

GENERALITES SUR LA GLYCERINE

I.1- Historique de la glycérine.

Il y a un peu plus de deux cent ans, en 1779, Carl W. Scheele, un chimiste suédois, découvrait un nouveau liquide sirupeux en chauffant de l'huile d'olive et un oxyde de plomb. Quelques années plus tard, en 1823, Eugène Chevreul publie Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Dans cet ouvrage, il explique la réaction de saponification et démontre que les corps gras sont formés d'une combinaison entre le glycérol et des acides gras. En 1867, Alfred Nobel fait de la dynamite à partir du glycérol, une découverte qui a provoqué un tournant important dans le développement d'applications pour le glycérol.

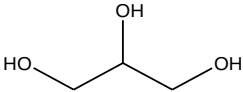
Aujourd'hui, le glycérol, trivialement appelé glycérine, est à l'origine d'une grande variété d'utilisations domestiques et industrielles. Il existe deux types de glycérol.

Le glycérol naturel qui est issu d'huiles végétales comme le soja, des grains de maïs, des graines de colza, des noix de coco et de graisses animales, la glycérine synthétique qui est obtenu à partir du pétrole. Les sources de **glycérol** brut naturel sont diverses. La première est la fabrication du savon. Le glycérol est un sous-produit de la réaction de saponification dont le but premier est de fabriquer du savon à partir de matières grasses animales ou végétales. La seconde est représentée par les produits oléo chimiques [4].

I.2- Caractéristiques physico-chimiques de la glycérine

Le glycérol (propane-1, 2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel de formule : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Le glycérol est un liquide sans couleur, inodore, non toxique, visqueux et très hygroscopique. Le nom du glycérol est dérivé du grec « glykys » qui signifie « goût sucré ». En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul a démontré que le glycérol faisait partie intégrante de la structure des triglycérides. Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels. Le tableau ci-dessous regroupe les propriétés physico-chimiques du glycérol [5]

Tableau 1: propriétés physico-chimiques du glycérol [5]

Synonymes	Glycérine, Glycérol, Propan-1,2,3-triol, 1,2,3-trihydroxyprop
Formule structurale	
Poids moléculaire	92 g/mol
Densité	1,26g /cm ³
Viscosité dynamique	1,5pa.s (20°C)
Point d'ébullition	290°C (1 bar)
Point d'éclair	177°C (1 bar)
Densité de la vapeur / à l'air	3,17
Température d'auto-allumag	393°C (1bar)
Solubilité	-Miscible dans l'eau, éthanol, acétone -Immiscible dans l'éther et le benzène

I.3 Quelques Modes d'obtention du glycérol

Industriellement, le glycérol est un sous-produit de l'industrie du savon [4] et du biodiesel [5] (100 Kg de glycérol sont produits pour 1 tonne de savon ou de biodiesel). Le glycérol produit industriellement, possède généralement une pureté de 75-90%, en effet, l'eau et les sels résiduels (provenant des catalyseurs) sont les principaux contaminants du glycérol [6-8].

I.3.1 Obtention industrielle de la glycérine lors de la synthèse du biodiésel

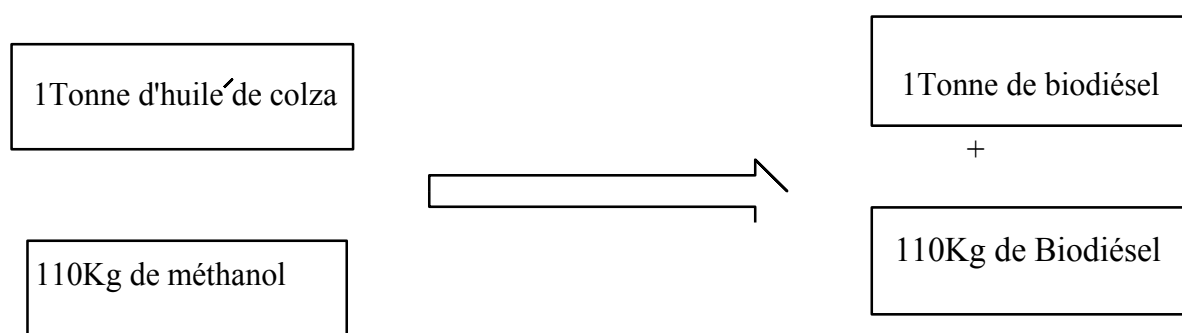


Figure 1: obtention quantitative de la glycérine lors de la synthèse du biodiésel [W3].

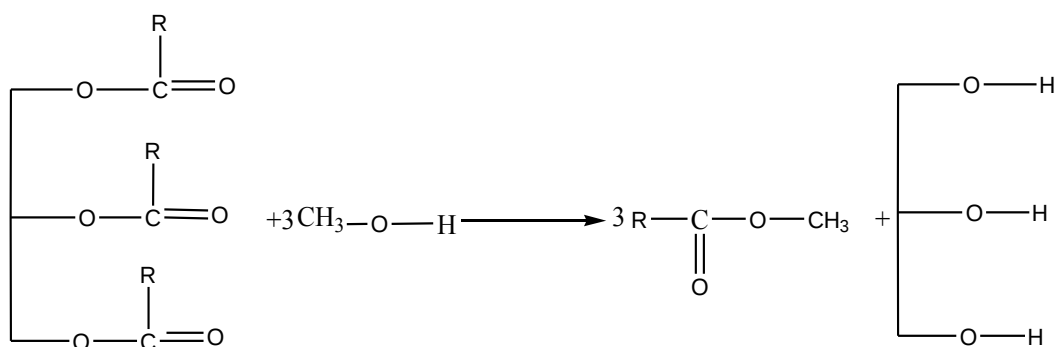


Schéma 1: transestérification des triglycérides par le méthanol lors de la synthèse du biodiésel

I.3.2 Obtention de la glycérine lors de la fabrication du savon

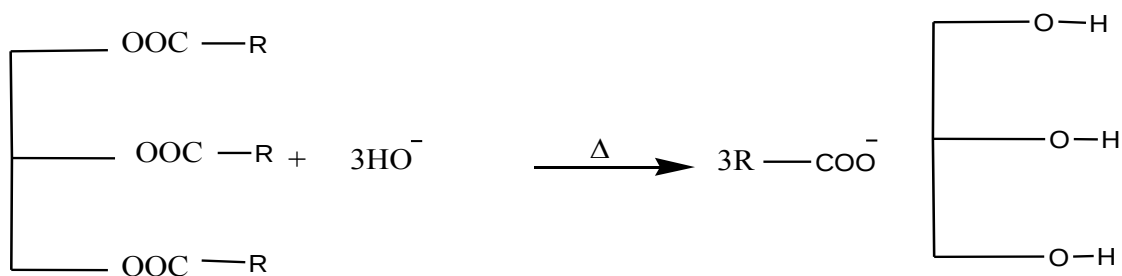


Schéma 2: réaction caractéristique de l'obtention industrielle de la glycérine lors de la fabrication du savon [6].

Cependant, il existe d'autres moyens basés sur des synthèses organiques permettant aussi d'avoir de la glycérine. La figure 2 représente l'ensemble de sources actuelles d'obtention de la glycérine.

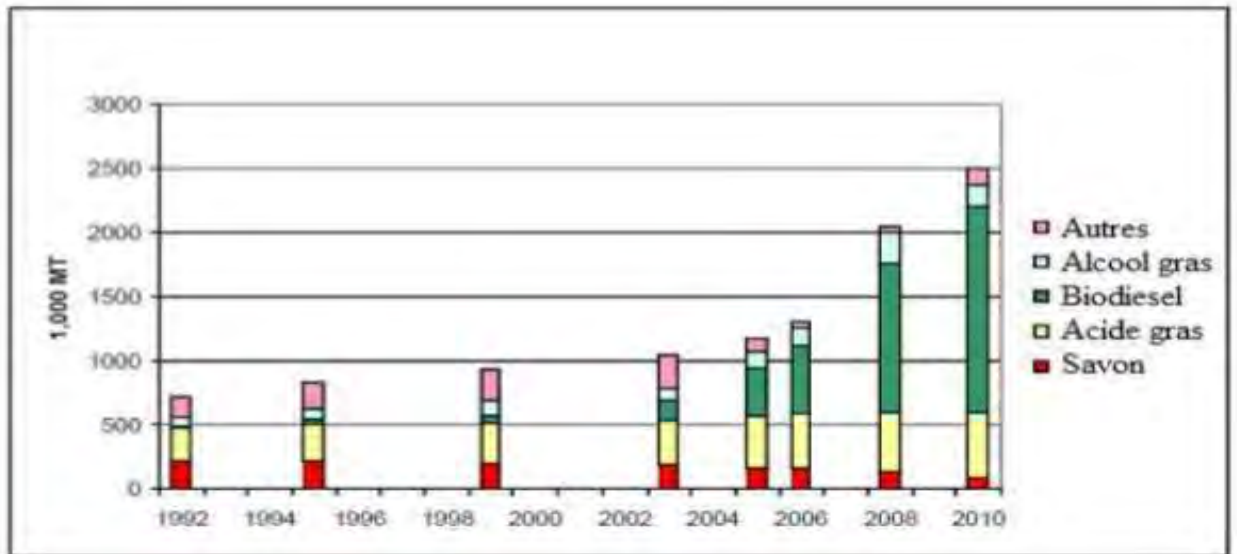


Figure 2 : différentes sources d'obtention de la glycérine [W5]

CHAPITRE II: QUELQUES METHODES DE NEUTRALISATION DE LA GLYCERINE

L'utilisation du glycérol dans les procédés de chimie fine est aujourd'hui devenue un axe de recherche majeur. Ainsi, par analogie à la chimie du propylène, de nombreux travaux ont récemment vu le jour pour la conversion du glycérol en produits de plus haute valeur ajoutée. Ces derniers orientent notre choix sur la transformation de la glycérine contenu dans le savon en d'autres produits permettant de faciliter sa séparation. La figure 3 représente certaines conversions possibles de la glycérine [7-9]

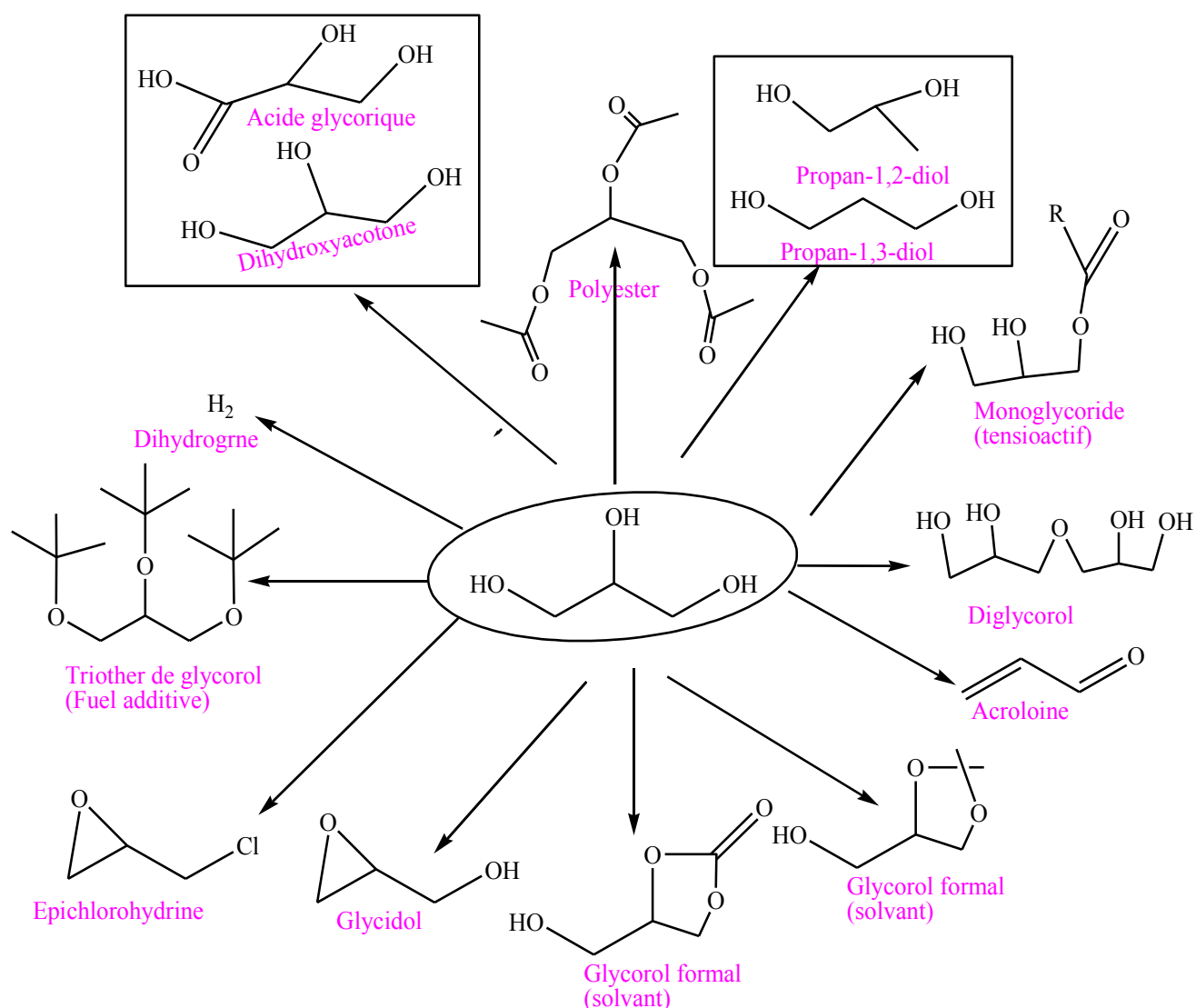


Figure 3: quelques conversions possibles de la glycérine

Parmi ces conversions de la glycérine, certaines seront détaillées dans ce mémoire pour la transformation de la glycérine en produits de plus haute valeur ajoutée pouvant faciliter sa séparation du savon.

II.1 Transformation du glycérol en éther de glycérine

II.1.1 Ethérification de la glycérine en éther éthylique

De nombreux auteurs [10- 12] proposent la synthèse d'éthers de glycérol en faisant réagir le mono alcoolate de glycérol avec un halogénure d'alkyle. Ainsi le glycérate métallique est formé par action d'un métal alcalin (Na, K) ou des bases hydroxylées correspondantes (NaOH, KOH) sur le glycérol dans un solvant organique. Le glycérate de sodium ou de potassium réagit ensuite avec un halogénure d'alkyle tel que le bromure d'éthyle en présence d'éthanol pour donner le 3-éthoxypropan-1,2-diol avec 35% de rendement

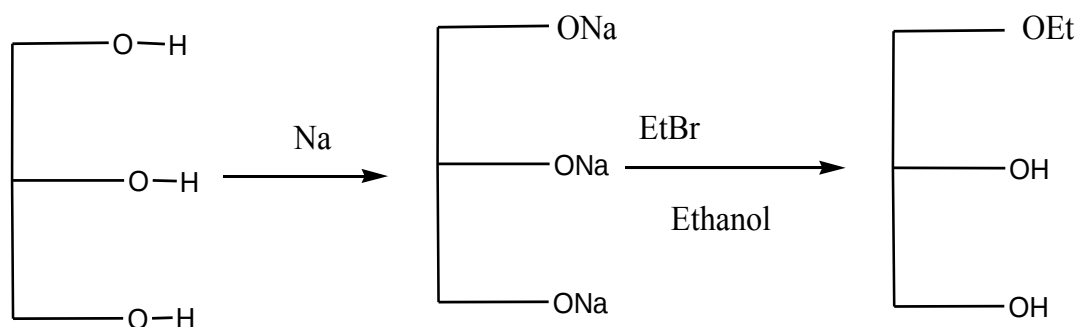


Schéma 3: schéma de synthèse d'éther éthylique de glycérol à partir de glycérol

II.1.2 Ethérification de la glycérine en éther de glycérol et d'alkyle

Une autre voie de synthèse des éthers de glycérol à partir de glycérol a été explorée par Shoji et coll [13]. Il s'agit d'une synthèse en deux étapes qui nécessite le passage par la monochlorhydrine de glycérol. Cette dernière réagit ensuite avec un deuxième alcool source de radical alkoxy en milieu basique pour donner l'éther de glycérol correspondant.