

Un agro-carburant : éther méthylique de colza

Dès 1987, la France a autorisé la fabrication de **bio** agro-carburants (carburants d'origine agricole), destinés à être incorporés aux carburants et au fioul domestique. Parmi eux, on trouve les esters méthyliques d'huiles végétales (E.M.H.V.) synthétisés à partir d'huile de colza ou d'huile de tournesol et de méthanol. La réaction chimique correspondante est une trans-estérification, c'est-à-dire qu'il lui correspond une équation du type :



On peut préciser pour notre situation :



Pour synthétiser l'ester méthylique de colza ou EMC, un laboratoire de recherche propose le protocole suivant :

Réactifs : Les réactifs mis en jeu sont l'huile de colza, considérée comme constituée principalement d'oléate de glycéryle, et le méthanol anhydre. La réaction est catalysée par une base forte. Comme on réalise la transformation en milieu anhydre et que l'on craint que l'utilisation des ions HO^- (la plus célèbre des espèces basiques dites fortes et la plus facile à mettre en œuvre) ne provoque une réaction non souhaitée de saponification, on choisit comme catalyseur l'ion méthanolate CH_3O^- . On le générera in situ par réaction entre du sodium et du méthanol. Il y a donc dans notre milieu réactionnel du méthanol qui va réagir avec l'huile et du méthanol transformé en méthanolate jouant le rôle de catalyseur.

Quantités à mettre en œuvre :

Huile de colza : $m_1 = 100$ g ; méthanol : $m_2 = 30$ g ; sodium 190 mg.

Opérations :

- 1) Dans un ballon de 250 mL, introduire les 30 g de méthanol. Si vous disposez d'un ballon bicol, surmontez-le d'un réfrigérant à boules, puis versez par le col latéral les 190 mg de sodium que vous avez préalablement découpé et pesé avec toutes les précautions nécessaires (voir pendant la séance).
- 2) Versez ensuite les 100 g d'huile de colza. Bouchez alors le col latéral (avec un bouchon muni d'un thermomètre qui indiquera la température dans le ballon ce sera parfait).
- 3) Porter le milieu réactionnel à reflux pendant 40 minutes.
- 4) Refroidir franchement le contenu du ballon et le transvaser dans une ampoule à décanter. Ajouter 100 mL d'eau déminéralisée puis faites légèrement tourner sans boucher ni retourner l'ampoule à décanter. Laisser les phases liquides se séparer (décantation).
- 5) Récupérer la phase contenant l'EMC dans un bécher propre et sec. Ajouter quelques grains de chlorure de calcium solide et agiter doucement (*séchage du liquide*).
- 6) Transvaser délicatement le liquide (sans faire tomber les grains de CaCl_2 , dans une éprouvette adaptée et noter le volume V_1 récupéré).
- 7) Placer 50 mL de cette phase dans un ballon de 100 mL puis adapter autour du ballon un montage de distillation. L'objectif de cette distillation étant de distiller les impuretés et de laisser l'EMC seul dans le ballon.
- 8) Quand vous décidez d'arrêter la distillation, laissez bien refroidir le ballon avant de passer à la suite (pourquoi ? parce que si vous avez suffisamment poussé la distillation et largement épuisé le bouilleur en méthanol, eh bien ça commence à chauffer très dur dans le ballon... attention les doigts).
- 9) Mesurez le volume récupéré, un bon calcul de rendement vous attend ...
- 10) Analysez le produit : spectre IR, indice de réfraction et CCM (révélation sous vapeurs de I_2).

Données :

nom du réactif ou du produit	méthanol	trioléate de glycéryle (huile de colza)	oléate de méthyle (EMC)	glycérol
masse volumique à 25 °C (en g/cm ³)	0,79	0,82	0,874	1,25
masse molaire (g/mol)	32	878	296	92
température d'ébullition (en °C) Patm	65	>200	>200	148
Indice de réfraction	1,329	1,465-1,469	1,452	1,475

Tableau simplifié de miscibilités (solubilités), très utile pour deviner où est la phase contenant l'EMC dans l'ampoule à décanter (opération 5 dans le protocole) :

	méthanol	EMC	glycérol
méthanol		miscible	miscible
EMC	miscible		non miscible

Toutes les discussions qui suivent sont faites en considérant l'acide oléique comme principale chaîne présente dans les triglycérides de l'huile de colza... Il est possible que d'autres acides gras soient présents et pas forcément en quantités négligeables...

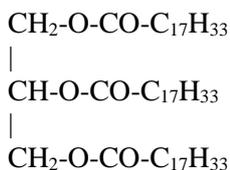
(Cela ne change pas grand-chose aux valeurs de masses molaires)

Préliminaires et approche théorique : Le oléate de méthyle (EMC) pourrait éventuellement être obtenu par une réaction d'estérification entre l'acide oléique de formule $C_{17}H_{33}CO_2H$ et le méthanol de formule CH_3OH .

1. Sans développer le groupe ($C_{17}H_{33}$ -), donner la formule semi-développée d'oléate de méthyle en faisant apparaître le groupe fonctionnel ester. Ecrire l'équation-bilan de la réaction proposée dans cette question.
2. Combien y a-t-il de doubles liaisons dans la chaîne $C_{17}H_{33}$ - ?
3. Le protocole expérimental communiqué par le laboratoire de recherche correspond à un autre type de réaction dont le bilan stoechiométrique est : 1 mol de trioléate de glycéryle + 3 mol de méthanol \rightarrow 3 mol d'EMC + 1 mol de glycérol. Evaluer l'ordre de grandeur de la masse m_2 de méthanol qu'il faudrait faire réagir avec la masse $m_1 = 100$ g d'huile de colza dans les conditions stoechiométriques. Justifier la réponse.
4. Justifier l'appellation « trans-estérification » pour cette réaction (celle que vous avez réalisée).

Etude du protocole :

5. Préparation du catalyseur : écrire l'équation de la réaction entre le sodium et le méthanol. Quel est le danger principal si cette réaction s'emballer un peu trop ?
6. Montrer que dans les conditions expérimentales du protocole, le méthanol est en excès.
7. Calculer l'ordre de grandeur de la masse maximale d'EMC que l'on peut ainsi espérer obtenir.
8. **Déterminer le rendement de votre synthèse** (rapport entre la masse d'EMC obtenue et celle d'EMC théoriquement attendue).
9. Quelles sont les espèces présentes dans le mélange réactionnel quand la réaction est terminée (lorsque l'on décide d'arrêter le chauffage à reflux) ?
Choisir, sans justifier, parmi les quatre méthodes proposées celle qui permet de séparer par gravité la phase liquide contenant l'ester : distillation ; hydrodistillation ; décantation ; Filtration.
10. A quel stade du protocole le catalyseur est-il éliminé ? (on écrira une équation de réaction)
11. Quelle principale espèce parasite présente dans la phase contenant l'EMC élimine-t-on par distillation ? Justifier la réponse.
12. Sur quelle partie de la molécule (d'huile ou d'EEO) se fixe le diode lors de la révélation en CCM ?
13. Catalyser cette réaction avec des ions HO^- coute beaucoup moins cher ! Mais les industriels signalent que l'utilisation d'une trop grande quantité de ce catalyseur (l'ion hydroxyde HO^-) favorise, dans les conditions de l'expérience, une réaction parasite entre les ions hydroxyde contenus dans le catalyseur et le trilinoléate de glycéryle dont la formule est donnée ci-dessous :



- a) Nommer ce type de réaction et donner ses caractéristiques.
- b) Proposer une équation pour cette réaction.
- c) Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Compléments

14. Proposer un mécanisme pour la réaction de trans-estérification réalisée pendant la séance (ce mécanisme commence par l'attaque du catalyseur sur un carbone fonctionnel d'un groupe ester).
15. Calcul de l'énergie libérée par la combustion d'1 mol d'EMC, à comparer avec l'énergie libérée par la combustion de 2 mol d'octane (pour avoir un nombre de C consommés comparable, on pourra affiner le mode de comparaison). *Le raisonnement et le mode de calcul, même s'il n'est pas rigolo, sera basé sur les énergies de liaison (liaison formée = énergie libérée, liaison rompue = énergie prise par le système)*

liaison	D_{X-X}	liaison	D_{X-X}
H—H	432	C—H	410
F—F	155	C—C	348
Cl—Cl	240	C=C	612
Br—Br	190	C—O	356
I—I	150	C=O	795 *
H—F	565	C=O	708 **
H—Cl	428	C—Cl	327
H—I	295	N≡N	940
H—O	460	N=O	628
H—N	388	O=O	494

Énergies de liaisons (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

16. Discussion essence diesel /essence super... (octane / iso-octane)

La différence entre les essences super et diesel ?

Le super liquide est injecté dans un des pistons du moteur, comprimé, puis explose suite à l'étincelle produite par une bougie. Le super supporte donc une certaine compression, c'est-à-dire que son volume à l'état liquide peut être diminué sous l'effet d'une forte pression.

Le diesel liquide ne supporte pas la compression, c'est-à-dire qu'une forte pression (le piston qui appuie ne serait-ce qu'un peu) déclenche une explosion spontanée du liquide sans avoir besoin de bougie d'allumage.

L'hydrocarbure de référence dans l'essence super est l'iso-octane ou 2,2,4-triméthylpentane.

L'hydrocarbure de référence dans l'essence diesel est l'octane.

- Comparer les deux structures moléculaires et justifier les comportements de ces deux espèces vis-à-vis d'une forte compression.
- L'EMC est-il un carburant de substitution au diesel ou au super ?

Remarque :

Une présentation sur la spectroscopie infra-rouge est proposée pendant la séance et permettra de mieux comprendre les différents spectres obtenus. Le spectroscope IR du lycée est associé à une bibliothèque assez fournie qui permettra peut-être de faire la différence entre les différentes espèces de notre système chimique (triglycéride, ester méthylique, méthanol, glycérol).

L'usine Saipol à Sète

<http://www.bioenergie-promotion.fr/43555/saipol-investit-285-millions-deuros-dans-les-bioenergies-sur-le-port-de-setes/?Saipol+investit+28%2C5+millions+d%26rsquo%3Beuros+dans+les+bio%3CA9nergies+sur+le+port+de+S%3CA8tes&RSS&RSS+Reader#>

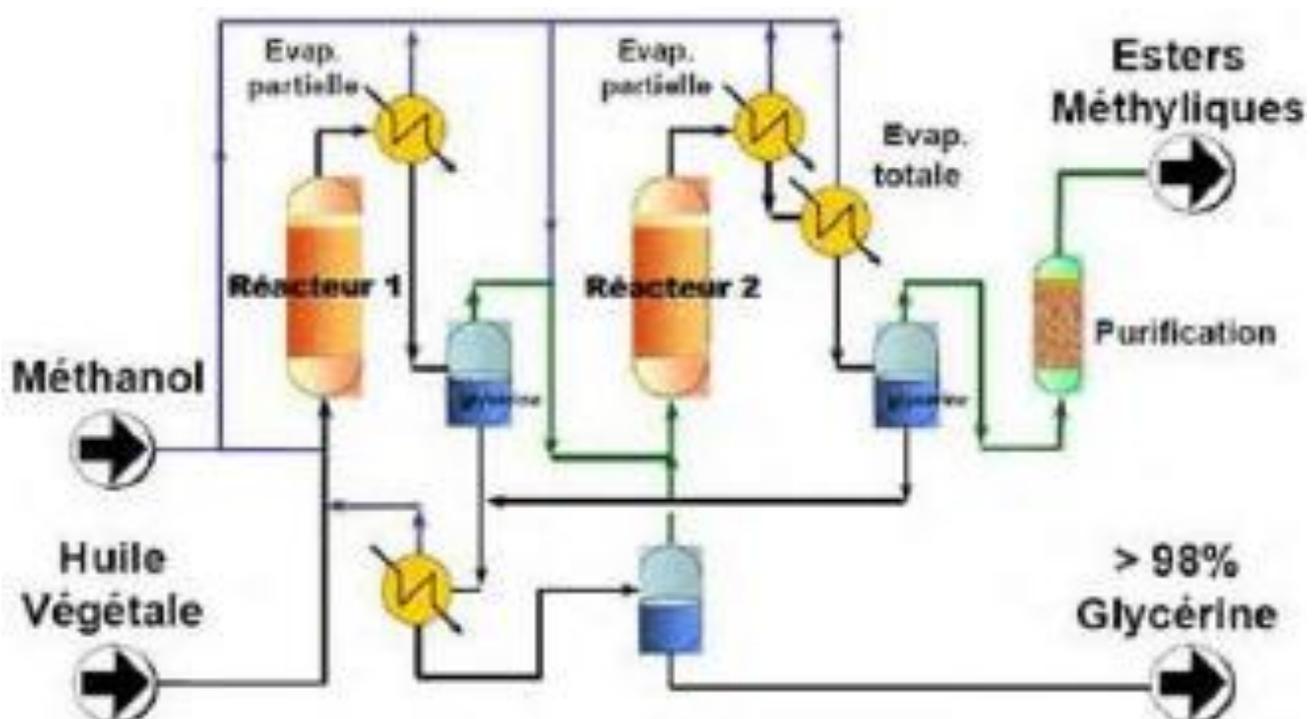
L'usine Saipol à Bassens

Revalorisation des déchets dans le processus de fabrication. C'est ce que fait l'usine de Saipol, à Bassens (Gironde).

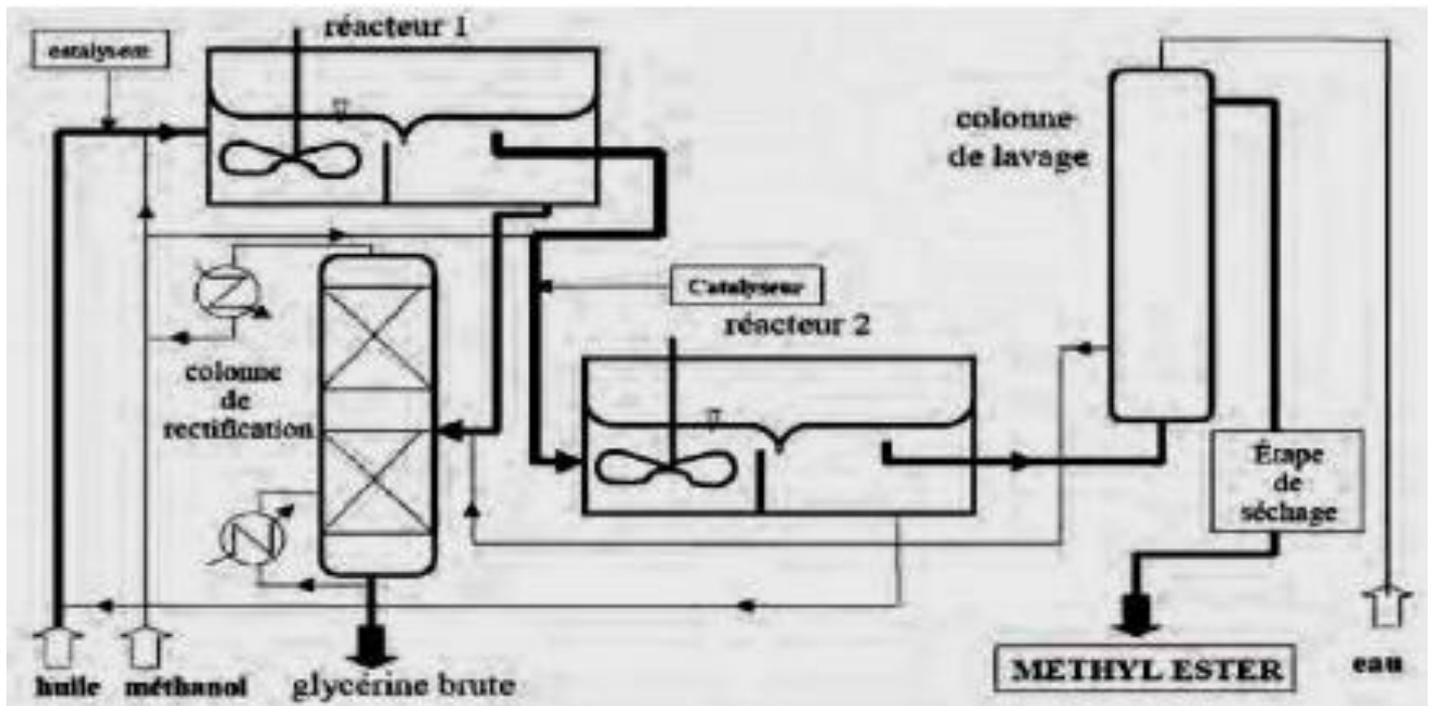
Ce site traite des graines de tournesol pour produire de l'huile alimentaire, des tourteaux pour l'alimentation animale, un agrodiesel (l'EMC) et de la glycérine végétale pour l'industrie cosmétique ou la chimie verte. Mais l'usine va plus loin dans son exploitation de toutes les ressources de la précieuse graine. La plus grande unité de décorticage d'Europe s'est dotée d'**une chaudière biomasse qui brûle les coques de graine pour produire la vapeur nécessaire aux ateliers de production.**



Le procédé :



+ ancien :



Et le glycérol ?

<http://www.faiteslepleindavenir.com/2016/03/31/diester-chimie-vegetale-glycerine/>