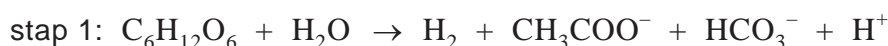


Duurzame productie van waterstof uit afvalwater

Er wordt al enige tijd onderzoek gedaan naar de duurzame productie van waterstofgas uit afvalwater. Zo zijn er experimenten uitgevoerd met de zogenoemde 'donkere fermentatie' van afvalwater. Bij deze experimenten zijn bacteriën gebruikt die in het donker koolhydraten kunnen omzetten. Donkere fermentatie van een glucose-oplossing kan in twee stappen verlopen. Stap 1 wordt hieronder in een onvolledige reactievergelijking weergegeven. De correcte formules van alle bij de reactie betrokken deeltjes staan in de vergelijking vermeld. Alleen de coëfficiënten in de reactievergelijking ontbreken.



- 4p 1 Stel de volledige reactievergelijking voor stap 1 op. Gebruik hierbij het gegeven dat CH_3COO^- en HCO_3^- in de molverhouding 1 : 1 ontstaan.

Als de juiste mix van bacteriën aanwezig is, wordt het ethanoaat (CH_3COO^-) als volgt omgezet:



Theoretisch kan in deze twee-staps donkere fermentatie uit 1 mol glucose 12 mol waterstof ontstaan. In de praktijk is het rendement van deze omzetting laag.

In een experiment is de donkere fermentatie uitgevoerd met speciaal geselecteerde bacteriën. Daarbij werd 5,0 L glucose-oplossing met een concentratie van 250 g per L gebruikt. Het rendement van de waterstofproductie bleek daarbij 15 procent te zijn.

- 4p 2 Bereken hoeveel dm^3 waterstofgas in dit experiment is geproduceerd. Ga ervan uit dat glucose de enige stof is die door de bacteriën wordt omgezet tot H_2 en dat het experiment is uitgevoerd bij een temperatuur van 298 K en $p = p_0$.

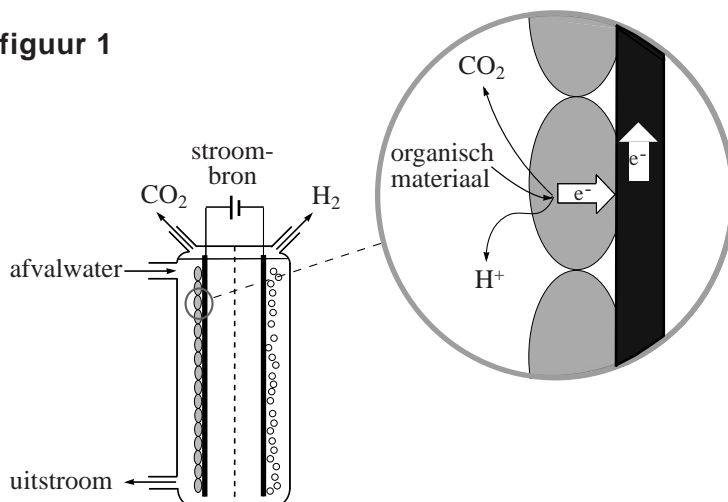
Aan de Universiteit van Wageningen wordt onderzoek gedaan naar een andere methode waarmee met een hoger rendement waterstofgas uit afvalwater wordt verkregen. De gebruikte methode wordt biogekatalyseerde elektrolyse genoemd. Daarbij maakt men gebruik van een speciale soort bacteriën, *Geobacter sulfurreducens* genaamd.

Drie eigenschappen van deze bacteriën zijn essentieel in dit experiment:

- ze hechten goed aan elektrodemateriaal in een elektrolysecel;
- ze leven in waterig milieu onder anaërobe (zuurstofloze) omstandigheden;
- ze zijn in staat elektronen door te geven aan een elektrode.

Met behulp van *Geobacter sulfurreducens* is een elektrolysecel geconstrueerd, die schematisch is getekend in figuur 1.

figuur 1



De elektrolysecel bestaat uit twee compartimenten, gescheiden door een membraan. Door het linkercompartiment stroomt afvalwater met daarin organisch materiaal. In het rechtercompartiment bevindt zich een andere geleidende oplossing. De elektroden zijn van koolstof. De elektrode in het linkercompartiment is bedekt met de bacteriën (de grijze ovalen in de detailtekening).

Tijdens de experimenteerfase is gebruik gemaakt van een oplossing van natriumethanoaat (natriumacetaat) als organisch materiaal.

In het linkercompartiment met daarin de elektrode waaraan de bacteriën zijn gehecht, wordt ethanoaat omgezet tot onder andere CO_2 .

In het rechtercompartiment wordt waterstofgas gevormd uit H^+ ionen.

- 4p 3 Geef de vergelijking van de halfreactie die optreedt aan de elektrode waaraan de bacteriën zijn gehecht. In deze vergelijking komen onder andere ook H_2O en H^+ voor.

Energetisch is deze methode om waterstof te produceren veel gunstiger dan de elektrolyse van water.

- 1p 4 Noem nog een voordeel van waterstofproductie met behulp van biogekatalyseerde elektrolyse.

Lithiumbatterijen

Een pacemaker is een apparaat om het hart te ondersteunen en wordt vlak onder de huid van een patiënt geplaatst. Een belangrijk moment in de ontwikkeling van pacemakers was het gebruik van lithiumbatterijen.

De pacemaker en dus ook de batterij moet zo klein en zo licht mogelijk zijn.

Bij de keuze van een geschikt metaal voor de toepassing in een pacemaker, is de zogenoemde elektrochemische capaciteit van belang. Daarmee wordt in deze opgave bedoeld: de hoeveelheid lading die 1 gram van dat metaal kan genereren.

- 3p **5** Laat met behulp van een berekening zien van welk metaal de elektrochemische capaciteit het grootst is: lithium of beryllium.

Mede vanwege de giftigheid van beryllium wordt deze stof niet in pacemakers toegepast. De toepassing van lithium in batterijen kent dat probleem niet.

Een lithiumbatterij heeft de volgende opbouw:

- een lithium anode: lithium reageert tijdens stroomlevering als reductor; het is de negatieve pool van de batterij;
- een kathode: dit is een materiaal (of materialen) dat tijdens stroomlevering als oxidator reageert; dit is de positieve pool van de batterij;
- een elektrolyt: dit is (meestal) een oplossing die ionentransport in de batterij mogelijk maakt en de anode en kathode in de batterij van elkaar scheidt.

In batterijen wordt soms een waterige oplossing als elektrolyt gebruikt, maar een dergelijke oplossing is in een batterij met een lithiumanode niet bruikbaar, omdat dan een gevaarlijke situatie ontstaat.

- 3p **6** Leg uit wat er zal gebeuren in een batterij met een lithiumanode als een waterige oplossing als elektrolyt wordt gebruikt en geef aan waarom dat gevaarlijk is.

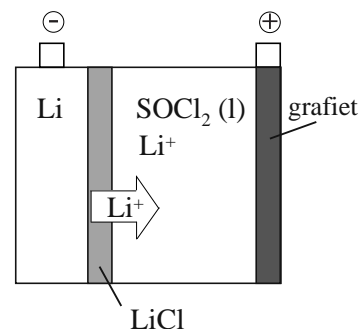
In batterijen met lithium als anode wordt gebruik gemaakt van organische oplosmiddelen die voldoende polair zijn om een lithiumzout als LiClO_4 in op te kunnen lossen. Eén van die oplosmiddelen is methylnmethanoaat.

- 4p **7** Teken de structuurformule van methylnmethanoaat en leg met behulp van de structuurformule uit dat methylnmethanoaat polair is.

De lithiumbatterijen die in omloop zijn, verschillen onder andere in het kathodemateriaal. Hiernaast is een batterij weergegeven met als kathode een grafielektrode. Deze is geplaatst in een ruimte met daarin als elektrolyt de stof LiAlCl_4 opgelost in de vloeistof thionylchloride (SOCl_2).

Als in deze oplossing een anode van lithium wordt geplaatst, vormt zich een laagje vast lithiumchloride op het oppervlak van de anode. Dit laagje kan wel lithiumionen doorlaten, maar geen deeltjes SOCl_2 .

Tijdens stroomlevering van een dergelijke lithiumbatterij worden aan de kathode thionylchloride en lithiumionen omgezet tot opgelost zwavel (S), opgelost zwaveldioxide en vast lithiumchloride.



- 3p **8** Geef de vergelijking van de halfreactie die tijdens stroomlevering aan de kathode optreedt.

Als een pacemaker het hartritme continu ondersteunt, is de batterij eerder leeg dan wanneer de pacemaker maar af en toe in werking hoeft te komen. Voor plaatsing kan bepaald worden hoe lang de levensduur van een batterij is. Hiervoor is alleen het volume van belang dat het lithium in de batterij inneemt. Van het totale volume van een bepaalde lithiumbatterij wordt $0,435 \text{ cm}^3$ ingenomen door het lithium.

- 5p **9** Bereken hoeveel jaren deze batterij gebruikt kan worden bij constante ondersteuning van het hartritme. Neem aan dat alle andere stoffen dan lithium in de batterij in overmaat aanwezig zijn. Maak bij de berekening gebruik van Binas tabel 7 en onder andere de volgende gegevens:
- de dichtheid van lithium bedraagt $0,534 \text{ g cm}^{-3}$;
 - de batterij levert een constante stroom van $10 \mu\text{A}$ ($1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$);
 - de batterij kan worden gebruikt tot het moment dat 80% van het anodemateriaal is opgebruikt.

Accoya®

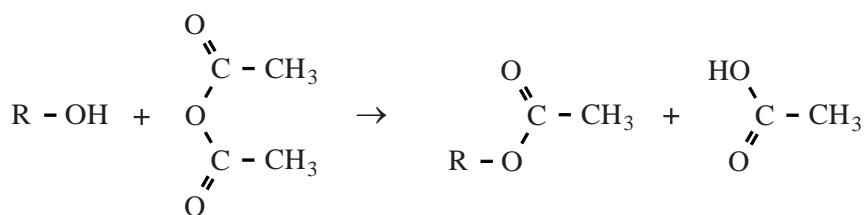
Hout is een veel gebruikt constructiemateriaal. Het bestaat voor een groot deel uit cellulose. Cellulose is een polymeer van glucose en geeft sterkte aan het hout. Cellulose is een eindproduct van een reeks reacties die begint met de fotosynthese. Hierbij worden glucose en zuurstof gevormd uit koolstofdioxide en water. Uit glucose wordt vervolgens cellulose gevormd.

- 3p **10** Geef in één reactievergelijking het proces weer waarbij cellulose ontstaat uit koolstofdioxide en water. Geef cellulose weer met $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Een ander polymeer dat in hout voorkomt, is hemicellulose. Hemicellulose is opgebouwd uit verschillende monosachariden. Een monosacharide dat veel in ketens van hemicellulose is verwerkt, is xylose. Xylose is een stereo-isomeer van D-ribose en verschilt van D-ribose in de oriëntatie van de OH groep aan het C atoom met nummer 3 (zie Binas-tabel 67A).

- 3p **11** Teken een fragment uit het midden van een hemicellulose keten, bestaande uit een eenheid van D-galactose en een eenheid van xylose. D-galactose koppelt door middel van de OH groepen aan de C atomen met nummers 1 en 4 en xylose door middel van de OH groepen aan de C atomen met nummers 1 en 5. Gebruik de notatie die ook in Binas wordt gehanteerd.

Hout is erg gevoelig voor vocht. De grote vochtgevoeligheid van hout wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van veel hydroxylgroepen in moleculen cellulose en hemicellulose. Een methode om hout minder gevoelig te maken voor vocht berust op een reactie die acetyleren wordt genoemd. Bij deze reactie worden hydroxylgroepen met behulp van moleculen azijnzuuranhydride veresterd. De reactie wordt als volgt schematisch weergegeven:



R staat voor de rest van een molecuul cellulose of hemicellulose.

Titan Wood heeft een procedé ontwikkeld om hout te acetyleren. Het azijnzuuranhydride dat hiervoor nodig is, wordt in het procedé zelf bereid uit de grondstof azijnzuur. Het aldus behandelde hout wordt Accoya® genoemd.

Het door Titan Wood ontwikkelde proces verloopt (vereenvoudigd) als volgt:

- Het hout wordt in droogkamers gedroogd en in een reactor R1 gebracht. Hierin wordt azijnzuuranhydride gepompt. Men laat de acetyleringsreactie bij hoge druk en temperatuur gedurende enkele uren plaatsvinden. Er is een overmaat azijnzuuranhydride. De verblijftijd in de reactor is zo gekozen, dat nagenoeg alle hydroxylgroepen in het hout worden geacetyleerd.

Eindexamen vwo scheikunde pilot 2012 - I

- Azijnzuur dat bij de reactie ontstaat, wordt samen met het niet-gereageerde azijnzuuranhydride afgevoerd naar een opslagtank O. In deze tank wordt extra azijnzuur ingevoerd.
- Het azijnzuur wordt samen met het niet-gereageerde azijnzuuranhydride uit de opslagtank O naar een reactor R2 geleid, waarin het wordt verhit. Het azijnzuur wordt dan omgezet tot azijnzuuranhydride, met als tweede reactieproduct water. Deze twee reactieproducten worden in reactor R2 van elkaar gescheiden.

4p **12** Geef het proces, zoals dat bij Titan Wood wordt uitgevoerd, in een blokschema weer.

Teken in dat schema drie blokken:

- R1 is de reactor waarin het hout zich bevindt;
- R2 is de reactor waarin azijnzuuranhydride en water ontstaan;
- O is de opslagtank van azijnzuur en het ongereageerde azijnzuuranhydride;

Geef de stofstromen in het schema aan met cijfers:

- 1 voor gedroogd hout;
- 2 voor behandeld hout (Accoya[®]);
- 3 voor azijnzuuranhydride;
- 4 voor azijnzuur;
- 5 voor water.

Wanneer het proces in bedrijf is, werkt men met porties van 30 m³ hout. Men kan berekenen hoeveel ton azijnzuur tenminste moet worden ingekocht voor de acetylering van deze hoeveelheid hout, volgens het Titan Wood proces.

5p **13** Bereken hoeveel ton azijnzuur (1 ton = 1·10³ kg) tenminste moet worden ingekocht voor de acetylering van één portie hout van 30 m³ volgens dit proces.

Ga voor deze berekening ervan uit dat:

- de dichtheid van het te behandelen hout 0,63·10³ kg m⁻³ is;
- cellulose het enige polysacharide in hout is;
- het hout 65 massaprocent cellulose bevat;
- 95 procent van de hydroxylgroepen van cellulose wordt geacetyleerd.

Omdat het hout van te voren is gedroogd tot een vochtgehalte van ongeveer 6% bevat het altijd nog wat water. Het in de reactor toegevoegde azijnzuuranhydride kan ook met dit water reageren. Daarbij ontstaat uitsluitend azijnzuur.

Een belangrijk aspect voor de kosten van het Titan Wood proces is de benodigde hoeveelheid azijnzuur die moet worden ingekocht.

2p **14** Leg uit wat het effect is op de hoeveelheid azijnzuur die moet worden ingekocht wanneer het vochtgehalte van het te behandelen hout hoger is dan 6%. Ga er daarbij van uit dat de kwaliteit (acetyleringsgraad) van het hout constant moet zijn.

1p **15** Wat zou, bij een gelijkblijvende gewenste kwaliteit van behandeld hout, het effect op de verblijftijd in de reactor van te behandelen hout zijn, wanneer het vochtpercentage na het drogen hoger is dan 6%?

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 hexaanzuur 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 [hexanoaat] : [hexaanzuur] = ... : ...

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.

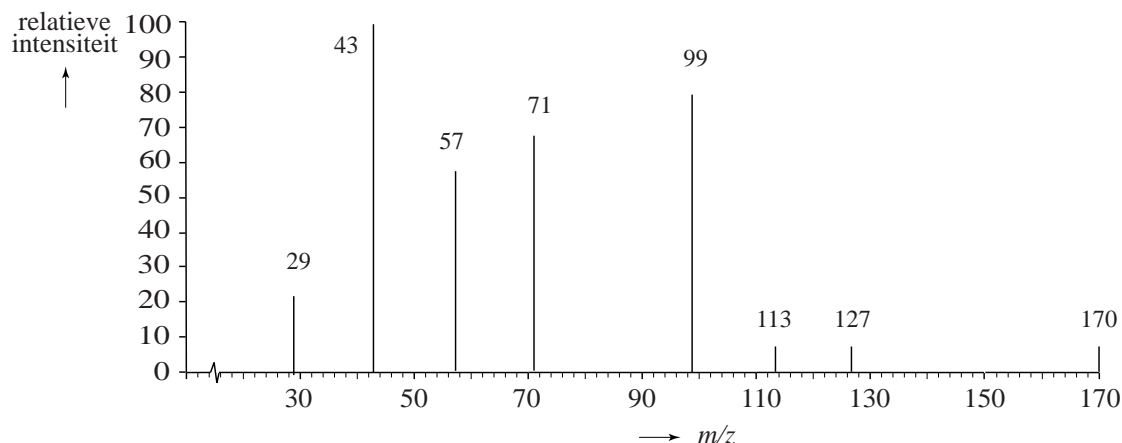
De onderzoekers wilden uitzoeken of ketonisatie ook verloopt als hexaanzuur verontreinigd is met bijvoorbeeld een alcohol. Als dat lukt, hoeft hexaanzuur niet eerst gezuiverd te worden en kan het reactiemengsel afkomstig van de bioreactor na afscheiding van water en de daarin opgeloste stoffen direct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

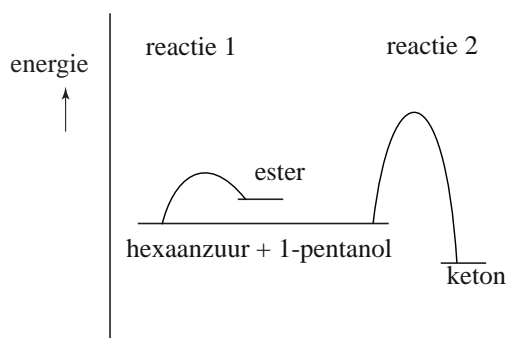


De onderzoekers concludeerden onder andere op basis van dit massaspectrum dat het keton gevormd was. Zij baseerden deze uitspraak vooral op de pieken bij $m/z = 71$ en $m/z = 99$.

- 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.