GLYCEROL 2019

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

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 :

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

Fabrication industrielle

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'esters méthyliques utilisés comme « biodiesel« . Il peut être également synthétisé, à partir du propylène, lorsque une pureté élevée est souhaitée, par exemple dans des applications alimentaires ou pharmaceutiques.

La production des huiles végétales constituées de triglycérides (triesters d'acides gras) est développée avec le produit : savons.

Fabrication des savons :

C'est une saponification selon la réaction suivante : ester d'acide gras + soude –> glycérol + savon.

La réaction est très exothermique, de l'ordre de 250 kJ par mole de triglycéride. En général, l'utilisation de savon déjà formé permet de dissoudre les triglycérides et ainsi d'accélérer fortement la réaction.

La production d'une tonne de savon génère celle de 100 kg de glycérol.

Élaboration d'acides gras :

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

triglycérides + eau = glycérol + acides gras

$$RCOOCH_2\text{-}CHOOCR\text{-}CH_2COOR + H_2O = CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH + 3\ RCOOH$$

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

En 2018, la capacité mondiale de production d'acides gras est de 13 millions de t/an pour une production de 10 millions de t.

Élaboration d'alcools gras :

Les alcools gras issus des triglycérides sont obtenus par hydrogénation des esters méthyliques. En 2015, la capacité de production d'alcools gras est de 4,5 millions de t/an pour une production de 3 millions de t.

Élaboration du biodiesel :

La production de glycérol lors de la fabrication du biodiesel par transestérification d'huiles végétales a lieu, catalysée par du méthylate de sodium, $NaOCH_3$, selon la réaction :

triglycérides + méthanol = glycérol + esters méthyliques

$$RCOOCH_2\text{-}CHOOCR\text{-}CH_2COOR + CH_3OH = CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH + 3\ RCOOCH_3$$

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 brut ainsi coproduit ne contient qu'environ 80 % de glycérol. Il peut être utilisé directement dans l'alimentation animale mais pour les autres applications 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.

Toutefois, la production de diesel renouvelable par hydrogénation des huiles végétales se développe. Ce procédé (HVO pour Hydrogenation of Vegetable Oils) ne coproduit pas de glycérol. En juillet 2019, Total a démarré à La Mède (13) une usine de production avec une capacité de production de 500 000 t/an de HVO. Cette usine résulte de la transformation d'une raffinerie classique de produits pétroliers en une bioraffinerie utilisant à 60-70 % des huiles végétales (colza, palme, tournesol…) et à 30-40 % des déchets comme des graisses animales, des huiles de cuisson…

Production

Production de glycérol brut. Monde, en 2018 : 3,8 millions de t, Union européenne, en 2019 : 619 361 t.

Origines, en 2018 et 1999, du glycérol brut produit, sur une production mondiale, en 2018, de 3,8 millions de t.

	Biodiesel	Acides gras	Alcools gras	Saponification	Synthétique
2018	62 %	29 %	6 %	3 %	0 %
1999	9 %	47 %	12 %	24 %	6 %

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

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

La production, en 2019, de glycérol a été, dans l'Union européenne, de 619 361 t, dont 242 468 t en Allemagne, 44 658 t en Italie, 24 484 t, en 2010, en France, 14 993 t en Lituanie, 13 557 t en République tchèque, 6 804 t en Finlande, 6 545 t en Espagne.

Commerce international : en 2019, pour le glycérol brut.

Principaux pays exportateurs sur un total, en 2018, de 2,056 millions de t.

en tonnes

Indonésie	652 121	Argentine	105 284
Brésil	287 169	Pays Bas	91 579
Espagne	210 639	Malaisie	64 037
Allemagne	164 753	Pologne	55 796
France	137 007	Thaïlande	52 371

Source : ITC

Les exportations indonésiennes sont destinées à 78 % à la Chine, 10 % à la Malaisie.

Principaux pays importateurs :

en tonnes

Chine	1 270 843	Belgique	65 386
Allemagne	172 982	Malaisie	63 386
Pays Bas	167 079	Russie	55 408
Inde	92 235	Ukraine	48 362
Danemark	82 881	Italie	37 970

Source ITC

Les importations chinoises proviennent à 41 % d'Indonésie, 21 % du Brésil, 7 % d'Argentine.

Principaux producteurs mondiaux :

- IOI Group (Malaisie) : en 2019, avec 177 271 hectares de plantations en Malaisie, à 89 % et Indonésie, à 11 % et une production de 3,399 millions de t de fruits, la production est de 756 596 t d'huile de palme brute et 166 716 t d'huile brute de palmiste. L'huile est raffinée dans 2 raffineries en Malaisie. L'huile est transformée dans 4 usines oléochimiques, en Allemagne à Witten et Wittenberge et en Malaisie, à Prai dans la province de Penang avec des capacités annuelles de production de 370 000 t/an d'acides gras, 40 000 t/an de glycérol, 75 000 t/an de savons, 32 000 t/an 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.
- KL Kepong (Malaisie) : en 2019, avec 213 377 hectares de plantations à 54 % en Indonésie, 43 % en Malaisie et 3 % au Liberia et une production de 4,104 millions de t de fruits, la production de 1,015 millkion de t d'huile de palme brute et 183 587 t d'huile brute de palmiste. 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, aux Pays Bas à Delden et Moerdijk et en Belgique à Ougrée.
- Emery Oleochemicals (Malaisie) : est une joint venture 50/50 entre Sime Darby Plantation (Malaisie) et PTT Global Chemical (Thaïlande). Les unités de production sont situées aux États-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 299 350 ha, Indonésie, avec 193 805 ha, Papouasie-Nouvelle Guinée et Îles Salomon avec 90 611 ha, Liberia, avec 10 280 ha. La production de fruits est de 9,679 millions de t, celle d'huile de palme de 2,523 millions de t et celle d'huile de palmiste de 609 820 t.
- Wilmar International (Singapour) : exploite, en 2019, 232 940 hectares situés à 65 % en Indonésie, 26 % en Malaisie, 9 % en Afrique (Ghana, Ouganda) et a produit 4,190 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 13 usines de fabrication de biodiesel et 18 usines oléochimiques.
- Autres producteurs : Procter & Gamble, Kao Corporation, Cremer, Oleon, filiale du Groupe Avril, en France…

Situation française

En 2019.

Production : principalement sous forme de glycérol brut provenant de la production de biodiesel. Le biodiesel dénommé diester en France est produit principalement par le groupe Avril, avec une capacité de production de 2 millions de t/an dans ses usines de Grand Couronne (76), Venette (60), Sète (34), Le Mériot (10), Montoir (44), Bordeaux (33). L'usine de Boussens (31) du groupe Cognis travaille à façon 30 000 t/an pour Avril. En 2019, la production de biodiesel du groupe a été de 1,309 million de t en France et de 210 000 t à l'étranger.

Par ailleurs, Oleon, filiale du groupe Avril exploite des usines oléochimiques en France à Venette (60), près de Compiègne, ainsi qu'en Belgique à Ertvelde et Oelegen, en Allemagne à Emmerich et en Malaisie à Port Klang. En 2019, la production mondiale du groupe a été de 532 000 t de produits oléochimiques, de 45 000 t de savons et 1,519 million de t de biodiesel.

Commerce extérieur :

- Glycérol brut :
  - Exportations : 137 007 t vers la Belgique à 18 %, l'Allemagne à 16 %, l'Italie à 11 %, les Pays Bas à 10 %.
  - Importations : 4 733 t de Hongrie à 28 %, de Belgique à 20 %, d'Allemagne à 18 %, des Pays Bas à 15 %, d'Espagne à 12 %.
- Glycérol raffiné :
  - Exportations : 29 759 t vers la Belgique à 17 %, l'Allemagne à 15 %, l'Italie à 13 %, l'Espagne à 9 %.
  - Importations : 60 509 t de Belgique à 33 %, d'Allemagne à 29 %, des Pays Bas à 24 %, d'Italie à 8 %.

Utilisations

Consommations de glycérol brut, en 2017. Monde : 3,1 millions de t. Répartition :

Chine	31 %	États-Unis	15 %
Europe	25 %	Autres pays américains	5 %
Autres pays asiatiques	16 %	Autres	8 %

Source : Vantage Oleochemicals

En 2016, la demande a été de 3,261 millions de t de glycérol raffiné et de 690 000 t de glycérol brut.

Secteurs d'utilisation : ils ont été fortement modifiés avec l'apport du glycérol coproduit avec le biodiesel. Pour le glycérol raffiné :

En 2004 :

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

Source : Dow Chemicals

En 2017 :

Hygiène	26 %	Polyols, polyéthers	6 %
Épichlorohydrine	18 %	Résines alkydes	3 %
Alimentation, boissons	17 %	Monopropylèneglycol	4 %
Pharmacie	8 %	Tabac	4 %

Source : Vantage Oleochemicals

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

Il est particulièrement employé pour ses propriétés d'agent hydratant, épaississant, émulsifiant, lubrifiant, humectant… dans de nombreux produits comme les dentifrices, les crèmes pour le visage, divers cosmétiques…

En pharmacie, il est employé dans les sirops contre la toux, les expectorants…

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 CH_2CHOCH_2Cl) 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 :

glycérol + 2 HCl = 1,3dichloropropanol + 2 H_2O, en présence de catalyseurs

1,3 dichloropropanol + NaOH = épichlorohydrine + NaCl

La capacité mondiale de production d'épichlorohydrine est, en 2015, de 2,7 millions de t/an, les principaux producteurs étant, dans l'ordre : Dow, Momentive, Formosa Plastics, Shandong Haili, Solvay. La voie utilisant le glycérol représente, en 2018, 26 % des capacités mondiales de production.

Solvay 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.