GLYCEROL 2015

Le glycérol ou 1,2,3 - propanetriol est appelé également glycérine.

Le glycérol est coproduit lors de la fabrication de savons mais également par diverses industries oléochimiques lors de la fabrication d'acides gras, d'alcools gras linéaires à la base des tensioactifs et surtout d'<u>esters méthyliques</u> utilisés comme "<u>biodiesel</u>". Il est également synthétisé, à partir du <u>propylène</u>, lorsque une pureté élevée est souhaitée, par exemple dans des applications alimentaires ou pharmaceutiques.

Les acides gras sont principalement obtenus par hydrolyse des triglycérides selon la réaction :

Ils peuvent également être obtenus à partir de phospholipides ou par hydrocarboxylation d'alcènes.

Les alcools gras issus des triglycérides sont obtenus par hydrogénation des esters méthyliques.

La production de glycérol lors de la fabrication du biodiesel par transestérification d'huiles végétales a lieu, catalysée par du méthylate de sodium, NaOCH₃, selon la réaction :

Du glycérol se forme au début de la fermentation alcoolique du moût de raisin et donne au vin son onctuosité. Sa teneur dans un vin est comprise, en général, entre 6 et 12 g pour 100 g d'alcool mais peut être plus importante pour les vins liquoreux comme le Sauternes. La fermentation du glucose donne du glycérol et de l'acide pyruvique selon la réaction suivante :

$$C_6H_{12}O_6 = CH_2OH-CHOH-CH_2OH + CH_3-CO-COOH$$

Production d'acides et d'alcool gras, en 2009, en milliers de t. Monde : acides gras : 7 668, alcools gras : 2 013.

	Acides gras	Alcools gras		Acides gras	Alcools gras
Malaisie	2 204	471	Japon	256	-
Europe	1 500	720 (capacités)	Inde	153	160
Chine	1 296	777	Thaïlande	104	100
Indonésie	1 010	375	Australie	100	-
Etats-Unis	1 000	650 (capacités)	Corée du Sud	45	-

Source: 7th ICIS World Oleochemicals Conference, 2009

En 2015, la capacité mondiale de production d'acides gras est de 11,5 millions de t/an pour une production de 9 millions de t, celle d'alcools gras de 4,5 millions de t/an pour une production de 3 millions de t.

Le développement de la production de biodiesel a bouleversé, ces dernières années, le marché du glycérol. En effet, la production d'une tonne de biodiesel coproduit 100 kg de glycérol. Le glycérol

ainsi coproduit ne contient qu'environ 80 % de glycérol et en conséquence, il doit être purifié. Par exemple, en 2014, la production mondiale de 29,1 millions de t de biodiesel a fourni près de 3 millions de t de glycérol, qui se sont ajoutées au million de t produites annuellement par les autres procédés.

Production mondiale de glycérol brut, en 2009, en milliers de t. Monde : 1 781, Union européenne (2013) : 587.

Europe	750	Chine	113
Asie du Sud-Est	320	Japon	42
Etats-Unis	276	Inde	40
Amérique Latine	210	Afrique	30

Source: Croda Oleochemicals, 7th ICIS World Oleochemicals Conference, 2009

Origines, en 2010 et 1999, du glycérol brut produit, sur une production mondiale, en 2010, de 1,895 million de t.

	2010	1999		2010	1999
Biodiesel	62 %	9 %	Saponification	5 %	24 %
Acides gras	23 %	47 %	Synthétique	0,3 %	6 %
Alcools gras	9 %	12 %			

Source: Croda Oleochemicals, 7th ICIS World Oleochemicals Conference, 2009

En 2013, la fabrication du biodiesel a fourni 63 % du glycérol produit mondialement, sur une production globale de 2 millions de t.

Le principal producteur de glycérol synthétique, Dow Chemicals, a ainsi fermé, aux Etats-Unis, son unité de production de Freeport, au Texas (60 000 t/an) et ne produit plus que dans son usine de Stade, en Allemagne (30 000 t/an).

La production, en 2015, de glycérol a été, dans l'Union européenne, de 686 517 t, dont 274 851 t en Allemagne, 68 138 t en Italie, 24 484 t, en 2010, en France. L'Union européenne exporte 31 % de sa production, 30 % des exportations étant destinées à la Russie.

Les principaux producteurs mondiaux sont :

- <u>IOI Group</u> (Malaisie): avec 180 322 hectares de plantations en Malaisie et Indonésie et une production de 3,15 millions de t de fruits, la production, en 2015-16, de 697 334 t d'huile de palme brute et 163 520 t d'huile brute de palmiste. L'huile est raffinée dans 4 raffineries, 3 en Malaisie et une à Rotterdam, aux Pays Bas. L'huile est transformée dans 2 usines oléochimiques, en Malaisie, à Prai dans la province de Penang avec des capacités annuelles de production de 370 000 t d'acides gras, 40 000 t de glycérol, 75 000 t de savons, 32 000 t d'esters et à Pasir Gudang dans la province de Johor, avec 350 000 t/an d'acides gras, 36 000 t/an de glycérol, 150 000 t/an de savons.
- <u>KL Kepong</u> (Malaisie): avec 207 622 hectares de plantations à 53 % en Indonésie, 44 % en Malaisie et 3 % au Libéria et une production de 3,8 millions de t de fruits. Les usines de production sont situées en Malaisie dans la province de Selangor, en Indonésie, en Chine à Zhangjiagang, dans la province de Jiangsu, en Allemagne, à Emmerich. Produit des tensio-actifs, en Suisse à Hedingen et en Belgique à Ougrée.
- <u>Emery Oleochemicals</u> (Malaisie) : est une joint venture 50/50 entre <u>Sime Darby Plantation</u> (Malaisie) et <u>PTT Global Chemical</u> (Thaïlande). Les unités de production sont situées aux Etats-

Unis, à Cincinnati, dans l'Ohio, en Allemagne et en Malaisie, à Carey Island et Teluk Panglima Garang. Les plantations sont situées en Malaisie, avec 349 212 ha, Indonésie, avec 280 274 ha, Libéria, avec 220 000 ha, Papouasie-Nlle Guinée, avec 127 312 ha et Îles Salomon, avec 7 842 ha. La production d'huile brute est de 2,8 millions de t d'huile de palme et 0,65 million de t d'huile de palmiste.

- <u>Wilmar International</u> (Singapour): exploite, en 2015, 240 956 hectares situés à 69 % en Indonésie, 24 % en Malaisie, 7 % en Afrique (Ghana, Ouganda) et a produit 4,481 millions de t de fruits. Les unités oléochimiques sont situées en Malaisie, à Pasir Gudang, en Indonésie, à Gresik, aux Pays Bas, à Rozenburg, en Chine, à Shanghai et Lianyungang, en Inde, à Mundra. Au total possède 3 usines de fabrication de biodiesel et 17 usines oléochimiques.

Autres producteurs : Procter & Gamble, Kao Corporation, Cremer, Oleon...

Situation française : en 2015.

Glycérol brut :

- Exportations: 167 939 t vers le Pays Bas à 48 %, l'Allemagne à 26 %, la Belgique à 16 %.

- Importations: 7 285 t d'Allemagne à 88 %.

Glycérol:

- Exportations : 42 466 t vers l'Allemagne à 14 %, la Chine à 14 %, le Royaume Uni à 12 %, les Etats-Unis à 12 %, la Belgique à 10 %.

- Importations : 46 319 t d'Allemagne à 46 %, de Belgique à 33 %.

Consommation de glycérol brut, en 2009, en milliers de t. Monde : 1 810.

Europe	620	Amérique Latine	50
Chine	517	Moyen-Orient	40
Etats-Unis	377	Inde	40
Asie du Sud-Est	91	Afrique	30
Japon	55		

Source : Croda Oleochemicals, 7th ICIS World Oleochemicals Conference, 2009

En 2013, la consommation mondiale a été de 2,25 millions de t. En 2010, la consommation de glycérol raffiné, dans l'Union européenne, a été de 319 698 t.

Les secteurs d'utilisation ont été fortement modifiés avec l'apport du glycérol coproduit avec le biodiesel.

- En 2004:

Hygiène	30 %	Pharmacie	14 %
Polyuréthanes	18 %	Triacétate	12 %
Alimentation	17 %	Résines alkyles	9 %

Source : Dow Chemicals

- En 2009:

Hygiène	43%	Substitution du monoéthylèneglycol	4 %
Industrie	18 %	Monopropylèneglycol	3 %

Biogaz	17 %	Acide acrylique	2 %
Alimentation animale	8 %	Incinération	1 %
Biométhanol	8 %	Substitution du sorbitol	0,5 %
Epichlorohydrine	6 %		

Source: Croda Oleochemicals, 7th ICIS World Oleochemicals Conference, 2009

Plus de mille produits industriels utilisent du glycérol lors de leur fabrication.

Utilisé comme additif alimentaire (E422).

Le glycérol est utilisé dans la fabrication de cigarettes, pour humidifier le tabac des chichas, dans la composition du liquide des cigarettes électronique.

L'épichlorohydrine (1-chloro-2,3-époxypropane de formule CH₂CHOCH₂Cl) est produite par voie classique à partir de dichlore et de propylène. L'arrivée sur le marché du glycérol issu de la production de biodiesel a permis son utilisation comme matière première pour la production d'épichlorohydrine selon les réactions suivantes :

La consommation mondiale d'épichlorohydine est, en 2012, de 1,52 million de t, les principaux producteurs étant, dans l'ordre : <u>Dow</u>, <u>Momentive</u>, <u>FPC</u>, Huaili, <u>Solvay</u>.

<u>Solvay</u> produit de l'épichlorohydrine à partir de glycérol, en France à Tavaux (40 000 t/an), en Allemagne à Rheinberg (60 000 t/an) et à travers sa filiale Vinythai, détenue à 58,77 %, en Thaïlande à Map Tha Pup (100 000 t/an) et en Chine à Taixing (100 000 t/an).

L'épichlorohydrine est utilisée dans la fabrication de résines époxy (à 85 %), dans le renforcement du papier à l'état humide, par exemple dans les filtres à café et sachets de thé, dans le traitement de l'eau.