

Le glycérol, « building blocks » majeur de la bioraffinerie oléagineuse

Jacky VANDEPUTTE

IAR, Pôle de Compétitivité Industries
et Agro-ressources, 50-52 rue
Brossolette, BP 05, 02930 Laon cedex
<vandeputte@iar-pole.com>

Abstract: Biodiesel production increases, and each ton of biodiesel produced leads to about 100 kg of glycerol. Because of increasing amount of generated glycerol, but also according to environmental concerns and scarcity of oil, glycerol is considered as one of the top 10 building block chemicals derived from biomass that can subsequently be converted into a number of high value biobased chemicals. Besides the well established sell of purified glycerine to manufacturers of cosmetics and pharmaceuticals, a variety of novel conversion techniques are introduced. This paper provides an overview of the latest biobased compounds produced from glycerol's conversion, and of the lower environmental impact of these new ways of production.

Key words: glycerol, biorefinery, acrylic acid, acrolein, epichlorhydrin, Epicérol, glycerol carbonate, 1,3 propanediol, mono propylène glycol, DHA, polyglycerols esters

Le glycérol, molécule purifiée de la glycérine, de par sa structure d'hydrate de carbone, s'apparente davantage à un sucre. Cette simple molécule à 3 carbones est un coproduit de la fabrication à l'échelle industrielle de biocarburants, savons et surfactants par transestérification (figure 1).

Le développement du marché du biodiesel (qui a généré des quantités abondantes de glycérol), les nouvelles préoccupations environnementales des consommateurs et la raréfaction à terme du pétrole ont stimulé ces dix dernières années la recherche sur cette matière première végétale.

Le glycérol est couramment employé dans de nombreuses industries avec des applications classiques dans les secteurs alimentaires, cosmétiques ou encore pharmaceutiques. Il constitue également une molécule plateforme importante de la bioraffinerie oléagineuse qui offre un grand nombre de dérivés potentiels dans le secteur de la chimie du végétal.

Le marché de la glycérine

La production mondiale de glycérine s'élève à plus de 2,5 millions de tonnes,

avec un taux de croissance moyen de 15 %. Plus de 60 % de la production est issue de la production du biodiesel. La France produit ainsi aujourd'hui 2 millions de tonnes de biodiesel, ce qui libère à peu près 200 000 tonnes de glycérine sur le marché, puisqu'il se forme environ 100 kg de glycérine pour 1 tonne de biodiesel produite. Or, la production de biodiesel est croissante du fait des objectifs fixés par la Commission européenne sur les taux d'incorporation des biocarburants. Par conséquent, le volume croissant de production d'esters méthyliques d'huile végétale pouvait laisser craindre une saturation des marchés classiques et entraîner une baisse de prix de revient de la glycérine. Les cours mondiaux du glycérol sont d'ailleurs très volatiles depuis le développement du biodiesel, et oscillent d'une année à l'autre du simple au double (0,7 \$/kg en 2006 – 1,4 \$/kg 2007). Les fluctuations des cours du glycérol n'ont, en fait, jamais cessé depuis 130 ans.

La glycérine participe au rendement de la filière biodiesel.

La croissance des marchés de la glycérine était tirée jusqu'à présent par les marchés de soins, d'hygiène et

agroalimentaire. Si le glycérol en excès pourrait faire l'objet d'une valorisation énergétique, les acteurs de la bioraffinerie oléagineuse ont tout intérêt à se diriger vers des voies de plus hautes valeurs ajoutées. La transformation du glycérol en intermédiaires chimiques par de voies thermiques, chimiques et biotechnologiques est une voie intéressante. Beaucoup d'applications en chimie du végétal dépendront cependant du prix de revient de la glycérine et des cours du pétrole.

Les applications classiques du glycérol

Le glycérol, plus ou moins purifié, est utilisé dans un grand nombre de secteurs industriels (figure 2). Il est couramment employé dans des applications alimentaires, cosmétiques ou encore pharmaceutiques. Il est exploité notamment pour ses propriétés émoullissantes et comme agent mouillant.

Dans les cosmétiques, le glycérol est souvent utilisé comme agent hydratant, solvant et lubrifiant ; la glycérine est ainsi un humectant qui protège l'épiderme, adoucit la peau et la rend plus souple et

Pour citer cet article : Vandeputte J. Le glycérol, « building blocks » majeur de la bioraffinerie oléagineuse. OCL 2012 ; 19(1) : 16-21. doi : 10.1684/ocl.2012.0435

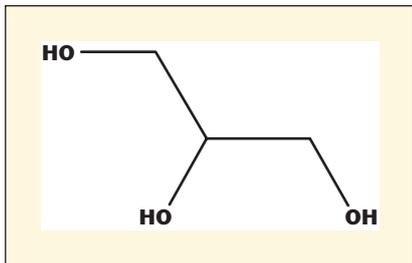


Figure 1. Le glycérol, molécule à 3 carbones, est un coproduit de la fabrication à l'échelle industrielle de biocarburants, savons et surfactants par transestérification.

plus extensible. Il rentre dans la formulation de dentifrices, crèmes hydratantes et produits capillaires.

Dans les médicaments, il agit comme hydratant qui améliore l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques. Il est utilisé par exemple dans la préparation de sirops médicamenteux.

En tant qu'ingrédient alimentaire, il est utilisé pour son goût sucré, pour retenir l'humidité et comme solvant.

Le glycérol et ses dérivés sont également employés dans diverses applications industrielles : agent plastifiant, formulation de lubrifiants, synthèse de résines et d'explosif (nitroglycérine), solvant pour les teintures et encres, formulation de fluides antigel, tensioactifs (dérivés des mono- et diglycérides – éthoxylats ou sulfates).

Glycérol, ressource renouvelable, molécule plateforme C3

Le glycérol est un intermédiaire pour la synthèse chimique. En 2005, le rapport *US Biobased Products Market Potential and projections Through 2025* du

Department Of Energie (DOE) de l'USDA classe le glycérol dans le Top 10 des synthons (« *building blocks* ») les plus attractifs. Le dernier article du *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US department of energy's Top 10 revisited* (The Royal Society of Chemistry) confirme son statut et développe davantage l'arbre des transformations chimiques et biotechnologiques potentielles du glycérol et les molécules dérivées cibles : 1,3 propanediol, propylène glycol, polyesters, etc. Cette liste n'est évidemment pas exhaustive et ne mentionnait pas par exemple la valorisation sous forme d'épichlorhydrine (figure 3).

Le glycérol serait en quelque sorte l'équivalent d'origine végétale du propylène pour la pétrochimie. Le glycérol peut être transformé par voie chimique ou biotechnologique en un vaste ensemble de molécules d'intérêt. Il peut faire l'objet de réactions de déshydratation, oxydation sélective, carboxylation, estérification, transestérification, éthérisation, chlorination...

Le développement de la chimie du glycérol passe par la mise au point de procédés fermentaires et de procédés de chimie catalytique, notamment des technologies d'oxydation sélective et d'hydrogenolyse. L'utilisation du glycérol non purifié pour la production de dérivés est un facteur important de réduction des coûts de revient. La meilleure option serait de convertir le glycérol brut à des températures et pressions modérées.

Les dérivés du glycérol

Certains dérivés du glycérol ont dépassé le stade laboratoire ou pilote et

commencent à être produits à l'échelle industrielle. Petit tour d'horizon des développements marquants.

L'acide acrylique

L'acide acrylique (figure 4), connu par les consommateurs pour être un composant des peintures, se retrouve aussi dans de nombreuses applications, en particulier dans les revêtements, les super-absorbants, le traitement de l'eau et les adhésifs.

Le marché mondial de cette substance est estimé à 3,7 millions de tonnes en 2010.

L'acide acrylique était jusqu'à présent obtenu à partir du propylène, d'origine fossile. Il peut désormais être synthétisé à partir du glycérol. Le groupe chimiste français Arkema a signé un accord de partenariat pour élaborer, à Carling, un procédé industriel de synthèse du glycérol en acide acrylique. La première unité industrielle est envisagée sur 2015. Deux options se profilent : la première conduisant à un acide acrylique 100 % biosourcé et la seconde conduisant à un schéma de production où de l'acide acrylique d'origine pétrolière et biosourcée se rejoignent pour produire un acide acrylique partiellement biosourcé, dans un pourcentage qui reste à définir.

À noter que la production d'acide acrylique par voie fermentaire à partir du glucose est également explorée aux USA par OPX. D'autres acteurs comme Cargill et Novozyme investiguent une voie via un autre intermédiaire : le 3 HPA.

Acroléine

L'acroléine (petite molécule bifonctionnelle) intervient dans l'élaboration de molécules destinées à la chimie fine, en particulier dans les secteurs de la parfumerie et de l'industrie pharmaceutique.

La consommation mondiale d'acroléine pour des applications en chimie fine est de l'ordre de 3 000 tonnes. Elle est estimée à 60 000 tonnes pour les applications autres telles que la synthèse de la méthionine, utilisée en alimentation animale.

Deux voies de production d'acroléine base glycérol sont aujourd'hui envisagées :

– la voie chimique acrylique : lors de la production de l'acide bioacrylique, le

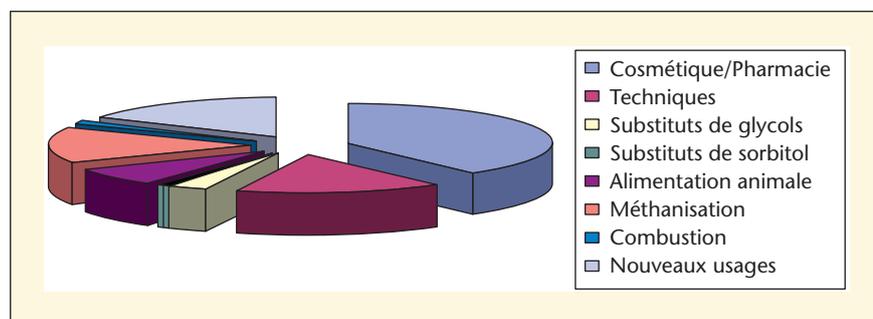
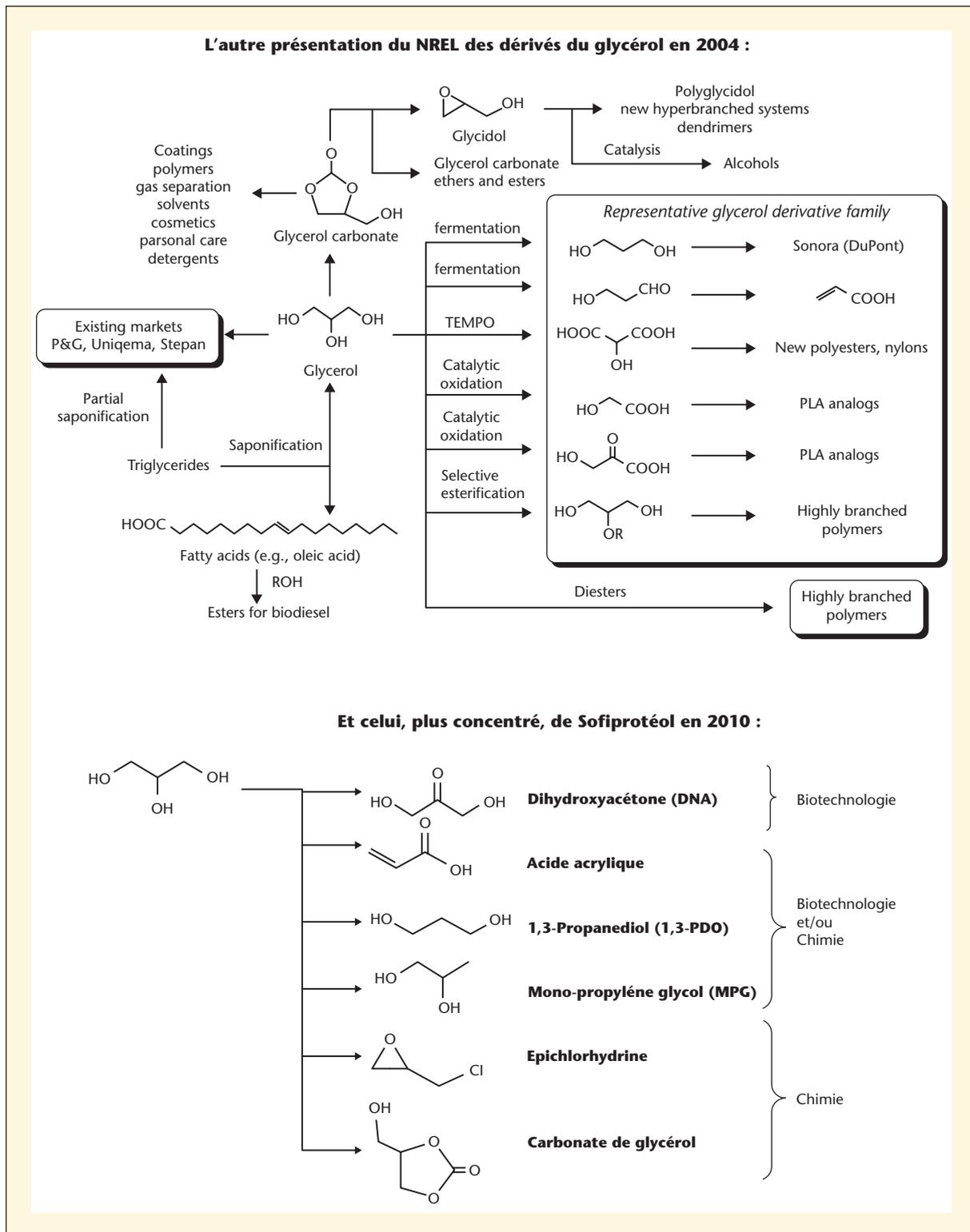


Figure 2. Les différentes utilisations de la glycérine (source HBI).

L'autre présentation du NREL des dérivés du glycérol en 2004 :



Et celui, plus concentré, de Sofiprotéol en 2010 :

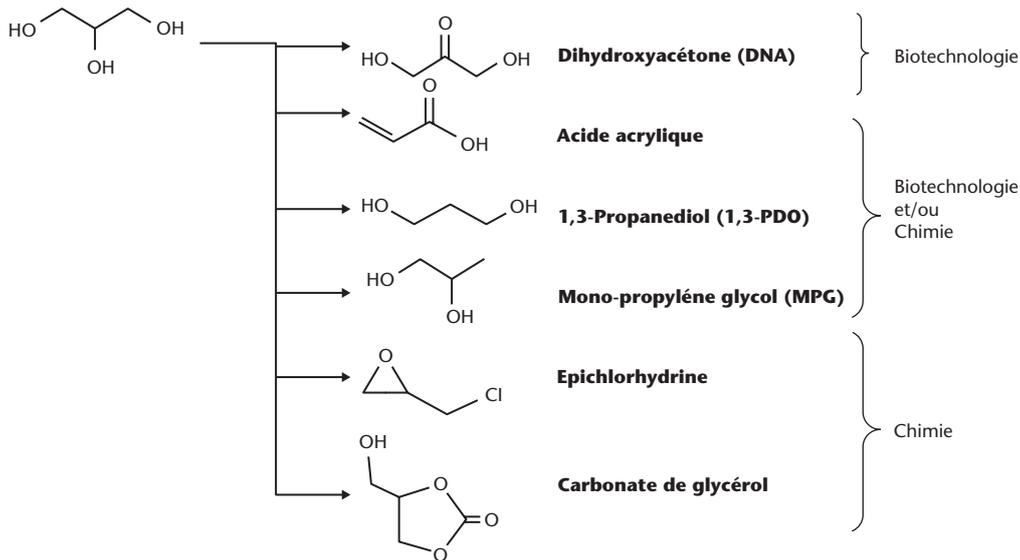


Figure 3. Schéma de valorisation du glycérol – d'après le Laboratoire national des énergies renouvelables américain (NREL) en 2004.

glycérol est d'abord transformé en acroléine puis oxydé en acide acrylique ;

– la voie thermique : le projet R&D ACROPOLE du groupe PCAS, labellisé par le pôle de compétitivité Industries & Agro-Ressources s'intéresse aux voies thermo-chimiques par pyrolyse.

L'acroléine est une substance sensible et très réactive. La possibilité de la préparer à partir du glycérol sur le site industriel d'utilisation, en fonction du planning des commandes, permettrait de résoudre le problème du transport et du stockage, ce qui constitue une avancée majeure en termes de sécurité et d'environnement.

Épichlorhydrine

L'épichlorhydrine est un des composés pour la fabrication des résines époxy, qui connaissent de nombreuses applications dans les secteurs de la construction automobile, nautique, immobilière ainsi que des équipements de loisir.

Le marché de l'épichlorhydrine était estimé à 1 250 000 tonnes en 2009, dont plus de 50 % en Asie.

L'épichlorhydrine est généralement obtenue indirectement en faisant réagir du chlore avec du propylène. Elle peut désormais être fabriquée à partir de glycerine en deux étapes, contre trois à partir des dérivés pétrochimiques.

Le groupe Solvay a développé la production industrielle d'épichlorhydrine à partir de glycerine (Procédé Epicérol TM, figure 4). Il a été le premier à s'équiper d'une unité pilote (10 000 t/an) de synthèse d'épichlorhydrine biosourcée en 2007, à Tavaux dans le Jura (figure 5).

La technologie Epicérol TM permet une réduction de 20 % des émissions de CO₂, 90 % de la consommation d'eau et de 50 % de la consommation d'énergie non renouvelable.

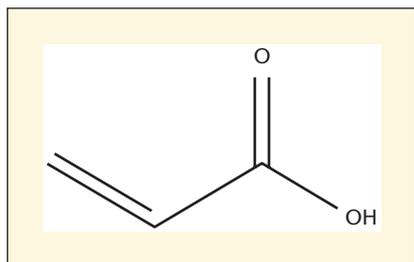


Figure 4. L'acide acrylique.

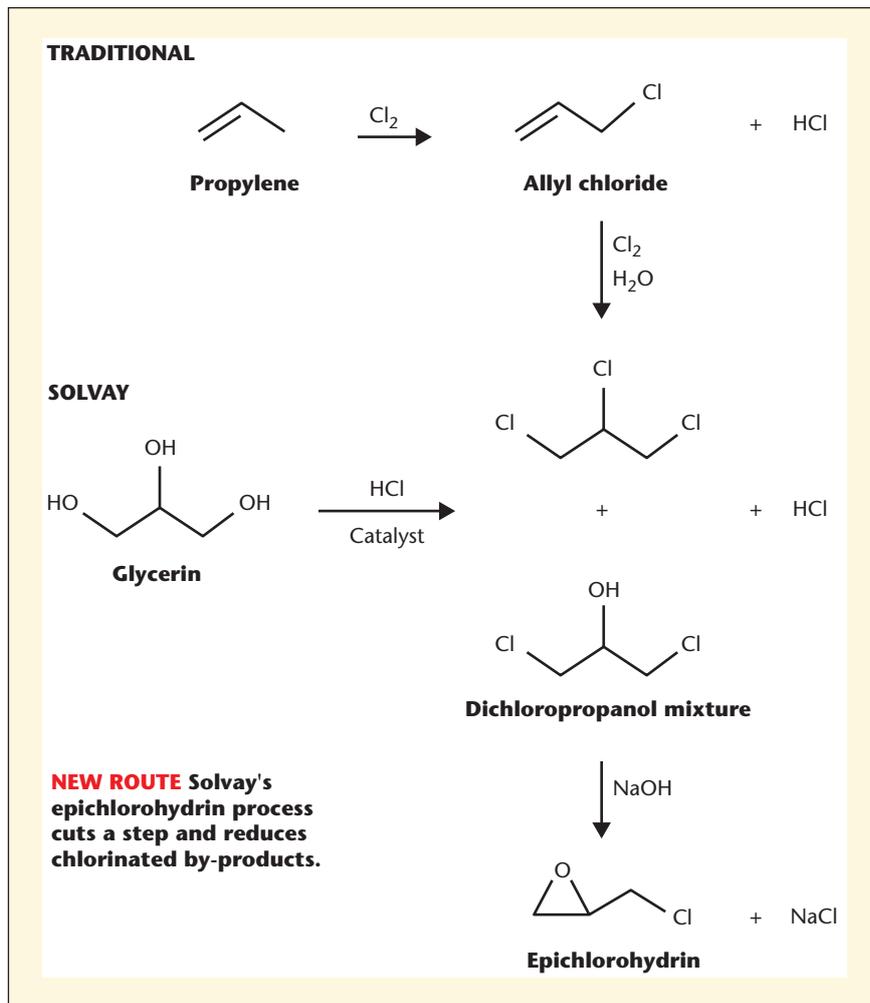


Figure 5. Le procédé mis au point par le groupe Solvay pour produire de l'épichlorhydrine a réduit le process d'une étape et le nombre de coproduits chlorés.

Solvay implante désormais une unité de capacité production annuelle de 100 000 tonnes en Thaïlande, et la construction d'une usine en Chine a été annoncée récemment (2011). 25 % de la croissance à venir de la production d'épichlorhydrine pourrait être d'origine biosourcée.

Carbonate de glycérol

Le carbonate de glycérol (figure 6) fait actuellement l'objet d'une demande mondiale. Il a été testé comme solvant non volatil, en tant que base lubrifiante, comme un composé de séparation de gaz membranaire, dans les mousses de polyuréthanes, dans les tensioactifs, comme composé de revêtements.

Différentes voies de production de carbonate de glycérol sont envisagées,

à partir d'un donneur de carbonate ou à partir directement de CO₂ :

- carbonylation catalytique du glycérol (par réaction de l'urée, ou éthylène ou propylène carbonate) ;
- Glycérol + CO₂ (avec voie supercritique).

Les chercheurs de l'Inra ont mis au point une voie de synthèse du carbonate de glycérol n'utilisant que des composés d'origine naturelle : glycérol, urée, catalyseurs minéraux tels que le sulfate de zinc. Des travaux de synthèse enzymatique avec des lipases immobilisées de *Candida antarctica* (biocatalyse de glycérol et diméthyl carbonate) donnent de bons rendements.

Deux acteurs se sont déjà positionnés sur la production de carbonate de glycérol :

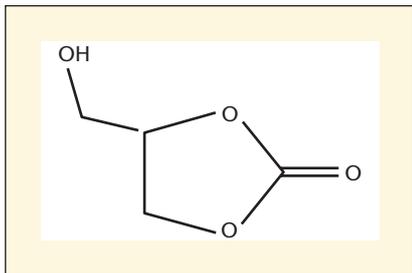


Figure 6. Carbonate de glycérol.

- Huntsman Performance Products, une division d'Huntsman Corporation, a mis sur le marché dès 2009 le produit JEFFSOL[®] : Glycerine Carbonate ;
- Novance, groupe Sofiproteol, oléochimiste de spécialité, a développé un procédé en batch de production de carbonate de glycérol, qui sera utilisé comme additif (lubrifiant...) ou intermédiaire de synthèse.

1,3 propanediol (1,3 PDO)

Le 1,3 PDO est un composé chimique de base aux qualités physiques exceptionnelles, qui entre dans la fabrication de fibres de polyester aux qualités recherchées, utilisées pour des textiles performants, des semelles de chaussures de sport, des revêtements, des moquettes ou encore des films thermoplastiques.

Cette substance enregistre une croissance d'environ 20 % par an, pour un marché mondial estimé à 700 000 tonnes en 2020.

En chimie classique, le PDO est produit à partir de l'oxyde d'éthylène, un dérivé du pétrole, et ce, à un coût très élevé. Il peut être également obtenu par fermentation du glucose ou du glycérol. Le 1,3 propanediol biosourcé, issu de la fermentation du glucose par une souche bactérienne d'*Escherichia Coli* (développée par Genencor) est ainsi l'un des composants du produit Sorona[®] du groupe Dupont. Il est utilisé dans les fibres textiles et tissus pour les intérieurs, les vêtements et les tapis, ou pour des applications dans les emballages tels que des films, des mastics, des mousses et des contenants rigides.

Son impact environnemental est réduit : DuPont Sorona[®] utilise ainsi 30 % d'énergie en moins pour sa production et émet 63 % de gaz à effet de serre en moins en comparaison avec le Nylon 6.

Le 1,3 PDO peut également être fabriqué par fermentation du glycérol par des souches modifiées de *Clostridium* ou de *Klebsiella* avec des rendements théoriques bien supérieurs.

La société française Metabolic Explorer s'implante en Malaisie (deuxième producteur d'huile de palme au monde) avec la construction de la première usine de production de propanediol (PDO) à partir de glycérine d'une capacité de 50 000 t/an (8 000 t/an au départ). L'application principale du PDO, la résine polyester PTT (polytriméthylène téréphtalate), connaît une forte demande en Asie, portée en particulier par l'industrie textile.

Monopropylène glycol (MPG, 1,2 propane diol)

Les utilisations classiques du propylène glycol (figure 7) sont la fabrication de fibres polyesters pour l'industrie du textile, les résines polyesters insaturées, les fluides fonctionnels (antigel, de dégivrage, et la chaleur transfert), les produits pharmaceutiques, les aliments (émulsifiant dans les sauces), les cosmétiques (comme humectant et anti moisissure), les peintures et revêtements, le tabac...

Le marché mondial du MPG est estimé à 1,8 millions de tonnes.

Plusieurs voies mènent au propylène glycol à partir de matières renouvelables. par voie chimique mais aussi par voie fermentaire (notamment via la DHA). La société Archer Daniels Midland (ADM) utilise un procédé catalytique d'hydrogénolyse pour convertir la glycérine en propylène glycol. Son unité de production de 100 000 tonnes/an située à Decatur en Illinois a démarré en 2011.

Le MPG biosourcé permet de réduire de 80 % la consommation de gaz à effet

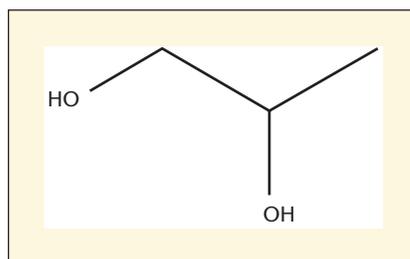


Figure 7. Monopropylène glycol (MPG, 1,2 propane diol).

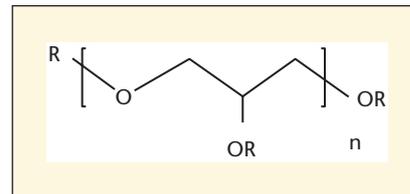


Figure 8. Esters de polyglycérol.

de serre et répond aux exigences du standard ASTM – produit 100 % biosourcé.

Metabolic Explorer, entreprise de chimie biologique, spécialisée dans le développement de procédés de production par voie biologique de composés chimiques industriels en France, a dévoilé un procédé de production de propylène glycol base glycérol.

Oléon produit sur le site de Ertvelde (Belgique) à partir de février 2012 des propylènes glycol biosourcés raffinés à hauteur de 18 000 tonnes/an et par un procédé d'hydrogénation catalytique.

DHA (dihydroxyacétone)

La DHA est un actif cosmétique, autobronzant d'origine naturelle. C'est une substance qui peut être obtenue naturellement à partir de l'écorce de châtaignier, bien que de nos jours elle soit synthétisée par bioconversion bactérienne de glycérol.

La société ARD (AgroIndustrie Recherches et Développements) et sa filiale Soliance proposent une poudre de DHA pure obtenue par un procédé biotechnologique à partir de ressources végétales renouvelables.

Esters de polyglycérol

Ces composés (figure 8) ont déjà des applications comme émulsifiants en cosmétique et dans l'agroalimentaire. Ils peuvent se positionner comme tensioactifs et lubrifiants biodégradables, en remplacement peut être partiel du polyoxyéthylène. On les cite également en tant qu'agent de traitement du bois, en compétition sur cette application avec les polyéthylèneglycols.

L'oligomérisation du glycérol est cependant difficile à contrôler.

Le groupe Solvay, après plusieurs années de recherche, est le leader mondial de la production et commercialisation de

polyglycérols à haute pureté (Diglycérol, Polyglycérol-3 and Polyglycérol-4).

Conclusion

Le glycérol constitue une molécule plateforme de la bioraffinerie oléagineuse. Certains procédés de conversion chimique mais aussi fermentaires de production d'intermédiaires chimiques à base de glycérol sont désormais opérationnels.

Les investissements industriels dépendront du cours du marché et de la disponibilité du glycérol liée aux poli-

tiques de soutien des biocarburants par les États. Les constructions des premières unités industrielles (épichlorhydrine et 1,3 PDO, MPG) ont démarré.

Les nouvelles valorisations chimiques du glycérol peuvent accroître la rentabilité de la filière biodiésel. Elles s'inscrivent dans le développement des bioraffineries oléagineuses.

POUR EN SAVOIR PLUS

Ballerini D. Les Biocarburants. Etat des lieux, perspectives et enjeux de développement. IFP publications. <http://www.ifpenergies->

nouvelles.fr/publications/ouvrages/les-biocarburants-d-ballerini

SIA. Valoriser un sous-produit, le glycérol, pour soutenir les filières de la lipochimie verte. Dossier SIA - chimie verte – 14/02/2006.

US Biobased Products Market Potential and projections Through 2025.

Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US department of energy's Top 10 revisited.

Acide acrylique vert - Arkema proche du stade industriel. Magazine Formul'vert n° 7.

Base de données des bioproduits. Agrobio-base.com