

Un biocarburant : 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. (Aucune connaissance théorique n'est nécessaire à propos de cette réaction.) 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 colza, 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 et qu'on craint que l'utilisation des ions HO^- provoque une réaction non souhaitée de saponification, on choisit comme catalyseur l'ion méthanolmate CH_3O^- . On le générera in situ par réaction avec du sodium.

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

Opérations :

- 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).
- Versez ensuite les 100 g d'huile de colza. Bouchez alors le col latéral (pourquoi pas avec un bouchon muni d'un thermomètre qui indiquera la température dans le ballon).
- Porter le milieu réactionnel à reflux pendant 40 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 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.
- 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).
- Mesurez le volume récupéré, un bon calcul de rendement vous attend
- Analysez le produit (indice de réfraction officiel d' EMC dérivé de l'acide oléique : 1,4522)

On peut aussi tenter une CCM...

Données :

nom du réactif ou du produit	méthanol	trioléate de glycéryle (majoritaire dans l'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	885,5	296,5	92
température d'ébullition (en °C) Patm	65	>200	>200	148

Tableau simplifié de miscibilité (solubilité)

	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.

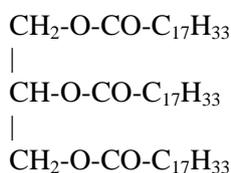
Préliminaires et approche théorique : L'oléate de méthyle (EMC) pourrait éventuellement être obtenu par une réaction d'estérification entre l'acide linoléique de formule $C_{17}H_{33}CO_2H$ et le méthanol de formule CH_3OH .

- Sans développer le groupe ($C_{17}H_{33}-$), donner la formule semi-développée de l'oléate de méthyle en faisant apparaître le groupe fonctionnel ester. Ecrire l'équation-bilan de la réaction proposée dans cette question.
- Le protocole expérimental communiqué par le laboratoire de recherche correspond à un autre type de réaction dont le bilan stoechiométrique est : 1 mol d'oléate 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.

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

1. Calculer l'ordre de grandeur de la masse maximale d'EMC que l'on peut ainsi espérer obtenir.
2. Quelles sont les espèces présentes dans le mélange réactionnel quand la réaction est terminée ? Choisir, sans justifier, parmi les quatre méthodes proposées celle qui permet de séparer par gravité la phase liquide contenant l'ester. [Distillation ; Hydrodistillation ; Décantation (dans une ampoule à décanter) ; Filtration]
3. Quelle principale espèce parasite présente dans la phase contenant l'EMC élimine-t-on par distillation ? Justifier la réponse.
4. Le rendement de cette réaction est égal au rapport entre la masse d'EMC obtenue et celle d'EMC théoriquement attendue. Sachant que le volume d'EMC obtenu est 80 cm^3 , choisir, parmi les trois valeurs proposées ci-dessous, celle du rendement de cette synthèse : 42 % ; 71 % ; 100 %

Lorsque l'on procède à cette réaction en choisissant HO^- comme catalyseur, les industriels signalent que l'utilisation d'une trop grande quantité de ce catalyseur 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 :



- Nommer ce type de réaction et donner ses caractéristiques.
- Proposer une équation-bilan pour cette réaction.
- Présenter l'équation de la réaction entre le sodium solide et le méthanol (permettant d'obtenir l'ion méthanolate, catalyseur plus sélectif).
- Expliquer le mot « sélectif ».