

Un biocarburant : L'ester méthylique de colza

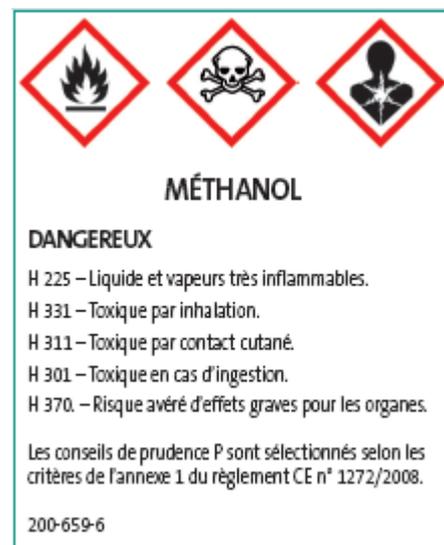
Dès 1987, la France a autorisé la fabrication de biocarburants (carburants d'origine agricole), destinés à être incorporés aux carburants et au fioul domestique. Parmi eux, on trouve les esters méthyliques d'huiles végétales (E.M.H.V.) synthétisés à partir d'huile de colza ou d'huile de tournesol et de méthanol. Pour synthétiser l'ester de colza ou EMC, un laboratoire de recherche propose le protocole ci-dessous.

Réactifs : Les réactifs mis en jeu sont l'huile de colzas, considérée comme constituée principalement de trioléate de glycéryle, et le méthanol anhydre. La réaction est catalysée par une base forte. Comme on réalise la transformation en milieu anhydre, on choisit, comme catalyseur, l'ion méthanolate CH_3O^- au lieu de OH^- qui pourrait provoquer une réaction de saponification, non souhaitée.

Huile de colza : $V_1 = 100 \text{ cm}^3$

Méthanol : $V_2 = 30 \text{ cm}^3$;

Catalyseur : méthanolate de sodium $m_3 = 0,5 \text{ g}$



Opérations :

- Dans un ballon bicol de 250 cm^3 muni d'une agitation, introduire 0,5 g de catalyseur puis 30 cm^3 de méthanol. Adapter un réfrigérant ascendant à boules et une ampoule de coulée,
- Agiter pour dissoudre le catalyseur. Ajouter alors 100 cm^3 d'huile de colza. Remplacer l'ampoule de coulée par un thermomètre qui indiquera la température du milieu réactionnel.
- Porter le milieu réactionnel à reflux, sous vive agitation pendant 30 minutes.
- Refroidir franchement le contenu du ballon et le transvaser dans une ampoule à décanter. Ne pas agiter, laisser les phases liquides se séparer.
- Récupérer la phase contenant l'EMC. Noter le volume récupéré.
- Placer 50 cm^3 de cette phase dans un ballon de 100 cm^3 puis adapter autour du ballon un montage de distillation. L'objectif de cette distillation étant d'éliminer les impuretés et de laisser l'EMC seul dans le ballon.
- 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 aux doigts !!!).
- Mesurez le volume récupéré, un bon calcul de rendement vous attend.
- Analysez le produit (indice de réfraction officiel de l'EMC dérivé de l'acide oléique : 1,4522)

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	0,89	1,25
masse molaire (g/mol)	32	878	294	92
température d'ébullition (en °C) Patm	65	>200	>200	148

	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.

I. Préliminaires et approche théorique :

1. L'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 . Sans développer le groupe ($C_{17}H_{33}$ -), donner la formule semi-développée du l'oléate de méthyle en faisant apparaître le groupe fonctionnel ester.



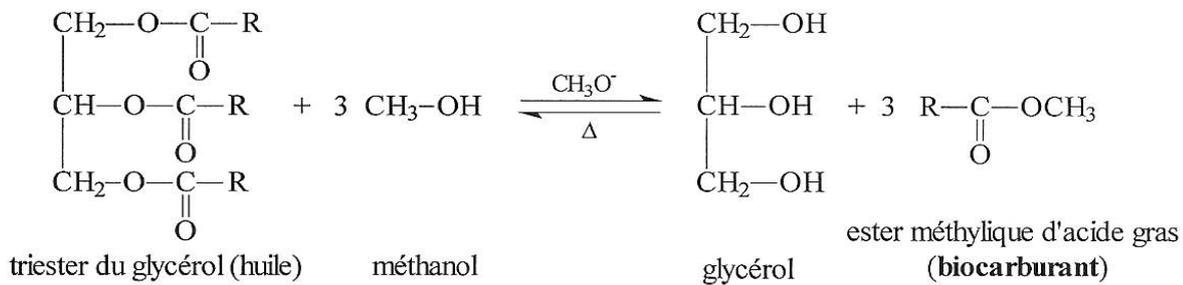
2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction proposée dans cette question.



II. Etude du protocole :

Montrer que dans les conditions expérimentales du protocole, le méthanol est en excès.

1. Calculer les quantités de matière des réactifs puis en déduire la masse maximale d'EMC que l'on peut ainsi espérer obtenir (masse théorique).



Quantité de matière en trioléate de glycéryle : $n_1 = \rho_{\text{triol.}} \cdot V_1 / M_{\text{triol.}} = 0,82 \cdot 100 / 878 = 0,094 \text{ mol}$

Quantité de matière en méthanol : $n_2 = \rho_{\text{méth.}} \cdot V_2 / M_{\text{méth.}} = 0,79 \cdot 30 / 32 = 0,741 \text{ mol}$

Réactif en défaut : $n_2 / 3 = 0,741 / 3 = 0,25 > n_1 / 1 = 0,094$

Masse théorique de biodiesel : $m_{\text{théo.}} = 3 \cdot n_1 \cdot M = 3 \cdot 0,094 \cdot 294 = 82,9 \text{ g}$

2. Calculer les différents rendements suivants :

a) Rendement en brut (= masse de diester brut / masse théorique)

Masse diester brut obtenu : 95,5 g

$R_{\text{brut}} = 95,5 / 82,9 = 115,2 \%$ Le rendement est supérieur à 100 % car le biodiesel brut obtenu contient du méthanol (excès).

b) Rendement de la distillation (= masse de diester / masse distillée)

Masse distillée : 50,0 g

Masse de diester obtenu : 46,8 g

$R_{\text{distil.}} = 42,9 / 50,0 = 85,8 \%$

c) Rendement global de la synthèse (= masse de diester pur (si on avait tout distillé) / masse théorique)

$R_{\text{synth.}} = R_{\text{brut}} \cdot R_{\text{distil.}} = 1,15 \cdot 0,858 = 98,8 \%$

3. Quelle principale espèce parasite présente dans la phase contenant l'EMC élimine-t-on par distillation ? Justifier la réponse.

Lors de la distillation nous éliminons l'excès de méthanol. La température de tête de colonne est de 68°C, température d'ébullition du méthanol

III. Quelques questions se référant à la visite de l'usine Diester de Bassens :

Contrairement à notre protocole, le process industriel nécessite que l'huile subisse quelques traitements préalables pour éliminer les polluants de la réaction :

Eau : provenant de l'huile (tolérance : 0,05%) ; provenant du méthanol (tolérance : 0,1%). Consomme le catalyseur, génère des savons à partir de l'huile.

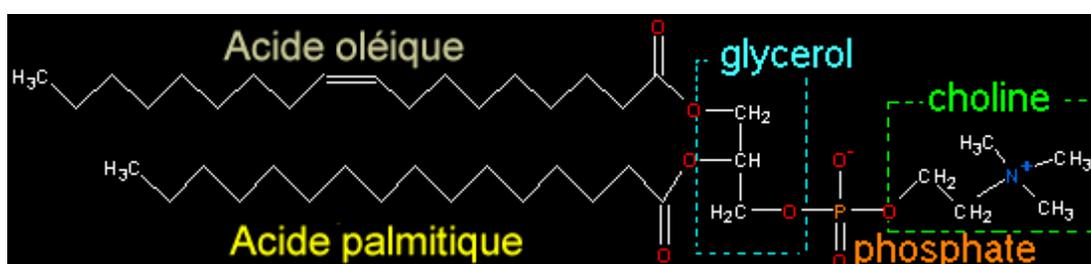
Acides gras libres : provenant de l'huile (tolérance : 0,05%). Consomment le catalyseur, génère des savons.

Phospholipides : provenant de l'huile (tolérance : 5 ppm). Gênent la séparation ester/glycérine.

1. Retrouver les formules des composés suivants :

a) Acide gras libre : **un acide gras est un acide carboxylique RCOOH. Les acides gras naturels possèdent une chaîne carbonée de 4 à 28 atomes de carbone (généralement un nombre pair, puisque la biosynthèse des acides gras implique l'acétyl-coenzyme A - une coenzyme porteuse d'un groupement qui contient deux atomes de carbone). Par extension, le terme est parfois utilisé pour désigner tous les acides carboxyliques à chaîne carbonée non cyclique. On parle d'acide gras à longue chaîne pour une longueur de 14 à 24 carbones et à très longue chaîne s'il y a plus de 24 carbones.**

b) Phospholipide : **Ce sont des lipides possédant un groupe phosphate, autrement dit, il s'agit d'un assemblage de deux acides gras, de glycérol et de phosphate soit**



2. Retrouver les équations des réactions parasites :

a) Hydrolyse des esters :



b) Saponification des esters:



c) Salification des acides gras libres :

