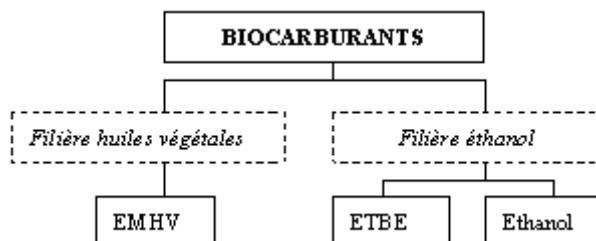


SYNTHESE D'UN BIOCARBURANT : L'ester méthylique de colza (EMC) ou diester[®]

La diminution des réserves pétrolières, l'augmentation de la pollution, les craintes suggérées par le réchauffement planétaire et cependant la nécessité de se déplacer sont autant de phénomènes qui nous poussent à trouver de nouveaux carburants pour nos transports : les biocarburants.

Les biocarburants sont des carburants obtenus à partir d'une matière première végétale (biomasse). Il existe deux grandes filières de production des biocarburants : la filière éthanol qui comprend l'éthanol et l'ETBE (éthyl tertio butyl éther) pour les véhicules essence et la filière des huiles végétales avec l'EMHV (esters méthyliques d'huiles végétales) pour les véhicules diesel.



En utilisant de l'huile végétale de colza on obtient une EMHV particulière : l'ester méthylique de colza : EMC.

I. Qu'est-ce que l'EMC et quelles sont ses propriétés ?

Il s'agit d'un ester méthylique qui dérive du colza.

Il est en effet le produit de la transestérification du triester contenu dans l'huile de colza avec du méthanol.

La formule de cette substance est $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3$

Propriétés :

► **Indice cétane :**

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer. Cette caractéristique est particulièrement importante pour le gazole où le carburant doit « s'auto-enflammer » sous l'effet de la compression de l'air enfermé dans le cylindre.

Le zéro de l'échelle de cet indice est donné par la valeur du méthylnaphtalène qui a une forte résistance à l'inflammation et la valeur 100 est donnée par le cétane qui s'enflamme facilement.

► **PCI massique :**

Il s'agit de l'énergie libérée lors de la combustion d'un kilogramme de carburant

► **PCI volumique :**

Il s'agit de l'énergie libérée lors de la combustion d'un litre de carburant.

Caractéristiques physico-chimiques :

Caractéristiques	Gazole	Huile de colza	Ester de Colza	Remarques
Indice cétane	49 à 51,5	32 à 36	52 à 52,5	Les pouvoirs d'auto inflammation sont similaires (7% d'écart relatif)
Viscosité (PI)	$\approx 2,6 \cdot 10^{-2}$	$\approx 1,2 \cdot 10^{-1}$	$\approx 2,6 \cdot 10^{-2}$	
PCI volumique à 20°C en kJ.L ⁻¹	$3,5 \cdot 10^4$?	$3,3 \cdot 10^4$	Les PCI de l'ester sont plus faibles
PCI massique à 20°C en kJ.kg ⁻¹	$4,2 \cdot 10^4$?	$3,8 \cdot 10^4$	

La transformation des huiles en esters méthyliques permet de réduire la masse moléculaire à un tiers de celle de l'huile, de réduire la viscosité d'un facteur huit et d'augmenter la volatilité. L'EMC possède toutes les propriétés essentielles pour être un bon carburant. Il peut donc jouer ce rôle.

Ainsi, étant donné les similitudes, il semble possible de substituer l'EMC au diesel soit de façon partielle soit de façon totale.

Le diester, mot-valise formé par la contraction de diesel et ester, est une marque déposée par Sofiproteol.

C'est aussi un terme devenu commun pour désigner en France, les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV), le biodiesel en Europe et en Amérique du Nord.

La France produit chaque année environ 300.000 tonnes de diester, soit à peine 1 % du carburant consommé. En France, ce carburant est mélangé au diesel traditionnel à faible pourcentage sans signalisation spécifique.

II. Expérience

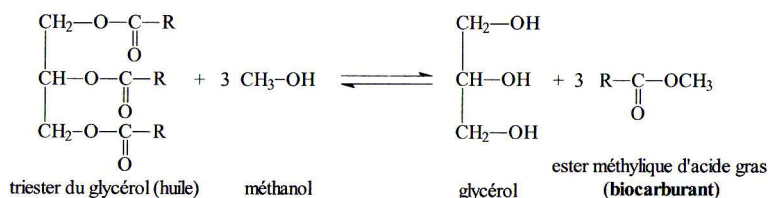
1. La réaction de synthèse :

L'huile de colza est constituée essentiellement de trioléate de glycéryle (58 %) , trilinoléate de glycéryle (22%) et de trilinolénate de glycéryle (9 %) qui sont des triesters du glycérol (propane 1-2-3 triol) et d'acides gras insaturés et d'autres triester d'acide gras saturés.

Ecrire les formules des acides gras suivants (le préfixe octadéc- correspond à 18 C) :

- acide oléique ou acide octadéc-9-énoïque :
- acide linoléique ou acide octadéca-9,12-diénoïque :
- acide linoléique ou acide octadéca-9,12,15,-triénoïque :

La réaction de transestérification permettant d'obtenir l'EMC est la suivante :



Les réactions d'estérification ou de transestérification sont des réactions limitées (nécessité d'introduire un réactif en excès), lentes (nécessité d'un catalyseur pour accélérer la réaction) et athermiques (le fait de chauffer le milieu réactionnel permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement mais n'intervient pas dans le rendement).

L'équation générale d'une estérification est **acide + alcool = ester + eau**

L'équation générale d'une transestérification est **ester1 + alcool1 = ester2 + alcool2**

2. Mode opératoire : préparation du montage réactionnel

ATTENTION :



Du fait de la nocivité des vapeurs de méthanol et de la réactivité du sodium métal, il est impératif d'effectuer les deux premières manipulations sous la hotte. Il est impératif de porter des lunettes de sécurité durant tout le TP.

- sous la hotte à l'aide d'une éprouvette graduée prélever 10 mL de méthanol. Les verser dans un ballon.
- Demander au professeur d'ajouter 0,06 g de sodium. Attendre jusqu'à ce qu'il ne reste plus de traces de sodium. On ajoute du sodium pour initier la réaction et déplacer l'équilibre.

Qu'observe-t-on ?

Ecrire les demi équations électroniques qui ont lieu : les couples concernés sont $\text{Na}^+_{(\text{solvaté})} / \text{Na}_{(s)}$ et $\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} / \text{H}_2(\text{g})$, $\text{CH}_3\text{O}^-_{(\text{solvaté})}$. Puis l'équation de la réaction du méthanol avec le sodium.

- Ajouter 125 mL d'huile de colza.

Quel est l'aspect du mélange réactionnel ?.....

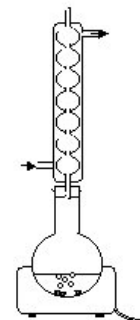
- boucher le ballon jusqu'à votre paillasse, mettre un barreau aimanté dans le ballon puis faire chauffer à 100 °C à reflux tout en agitant pendant une heure.

Indiquez sur le schéma le sens de circulation de l'eau dans le réfrigérant

- Laisser refroidir le contenu du ballon.

3. Equation de la transformation chimique

Données :



nom du réactif ou du produit	méthanol	huile de colza	EMC	glycérol
masse volumique à 25 °C (en g/mL)	0,79	0,92	0,87	1,26
masse molaire (g/mol)	32	≈ 884	≈ 294	92
Solubilité dans l'eau	Très soluble	non	non	oui
température d'ébullition (en °C) sous pression normale	65	>200	>200	148

Calculer les quantités initiales d'huile et de méthanol.

Compléter les trois premières lignes du tableau d'avancement suivant :

	Huile	+ 3 CH ₃ OH	→	glycérol	+ 3 EMC	
Etat initial						x = 0
Etat intermédiaire						x
Etat final Si la réaction était totale.						x _{max} =
ETAT FINAL						x _f =

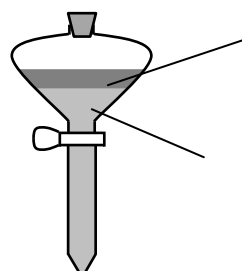
Quel est le réactif limitant ?.....

Calculer le volume de glycérol obtenu si la réaction était totale :

4. Extraction et purification de l'ester.

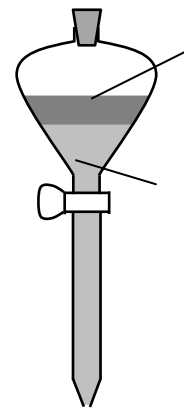
- Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Laisser décanter (la décantation n'est pas instantanée : elle dure environ 10 minutes)

En supposant la réaction totale, indiquer ce que contient chaque phase



	méthanol	EMC	glycérol
méthanol		miscible	miscible
EMC	miscible		non miscible

- Eliminer la phase inférieure. (la conserver pour caractériser un produit de la réaction)
- Laver la phase organique restante avec 20 mL d'eau distillée : introduire 20 mL d'eau distillée dans l'ampoule, agiter, laisser décanter (la décantation n'est pas instantanée). Cette étape nous permet de récupérer le méthanol contenu dans la phase supérieure ainsi que les restes de glycérol.



Indiquer ce que contient chaque phase :

- Eliminer la phase aqueuse. La conserver précieusement dans un erlenmeyer muni d'un bouchon.

Récupérer la phase organique dans un bécher de 250 mL puis ajouter une spatule du sulfate de magnésium anhydre. Qu'observe-t-on. Continuer l'opération jusqu'à ce que l'ajout de sulfate de magnésium ne modifie plus rien (environ 10g seront nécessaires). Quel est le rôle de ce produit ?

- Filtrer dans un erlenmeyer de 250 mL, le filtrat contient l'EMC.

5. Caractérisation des produits de la réaction de transestérification

- Mise en évidence du glycérol dans la phase aqueuse

Le glycérol forme un complexe bleu indigo avec l'ion cuivre II en milieu basique qui se différencie du précipité d'hydroxyde de cuivre.

Introduire quelques millilitres de la phase aqueuse obtenue précédemment dans un tube à essai, ajouter quelques gouttes de soude molaire puis quelques gouttes de sulfate de cuivre molaire, observer.

Conclusion :

6. Rendement de la réaction de transestérification

Peser l'EMC obtenu.

- Remplir la dernière ligne du tableau d'avancement.
- Calculer le taux d'avancement final de la réaction

.....

- Conclure.

.....

III. Mesures de viscosité

Nous allons maintenant déterminer la viscosité de notre EMC formé ainsi que celle de l'huile de colza. Pour cela il faut déterminer la vitesse de chute d'une goutte de permanganate de potassium dans l'EMC, puis dans l'huile. On pourra en déduire la viscosité.

1. Expérience

- Remplir au maximum la burette graduée avec l'EMC formé précédemment, dépasser largement la graduation 0.
- A l'aide d'un compte goutte déposer une goutte de permanganate de potassium (entraîner vous d'abord à faire des gouttes régulières), sur l'EMC contenu dans la burette.
- Déclencher le chronomètre lorsque la goutte a atteint la graduation 0. Puis arrêter le chronomètre lorsque la goutte atteint la graduation 25.
- Noter le temps qu'a mis la goutte pour parcourir cette distance, $\Delta t = \dots\dots\dots$
- Mesurer à l'aide d'une règle sur la burette la distance en cm parcourue par la goutte $d = \dots\dots$
- En déduire la vitesse de la goutte en m.s^{-1} .
- Refaire la même expérience en mettant de l'huile de colza dans la burette.

Résultats :

Dans l'EMC : $\Delta t = \dots\dots\dots$; $d = \dots\dots\dots$ puis $v = \dots\dots\dots$

Dans l'huile : $\Delta t = \dots\dots\dots$; $d = \dots\dots\dots$ puis $v = \dots\dots\dots$

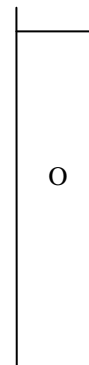
Que constatez-vous ? $\dots\dots\dots$

2. Exploitation : un peu de mécanique

On étudie la chute de la goutte de permanganate de potassium dans l'EMC (puis dans l'huile de colza) dans le référentiel terrestre.

Quelles sont les 3 forces qui s'exercent sur la goutte au cours de sa chute ?

.....
.....
.....



Faire un dessin de ces 3 forces sans souci d'échelle sur le schéma suivant :

L'expression de la force de frottements \vec{f} est :

$$\vec{f} = - 6.\pi.\eta.r. \vec{v}$$

Avec η : viscosité du fluide en poiseuille (Pl)
 r : rayon de la goutte en mètre (m)
 v : vitesse de la goutte en m.s^{-1}

Donnez l'expression de la norme P du poids \vec{P} de la goutte et de la norme Π_A de la poussée d'Archimède $\vec{\Pi}_A$ qui s'exerce sur la goutte en utilisant les notations suivantes :

V_{goutte} : volume de la goutte en m^3
 μ_{KMnO_4} : masse volumique de la solution de permanganate de potassium en kg.m^{-3} .
 μ_{EMC} : masse volumique de l'EMC en kg.m^{-3} .
 g : constante de gravité terrestre (9.81 m.s^{-2})

P =

Π_A =

Lorsque la goutte atteint la graduation 0 de la burette elle possède un mouvement rectiligne et uniforme. Etablir l'équation vectorielle correspondant à la première loi de Newton appliquée à la goutte :

En projetant sur un axe Oz orienté vers le bas, on obtient :

$$- 6.\pi.\eta.r.v + (\mu_{KMnO4} - \mu_{EMC}). V_{goutte}.g = 0$$

Montrer que l'on peut écrire

$$\eta = \frac{(\mu_{KMnO4} - \mu_{EMC}).V_{goutte}.g}{6.\pi.r.v}$$

Démonstration :

3. Calcul de la viscosité η

Données :

► Avec le compte goutte utilisé, on peut estimer le volume moyen d'une goutte à 0,050 mL. (avec 20 gouttes on obtient 1,0 mL). Montrer qu'alors le rayon d'une goutte est égal à $2,3.10^{-3} m$.

On rappelle que $V_{sphère} = \frac{4}{3} .\pi.r^3$

.....
.....
.....

- $\mu_{KMnO4} = 950 \text{ kg.m}^{-3}$.
- $\mu_{EMC} = 870 \text{ kg.m}^{-3}$.

Application numérique : En utilisant les paragraphes III.1. et III.2. calculez en poiseuille la viscosité η de l'ester méthylique de colza (EMC) :

$\eta_{EMC} =$

Puis calculez en poiseuille la viscosité de l'huile de colza ($\mu_{huile} = 920 \text{ kg.m}^{-3}$) :

$\eta_{huile \text{ de colza}} =$

Comparer les valeurs obtenues avec celles du tableau introductif (page 1)

.....
.....
.....
.....

Pourquoi n'utilise-t-on pas directement de l'huile colza dans nos moteurs ?

.....
.....