

## **Préparation de diglycérol et triglycérol par polymérisation directe du glycérol en présence de catalyseurs mésoporeux basiques**

### **Preparation of diglycerol and triglycerol via direct polymerisation of glycerol with basic mesoporous catalysators**

Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 10, Numéro 1, 74-82, Janvier - Février 2003, Fondamental

**Auteur(s)** : Gwénaëlle CHARLES, Jean-Marc CLACENS, Yannick POUILLOUX, Joël BARRAULT, Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, UMR CNRS 6503, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France.

**Author(s)** : Gwénaëlle CHARLES, Jean-Marc CLACENS, Yannick POUILLOUX, Joël BARRAULT

**Résumé** : La réaction d'éthérification directe du glycérol en di- ou triglycérol est une voie intéressante de transformation du glycérol. En effet, les polyglycérols mais aussi les esters de polyglycérols trouvent de nombreuses applications comme tensioactifs dans l'industrie chimique. Toutefois les procédés industriels ne conduisent qu'à des mélanges de polyglycérols en utilisant des catalyseurs homogènes très polluants. Ainsi l'objectif de ce travail est la synthèse directe d'une coupe de polyglycérols de faible degré de polycondensation (di + triglycérol) à partir de glycérol en présence de solides mésoporeux basiques et en absence de solvant. La partie essentielle de cette étude a consisté en la synthèse et la modification de solides mésoporeux afin de les rendre actifs, sélectifs et stables dans la réaction d'éthérification du glycérol. Ces modifications se font soit par incorporation soit par imprégnation de différents éléments alcalins ou alcalino-terreux. Les résultats catalytiques obtenus ont montré que les catalyseurs imprégnés par du césium sont les plus actifs pour la préparation de polyglycérols mais qu'ils permettent surtout l'obtention d'une coupe (di + tri) avec une sélectivité proche de 100 %.

**Summary** : Direct etherification of glycerol is one interesting way to transform glycerol. Indeed polyglycerols and also polyglycerols esters have numerous applications as tensioactives in chemical industry. Nevertheless, industrial processes lead to a mixture of polyglycerols and use homogeneous catalysts which are very corrosive. The objective of this work is the direct synthesis, from glycerol and without solvent, of polyglycerols with a low polymerisation degree (di- or triglycerol). The most important part of this work is the synthesis and modification of mesoporous solids to make them actives, selectives and stables for glycerol etherification. These modifications consist in incorporation or impregnation of alkali or alkali earth element. Catalytic results showed that impregnation technique by cesium salts lead to catalysts which are more actives for the preparation of polyglycerols and more selectives in di- + triglycerol, the selectivity being close to 100 %.

**Mots-clés** : catalyseurs solides basiques, polyglycérols, polymérisation, éthérification, glycérol, catalyseurs mésoporeux.

**Keywords** : solids basic catalysts, polyglycerols, polymerization, etherification, glycerol, mesoporous catalysts.

## ARTICLE

### Introduction

Cette étude s'inscrit dans le contexte de la valorisation des agroressources, et principalement du glycérol. Ce dernier résulte en partie de la méthanolyse des triglycérides et est généralement un intermédiaire de nombreux produits de réactions et notamment des polyglycérols. C'est pourquoi le laboratoire s'est intéressé à l'étude de la réaction d'éthérisation sélective du glycérol. L'objectif de ce travail est d'obtenir une coupe sélective de polyglycérols de faibles degrés de polycondensation (di- ou triglycérol) en présence de catalyseurs solides mésoporeux basiques et en absence de solvant.

### Les polyglycérols

Les principales méthodes industrielles de préparation du diglycérol décrites récemment [1-7] conduisent à un mélange de polyglycérols de composition plus ou moins définie nécessitant de nombreuses étapes de neutralisation et de purification. C'est le cas pour la préparation d'un mélange de polyglycérols à haute teneur en diglycérol, à partir de l'épichlorohydrine [1] ou à partir d'isopropylène de glycérol et d'alpha-monochlorohydrine [2]. La réaction entre l'épichlorohydrine et le glycérol [1] est réalisée en présence d'acide sulfurique à une température de 60-70 °C, le glycérol n'ayant pas réagi est distillé. Le produit est purifié par hydrolyse en présence de carbonate de sodium puis le pH est ajusté à 6 par addition d'acide chlorhydrique. Les sels sont précipités puis filtrés, le résidu est éliminé par combinaison d'échangeurs cationiques et anioniques. Après plusieurs distillations, le mélange de polyglycérols obtenu a la composition présentée dans le *tableau 1*.

La réaction entre l'isopropylidène de glycérol et l'alpha-monochlorohydrine [2] est réalisée en présence d'hydroxyde de sodium à 90 °C. L'eau formée est distillée sous vide, les sels sont précipités puis filtrés. Le filtrat est réintroduit dans le réacteur. Le traitement est ensuite le même que pour l'exemple précédent. Le mélange obtenu a la composition présentée dans le *tableau 1*.

Une autre synthèse de diglycérol consiste à faire réagir un mélange équimolaire d'alpha-monochlorohydrine et d'épichlorohydrine, en présence de tétrachlorure d'étain ou d'acide phosphoreux [5]. L'alpha-monochlorohydrine est mis en présence du catalyseur, le mélange est porté à 60 °C. L'épichlorohydrine est ajoutée par portion en prenant garde de ne pas dépasser 80 °C. La réaction est totale en 1 h 00. Une solution de carbonate de sodium à 90 °C est ajoutée en 2 h 00, après 1 h 00 le mélange est neutralisé par ajout d'acide chlorhydrique concentré. Après concentration du mélange sous vide, précipitation des sels et filtration, le produit de réaction est évaporé sous vide afin d'éliminer l'eau. Les mélanges ainsi obtenus ont la composition présentée dans le *tableau 2*.

Le diglycérol peut également être préparé à partir de glycérol en présence de NaOH [3] à 230 °C. Après 8 h 00 de réaction, le mélange contient 12,5 % massique de diglycérol, 1 % de triglycérol et moins de 0,1 % d'autres polyglycérols. Ce mélange est distillé sous une pression de 1,2 mbar à

140 °C puis sous 0,1 mbar à 155 °C. Une troisième distillation est réalisée à 205 °C sous une pression de  $10^{-2}$  mbar. Le produit final contient 98 % massique de diglycérol libéré des sels.

La réaction peut être catalysée par des zéolithes [4] à 240 °C pendant 22 h 00 sous un flux d' azote. Après filtration, le mélange a la composition présentée dans le *tableau 3*.

De plus, certains procédés [4, 6, 7] ont les mêmes objectifs que ceux fixés pour notre étude à savoir la formation sélective de diglycérol et/ou triglycérol, par polymérisation directe du glycérol (*tableau 4*). D' après les rendements (à haute conversion), si le carbonate de sodium est le meilleur catalyseur, il n' est cependant pas réutilisable car il nécessite de coûteuses étapes de lavage. De plus, que ce soit le carbonate de sodium ou les zéolithes, ces catalyseurs ne permettent pas la formation sélective de diglycérol ou triglycérol.

La production industrielle conduit donc à des mélanges où le nombre d' unités glycérol, la structure (linéaire, ramifiée ou cyclique), le nombre de substitution sur la chaîne polyglycérol et les isomères obtenus sont difficilement contrôlés. C' est pourquoi des études sur la synthèse organique des différents isomères de polyglycérols ont été réalisées afin d' étudier leurs propriétés physico-chimiques [8] (biodégradabilité, toxicité, pouvoir irritant). La littérature [8-12] propose les voies de synthèses suivantes (*figures 1, 2 et 3*). Le diglycérol peut être préparé via une série de réactions impliquant le glycérol, l' hydroxyde ou l' oxyde de calcium et le dioxyde de carbone [3], l' ether diallylique est un autre précurseur [10, 11] (*figure 1*). La synthèse du diglycérol peut également être effectuée par une étherification classique de type Williamson, à partir du solkétal activé sous la forme du tosylate (*figure 2*) [8].

Le triglycérol est obtenu par hydroxylation du 1,3-diallylglycérol [12] (*figure 3*).

Ces polyglycérols sont des intermédiaires de synthèse des esters gras de polyglycérols très utilisés industriellement pour leurs propriétés moussantes, émulsifiantes, etc. On les trouve dans des domaines très variés comme par exemple l' alimentaire et les cosmétiques.

La *figure 4* [13] montre que les polyglycérols sont principalement utilisés dans le domaine de l' alimentaire mais ils ont également de nombreux autres domaines d' application qui sont résumés dans le *tableau 5*.

Afin de contrôler leurs propriétés, il est nécessaire de réduire le nombre d' oligomères obtenus lors de la synthèse de ces polyglycérols. C' est pourquoi l' objectif des études effectuées au laboratoire est de réaliser une polymérisation sélective du glycérol afin de limiter les produits obtenus à la coupe di- et triglycérol. Pour cela nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux catalyseurs solides mésoporeux incorporés ou imprégnés par un élément alcalin ou alcalino-terreux.

## Partie expérimentale

### Tests catalytiques

La réaction est mise en œuvre à pression atmosphérique dans un réacteur en verre à cinq cols équipé d'un agitateur mécanique, d'un extracteur d'eau (Dean-Stark) surmonté d'un réfrigérant droit. La réaction est effectuée sous azote à 260 °C avec 50g de glycérol. Le pourcentage massique de catalyseur est de 2 %. Les réactifs et produits sont analysés, après dérivatisation par silylation, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un injecteur on-column et d'un détecteur FID. Un exemple de chromatogramme est présenté dans la *figure 5*.

### Catalyseurs

Les catalyseurs utilisés dans cette étude sont des solides mésoporeux préparés selon la méthode de Beck *et al.* [14] modifiés par un élément alcalin ou alcalino-terreux. Ces catalyseurs sont synthétisés soit par incorporation de l'élément dans la charpente soit par imprégnation.

### Préparation des solides mésoporeux

Les catalyseurs mésoporeux (M) et mésoporeux incorporés avec différents éléments ont été préparés selon un mode opératoire élaboré au laboratoire [15]. On prépare une solution contenant 0,022 mole de NaOH, 23,31 moles d'eau, 0,005 mole de nitrate de l'élément à incorporer (Al, Li, Mg,...) et 0,043 mole de tensioactif (bromure de cetyltriméthylammonium). Cette solution est chauffée à environ 40 °C jusqu'à obtention d'un mélange transparent. Sont ajoutés, goutte à goutte, 0,2 mole d'une solution de silicate de sodium (27 % SiO<sub>2</sub>). Le pH est ajusté à 10,5 avec HCl dilué tout au long de l'ajout. Le gel formé est ensuite transféré dans un autoclave en téflon et placé dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures. Le solide résultant est filtré, lavé à l'eau distillée, séché à 100 °C pendant une nuit. Il est finalement calciné sous air à 550 °C (montée en température de 1 °C.min<sup>-1</sup>) pendant 6 heures (palier).

### Matériaux mésoporeux modifiés par imprégnation

Pour les catalyseurs mésoporeux imprégnés par différents éléments, nous nous sommes inspirés des méthodes décrites par Kloestra [16-18]. La préparation consiste à placer sous agitation pendant deux heures une solution contenant : 5 g d'un silicate ou d'un aluminosilicate mésoporeux calciné, 50 g de méthanol et 0,015 mole du sel de l'élément à imprégner (CsAc, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O,...) soit 25.10<sup>-4</sup> mole d'élément par gramme de catalyseur. Ensuite, le solvant est évaporé sous vide et séché à 100 °C (1 heure), puis calciné sous air sec à 450 °C (montée en température de 1 °C.min<sup>-1</sup>) pendant 6 heures (palier). Tous les résultats catalytiques présentés concernent des solides supportés sur un aluminosilicate mésoporeux préparés avec du bromure de cetyltriméthylammonium comme tensioactif et un rapport Si/Al de 20.

Ces échantillons seront répertoriés selon la nomenclature suivante :

### **E<sub>l</sub>MAI**

avec E = symbole chimique de l'élément imprégné

l = pourcentage massique d'élément mis en jeu lors de l'imprégnation

M = support mésoporeux

Al = aluminosilicate avec un rapport Si/Al = 20

### Caractérisation des solides mésoporeux

Afin de caractériser les catalyseurs, différentes analyses physico-chimiques ont été effectuées : mesure de surface spécifique (BET), diffraction des rayons X (DRX), analyse élémentaire, microscopie électronique à transmission (MET) couplée à des mesures d'EDX. Le principe de ces techniques est décrit brièvement ci-après.

#### BET

Les mesures des surfaces spécifiques des catalyseurs calcinés ont été réalisées à l'aide d'un appareil Micromeritics Flowsorb 2300 par application de la méthode BET.

#### DRX

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature, la structure et la pureté des matériaux synthétisés. Le principe est basé sur la loi de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

avec  $\lambda$  = longueur d'onde des rayons X incidents

n = ordre de diffraction

d = interdistance entre les plans réticulaires

$\theta$  = angle de réflexion

La diffraction a été principalement utilisée pour déterminer les diamètres des pores des MCM-41 ainsi que leur type d'agencement (hexagonal, cubique, lamellaire ou amorphe).

L'appareillage utilisé est un Brucker D5005.

Un exemple de spectre est présenté dans la *figure 6*.

## Analyse élémentaire

Les échantillons sont envoyés au centre d'analyse du CNRS afin de connaître leur composition chimique. Ces analyses sont effectuées après modifications du catalyseur afin de vérifier leur taux d'incorporation ou d'imprégnation ; et après réaction afin de connaître la quantité d'élément restant sur le catalyseur.

## Microscopie électroniques

La microscopie électronique à transmission permet d'accéder à des informations sur la taille des particules de solide mésoporeux ainsi que sur l'organisation des canaux et sur la présence éventuelle de cristallites d'oxyde ou de métal. En outre, l'analyse EDX (Energy Dispersive spectroscopy ray-X) effectuée sur ces matériaux permettra d'apprécier la présence et l'éventuelle dispersion de ces cristallites et leur nature.

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un appareil Philips CM 120 muni d'un filament en  $\text{LaB}_6$ .

## Résultats

### Catalyseurs mésoporeux incorporés

Plusieurs catalyseurs ont été préparés en changeant l'élément incorporé dans la charpente des mésoporeux aluminosilicate. Les résultats obtenus sont présentés dans le *tableau 6*. Ces résultats montrent que l'activité des catalyseurs dépend de la nature de l'élément basique incorporé dans la charpente du solide mésoporeux. De plus, l'activité de ces catalyseurs est nettement plus faible que celles des catalyseurs classiques tel que le carbonate de sodium. En effet, ce dernier permet de convertir 96 % de glycérol en 8 h de réaction alors que ce résultat n'est jamais obtenu en présence des catalyseurs incorporés même après 24 h de réaction (*tableau 6*). Il semble donc que l'incorporation d'un élément alcalin ou alcalino-terreux ne permette pas d'obtenir un matériaux suffisamment basique pour activer le glycérol. Il est possible que l'élément incorporé soit difficilement accessible. De plus, il est à noter que l'activité de ces catalyseurs dépend beaucoup de l'élément incorporé car les catalyseurs incorporés au lanthane ou au manganèse conduisent à des conversions de l'ordre de 90 % après 24 h de réaction (*tableau 6*) alors que ceux incorporés au césium ou à l'aluminium conduisent à une conversion de l'ordre de celle du solide mésoporeux non incorporé. Cependant la sélectivité en coupe di- + triglycérol en présence des catalyseurs incorporés au lanthane et au manganèse est faible puisqu'elle n'est que de 50 % pour le lanthane et de 70 % pour le manganèse.

### Catalyseurs imprégnés

Afin d'augmenter l'activité et la sélectivité des catalyseurs, plusieurs éléments ont été imprégnés sur les solides mésoporeux. Généralement, l'imprégnation conduit à la formation d'amas d'oxydes à la surface du matériaux mésoporeux, dans ce cas le solide mésoporeux joue un rôle de support pour l'espèce active.

## Influence de la nature de l'élément imprégné

Les résultats des *figures 7 et 8* montrent que de nombreux éléments peuvent être utilisés dans la réaction d'etherification du glycérol. Par exemple, le lanthane conduit à l'activité la plus élevée mais à la sélectivité en diglycérol la plus faible. Le magnésium est légèrement moins actif mais plus sélectif. Cependant ces catalyseurs favorisent la formation d'acroléine, résultant de la double déshydratation du glycérol (*Schéma 1*), le caractère basique de ces deux éléments peut faciliter l'arrachement d'un proton conduisant à la formation d'acroléine. Ce produit est toxique pour le corps humain, c'est pourquoi ces catalyseurs n'ont pas été utilisés ultérieurement.

Les catalyseurs contenant du lithium ou du sodium ont une activité et une sélectivité en diglycérol élevées puisqu'elle atteint entre 65 et 70 % de diglycérol à 80 % de conversion du glycérol. Toutefois le résultat le plus intéressant est obtenu en présence de catalyseur au césium, élément réputé pour être basique sans favoriser la formation d'acroléine. Comme tous les catalyseurs contiennent la même quantité molaire d'élément

actif et la masse molaire du césium étant beaucoup plus élevée que celle du lithium ou du sodium, cet élément est donc présent en quantité moindre sur le catalyseur. En effet, si on prend un gramme de support mésoporeux auquel on ajoute  $25 \cdot 10^{-4}$  mole de césium (ce qui représente 0,33 g) il en résulte 1,33 g de catalyseur, ceci conduit donc à un solide contenant  $19 \cdot 10^{-4}$  mole de césium par gramme de catalyseur. De fait, le solide contenant du césium est moins actif que les solides à base de Li, Na, Mg. L'activité pouvant être améliorée en augmentant la quantité d'élément actif, ce catalyseur a été sélectionné pour la suite de l'étude. De plus, la *figure 9* représentant la sélectivité en coupe di- + triglycérol à 80 % de conversion montre qu'en présence du catalyseur imprégné au césium (Cs<sub>33</sub>MAI), la sélectivité est totale en di- + triglycérol.

## Influence de la quantité d'élément imprégné

Les caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs (*tableau 7*) montre que l'ajout de césium entraîne une chute drastique de la surface spécifique BET puisque celle-ci passe par exemple, de 908 à 66 pour le catalyseur contenant 25 % massique de césium (Cs<sub>25</sub>MAI). Cette forte diminution lors de l'imprégnation peut être expliquée soit par la destruction partielle de la structure du solide mésoporeux qui n'est plus visible en diffraction de rayons X (*tableau 7*) soit par la formation de bouchons d'oxyde de césium à l'intérieur des pores. En effet le caractère fortement basique du césium peut favoriser une destruction partielle des murs du catalyseur qui sont sensibles au pH de la solution. Cependant la structure n'est pas totalement détruite comme l'indique le spectre de transmission de microscopie électronique (*figure 10*) puisque le cliché montre la présence de canaux hexagonaux caractéristiques des solides mésoporeux. En outre, l'analyse EDX montre que le césium est présent dans toutes les régions du catalyseur qu'elles aient ou non une structure mésoporeuse. Ce qui indique que le césium est fortement dispersé au sein du catalyseur.

L'activité des catalyseurs dépend de la quantité d'élément actif imprégné. La *figure 11* montre que lorsque la teneur en césium augmente, la conversion est plus élevée puisqu'il faut plus de 25 heures pour atteindre les 50 % de conversion en présence du catalyseur Cs<sub>8</sub>MAl contenant 8,5 % massique de césium (*tableau 7*) alors que 4 heures suffisent lorsque le catalyseur est chargé à 37,5 % (Cs<sub>37</sub>MAl). Toutefois l'augmentation de la conversion n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la teneur en césium. Cependant, le *tableau 7* indique que les catalyseurs perdent beaucoup de césium lors de la réaction catalytique. En effet, le catalyseur Cs<sub>25</sub>MAl contenant 25 % massique de césium avant réaction perd 20 % de césium lors du test catalytique. Ceci peut être expliqué par une désorganisation de la structure mésoporeuse et la dissolution de particules de césium extraporeux lors de la réaction catalytique. Ces résultats semblent indiquer une part non négligeable de catalyse homogène qui pourrait expliquer l'augmentation d'activité. L'analyse élémentaire des échantillons (*tableau 7*) montre que ce phénomène est observé quelle que soit la quantité de césium imprégnée.

Par ailleurs, la *figure 12* représentant la sélectivité en di- triglycérol montre que la coupe di- + triglycérol est proche de 100 % dans tous les cas et ceci même à haute conversion (80 %).

#### *Récupération du catalyseur*

Parmi ces échantillons, deux d'entre eux (Cs<sub>25</sub>MAl et Cs<sub>37</sub>MAl) ont été réutilisés (*figures 13 et 14*). Après réutilisation du catalyseur, on observe une chute de l'activité qui n'est pas en relation avec la quantité de césium présent dans le catalyseur après récupération (*tableau 7*). Il n'y a donc pas de proportionnalité directe entre l'activité et la teneur en césium du catalyseur car bien évidemment, l'addition de césium engendre des sites catalytiques différents. La *figure 14* montre que la sélectivité en diglycérol à haute conversion semble être légèrement inférieure pour les matériaux récupérés ce qui peut être expliqué en partie par la présence de polyglycérols formés lors du premier test catalytique et qui ne sont pas éliminés lors du lavage à l'éthanol. Ceux-ci placés à l'intérieur des pores du catalyseur faussent la quantité exacte de produits formés par la réaction.

#### CONCLUSION

Cette étude a montré qu'il est possible d'utiliser des catalyseurs solides tels que les matériaux mésoporeux dans la réaction d'éthérisation du glycérol en polyglycérols. Lors de cette étude de nouveaux catalyseurs incorporés et imprégnés ont été synthétisés. Les catalyseurs incorporés sont peu actifs pour la réaction excepté le lanthane et le manganèse qui sont actifs (environ 90 % de conversion) mais peu sélectifs (50 % de coupe di- + triglycérol pour le lanthane et 70 % pour le manganèse). Les catalyseurs imprégnés par des sels d'alcalins ou d'alcalino-terreux quant à eux sont tous actifs et sélectifs, le plus performant étant le catalyseur imprégné avec du césium contenant  $25 \cdot 10^{-4}$  mole par gramme de catalyseur. De plus, le césium limite la formation d'acroléine. Le résultat le plus remarquable est la grande sélectivité en coupe di- + triglycérol puisqu'elle atteint 90 % pour une conversion de 80 % alors qu'en présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cette même sélectivité ne dépasse pas les 60 % (*figure 15*).

Les auteurs remercient tout particulièrement Monsieur Gérard Defèz de la Stearinerie Dubois et Fils et Mme Magali Rocher l' Ademe-Agrice pour leur soutien scientifique et financier.

## REFERENCES

Process and apparatus for producing diglycerin, Solvay, Brevet: US5510542 ; 1996.

Process for the preparation of diglycerol and/or polyglycerol, Solvay, Brevet: US 5243086 ; 1993.

Process for the production of diglycerol, Henkel, Brevet: US5710350 ; 1998.

Process for the production mixture of oligoglycerol mixtures of increased diglycerol content, Henkel, Brevet: US5349094 ; 1992.

Process for the preparation of polyglycerols, Solvay, Brevet: US4992594 ; 1991.

Polymerisation of glycerol using a zeolithe catalyst, Unichema, Brevet: US5635588 (1997).

Production of polyglycerol, Nippon Fats and Oils, Brevet: JP61238749 ; 1986.

Debaig C, Benvegny T, Plusquellec D. Synthèse de polyglycérols linéaires et cycliques. Tensioactifs polyglycéryles : synthèse et caractérisations. OCL 2002 ; 9 : 155-62.

Wright HJ, Du Puis RN. Diglycerol by a new ether synthesis. J Am Chem Soc 1946 ; 68 : 446-8.

Wittcoff H, Roach JR, Miller SE. Polyglycerols. I. The identification of polyglycerol mixtures by the procedures of allylation and acetonation: isolation of pure glycerol, J Am. Chem Soc 1949 ; 71 : 2666-8.

Mitsukiro S, Ikuya N, Kazuo M. JP 02169535, Chem Abs 1990 ; 113 : 171499a.

Roach JR, Wittcoff H. Polyglycerols III. Synthesis of triglycerol. J Am Chem So 1949 ; 71 : 3944-6.

Browing P. European Food Additive Market For Polyglycerols, Conférence Rhodia/Novance 2000.

Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JC. Ordered mesoporous molecular sieve synthesized by a LCT mechanism. *Nature* 1992 ; 359 : 710-2.

Clacens JM, Pouilloux Y, Barrault J, Linares J, Goldwasser M. Mesoporous basic catalysts: comparison with alkaline exchange zeolithes (basicity and porosity). Application to the selective etherification of glycerol to polyglycerols. *Stud Surf Sci Catal* 1998 ; 118 : 895-902.

Kloestra KR, van Bekkum H. *J Chem Soc Chem Commun* 1995 ; 1005.

Kloestra KR, van Bekkum H. *Stud Surf Sci Catal* 1997 ; 105 : 431.

Kloestra KR, van Bekkum H. *Catal Lett* 1997 ; 47 : 235.