

Biodiesel uit plantaardig afval

In een recent proefschrift is beschreven hoe uit plantaardig afval biodiesel kan worden geproduceerd. In een bioreactor worden in het plantenafval aanwezige stoffen als cellulose, vetten en eiwitten door een mix van bacteriën omgezet tot ethanol en zuren waaronder voornamelijk ethaanzuur (CH_3COOH). Het onderzoek richtte zich op een methode om ethanol en ethaanzuur om te zetten in stoffen die geschikt zijn om met diesel te mengen.

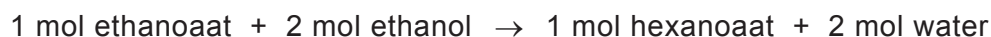
Ethanol wordt veel gebruikt als brandstof voor benzineauto's, maar ethaanzuur is niet geschikt als brandstof. Dit heeft onder andere te maken met de lage verbrandingswarmte van ethaanzuur.

Omdat brandstoffen per liter afgerekend worden, is een vergelijking van de verbrandingswarmte per liter brandstof gebruikelijk. De verbrandingswarmte wordt dan uitgedrukt in MJ L^{-1} . De verbrandingswarmte van 1,0 L ethanol bedraagt 24 MJ L^{-1} . De verbrandingswarmte van ethaanzuur is lager dan deze waarde.

- 2p **16** Laat met een berekening zien dat de verbrandingswarmte van 1,0 L ethaanzuur lager is dan de verbrandingswarmte van 1,0 L ethanol. De dichtheid van ethaanzuur bedraagt $1,05 \text{ kg L}^{-1}$.

- 1p **17** Geef nog een reden waarom ethaanzuur niet geschikt is als brandstof in auto's.

In het reactiemengsel in de bioreactor komt ethaanzuur voornamelijk voor als ethanoaat. Om het gevormde ethanoaat toch nuttig te kunnen toepassen, is onderzocht of met de mix van bacteriën het ethanoaat omgezet kan worden tot een voor biodiesel bruikbare grondstof. In het onderzoek is het gelukt om in de bioreactor de ontstane ethanoaat-ionen met het aanwezige ethanol om te zetten tot hexanoaat-ionen. Deze omzetting wordt ook door de mix van bacteriën uitgevoerd. De hexanoaat-ionen vormen de grondstof voor de biodiesel. De totaalvergelijking van de reactie van ethanoaat met ethanol kan als volgt worden weergegeven:



Het gevormde hexanoaat wordt na afloop van deze reactie omgezet tot hexaanzuur. Volgens de onderzoekster is de omzetting van ethanoaat en ethanol tot hexanoaat energetisch gunstig omdat de volledige verbranding van 1 mol hexaanzuur meer energie oplevert dan de volledige verbranding van 2 mol ethanol.

- 2p **18** Leg met behulp van de molecuulformules van ethanol en hexaanzuur uit dat het te verwachten is dat de volledige verbranding van 1 mol hexaanzuur meer energie oplevert dan de volledige verbranding van 2 mol ethanol.

De hiervoor genoemde omzetting van ethanoaat in hexanoaat verloopt bij een pH tussen 5,5 en 7,0. Omdat hexaanzuur een zwak zuur is ($pK_z = 4,78$), bevat het reactiemengsel zowel natriumhexanoaat als hexaanzuur.

- 3p **19** Bereken de verhouding waarin hexanoaat en hexaanzuur voorkomen bij $pH = 5,50$. Noteer je antwoord als $[\text{hexanoaat}] : [\text{hexaanzuur}] = \dots : \dots$

Natriumhexanoaat is goed oplosbaar in water. De oplosbaarheid van hexaanzuur in water is matig.

- 2p **20** Leg met behulp van begrippen op deeltjesniveau uit dat hexaanzuur matig oplosbaar is in water.

In de bioreactor is de concentratie hexaanzuur laag, zodat het aanwezige hexaanzuur geheel is opgelost. Om hexaanzuur uit het reactiemengsel te isoleren, zijn twee methoden onderzocht.

Methode 1

De pH van het reactiemengsel wordt verlaagd tot $pH = 5,00$ door geconcentreerd zoutzuur aan de inhoud van de bioreactor toe te voegen. Hierdoor stijgt de concentratie van hexaanzuur en daalt de concentratie van hexanoaat. Na het aanzuren kan het opgeloste hexaanzuur uit het reactiemengsel gescheiden worden door extractie met een geschikte vloeistof waarin hexaanzuur wel oplost, maar natriumhexanoaat niet. Na de extractie kan het hexaanzuur door destillatie gescheiden worden van het oplosmiddel dat opnieuw kan worden gebruikt.

Methode 2

De pH van het reactiemengsel wordt verhoogd tot $pH = 7,00$ door geconcentreerd natronloog toe te voegen. Hierdoor stijgt de concentratie van hexanoaat en daalt de concentratie van hexaanzuur. Als aan het ontstane mengsel een overmaat calciumchloride-oplossing wordt toegevoegd, ontstaat een neerslag van het slecht oplosbare calciumhexanoaat. Het neerslag wordt gefiltreerd waarna het calciumhexanoaat met geconcentreerd zoutzuur wordt omgezet tot vast hexaanzuur.

Deze methoden om hexaanzuur uit het reactiemengsel te isoleren, verschillen in energieverbruik en atomefficiëntie. Deze verschillen kunnen meegewogen worden om een keuze voor één van beide methoden te maken.

- 2p **21** Geef aan welke methode de voorkeur heeft als gelet wordt op het energieverbruik. Licht je antwoord toe.
- 2p **22** Geef aan welke methode de voorkeur heeft als gelet wordt op de atomefficiëntie. Licht je antwoord toe.

Hexaanzuur is nog niet geschikt voor gebruik als dieselbrandstof. Het is mogelijk om door middel van een ketonisatie-reactie hexaanzuur om te zetten tot een stof die wel geschikt is om als dieselbrandstof te gebruiken. Ketonisatie is een reactie van carbonzuren en kan als volgt worden weergegeven:



Bij de ketonisatie van ethaanzuur ontstaat propanon. Bij de ketonisatie van propaanzuur ontstaat 3-pentanon. In een andere publicatie is de ketonisatie beschreven van hexaanzuur.

- 3p **23** Geef de reactievergelijking in structuurformules van de ketonisatie van hexaanzuur.

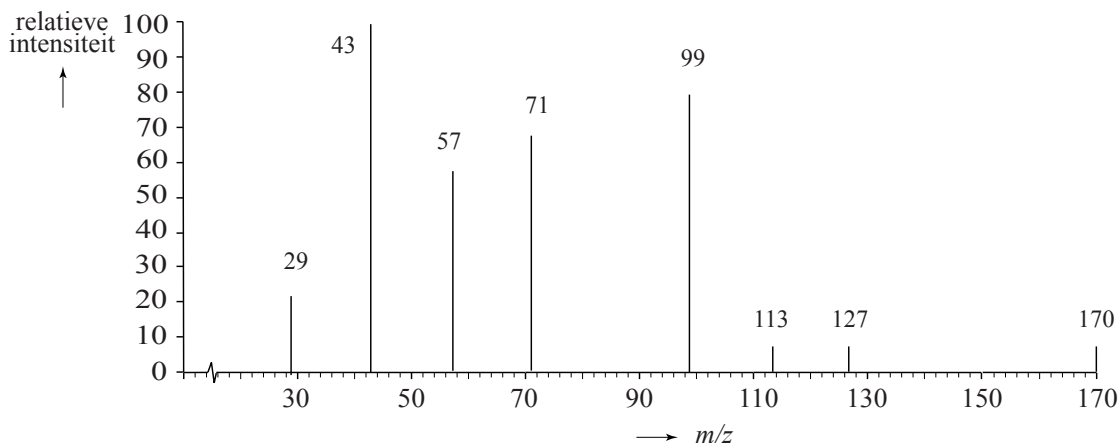
De onderzoekers wilden uitzoeken of ketonisatie ook verloopt als hexaanzuur verontreinigd is met bijvoorbeeld een alcohol. Als dat lukt, hoeft hexaanzuur niet eerst gezuiverd te worden en kan het reactiemengsel afkomstig van de bioreactor na afscheiding van water en de daarin opgeloste stoffen direct gebruikt worden voor ketonisatie.

Men ging bij het onderzoek uit van een mengsel van hexaanzuur en 1-pentanol. Het blijkt dat er twee reacties tegelijk verlopen:

- 1 de vorming van de ester van hexaanzuur en 1-pentanol, dit is een evenwicht (reactie 1);
- 2 de ketonisatie van hexaanzuur, dit is een aflopende reactie (reactie 2).

Van het reactiemengsel wordt een monster genomen en gescheiden met chromatografie. Van één van de stoffen uit het reactiemengsel is een massaspectrum opgenomen. Dit massaspectrum is in figuur 1 weergegeven.

figuur 1

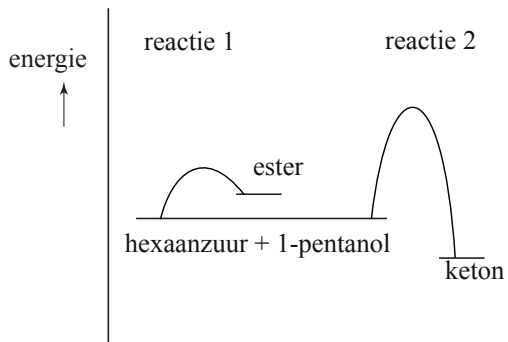


De onderzoekers concludeerden onder andere op basis van dit massaspectrum dat het keton gevormd was. Zij baseerden deze uitspraak vooral op de pieken bij $m/z = 71$ en $m/z = 99$.

- 2p **24** Leg uit bij welke fragmentionen afkomstig van het keton de pieken bij $m/z = 71$ en $m/z = 99$ horen.

In figuur 2 zijn de energiediagrammen weergegeven van de beide reacties.

figuur 2



Of de ester of het keton ontstaat, blijkt sterk af te hangen van de temperatuur. Als het reactiemengsel langere tijd op hogere temperaturen wordt gehouden, wordt uitsluitend het keton aangetroffen.

- 3p **25** Leg onder andere met behulp van de energiediagrammen uit waarom alleen het keton wordt aangetroffen als het reactiemengsel langere tijd op hogere temperaturen wordt gehouden en waarom de ester niet wordt aangetroffen.