

# Glaasje vol? Ga ermee rijden!

Anton De Vylder, Alexandra Bouriakova, Prof. Joris W. Thybaut

Laboratorium voor Chemische Technologie

Universiteit Gent, Technologiepark 914, 9052 Gent, Belgium

T: +32 9 331 17 52

E: [Joris.Thybaut@UGent.Be](mailto:Joris.Thybaut@UGent.Be)

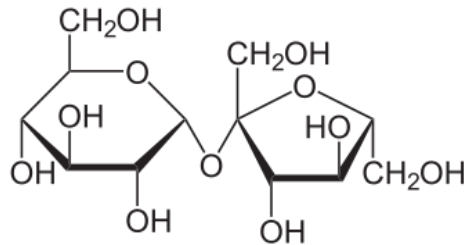
## 1. Inhoud

1.	Inhoud .....	- 1 -
2.	Labo sessie: bio ethanol productie en scheiding .....	- 3 -
2.1	Introductie.....	- 3 -
2.2	Doel .....	- 4 -
2.3	Suiker Fermentatie .....	- 4 -
2.4	Water/ethanol scheiding.....	- 5 -
3.	Labo sessie: Biodiesel productie.....	- 7 -
3.1	Introductie.....	- 7 -
3.2	Experimentele productie van biodiesel .....	- 8 -

## 2. Labo sessie: bio ethanol productie en scheiding

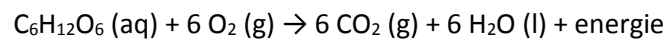
### 2.1 Introductie

De productie van ethanol is een van de oudste biotechnologische processen die door de mensheid gedaan worden. Ethanol wordt namelijk al sinds de prehistorie gebruikt als genotsmiddel in drank. De meest voorkomende productieroute hiervoor is de fermentatie van suikers (een voorbeeld van een dissaccharide is sucrose):



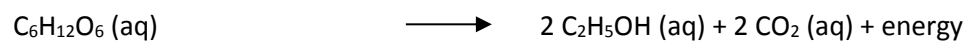
Figuur 1: Sucrose

Gist zet suikers voornamelijk om naar energie (onder de vorm van ATP moleculen) via cellulaire respiratie (hiervoor is  $O_2$  nodig):



Dit proces moet echter vermeden worden, aangezien de suikers omgezet worden in  $CO_2$  en  $H_2O$  maar niet naar ethanol.

Als er geen zuurstof aanwezig is, dan kan gist, in tegenstelling tot de mens, nog steeds overleven en de suikers omzetten naar voldoende energie om te groeien. Dit proces heet anaerobe respiratie, ofwel fermentatie. De fermentatie van sucrose wordt samengevat door:



Sucrose wordt eerst enzymatisch gehydrolyseerd naar glucose en fructose (monosacchariden). Deze monosacchariden worden dan omgezet naar ethanol en  $CO_2$ . De eerste reactie vereist invertase als enzym en de tweede reactie vereist zymase. Gist bestaat voornamelijk uit deze twee enzymen. De meest gebruikte gist is bakkergist (*Saccharomyces Cerevisiae*).

Na de fermentatie wordt er een waterige oplossing van water en ethanol verkregen. Dit mengsel kan maar maximaal 14 m% ethanol bevatten aangezien gistcellen inactief worden bij hogere ethanol concentraties. Echter, om ethanol te gebruiken in een verbrandingsmotor moet het water/ethanol mengsel gescheiden worden door destillatie.

## 2.2 Doel

Het doel van de labo sessie is het uitvoeren van een fermentatie van sucrose op kamertemperatuur en daarna de scheiding van de ethanol uitvoeren in een destillatie labo-opstelling.

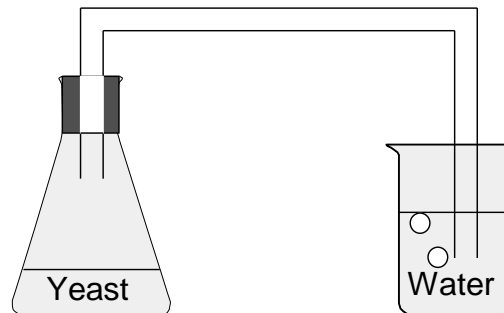
## 2.3 Suiker Fermentatie

Reagentia:

- ✓ Water: 250 ml
- ✓ Sucrose (keukensuiker): 10g
- ✓ Ammonium Fosfaat: 0.5g
- ✓ Kalium Sulfaat: 0.5g
- ✓ Citroenzuur opgelost in gedestilleerd water

De fermentatie gebeurt op kamertemperatuur. Een 1 l oplossing van suiker en water wordt gemaakt zodanig dat de concentratie aan suiker 10 m% is. Hierbij wordt een kleine hoeveelheid ammonium fosfaat en kalium fosfaat toegevoegd. Dit is nodig om de gist voldoende voedingsstoffen te geven. Anders verkrijg je ongewenste (slecht ruikende) producten. De optimale pH van de fermentatie is op pH = 5 en kan aangepast worden door toevoeging van een kleine hoeveelheid citroenzuur en meting met pH papier.

De opstelling wordt getoond in Figuur 2.

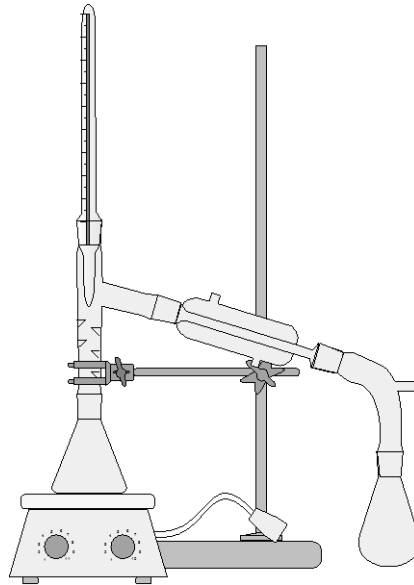


**Figuur 2: Schematische opstelling voor de omzetting van suiker naar ethanol**

Om anaerobe condities te creëren wordt er gebruik gemaakt van een luchtslot door middel van een beker met water. Het gevormde gas ( $\text{CO}_2$ ) kan de oplossing verlaten, maar lucht kan er niet in. De fermentatie duurt ongeveer 5 dagen om compleet te zijn.

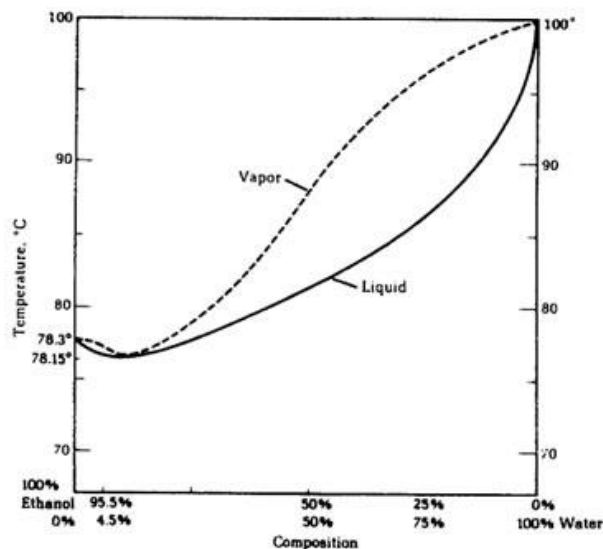
## 2.4 Water/ethanol scheiding

Voor de scheiding van water en ethanol is een destillatie opstelling nodig (zie Figuur 3).



Figuur 3: Schematische voorstelling van de destillatieopstelling

De maximale zuiverheid van het verkregen ethanol is 96 m% aangezien water en ethanol een laag kokend azeotropisch mengsel vormen. Dit betekent dat een 96 m% ethanol/water mengsel een lager kookpunt heeft dan zuivere ethanol, en het dus onmogelijk is om zuivere ethanol te verkrijgen op deze manier. Dit is geïllustreerd in figuur 4.

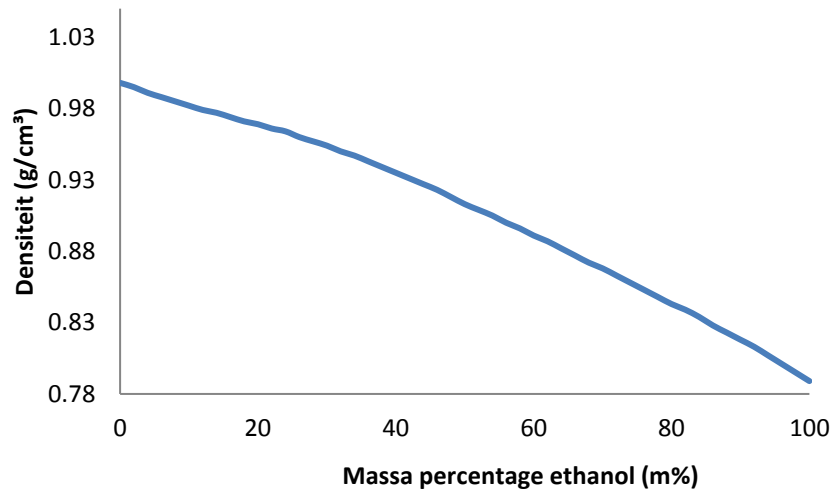


Figuur 4: Fasediagram van een ethanol/water mengsel

De verklaring voor dit fenomeen is als volgt. Ideale mengsels van twee stoffen A en B ontstaan als de adhesiekrachten tussen de moleculen van A en B niet (veel) verschillen met de krachten tussen de moleculen A-A en B-B. Veel mengsels gedragen zich als bijna ideale mengsels. Een ethanol-water mengsel is een voorbeeld van een mengsel dat niet voldoet aan ideaal gedrag. Door de moleculaire

interactie kookt een mengsel van 95.5 m% ethanol en 4.5 m% water beneden het kookpunt van zuiver ethanol (78.3 °C). Hierdoor is het onmogelijk om uit bijvoorbeeld een mengsel van 75 m% water en 25 m% ethanol door middel van destillatie zuiver ethanol in handen te krijgen. Ook al is de kolom nog zo goed, het destillaat zal nooit zuiverder worden dan 95.5 m%.

De zuiverheid van ethanol kan gemeten worden met een densiteitsmeter. Er bestaat een unieke relatie tussen densiteit en de hoeveelheid ethanol in een waterig mengsel, zoals zichtbaar in Figuur 5.



Figuur 5: Densiteit als functie van massapcentage ethanol

Dit is ook zichtbaar in tabelvorm:

Table 1: Densiteit van ethanol-water mengsels

Density of Ethanol and Water Mixtures (20°C)

Ethanol (%)	Density (g/cm³)	Ethanol (%)	Density (g/cm³)	Ethanol (%)	Density (g/cm³)
0	0.998	34	0.947	68	0.872
2	0.995	36	0.943	70	0.868
4	0.991	38	0.939	72	0.863
6	0.988	40	0.935	74	0.858
8	0.985	42	0.931	76	0.853
10	0.982	44	0.927	78	0.848
12	0.979	46	0.923	80	0.843
14	0.977	48	0.918	82	0.839
16	0.974	50	0.913	84	0.834
18	0.971	52	0.909	86	0.828
20	0.969	54	0.905	88	0.823
22	0.966	56	0.900	90	0.818
24	0.964	58	0.896	92	0.813
26	0.960	60	0.891	94	0.807
28	0.957	62	0.887	96	0.801
30	0.954	64	0.882	98	0.795
32	0.950	66	0.877	100	0.789

Door het meten van de densiteit kan dus het verloop van de reactie gevolgd worden, en de omzettingspercentages berekend worden.

### 3. Labo sessie: Biodiesel productie

#### 3.1 Introductie

Transesterificatie is een chemische reactie waarbij een ester omgezet wordt naar een ander ester via een substitutie reactie van de alkyl groep R'' door een alkyl groep R' die van een alcohol komt, zoals schematisch voorgesteld in Figuur 6. In het algemeen wordt deze reactie gekatalyseerd door een base of een zuur, in een homogeen mengsel.

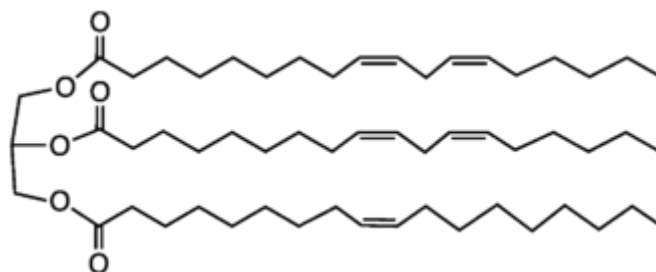


**Figuur 6: Veralgemeend reactieschema voor een transesterificatie reactie**

In het algemeen wordt plantaardige olie of dierlijk vet gebruikt als startmateriaal voor de productie van biodiesel, aangezien deze grondstof als hernieuwbaar geacht kan worden. Echter, door ethische redenen is het gebruik van olie dat van voedsel komt, voor de productie van biodiesel, gelimiteerd. Dit zijn de zogenaamde "eerste generatie" biodiesels.

Dezer dagen is de interesse voor zogenaamde "tweede generatie" en zelfs "derde generatie" grondstoffen enorm gegroeid. De tweede generatie grondstoffen komen uit gewassen die niet voor voedsel kunnen gebruikt worden, zoals afvalstromen. De derde generatie grondstoffen komen van algen. De experimenten zullen uitgevoerd worden met plantaardige olie, wat een eerste generatie grondstof is. De reactie zal namelijk dezelfde zijn ongeacht van waar de grondstof vervaardigd wordt.

Voor dit labo zal zonnebloemolie gebruikt worden als grondstof. Deze bestaat uit triglyceriden met verschillende verzadigde (ca. 10%) en onverzadigde (ca. 90%) alkyl ketens met een koolstofnummer van C<sub>16</sub> (10%) en C<sub>18</sub> (ca 90%).



**Figuur 7: Schematische voorstelling van tryglyceriden in zonnebloemolie**

Wanneer de tryglyceriden reageren met een alcohol, methanol in dit geval, zal de glyceride functie gesubstitueerd worden door drie methanol moleculen. Dit heeft als resultaat dat, per mol tryglyceride, drie mol methanol reageert naar drie mol methyl esters en een mol glycerol. De aanwezigheid van water moet zeker vermeden worden, want zelfs in de kleinste hoeveelheden (< 0.3%), zal dit leiden tot

katalysator deactivatie en verzepingsreacties. Hierbij moet goed opgelet worden dat er gewerkt wordt met “anhydrous” reagentia. Specifiek methanol heeft de neiging om water uit de lucht op te nemen. Gebruik dus geen oude fles methanol die lang geleden geopend geweest is.

### **3.2 Experimentele productie van biodiesel**

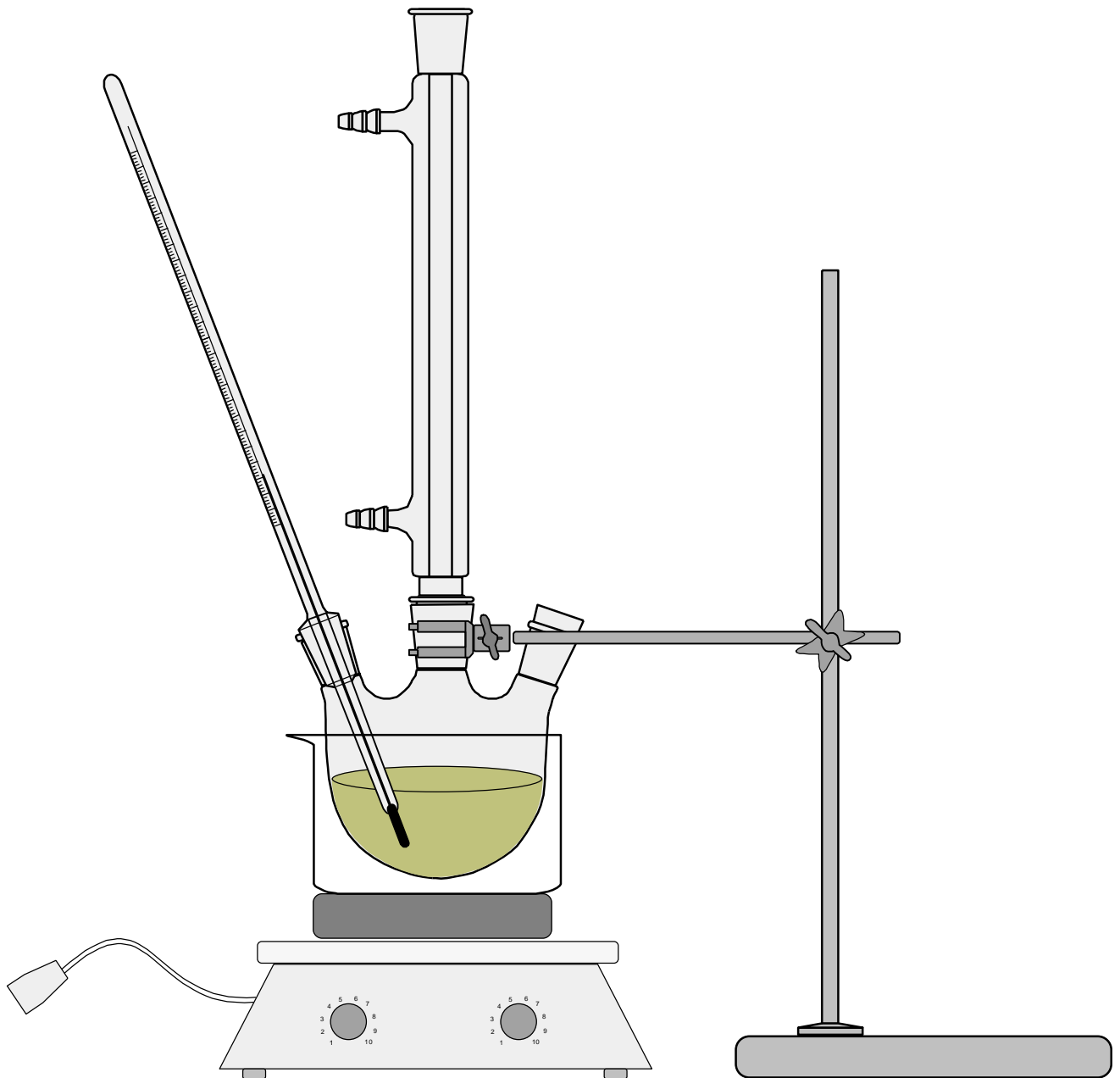
Reagentia:

- ✓ Zonnebloemolie: 50 ml
- ✓ methanol (*anhydrous!*): 20 ml
- ✓ natrium hydroxide – opgelost in methanol (*anhydrous*): 0.6g in 4 ml
- ✓ citroenzuur – opgelost in methanol (*anhydrous*): 3g in 25 ml
- ✓ natrium chloride – opgelost in water: 50 ml (verzadigde oplossing)

Voordat het experiment opgestart wordt, moet de opstelling opgezet worden en gecontroleerd worden met Figuur 8.

Deze opstelling bestaat uit een reactor: de glazen 3-nekkolf, die ondergedompeld is in een oliebad dat op een zekere temperatuur gehouden wordt (isotherm). Een magnetische roerder in de kolf zorgt voor een goeie menging van de twee fasen: een hydrofobe (zonnebloemolie) en een hydrofiële fase (methanol). De centrale opening wordt gebruikt voor waterkoeling, aangezien elke damp die gevormd wordt gedurende de reactie terug moet condenseren naar de kolf. Eén van de zijanten is open voor een temperatuurmeting met een thermometer, de andere kant is open voor het toevoegen van katalysator.





**Figuur 8: Schematische voorstelling van de opstelling voor de transesterificatiereactie**

Het is belangrijk te weten dat, wanneer de katalysator gemengd wordt met methanol en zonnebloemolie, de reactie onmiddellijk start. Daarom wordt het reactiemengsel zonder katalysator eerst opgewarmd tot de juiste temperatuur (60 °C), voordat de katalysator toegevoegd wordt.

Na ongeveer 15 minuten reageren is de zonnebloemolie volledig omgezet tot biodiesel. Wanneer de reactie gestopt wordt, is er 1 homogeen mengsel zichtbaar.

Om de katalysator uit het mengsel te halen, moet de base (NaOH) geneutraliseerd worden met een zwak zuur (citroenzuur). Hierbij komen er zouten vrij, die dan uitgewassen moeten worden met het water. Wanneer het mengsel nu voldoende lang blijft staan, zijn er duidelijk twee fasen zichtbaar: een

waterige fase (onderaan), met de zouten afkomstig van de katalysator, de glycerol en de methanol, en een apolaire fase die de methylesters bevat (bovenaan).

Met een scheitrechter is het nu mogelijk om de biodiesel te scheiden van het water. Wanneer de wasstap meerdere keren herhaald wordt, is het mogelijk om een heldere gele vloeistof te verkrijgen zoals in Figuur 9.



**Figuur 9: Zuivere biodiesel**

Voor verdere opzuivering kan ook nog een destillatie gebruikt worden, om de kleine hoeveelheden methanol en glycerol die opgelost zitten in de biodiesel er uit te halen