycérol				
	MonoGlycéride d'acide gras	diGlycéride d'acide gras	2 Ethoxy Glycérol Éther	3 Ethoxy Glycérol Éther	1.2 Ethoxy Glycérol Éther	1.3 Ethoxy Glycérol Éther	
Nb moles	0,0014	0,00066	0,00071	0,000254	0,00017	0,00017	
Rdt (% mol)	12,2	5,8	6,2	22,3	1,5	1,5	$\sum rdt_i = 49,5\%$

Tableau 9 : Analyse des dérivés du glycérol présents en fin de réaction

$$Gly_o = Tri_o = 0,01138 \text{ mol}$$

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d'un mélange de biocarburants comprenant des esters d'acides gras et au moins un mélange d'éthers de glycérol à partir de matières grasses et d'éthanol comprenant :

a) une étape de transestérification d'une l'huile végétale ou animale par de l'éthanol en présence d'un catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide caractérisé par une chaleur différentielle d'absorption d'ammoniac supérieure ou égale à 150 KJ/mol, pour obtenir des esters d'acides gras et du glycérol, et,

b) une étape d'éthérification du glycérol formé lors de l'étape a) par l'éthanol mis en jeu à l'étape a) en présence du catalyseur de l'étape a) pour obtenir au moins un éther du glycérol,

les dites étapes a) et b) ayant lieu simultanément, dans un seul et même réacteur.

2. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les éthers de glycérol sont choisis parmi les mono et les éthers du glycérol.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le rapport molaire entre l'alcool et l'huile végétale ou animale est entre 1 et 50, préférentiellement entre 3 et 20.

4. Procédé d'éthérification du glycérol par l'éthanol comprenant une étape de réaction entre le glycérol et l'éthanol en présence d'un catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide caractérisé par une chaleur différentielle d'adsorption d'ammoniac supérieure ou égale à 150 KJ/mol. , stable à $T > 150^{\circ}\text{C}$.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce le catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide à une chaleur différentielle d'absorption d'ammoniac supérieure ou égale à 170 KJ/mol, préférentiellement supérieure ou égale à 190 KJ/mol.

5

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sel d'hétéropolyacide est choisi parmi les sels des hétéropolyacides de formule générale:



10 dans laquelle,

- X représente un hétéroatome choisi dans le groupe constitué par les éléments suivants: P, Si, Ge, B ou As,

- M représente un élément métallique périphérique choisi dans le groupe constitué par W, Mo ou V,

15

- l est le nombre d'hétéroatomes et représente 1 ou 2,

- k est le nombre d'atomes d'hydrogène et est compris entre 1 et 10,

- m est le nombre d'atomes métalliques périphériques W, Mo, V, et est compris entre 1 et 20,

- n le nombre d'atomes d'oxygène et est compris entre 2 et 62,

20

- x le nombre de molécules d'eau d'hydratation et est compris entre 0 et 40, de préférence entre 6 et 30.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sel d'hétéropolyacide est choisi dans le groupe des sels d'hétéropolyacides choisi dans le groupe constitué par $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$, $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 24xH_2O$, $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 24H_2O$, $H_5BW_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$, $H_5PW_{10}V_2O_{40} \cdot xH_2O$, $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 28H_2O$, $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot 13H_2O$, $H_3PMo_6V_6O_{40} \cdot xH_2O$ ou $H_5PMo_{10}V_2O_{40} \cdot xH_2O$.

25

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sel est choisi parmi les sels de métaux alcalins Cs^+ , K^+ , ou Rb^+ ou les sels d'ammonium (NH_4^+).

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est effectué à une température entre 100 et 300°C, notamment 150 à 250°C et à une pression entre 5 et 100 bars, notamment 10 à 75 bars, en particulier 10 à 50 bars.

10 10. Utilisation d'un catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide caractérisé par une chaleur différentielle d'absorption d'ammoniac supérieure ou égale à 150 KJ/mol pour réaliser une éthérification du glycérol par l'éthanol.

15 11. Utilisation d'un catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide, stable à 200°C pour réaliser simultanément :

- une transestérification d'une huile végétale ou animale par l'éthanol pour obtenir des esters éthyliques d'acides gras et du glycérol, et,
- une éthérification dudit glycérol par l'éthanol,

20 dans laquelle le catalyseur à base d'au moins un sel alcalin ou d'ammonium d'hétéropolyacide est caractérisé par une chaleur différentielle d'absorption d'ammoniac supérieure à 150 KJ/mol.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, dans laquelle l'hétéropolyacide est choisi parmi les solides hétéropolyacides de formule générale:

25
$$\text{H}_k\text{X}_l\text{M}_m\text{O}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$$

dans laquelle,

- X représente un hétéroatome choisi dans le groupe constitué par les éléments suivants: P, Si, Ge, B ou As,
- M représente un élément métallique périphérique choisi dans le groupe constitué par W, Mo ou V,
- 5 - l est le nombre d'hétéroatomes et représente 1 ou 2,
- k est le nombre d'atomes d'hydrogène et est compris entre 1 et 10,
- m est le nombre d'atomes métalliques périphériques W, Mo, V, et est compris entre 1 et 20,
- n le nombre d'atomes d'oxygène et est compris entre 2 et 62,
- 10 - x le nombre de molécules d'eau d'hydratation est compris entre 0 et 40, de préférence entre 6 et 30.

13. Biocarburant comprenant des esters éthyliques d'acides gras et un mélange de mono et de di-éthers éthyliques du glycérol .