

Nieuwe Scheikunde

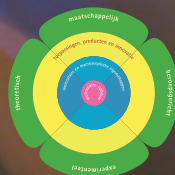
GROENE CHEMIE

MODULE 04

LEERLINGENTEKST



slo



INHOUD

HOOFDSTUK 1	006
Introductie	
HOOFDSTUK 2	008
De twaalf principes van Groene Chemie	
HOOFDSTUK 3	011
Hoe groen is een proces	
CASUS 1	049
Adipinezuur	
CASUS 2	055
Titaandioxide	
EINDOPDRACHT	063



ORIËNTATIE

WAT, WAAROM & HOE

Wat?

Ontwerp het meest groene proces

Waarom?

Leren redeneren in duurzame kringlopen; leren samenwerken, plannen, samenvatten; berekeningen leren maken

Hoe?

Expertmethode in groepen van 4 of van 2

DE CONTEXT IN DEZE MODULE

Fase 1

Inleiding

Fase 2

Relevante vakvragen selecteren:

- Wat weten we al?
- Welke nieuwe kennis is nodig?
- Zie inleiding

DE NIEUWE CONCEPTEN IN DEZE MODULE

Fase 3

Nieuwe kennis verwerven

- 1 Activiteit 1 t/m 4: verzamelen, ervaring opdoen
- 2 Activiteit 5: herordenen
 - wat weten we al?
 - welke nieuwe kennis nodig?
- 3 Activiteit 6, 7: contextvraag beantwoorden

CONCEPTEN GEBRUIKEN VOOR ANDERE CONTEXTEN

Fase 4

Afronden van de module

- Eigen samenvattingen maken en vergelijken met Voorbeeldsamenvattingen in activiteit 7
- Formuleren onbeantwoorde vragen t.b.v volgende module in activiteit 5

Colofon

Het auteursrecht van de module Groene Chemie berust bij de VNCI te Den Haag. De VNCI is derhalve de rechthebbende zoals bedoeld in de hieronder vermelde creative commons licentie.

De auteurs van de module Groene Chemie zijn: Kitty Jansen, Miek Scheffers en Arno Verhofstad.

Véronique van de Reijt was coach van het auteursteam.

Disclaimer

De VNCI en door VNCI ingehuurd auteurs hebben bij de ontwikkeling van het onderwijsmateriaal gebruik gemaakt van materiaal van derden. Bij het verkrijgen van toestemming, het achterhalen en voldoen van de rechten op teksten, illustraties, enz. is de grootst mogelijke zorgvuldigheid betracht. Mochten er desondanks personen of instanties zijn die rechten menen te kunnen doen gelden op tekstgedeeltes, illustraties, enz. van dit onderwijsmateriaal, dan worden zij verzocht zich in verbinding te stellen met VNCI.

Hoewel het onderwijsmateriaal met zorg is samengesteld, is het mogelijk dat het onjuistheden en/ of onvolledigheden bevat. De VNCI aanvaardt geen enkele aansprakelijkheid voor enige schade, voortkomend uit (het gebruik van) dit materiaal.

Creative Commons Naamsvermelding-Niet-Commercieel-Gelijk delen 3.0 Nederland licentie <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/nl/>

Aangepaste versies van de module Groene Chemie mogen alleen verspreid worden indien het in het colofon vermeld wordt dat het een aangepaste versie betreft, onder vermelding van de naam van de auteur van de wijzigingen.

© 2010 De Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie (VNCI), Den Haag.

Deze (boekvorm)versie van de module Groene Chemie is gemaakt in opdracht van SLO binnen het kader van het project Nieuwe Scheikunde – VNCI – C3 – SLO. Het betreft een aangepaste versie van de (web-based) module Groene Chemie die op de website www.scheikundeinbedrijf.nl staat. De aanpassingen zijn echter geen inhoudelijke aanpassingen.

Eindredactie (boekvormversie): Jan de Gruijter en Frans Carelsen

Basisontwerp (boekvormversie): Twin Media bv, Culemborg

SLO, Enschede, November 2010

GROENE CHEMIE

HOOFDSTUK 1 INTRODUCTIE

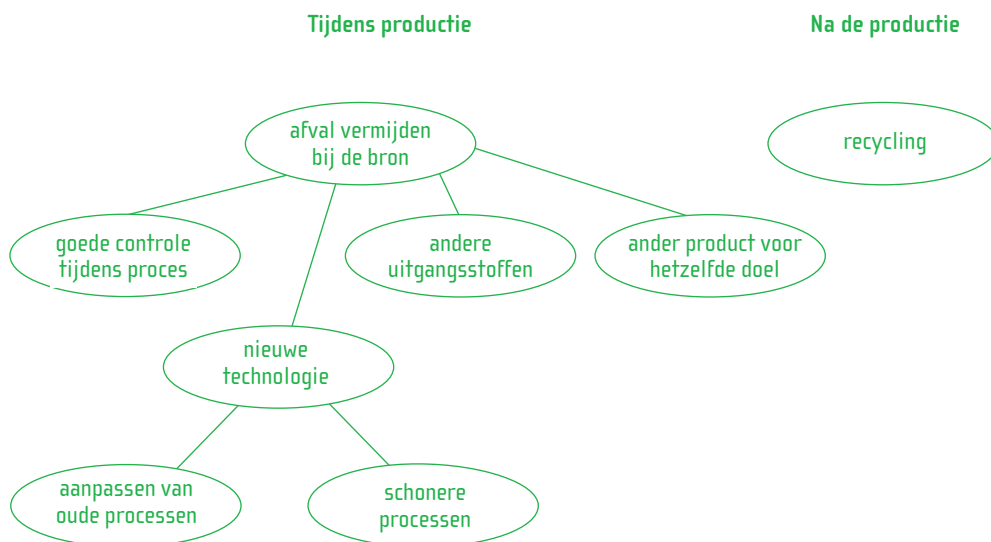
In de afgelopen tien tot twintig jaar vindt in de chemische industrie een nieuwe ontwikkeling plaats: de Groene Chemie. Men is doordrongen van het feit dat onze grondstoffen op kunnen raken. En dat ook het milieu beschermd moet worden. Men probeert nu zodanig te werk te gaan dat er duurzamere producten worden ontwikkeld met behulp van duurzame technologieën. Men probeert om zo weinig mogelijk energie en zoveel mogelijk duurzame energie te gebruiken. Duurzame energie is energie die geleverd wordt uit hernieuwbare grondstoffen zoals suikerriet of koolzaad. Duurzame producten zijn producten die via duurzame technologieën worden gemaakt. Hierbij wordt zo zuinig mogelijk met de grondstoffen omgegaan. Er wordt ook aandacht geschonken aan de mogelijkheid om het product te kunnen recyclen tot òf hetzelfde product òf een ander product. Denk hierbij b.v. aan het recyclen van krantenpapier tot wc-papier.

OPGAVE 1

DUURZAAM IS EEN ECHT MODEWOORD.

Geef in 2 zinnen weer waar jij bij het woord duurzaam aan denkt.

Om hiermee te beginnen zijn voor bedrijven wel hoge investeringen nodig. Maar vervolgens kan er veel bespaard worden op het gebied van energie, milieukosten, enz.. Je kunt denken aan nieuwe productieroutes, nieuwe producten en minder verspilling onder andere op het gebied van grondstoffen, afval, energie en water. Wereldwijd zijn onderzoekers bezig met onderzoek aan en ontwikkeling van technologieën die de economische en ecologische prestaties verbeteren. Zo kun je bij afvalbeheer in het kader van Groene Chemie denken aan de factoren die hieronder schematisch zijn weergegeven.



Nederland wil zich de komende jaren opwerpen als vernieuwende motor voor de overgang naar een duurzamere energiehuishouding. In de toekomst moet de energievoorziening gedurende lange tijd betrouwbaar zijn, efficiënt zijn én liefst ook nog oplossing bieden voor het klimaatprobleem.

De chemische industrie is in elk land een belangrijke industrietak waarin heel veel geld in omgaat. Er wordt veel geld verdiend, maar er zijn ook veel kosten. En het is natuurlijk de kunst om niet alleen deze kosten zo laag mogelijk te houden, maar ook de vervuiling.

OPGAVE 2

Hieronder staat een aantal industrieën genoemd die veelvuldig voorkomen. Plaats in het vak ernaast de naam van een product, dat hoort bij het proces.

Proces	Product
Grondstofwinning	
Zware chemische industrie (basischemie)	
Farmaceutische industrie	
Polymere materialenindustrie	
Voedings- en genotsmiddelen- industrie	
Verf- en coatingsindustrie	
Cosmetische industrie	
Recycling	

HOOFDSTUK 2 DE TWAALF PRINCIPES VAN GROENE CHEMIE

Groene Chemie is dus een nieuwe, interessante kijk op het verlagen van het gebruik van gevaarlijke en schadelijke stoffen, het recyclen van afvalstoffen, alsmede het verlagen van het energieverbruik. Dit zijn de doelstellingen van Groene Chemie. In de chemische industrie wordt steeds meer naar deze zaken gekeken.

Er zijn intussen twaalf principes opgesteld voor de groene chemie, die algemeen worden geaccepteerd.

Hieronder worden zij weergegeven:

1. Preventie

Voorkom de vorming van afval zoveel mogelijk.

2. Atoomeconomie

Zorg ervoor dat het eindproduct zoveel mogelijke atomen van de in het proces gebruikte stoffen bevat, dus gebruik grondstoffen zo efficiënt mogelijk.

3. Minder schadelijke chemische productiemethoden

Ontwerp waar mogelijk productiemethoden die mens en milieu zo weinig mogelijk schaden.

4. Ontwikkelen van minder schadelijke chemische stoffen

Let er bij de ontwikkeling van producten op dat ze doen wat ze moeten doen, met zo weinig mogelijk schade aan mens en milieu.

5. Veiliger oplosmiddelen

Vermijd tijdens de productie zo veel mogelijk het gebruik van oplosmiddelen.

6. Energie-efficiënt ontwerpen

Verlaag de energie die nodig is om een reactie uit te voeren; dit met het oog op vermindering van kosten en van milieuschade. Zo mogelijk dienen processen te worden uitgevoerd bij relatief lage temperaturen en lage drukken (lieft bij normale druk). Probeer de energie die ontstaat bij een proces weer te gebruiken.

7. Gebruik van hernieuwbare grondstoffen

Zorg ervoor dat grondstoffen zo veel mogelijk hernieuwbaar zijn.

8. Reacties in weinig stappen

Vermijd veel stappen in een reactie, want dit betekent ook dat er meer uitgangsstoffen nodig zijn en dus ook dat er meer vervuiling ontstaat.

9. Katalyse

Gebruik een katalysator want gekatalyseerde reacties zijn efficiënter dan niet-gekatalyseerde reacties.

10. Ontwerpen met het oog op afbraak

Ontwerp chemische producten waaruit bij afbraak stoffen ontstaan die niet giftig zijn en niet ophopen in het milieu.

11. *Tussentijdse analyse met het oog op preventie van milieuverontreiniging*

Ontwerp en gebruik analysemethoden die ervoor zorgen dat milieuverontreinigende (bij) producten worden ontdekt zodra ze vrijkomen.

12. *Minder risicovolle chemie*

Kies de stoffen bij een chemisch proces zó, dat het risico van chemische ongelukken zo klein mogelijk is. Werk aan preventie op het gebied van brand en explosie.

Samengevat: processen die gebaseerd zijn op de principes van Groene Chemie:

- zijn veiliger;
- gebruiken minder grondstoffen en energie;
- geven minder vervuiling;
- zijn soms meer kostenbesparend dan traditionele processen.

OPGAVE 1

Hieronder staan een aantal voorbeelden genoemd van toepassingen in de Groene Chemie. Geef aan bij welk(e) principe(s) ze horen.

- Het uitgaan van het afval van suikerriet om een kunststof te maken.
- Het ontwerpen van plastic tassen die afbreekbaar zijn in het milieu.
- Het gebruik van bioethanol in het vervoer.
- Fabriek A levert verwarmd water aan fabriek B, die het gebruikt voor het verwarmen van zijn uitgangsstoffen.

EXPERIMENT 1

DE BLAUWE FLES

Je hebt de beschikking over twee voorschriften van 'de blauwe fles'.

De ene helft van de klas voert voorschrift 1 uit, de andere helft voorschrift 2.

Voorschrift 1

Benodigdheden

- 20,0 gram glucose
- 16,0 gram kaliumhydroxide
- 1,0 mg methyleenblauw
- 600 mL water.
- pH papier
- erlenmeyer 1 L met stop of een plastic frisdrankfles met schroefdop

Uitvoering

- Breng in een erlenmeyer van 1 L 600 mL water.
- Voeg 16,0 g kaliumhydroxide toe.
- Schud/roer zo lang totdat alle kaliumhydroxide is opgelost.
- Meet de pH van de oplossing. Noteer de waarde.
- Voeg 20,0 g glucose toe. Zorg dat alles oplost.
- Voeg 1,0 mg methyleenblauw toe en zorg dat het goed oplost.
- Schud de inhoud nog een keer goed.
- Noteer je waarneming.
- Zet de fles weg en wacht.
- Bij een duidelijke verandering mag je nog een keer goed schudden.
- Zet de fles weer weg en wacht.

- et cetera
- Meet na 30 minuten nogmaals de pH. Noteer deze waarde.

Voorschrift 2

Benodigdheden

- 2,40 g ascorbinezuur
- 75 mg natriumwaterstofcarbonaat
- 3,0 mg methyleenblauw
- 1,00 g natriumchloride
- 36 mg blauw kopersulfaat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 600 mL water
- pH papier
- erlenmeyer 1 L met stop of een plastic frisdrankfles met schroefdop

Uitvoering

- Breng in een erlenmeyer van 1 L 600 mL water.
 - Voeg 75 mg natriumwaterstofcarbonaat toe.
 - Schud/roer zo lang totdat alle natriumwaterstofcarbonaat is opgelost.
 - Meet de pH van de oplossing. Noteer de waarde.
 - Voeg 2,40 g ascorbinezuur toe. Zorg dat alles oplost.
 - Voeg 1,00 g natriumchloride toe. Zorg dat alles oplost.
 - Voeg 3,0 mg methyleenblauw toe en zorg dat het goed oplost.
 - Voeg als laatste 36 mg blauw kopersulfaat toe.
 - Schud de inhoud nog een keer goed.
 - Noteer je waarneming.
 - Zet de fles weg en wacht.
 - Bij een duidelijke verandering mag je nog een keer goed schudden.
 - Zet de fles weer weg en wacht.
 - et cetera
- Meet na 30 minuten nogmaals de pH. Noteer deze waarde.

OPGAVE 4

Welke proef kun je het beste kiezen gebaseerd op de twaalf principes van de Groene Chemie? Geef minstens twee argumenten gebaseerd op de nummers zoals hierboven aangegeven.

WAT GA JE IN DEZE MODULE LEREN?

In deze module leer je hoe productieprocessen en afvalstromen schematisch worden weergegeven en hoe je aan energieën en vervuilingwaarden kunt rekenen. Vervolgens ga je voor twee belangrijke stoffen, namelijk adipinezuur, het werkzame bestanddeel van ibuprofen, en titaan(IV)oxide onderzoeken wat het beste proces is om ze te produceren als je rekening houdt met de principes van Groene Chemie.

OPGAVE 6

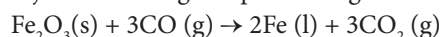
In werkelijkheid is bovenstaande reactie een evenwichtsreactie. Beredeneer of dit feit voor deze reactie zal resulteren in een grotere, gelijke of kleinere atoom-economie.

OPGAVE 7

a Leg uit of het ook mogelijk is om de definitie van atomeconomie te schrijven als:

$$\text{Atoomeconomie} = \frac{\text{massa product in reactievergelijking}}{\text{massa alle uitgangsstoffen in reactievergelijking}} \times 100\%$$

Tijdens het hoogovenproces reageren stoffen als volgt:



- b Bereken in welke massaverhouding de stoffen met elkaar reageren tijdens het hoogovenproces.
- c Bereken in welke massaverhouding de reactieproducten ontstaan tijdens het hoogovenproces.
- d Bereken de atomeconomie van ijzer tijdens het hoogovenproces.

De klas wordt verdeeld in drie groepen. Groep 1 doet 3.2 Rendement, groep 2 doet 3.3 E-factor en groep 3 doet 3.4 Vervuilingcoëfficiënt Q.

OPDRACHT

Iedere groep leerlingen werkt eerst de betreffende paragraaf door, vervolgens vat deze de belangrijkste punten van de paragraaf samen en houdt een presentatie van 5 minuten waarin de kern van het begrip wordt weergegeven. Daarnaast wordt op maximaal één A4-tje de samenvatting weergegeven, op een zodanige wijze dat andere leerlingen op basis hiervan met het begrip kunnen omgaan.

3.2 Rendement

Atoomeconomie is een theoretisch begrip: bij een gegeven synthese is de atomeconomie een vast percentage. Atoomeconomie kun je gebruiken wanneer je verschillende syntheses met elkaar wil vergelijken. In de praktijk spelen ook andere factoren mee, bijvoorbeeld niet alle uitgangsstoffen zijn even zuiver. Daarom gebruiken chemici het begrip 'rendement'.

Rendement wordt als volgt omschreven:

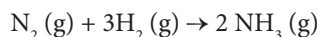
$$\text{rendement} = \frac{\text{praktische opbrengst}}{\text{theoretische opbrengst}} \times 100\%$$

Onder '**theoretische opbrengst**' verstaan we de massa van het product die volgens een kloppende reactievergelijking zou ontstaan. Dit is dus een ideale situatie, die in de praktijk bijna nooit voorkomt.

Onder '**praktische opbrengst**' verstaan we de massa van het product, zoals die bij een bepaalde synthese in een chemische fabriek werkelijk gevormd wordt. De praktische opbrengst is bijna altijd lager dan de theoretische opbrengst.

OPGAVE 8

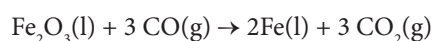
Om ammoniak te maken wordt stikstofgas in een continu proces met waterstofgas verbonden volgens onderstaande reactie:



- Bereken in welke massaverhouding de stoffen met elkaar reageren en in welke massaverhouding de reactieproducten ontstaan.
- Als er in bovenstaande reactie 28,02 g stikstof en 6,05 g waterstof reageren, ontstaat er in theorie 34,07 g ammoniak. Toon dit op twee manieren aan.
- Bereken de atomeconomie van de productie van ammoniak. Verbaast je deze uitkomst? Licht je antwoord toe.
- Ook hier is sprake van een evenwichtsreactie. Bereken het rendement als de praktische opbrengst slechts 28,00 g ammoniak is.

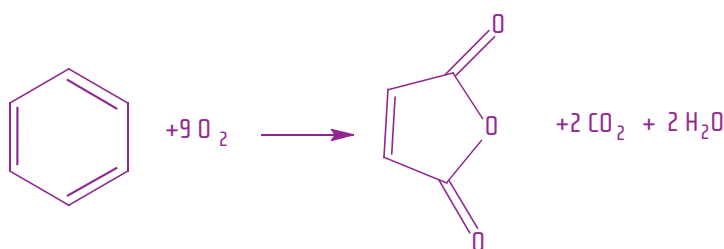
OPGAVE 9

Tijdens het hoogovenproces wordt ijzererts (Fe_2O_3) met koolstofmonooxide omgezet in ijzer en koolstofdioxide volgens onderstaande reactie:



- Bereken de theoretische opbrengst van ijzer in deze reactie, als 160 ton ijzererts reageert.
- Wat is het rendement als er tijdens bovenstaand proces uit 160 ton ijzererts 90 ton ijzer ontstaat?
- Wat betekent dit voor de atomeconomie? (zie ook opgave 7)

OPGAVE 10



Maleïnezuuranhydride is een belangrijk tussenproduct in de fabricage van geneesmiddelen, pigmenten en geur- en kleurstoffen. DSM is een grote producent van deze stof. Maleïnezuuranhydride wordt gemaakt door benzeen (C_6H_6) te oxideren volgens onderstaande reactie(in molecuulformules):



- Bereken de atomeconomie van deze reactie.
- Bereken het rendement als uit 100 kg benzeen 100 kg maleïnezuuranhydride ontstaat.

3.3 E-factor

Door professor Roger Sheldon van de TU Delft is een nieuwe waarde ontwikkeld om van een synthese te bepalen hoe groen deze is: de E-factor, de *Environmental factor*.

In de E-factor wordt naast de hoeveelheid afval ook het rendement van een reactie meegenomen.

De **E-factor** is klein voor een synthese waar weinig niet-buikbare bijproducten zijn.

Onder een **bijproduct** verstaan we alle producten behalve het gewenste product.

De E-factor is de hoeveelheid afval per kg product:

$$E = \frac{\text{massa}_{\text{uitgangsstoffen}} - \text{massa}_{\text{werkelijke opbrengst product}}}{\text{massa}_{\text{werkelijke opbrengst product}}}$$

In onderstaande tabel is een overzicht van de belangrijkste chemische industrieën. Hierin is weergegeven hoe groot de productie is en de E-factor.

Industrie	Productie (ton)	E-factor (kg afval/kg product)
Olie-industrie	10^6 - 10^9	< 0,1
Bulkchemie	10^2 - 10^6	< 1-5
Fijnchemie	10^2 - 10^4	5 .. 50
Farmaceutische industrie	10 - 10^3	25 .. >100

OPGAVE 11

Voor de productie van zuurstof op laboratoriumschaal wordt KClO_3 ontleed:



- Bereken de theoretische opbrengst van O_2 uit 40,0 g KClO_3 .
- Bereken de E-factor bij een rendement voor O_2 van 100%.
- Bereken de E-factor bij een rendement voor O_2 van 67%.

OPGAVE 12

a Reactietypen

Zoals je weet zijn er heel veel verschillende reactietypen. Maar het ene type is wat atoom-economie betreft veel groener dan het andere.

Hieronder staat een tabel met daarin een aantal veel voorkomende reactietypen. Maak gebruik van de onderstaande reactievergelijkingen.

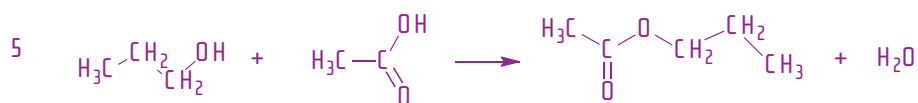
Vul bij Nr het juiste reactienummer in.

Bereken de atomeconomie.

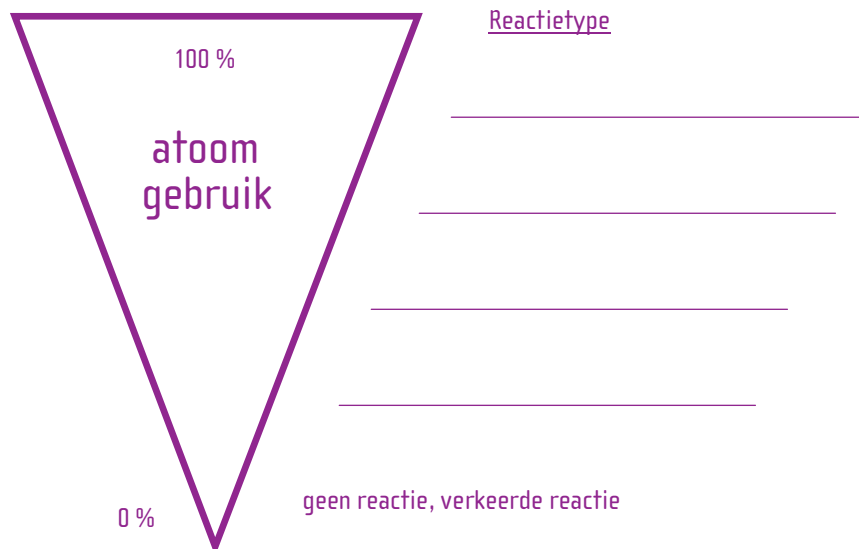
Vul de 'E-factor' in.

Reactietype	Nr	Atomeconomie	E-factor
Additie			
Verestering			
Eliminatie			
Isomerisatie			
Substitutie			

De onderstaande reacties vinden NIET plaats in water.



b Vul in de onderstaande figuur op de lijnen het reactietype uit vraag 7a in dat het meest overeenkomt met het percentage.



3.4 Vervuilingcoëfficiënt Q

Behalve de hoeveelheid afval is het soort afval ook belangrijk. 10 ton water kan weinig kwaad, terwijl 1 g waterstofcyanide, HCN(g), veel kwaad kan aanrichten. In de atomeconomie en de E-factor wordt dit niet meegenomen. Daarom heeft professor Roger Sheldon ook de vervuilingfactor Q ingevoerd.

Onder de vervuilingfactor Q verstaan we de mate waarin een stof vervuilend/gevaarlijk is. Bijvoorbeeld:

Water	Q=0
Niet schadelijke zouten zoals NaCl	Q=1
Giftige producten	Q=100 ... 1000

OPGAVE 13

- In Binas tabel 97 A staat de MAC-waarde van een aantal stoffen vermeld. Wat betekent de MAC-waarde?
- Leg uit of je deze kunt gebruiken bij het vaststellen van Q?
- Je kunt op twee manieren calciumchloride (CaCl_2) maken vanuit calciumcarbonaat (CaCO_3) of vanuit calciumsulfaat $\text{CaSO}_4(\text{s})$. In het eerste geval ontstaat als bijproduct CO_2 gas, in het tweede geval SO_2 gas. Welke Q-waarde zou je aan CO_2 willen toekennen? En aan SO_2 ? Licht je antwoord toe.
- Men heeft na invoering van de Q-factor ook nog het product ExQ ingevoerd. Wat kun je zeggen over de waarde die ontstaat als je E met Q vermenigvuldigt?

Tot slot een samenvatting:

Begrip	Omschrijving
Atomeconomie	De (molaire) massa van het product wordt gedeeld door de (molaire) massa van alle producten. Dit quotiënt vermenigvuldigd met 100%, geeft de atomeconomie.
E-factor	De (molaire) massa van alle reactanten minus de (molaire) massa van het gewenste product, gedeeld door de (molaire) massa van het gewenste product, rekening houdend met het rendement.
Vervuilingcoëfficiënt Q	Een arbitraire waarde van een stof, welke de vervuilingswaarde aangeeft. De MAC-waarde van een stof kan gebruikt worden om de Q te duiden. (komt hiermee overeen.)
Praktische opbrengst	De hoeveelheid stof die in de praktijk gevormd wordt.
Theoretische opbrengst	De hoeveelheid stof die theoretisch gevormd kan worden, gebruikmakend van een stoichiometrische reactievergelijking.
Rendement	De praktische hoeveelheid product gedeeld door de theoretische hoeveelheid product, vermenigvuldigd met 100%.

3.5 Herhalingsopgaven 'Hoe groen is een proces?'

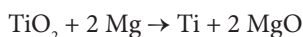
OPGAVE 14

Om te achterhalen hoe groen een reactie of synthese is, zijn er meerdere factoren dan alleen atomeconomie en E-factor. Bespreek de 'gevallen' en geef aan welk van bovengenoemde begrippen/ factoren een rol zullen spelen bij de beoordeling en geef ook aan waarom.

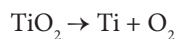
- Een reactie waarbij methyleenchloride(dichloormethaan) als oplosmiddel gebruikt wordt, versus een reactie met water als oplosmiddel, versus een reactie zonder oplosmiddel.
- Een reactie die plaatsvindt bij 200 °C versus een reactie die bij kamertemperatuur plaatsvindt.
- Een reactie waarbij een droogmiddel gebruikt wordt, versus een reactie waarbij geen droogmiddel gebruikt hoeft te worden.
- Een reactie waarbij een zuivering plaats moet vinden m.b.v. kristallisatie, versus een zuivering m.b.v. destillatie.
- Een synthese waarbij de reactanten uit aardolie afkomstig zijn, versus een reactie waarbij de reactanten uit biomassa komen.

OPGAVE 15

Titanium kan op twee manieren uit het erts worden gewonnen.



Een daarvan gebruikt het reactieve metaal magnesium:



De tweede reactie is de elektrolyse van het erts. De reactie is:

- Bereken de atomeconomie voor elke reactie.
- Welke van beide reactie is op basis van de atomeconomie 'groener'? Licht je antwoord toe.
- Zuurstof is een belangrijk bijproduct en kan worden verkocht. Heeft het opvangen en verkopen van de zuurstof een effect op de atomeconomie van de tweede reactie? Leg uit.

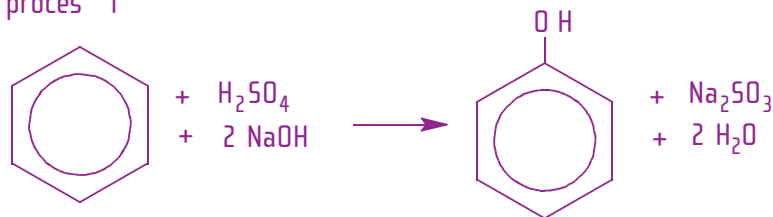
OPGAVE 16

Aan de hand van verschillende syntheses van fenol kun je oefenen met de begrippen die in deze paragraaf behandeld zijn.

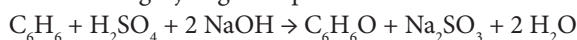
Fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) is een giftige stof die vroeger als grondstof diende voor de productie van bakeliet (de eerste kunststof). Ook wordt fenol gebruikt om zenuwen in het lichaam stil te leggen. Hieronder staan twee processen voor de productie van fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

Een daarvan gebruikt het metaal magnesium:

proces 1

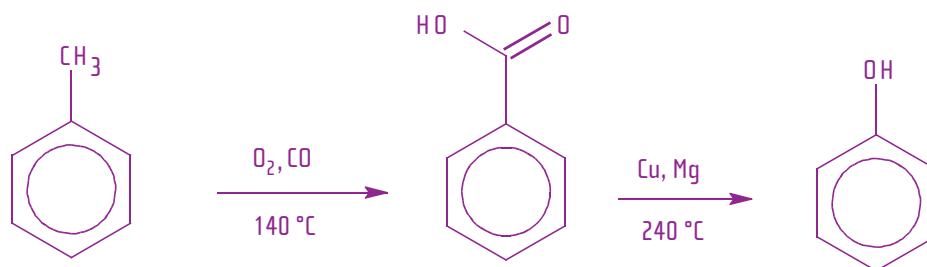


De totaalvergelijking voor proces 1 luidt:



De tweede reactie is de elektrolyse van het erts. De reactie is:

proces 2



De totaalvergelijking voor proces 2 luidt: $C_6H_5CH_3 + 2 O_2 \rightarrow C_6H_5OH + CO_2 + H_2O$

- Bereken voor zowel proces 1 als 2 de atoomeconomie en de E-factor. Ga ervan uit dat Na₂SO₃ in proces 1 niet verkocht kan worden. Ga uit van 100 % rendement in beide processen.
- Natriumsulfiet kan gebruikt worden als conserveringsmiddel in witte wijn. Leg uit welk proces de grootste Q-factor zal hebben.

HOOFDSTUK 4 ENERGIEBALANSEN



Rectifiers (distillation columns)

In dit onderdeel maak je kennis met:

- 1 energiebalansen van fysische processen
 - verwarmen van stoffen
 - faseveranderingen
- 2 energiebalansen van chemische processen
 - vormingswarmte
 - reactiewarmte
 - hergebruik energie

In de chemische industrie gebruikt men veel energie. Met energie moet je zuinig omspringen niet alleen vanwege het milieu maar ook vanwege de kosten. Een slecht energiebeheer kan een fabricageproces onrendabel maken. Zowel de toevoer als de afvoer van energie in een proces kost namelijk geld.

Je krijgt een goed beeld van de toevoer en afvoer van energie, als je een energiebalans over het proces opstelt. Voor energie geldt de Wet van behoud van energie: energie gaat nooit verloren.

De energie die je in een proces stopt, komt er ook weer uit, alleen is de verschijningsvorm anders.

In klas 3 heb je kennis gemaakt met de begrippen exotherm en endotherm. Bij een exotherm proces komt energie vrij, bij een endotherm proces is juist steeds warmte nodig.

4.1 Energiebalansen van fysische processen

Bij fysische processen is er sprake van het verwarmen of afkoelen van een stof. Hierbij kan ook een faseverandering optreden.

Fysische processen:

- *het verwarmen van een stof*, hierbij geldt als formule voor de benodigde energie $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$, hierin is
 - m de massa van de stof in kg,
 - c de soortelijke warmte van de stof in $\text{kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (zie voor waarden: Binas)
 - Δ (delta) T de temperatuurverandering
- *faseverandering van een stof*, hierbij geldt als formule voor de benodigde energie $Q = m \cdot C$, hierin is
 - m de massa van de stof in kg
 - C de smeltwarmte of de verdampingswarmte van de stof in kJkg^{-1} (zie voor waarden: Binas)

Via het onderstaande stappenplan kun je een energiebalans opstellen.

Stap 1: stel een blokschema op voor het proces

Stap 2: bereken de warmtetoevoer

Stap 3: stel de energiebalans op en werk deze uit

Voorbeeld 1

Je hebt 50 kg lood bij 20 °C. Je verwarmt het lood naar 45 °C. Wat is de toename van de energie van het lood en hoeveel energie moet daarvoor worden toegevoerd?

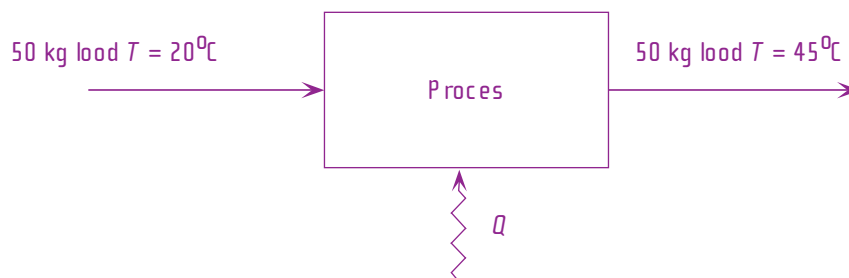
Gegeven

$$m_{\text{lood}} = 50 \text{ kg}$$

$$c_{\text{lood}} = 0,128 \cdot 10^3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta T = T_{\text{eind}} - T_{\text{begin}} = 45^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 25^\circ\text{C} = 25 \text{ K}$$

Stap 1 blokschema



Stap 2 Bereken de warmtetoevoer via $Q = mc\Delta T$

$$Q = 50 \text{ kg} \times 0,128 \times 10^3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1} \times 25 \text{ K} = + 1,6 \times 10^5 \text{ J}$$

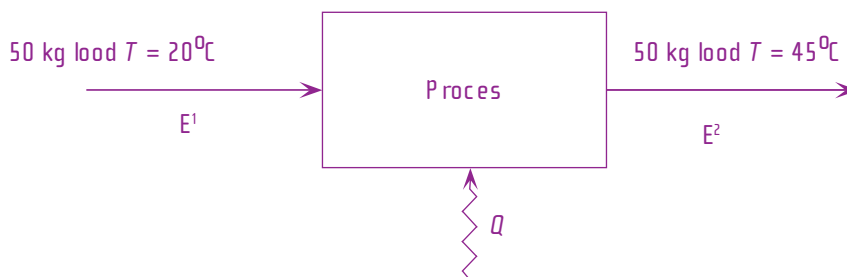
Het plusteken betekent dat er energie tijdens het proces vanuit de omgeving naar de stof wordt toegevoerd: een endotherm proces.

Stap 3

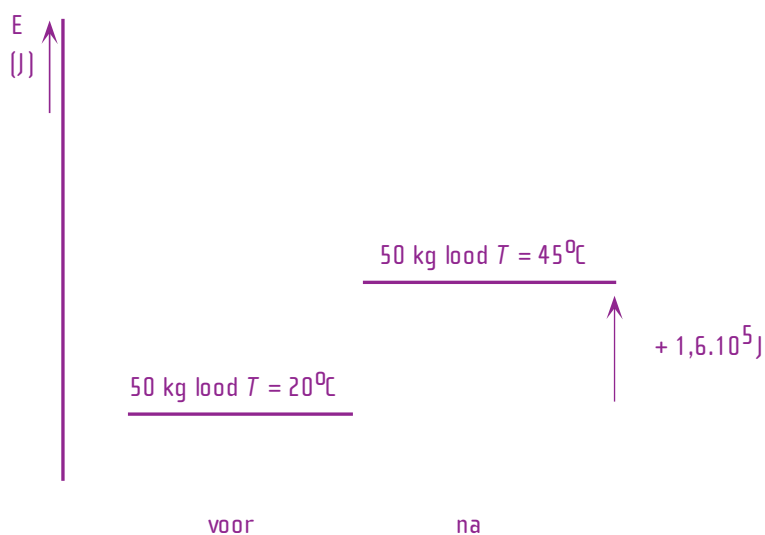
De warmtetoevoer aan het lood is $1,6 \times 10^5 \text{ J}$, dat betekent dat de energie-inhoud van het lood met $1,6 \cdot 10^5 \text{ J}$ is toegenomen.

$E_1 + Q = E_2$ hierin is E_1 de energie-inhoud van het lood bij het begin en E_2 de energie-inhoud van het lood aan het einde van het proces.

In symbolen: $\Delta E = E_2 - E_1 = Q > 0$



Het verwarmen van lood, een endotherm proces, in een energiediagram:



OPGAVE 17

- a Is smelten een endotherm of exotherm proces? Licht toe.
- b Is bij condenseren ΔE groter of kleiner dan 0? Licht toe.

Voorbeeld 2 Bevriezen en afkoelen

10 kg water van 0 °C wordt omgezet in 10 kg ijs van - 20 °C.

Bereken wat de afname is van de energie van het water en hoeveel energie daarvoor moet worden afgevoerd.

Gegevens

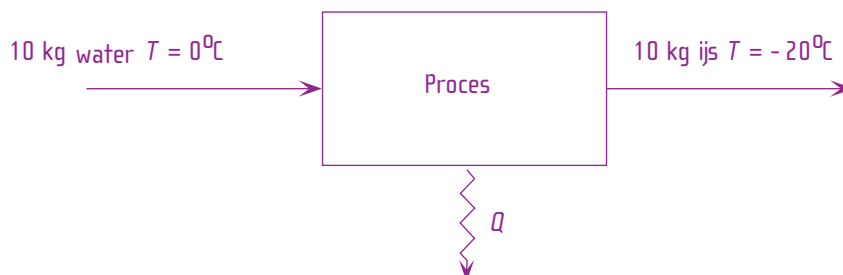
$$M_{\text{water}} = 10 \text{ kg}$$

$$c_{\text{ijs}} = 2,10 \times 10^3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_{\text{ijs}} = - 334 \cdot 10^3 \text{ Jkg}^{-1}$$

$$\Delta T = T_{\text{eind}} - T_{\text{begin}} = - 20 \text{ °C} - 0 \text{ °C} = - 20 \text{ °C} = - 20 \text{ K}$$

Stap 1



Stap 2

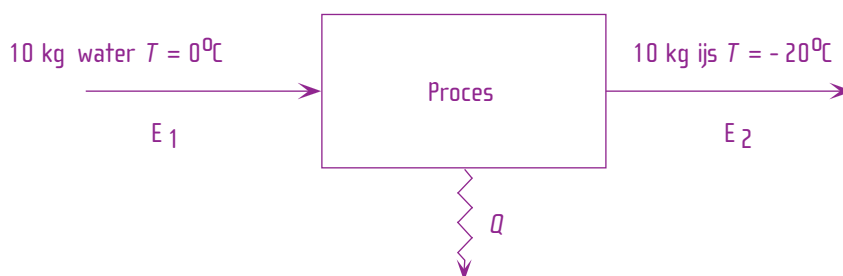
Stollen van het water tot ijs $Q_{\text{stollen}} = mC = 10 \text{ kg} \times -334 \cdot 10^3 \text{ Jkg}^{-1} = -3,34 \times 10^6 \text{ J}$

Afkoelen van het ijs: $Q_{\text{afkoelen}} = mc\Delta T = 10 \times 2,1 \times 10^3 \times -20 = -4,2 \times 10^5 \text{ J}$

$Q_{\text{totaal}} = -3,34 \times 10^6 - 4,2 \times 10^5 = -3,76 \times 10^6 \text{ J}$.

(het minteken betekent dat er energie wordt onttrokken aan het ijs)

Stap 3

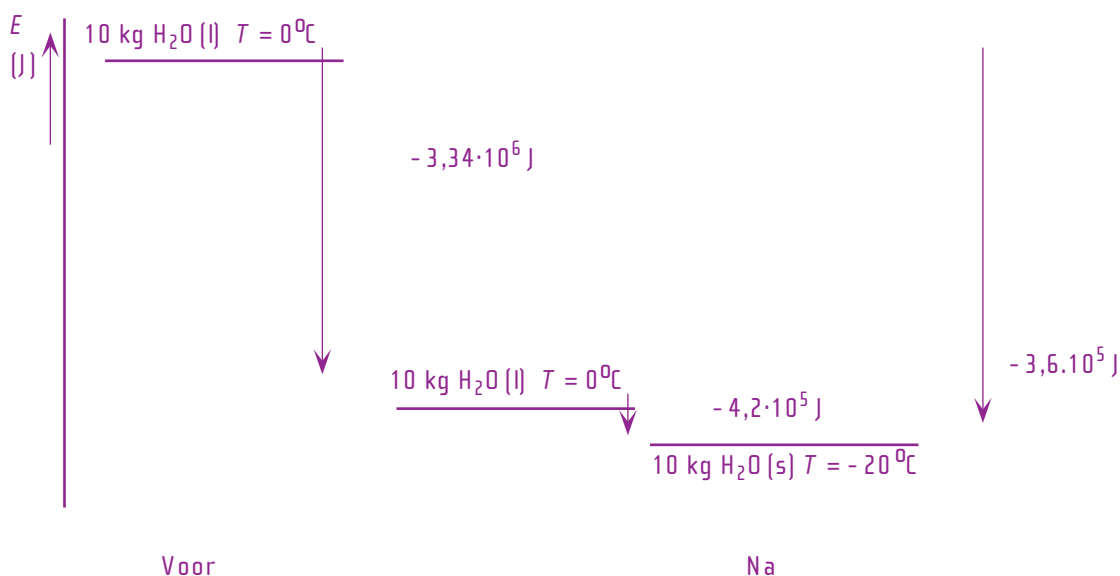


De energieonttrekking aan het water is $3,8 \times 10^6 \text{ J}$. Dat betekent dat de energie-inhoud van het ijs $3,8 \cdot 10^6 \text{ J}$ lager is dan van het water, dus $\Delta E < 0$

$E_1 + Q = E_2$ hierin is E_1 de energie-inhoud van het water bij het begin en E_2 de energie-inhoud van het ijs aan het einde van het proces.

In symbolen: $\Delta E = E_2 - E_1 = Q < 0$

Het bevroren van water tot $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, een exotherm proces, in een energiediagram.


OPGAVE 18

- Bereken hoeveel warmte er nodig is om $3,0\text{ m}^3$ water te verhitten van $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ tot $95\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Bereken wat de waarde is van ΔE wanneer 100 kg stoom wordt afgekoeld van $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ tot water van $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.2 Energiebalansen van chemische processen

Bij een chemisch proces ontstaan andere stoffen, die ook een andere energie-inhoud bezitten. Om het energie-effect van een chemische reactie te kunnen berekenen, maken we gebruik van de vormingswarmte van de stoffen.

Ook bij chemische reacties geldt de wet van energiebehoud. Wanneer de totale energie-inhoud van de uitgangsstoffen groter is dan de totale energie-inhoud van de producten is er sprake van een exotherme reactie: er zal warmte vrijkomen.

$$\text{Dus: } \Delta E_{\text{reactie}} = E_{\text{producten}} - E_{\text{uitgangsstoffen}} < 0 \text{ (exotherm)}$$

Bij een endotherme reactie is de totale energie-inhoud van de producten groter dan de totale energie-inhoud van de uitgangsstoffen: er moet vanuit de omgeving energie toegevoegd worden, $\Delta E > 0$ (endotherm).

Vormingswarmte

De vormingswarmte is de energie die nodig is om één mol verbinding te vormen uit de niet-ontleedbare stoffen. De vormingswarmten van de niet-ontleedbare stoffen zijn op nul (0) gesteld. Immers bij $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ is er geen verandering in de energie-inhoud vóór en ná de reactie. Daarom kunnen de vormingswarmten van deze stoffen op nul worden gesteld. Vormingswarmten staan vermeld in Binas-tabel 57A en 57B.

OPGAVE 19

- Geef de vergelijking voor de vorming van methanol uit de niet-ontleedbare stoffen in molecuulformules.
- Zoek in Binas de vormingswarmte van methanol op en noteer deze waarde.
- Hoeveel energie in J komt vrij bij vorming van 0,64 g methanol?

OPGAVE 20

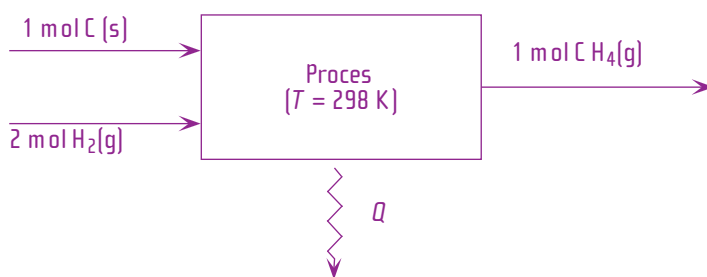
Leg uit of bij de volgende reactievergelijkingen de reactiewarmte gelijk is aan de vormingswarmte.

- $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgBr}(\text{s})$
- $2 \text{Na}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NaCl}(\text{s})$

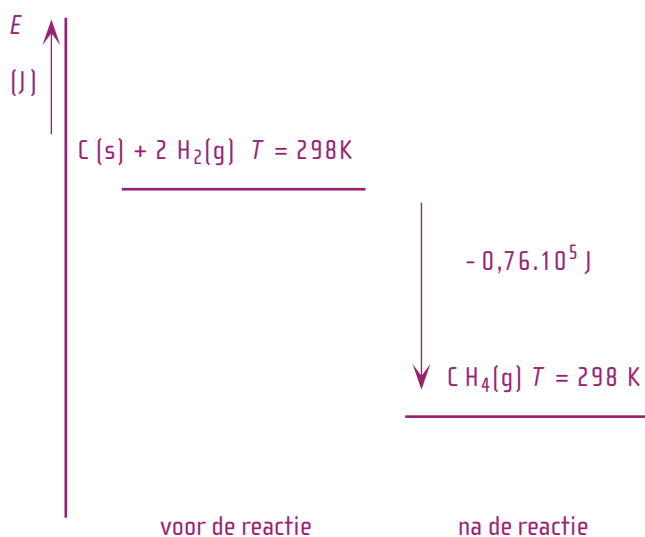
Voorbeeld 1



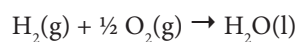
In blokschema:



In energiediagram



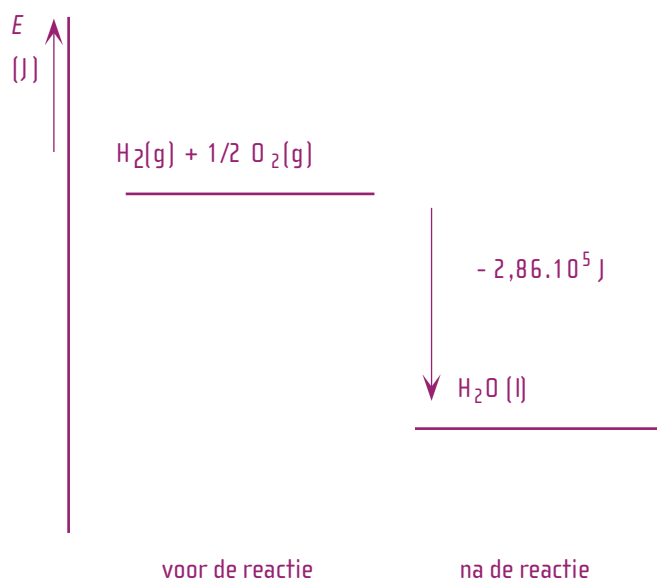
Voorbeeld 2



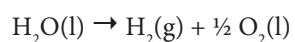
$$\Delta E_{\text{vorming}} = -2,86 \cdot 10^5 \text{ Jmol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$$

Er komt $2,86 \cdot 10^5 \text{ Jmol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ vrij aan warmte. Wil je het reactiemengsel niet in temperatuur laten stijgen, dan moet er aan warmte $2,86 \cdot 10^5 \text{ J}$ worden afgevoerd ($Q = -\Delta E_{\text{vorming}}$).

In energiediagram



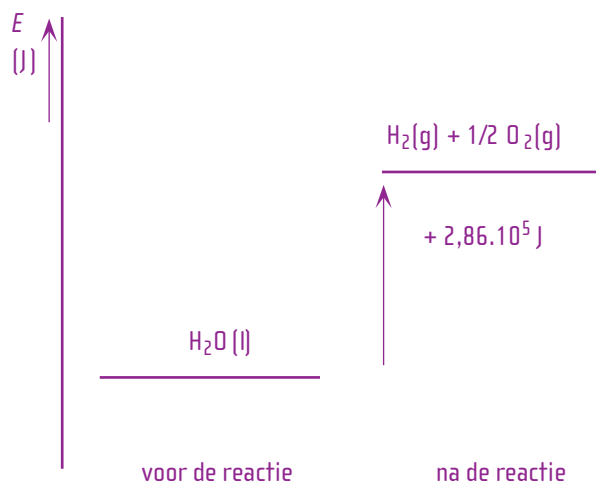
De hoeveelheid energie die nodig is voor het ontleden van een verbinding is gelijk aan de vormingswarmte, alleen tegengesteld van teken. Dit klopt met de wet van energiebehoud.



$$\Delta E_{\text{ontleding}} = -\Delta E_{\text{vorming}} = +2,86 \cdot 10^5 \text{ Jmol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$$

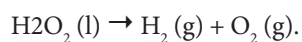
Er is voor de ontleding $+2,86 \cdot 10^5 \text{ Jmol}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ warmte nodig. Wil je het reactiemengsel niet in temperatuur laten dalen, dan moet er aan warmte $2,86 \cdot 10^5 \text{ J}$ worden toegevoerd ($Q = -\Delta E_{\text{ontleding}}$).

In een energiediagram



OPGAVE 21

Bereken de reactiewarmte in J bij ontleding van 100g waterstofperoxide volgens:



Voorbeeld 3



Hierboven staat de ontleding van bariumsulfaat (BaSO_4) in de niet-ontleedbare stoffen weergegeven.

In reactievergelijking:


OPGAVE 22

- Leg uit hoe groot de ontledingswarmte is van calciumcarbonaat.
- Geef de bijbehorende reactievergelijking.

OPGAVE 23

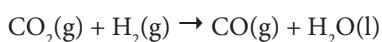
De vormingswarmte van zwaveldioxide komt overeen met de verbrandingswarmte van zwavel. Leg dit aan de hand van een reactievergelijking uit.

Reactiewarmte

Met behulp van de vormingswarmten van stoffen, kun je de reactiewarmte uitrekenen.

Voorbeeld 4

Koolstofdioxide reageert met waterstofgas tot koolstofmonoxide en water:



Hoe groot is de reactiewarmte voor deze reactie?

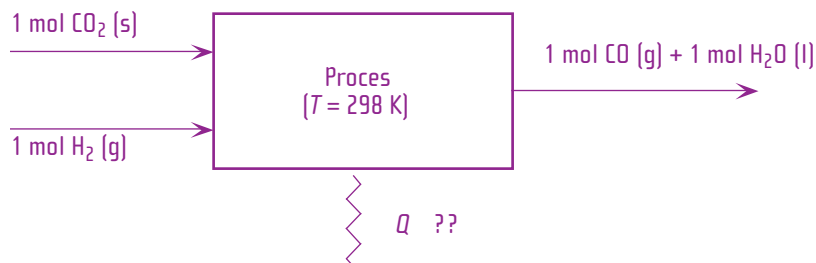
Je kunt deze totaalreactie in theorie opgebouwd denken uit meerdere reacties:

- Je ontleedt CO_2 eerst in de niet-ontleedbare stoffen:

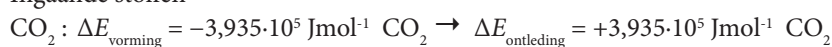
$$\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$$
 hiervoor geldt:

$$\Delta E_{\text{ontleding CO}_2} = - \Delta E_{\text{vorming CO}_2}$$
- Vervolgens reageren de ontstane niet-ontleedbare stoffen en het al aanwezige waterstofgas met elkaar:
 - Vormingsreactie water: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta E_{\text{vorming H}_2\text{O}}$
 - Vormingsreactie koolstofmonoxide: $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta E_{\text{vorming CO}}$

In schema

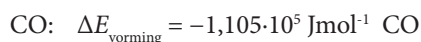
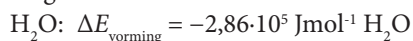


Ingaande stoffen



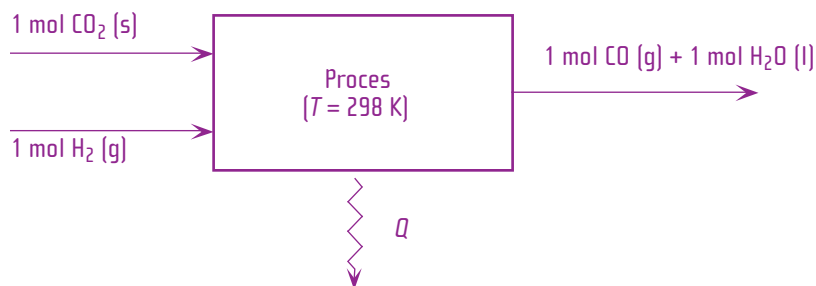
Let op: de vormingswarmte van niet-ontleedbare stoffen is altijd gelijk aan nul.

Uitgaande stoffen

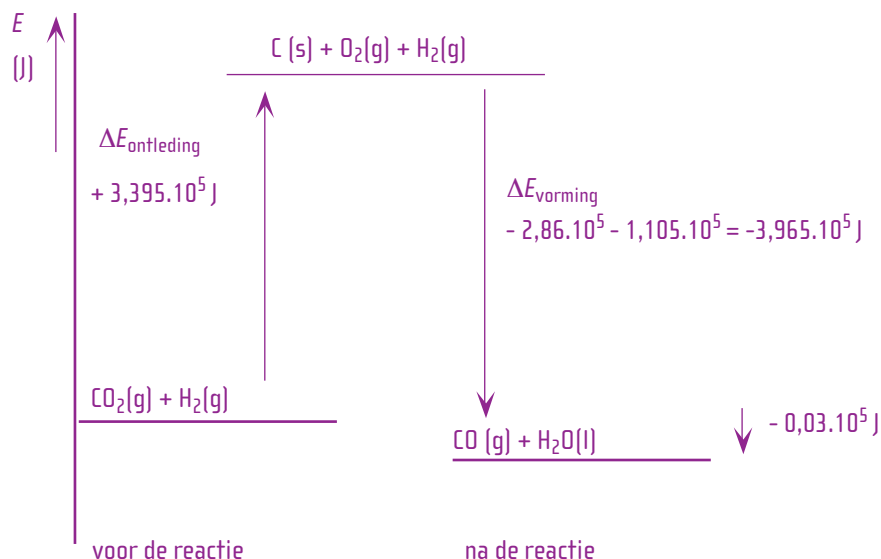


$$\Delta E_{\text{reactie}} = \Delta E_{\text{ontleding CO}_2} + \Delta E_{\text{vorming CO}} + \Delta E_{\text{vorming H}_2\text{O}} = +3,935 \cdot 10^5 - 2,86 \cdot 10^5 - 1,105 \cdot 10^5 = -0,03 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Er komt $0,03 \cdot 10^5 \text{ J}$ vrij aan warmte. Wil je het reactiemengsel niet in temperatuur laten stijgen, dan moet er aan warmte $0,03 \cdot 10^5 \text{ J}$ worden afgevoerd ($Q = \Delta E_{\text{reactie}}$).



In een energiediagram



EXPERIMENT 2

NEUTRALISATIEWARMTE

Benodigdheden:

- 1 2 bekgelazen van 100 mL
- 2 25,0 mL 2,0 M zwavelzuuroplossing
- 3 25,0 mL 4,0 M natronloog
- 4 een thermometer of een temperatuursensor gekoppeld aan Coach 6

Uitvoering:

- 1 Meet de temperatuur van de beide oplossingen
- 2 Plaats de thermometer of sensor in een van de bekgelazen
- 3 Start de temperatuurmeting met Coach en giet de andere er (voorzichtig) bij
- 4 Meet de hoogst bereikte temperatuur

Vragen bij experiment 2:

- 1 Geef de vergelijking van de reactie die plaatsvindt
- 2 Bereken met $Q = mc\Delta T$ de door de reactie afgestane warmte. Neem voor $c = 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en neem aan dat de afgestane warmte door het water wordt opgenomen
- 3 Bereken het aantal mol water dat er door de reactie ontstaat
- 4 Bereken tenslotte de reactiewarmte ΔE van deze reactie in J mol^{-1}
De literatuurwaarde van deze reactiewarmte is $-58,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 5 Bereken hoeveel procent de door jou gevonden waarde afwijkt van de literatuurwaarde en geef 2 oorzaken hiervan.

EXPERIMENT 3

OPLOSARMTE

Ontwerp zelf een experiment waarbij je voldoende nauwkeurig de oploswarmte van ammoniumnitraat kunt bepalen.

OPGAVE 24

- Geef de reactievergelijking voor de verbranding van methaan.
- Bereken met behulp van vormingswarmten de reactiewarmte voor de verbranding van 1,00 mol methaan en vergelijk je antwoord met tabel 56.
- Teken het verloop in een energiediagram.

OPGAVE 25

- Geef de vergelijking voor de ontleding van 1,00 mol ammoniumchloride in ammoniakgas en waterstofchloridegas.
- Bereken met behulp van vormingswarmten de reactiewarmte voor de ontleding van 1,00 mol ammoniumchloride.
- Teken het verloop in een energiediagram.

OPGAVE 26

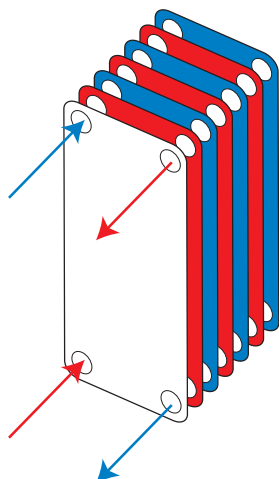
- Geef de vergelijking voor de vorming van ethaan uit etheen en waterstof.
- Bereken met behulp van vormingswarmten de reactiewarmte voor de vorming van 46,5 g ethaan.
- Teken het verloop in een energiediagram.

Hergebruik energie in een fabriek met een warmtewisselaar

Het is belangrijk dat een chemische fabriek zo weinig mogelijk energie opwekt door het verbranden van fossiele brandstoffen. Men stoot dan minder CO_2 de lucht in en het kost ook minder geld. Twee vliegen in één klap!

Men probeert daarom zoveel mogelijk om de warmte die vrijkomt bij exotherme reacties via warmtewisselaars af te geven aan stoffen die opgewarmd moeten worden. In een warmtewisselaar stromen in twee buizen twee vloeistoffen met verschillende temperatuur langs elkaar, waarbij het contactoppervlak tussen de twee buizen zo groot mogelijk is. Dit gebeurt met behulp van het tegenstroomprincipe: de vloeistof die de warmte opneemt stroomt in tegengestelde richting langs het gas of vloeistof dat de warmte afstaat. Zie tekening 4.

Figuur 4
Een schematische weergave van een warmtewisselaar
Bron: Wikipedia



Dit gebeurt onder andere bij de raffinage van ruwe aardolie. De fracties die onder in de destillatietoren worden afgetapt hebben nog een vrij hoge temperatuur en worden gebruikt om de ruwe aardolie op te warmen.

OPGAVE 27

In een hoogoven koelt men het ontstane vloeibare ijzer (7500 ton per dag) af van 1811 K tot 298 K.

- Zoek het smeltpunt op van ijzer in Binas.
- Bereken hoeveel warmte per dag hierbij moet worden afgevoerd.
- Bereken hoeveel m³ water men per dag kan verhitten van 290 K tot 350 K met de warmte die door het ijzer wordt afgestaan.

OPGAVE 28

In een tegenstroomwarmtewisselaar wordt 12 kg rookgas per seconde van 700 K afgekoeld met water van 333 K. De waterstroom van 15 kgs⁻¹ warmt op tot 363 K.

Bereken de temperatuur van het rookgas bij het verlaten van de warmtewisselaar. Ga er hierbij vanuit dat alle warmte die het rookgas afstaat aan het water ten goede komt.

Gegevens:

Soortelijke warmte rookgas: 1000 Jkg⁻¹K⁻¹

Soortelijke warmte water: 4200 Jkg⁻¹K⁻¹

HERHALINGSOPGAVEN OVER ENERGIEBALANSEN
OPGAVE 29


In hoogovens wordt het metaal ijzer gemaakt door ijzererts te laten reageren met behulp van koolstof:



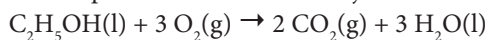
- Bereken de reactiewarmte van deze reactie.
- Teken het energiediagram van deze reactie

In de hoogoven wordt per dag 7500 ton ijzer geproduceerd.

- Bereken hoeveel warmte er per dag nodig is of ontstaat.

OPGAVE 30

In een spiritusbrander verbrand je zuivere ethanol:



- Bereken de reactiewarmte van deze reactie.
- Teken het energiediagram van deze reactie.



OPGAVE 31

Bij het ontstaan van 1,0 mol ethanol ontstaat $0,45 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ (ofwel $\Delta E = 0,45 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$). Een fabriek produceert per dag 1000 ton ethanol.

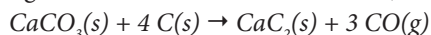
- Bereken hoeveel J energie er per dag vrijkomt.

De warmte die vrijkomt wordt gebruikt om water te verhitten.

- Bereken hoeveel liter water je van 20 tot 100 °C kan verhitten met deze hoeveelheid water. Gebruik hierbij als soortelijke warmte van water $4,2 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$. Je mag warmteverliezen buiten beschouwing laten.

OPGAVE 32

Carbid is $\text{CaC}_2(s)$; de chemische naam is calciumcarbide. Het wordt gemaakt door krachtig verhitten van calciumcarbonaat (marmer) en koolstof (steenkool):

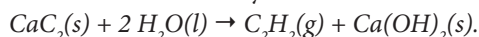


- Bereken de reactie-energie per mol carbid. De vormingsenergie van carbid is -12 kJ mol^{-1} .
- Teken het energiediagram van deze reactie.

De benodigde energie kan voor een deel verkregen worden door verbranding van het gevormde koolstofmonoxide. Men verbrandt alle verkregen koolstofmonoxide en gebruikt deze hitte om de oven te verwarmen. De verbrandingsenergie van $\text{CO}(g)$ bedraagt -283 kJ mol^{-1} .

- Bereken hoeveel kJ nog nodig is nadat alle verbrandingsenergie van $\text{CO}(g)$ is toegevoerd aan de oven. (Als je vraag a niet hebt, neem dan aan dat de reactie-energie $+870 \text{ kJ mol}^{-1}$ carbid is).

Als je carbid overgiet met water ontstaat ethyn, $\text{C}_2\text{H}_2(g)$, ook wel acetyleen genoemd. Tevens ontstaat calciumhydroxide:



Van het gas ethyn wordt een deel verbrand om de energie te leveren die nog nodig is voor de bereiding van het carbid.

- Bereken hoeveel mol ethyn verbrand moet worden om de rest van de voor de oven benodigde energie te leveren. Gebruik tabel 56.

OPGAVE 33

Olie van 400 K en een soortelijke warmte van $1880 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ wordt met een snelheid van 2 kgs^{-1} gevoed aan een tegenstroom warmtewisselaar. De olie moet afkoelen tot 350 K. Er is koelwater van 280 K beschikbaar. Na het verlaten van de warmtewisselaar hebben olie en koelwater dezelfde temperatuur.

Bereken hoeveel kg koelwater per seconde nodig is om dit te bereiken. Gegeven: Soortelijke warmte water: $4200 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$

OPGAVE 34

In een bepaalde warmtewisselaar wordt de warmte volgens het tegenstroomprincipe overgedragen van een olie op water. Vereenvoudigd voorgesteld bestaat de warmtewisselaar uit twee concentrische buizen. Een opengewerkt gedeelte zie je hieronder.

De olie stroomt met een snelheid van 20 kgs^{-1} door de binnenbuis en koelt daarbij af van $120 \text{ }^\circ\text{C}$ tot $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Het water stroomt in tegengestelde richting door de ruimte tussen de binnen- en de buitenbuis (12 kgs^{-1}). De temperatuur van het binnenkomende water is $10 \text{ }^\circ\text{C}$. De soortelijke warmte van het water is 2,2 keer zo groot als die van de olie. Hoewel de warmtewisselaar aan de buitenkant geïsoleerd is gaat toch 4% van de door de olie overgedragen warmte verloren aan de omgeving.

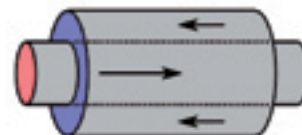
Bereken de temperatuur van het uitstromende water.

HOOFDSTUK 5 PROCESCHEMIE

Begrippen

In het onderdeel proceschemie maak je kennis met

- 1 blokschema's;
- 2 batch en continu proces;
- 3 verschillende typen reactoren;
- 4 scheidingsmethoden;
- 5 massabalans.



5.1 Het proces

In de chemische industrie wil men in zo'n kort mogelijke tijd zo veel mogelijk van een zo zuiver mogelijk product maken. Dit betekent dat de snelheid van het proces een belangrijke factor is.

Bovendien wordt er in de chemische industrie op grote schaal gewerkt. Het is iets anders dan in een bekeerglas wat stoffen bijeenvoegen, ze roeren en op temperatuur brengen en kijk: daar is het product.

Er zijn een aantal gebieden waarbij problemen kunnen optreden, die tijdens of na het proces moeten worden opgelost:

- De uitgangsstoffen zijn niet zuiver genoeg.
- Naast het gewenste product kunnen nog andere producten ontstaan. Denk hierbij b.v. aan isomeren.
- Het gewenste product reageert door en vormt daardoor nevenproducten.
- De reactie die tijdens het proces optreedt is een evenwichtsreactie. Er zal dan nooit 100% product gevormd kunnen worden.
- Het product is een mengsel van stoffen, waardoor scheidingen uitgevoerd moeten worden. (Meestal is dat het geval.)

OPGAVE 35

Ethanol(alcohol) kan gemaakt worden door een additie van stoom aan etheen. Dit is een exotherme reactie. De reactie vindt plaats bij 300 °C en 60-70 atm. Als katalysator wordt fosforzuur, dat gehecht is aan vast SiO₂, gebruikt.

- a Geef de reactievergelijking van deze reactie, waarbij ethanol ontstaat uit etheen en stoom.
- b Beredeneer welke van de bovenstaande problemen kunnen optreden bij dit proces.

OPGAVE 36

Vul onderstaande tabel in:

Scheidingsmethode	Berust op verschil in	Wordt gebruikt bij
Destilleren	kookpunt	oplossingen
Filtreren		
Centrifugeren		
Extraheren		

5.2 HET BEROEP VAN PROCESINGENIEUR



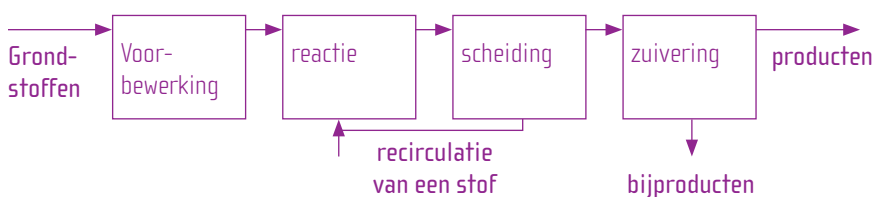
Een procesingenieur in gesprek bij een ontkalkingsinstallatie

Een procesingenieur in een chemische fabriek heeft als functie om de in kaart gebrachte processen die plaatsvinden in een chemische fabriek te controleren en eventueel aan te passen. Om het proces in kaart te brengen, gebruikt hij blokschema's.

1 Blokschema

Men brengt de processen die plaatsvinden in een chemische fabriek in kaart in een zogenaamd blokschema, waarbij in ieder blok een stap uit het proces plaatsvindt, b.v. een reactie, scheiding of andere bewerking. Men verbindt de blokken door middel van lijnen, waarbij alle stoffen staan, die een blok binnengaan of uitkomen.

In het algemeen ziet een blokschema als volgt uit:



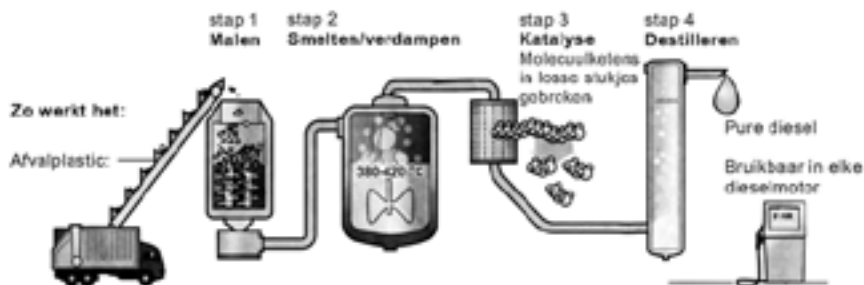
In een blokschema blijven de *producten* dus in de horizontale lijn.

OPGAVE 37

Per persoon gooien we jaarlijks zo'n 30 kg aan kunststof (plastic) verpakkingen weg. In totaal is dat in Nederland ongeveer $5 \cdot 10^8$ kg. Al dit afval komt gewoonlijk op een stortplaats of wordt verbrand. De gemiddelde dichtheid van het kunststof is $1,05 \text{ kgdm}^{-3}$.

- Bereken hoeveel 'kuub' kunststof (een 'kuub' is 1 m^3) wordt weggegooid.
De meest milieuvriendelijke manier om kunststof te verwerken is recycling.
- Wat is recyclen?
Een Nederlands bedrijf wil het kunststofafval omzetten in diesel als brandstof voor auto's. Hieronder zie je dit proces in vier stappen afgebeeld.
- Kun je dit proces tot de groene chemie rekenen? Licht je antwoord toe
- Geef het proces weer in een blokschema.

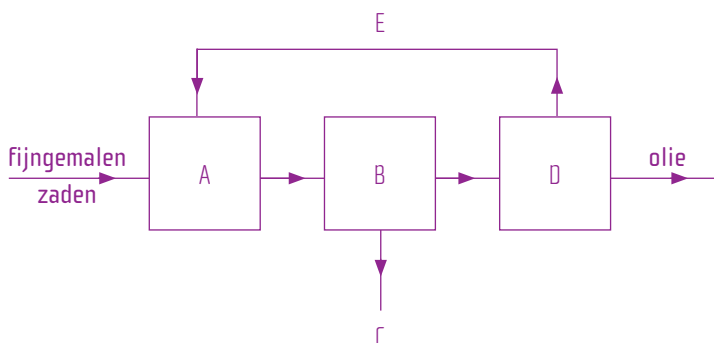
Nederlanders brouwen diesel uit afvalplastic



Bron vmbo gt examen NaSk1, 2009-1

OPGAVE 38

Bij de productie van margarine wordt als grondstof plantaardige olie gebruikt. Deze wordt gewonnen uit zaden. Om zoveel mogelijk olie uit de zaden te halen mengt men de fijn gemalen zaden met hexaan. Na een eerste scheiding verkrijgt men een oplossing van olie in hexaan. Tenslotte worden olie en hexaan van elkaar gescheiden. Het hexaan wordt opnieuw in het proces gebruikt, de olie gaat naar de margarinefabriek. Hieronder is het proces in een blokschema weergegeven.



In dit blokschema hoort bij de letters A tot en met E telkens één van de hierna genoemde woorden: afval, destillatie, extractie, filtratie, hexaan.

Geef aan welk woord bij welke letter hoort. Noteer je antwoord als volgt:

Bij A: ...

Bij B: ...

Bij C: ...

Bij D: ...

Bij E: ...

Bij dit proces spelen dus de volgende stoffen een rol:

H_2 , H_2O , H_2O_2 , O_2 , X , H_2X

Geef aan welke stof of stoffen bij de nummers (1), (2), (3), (4), (5), (6) en (7) geplaatst moeten worden. Noteer je antwoord als volgt:

bij (1):

bij (2):

bij (3):

bij (4): ...

bij (5):

bij (6):

bij (7):

Vorbewerking

Er zijn een aantal mogelijkheden voor de bewerking van de uitgangsstoffen.

Hier een aantal voorbeelden:

- 1 De ruwe grondstof moet soms gezuiverd worden van verontreinigingen.
Bijvoorbeeld: ruwe aardolie bevat meestal te veel zwavel om zo gebruikt te kunnen worden. Men laat de ruwe aardolie reageren met waterstofgas, waarbij de zwavel wordt omgezet in diwaterstofsulfide, dat men makkelijk kan verwijderen.
- 2 Vaste stoffen moeten verpoederd worden om het contactoppervlak te vergroten.
- 3 De uitgangsstoffen kunnen worden voorverwarmd.

5.3 Batchproces en continu-proces

Er bestaan twee soorten processen: batchprocessen en continu-processen.

Bij een batchproces wordt een reactor met de beginstoffen gevuld, vervolgens wordt de reactor op de juiste temperatuur en druk gebracht en reageren de stoffen met elkaar. Na afloop van de reactie wordt de reactor leeggehaald en schoongemaakt. Vervolgens begint men van voren af aan.

Batchprocessen zijn heel geschikt voor productie op kleine schaal en voor de productie van veel verschillende producten na elkaar in dezelfde reactor. Voorbeelden van batchprocessen zijn de productie van geneesmiddelen, kleurstoffen en bier.

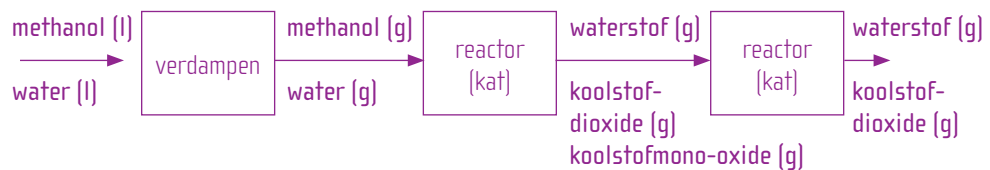
Bij een continu-proces voert men voortdurend uitgangsstoffen aan en tegelijkertijd voert men ook het product af. De condities in de reactor blijven daarom steeds constant. Bij continu-productie zijn de productiekosten meestal lager dan bij een batchproces, maar een continu proces is minder flexibel dan een batchproces.

Voorbeelden van reacties die via een continu proces worden uitgevoerd zijn de productie van zwavelzuur, salpeterzuur, ammoniak, etheenoxide en ook het kraken van nafta is een continu-proces.

OPGAVE 40

Hierna is het blokschema weergegeven voor de productie van waterstofgas uit methanol, CH_3OH , en waterdamp. Er ontstaat als bijproduct koolstofmonoxide.

- Geef de reactievergelijking van de reactie die plaatsvindt in de eerste reactor.
In de tweede reactor wordt koolstofmonoxide omgezet in koolstofdioxide. Dit gebeurt met behulp van extra waterdamp en niet met behulp van zuurstof.
- Waarom is het niet wenselijk om hiervoor zuurstof te gebruiken?
- Geef de reactievergelijking van de reactie die optreedt in de tweede reactor.
- Er ontbreekt iets aan dit blokschema. Leg uit wat er ontbreekt.
- Is het mogelijk om aan het blokschema te zien of het handelt om een continu proces of een batchproces? Licht toe.



5.4 Typen reactoren

Er bestaan verschillende soorten reactoren.

Welke reactor bij een proces gebruikt wordt hangt o.a. af van de volgende factoren:

- *Een homogene of heterogene reactie.* Wanneer alle uitgangsstoffen en reactieproducten gassen zijn, is er een homogeen systeem en is de keuze voor een continu-proces snel gemaakt. Bij heterogene systemen zijn er altijd twee fasen, bijvoorbeeld een vloeibare fase met een vaste katalysator. Hierbij moet goed gemengd of geroerd worden om ervoor te zorgen dat de fasen goed in contact komen met elkaar. Dit kan zowel in een batch- als continu-proces gebeuren.
- *De reactiesnelheid van de betrokken reactie.* Bij hoge snelheid kan het proces continu verlopen. Bij lage snelheid in een batchproces. De verblijftijd van de stoffen in de reactor speelt dus ook een rol.
- *De warmte-overdracht in de reactor.* De temperatuurverschillen tussen de wand en het midden van de reactor mogen niet te groot zijn.
- *Veiligheidsfactoren.* Je moet te allen tijde de omstandigheden, waaronder de reactie plaatsvindt kunnen controleren.

OPGAVE 41

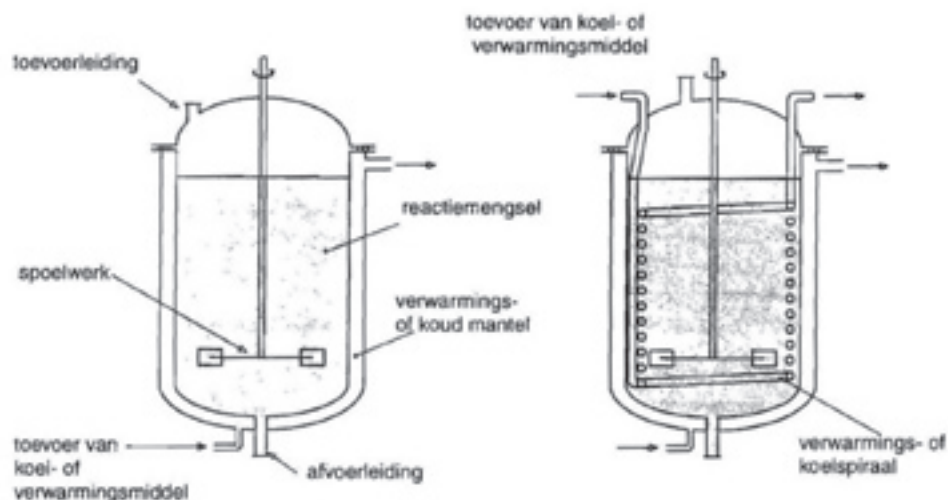
Bekijk de reactie uit opgave 35 (additie van stoom aan etheen) nog een keer.

- Is het proces, waarbij deze reactie plaatsvindt een homogeen of heterogeen proces? Motiveer je antwoord.
- Beredeneer of je bij dit proces zou kiezen voor een batch of een continu proces.

We beschrijven hieronder een aantal voorbeelden van reactoren

1 Geroerde tankreactor

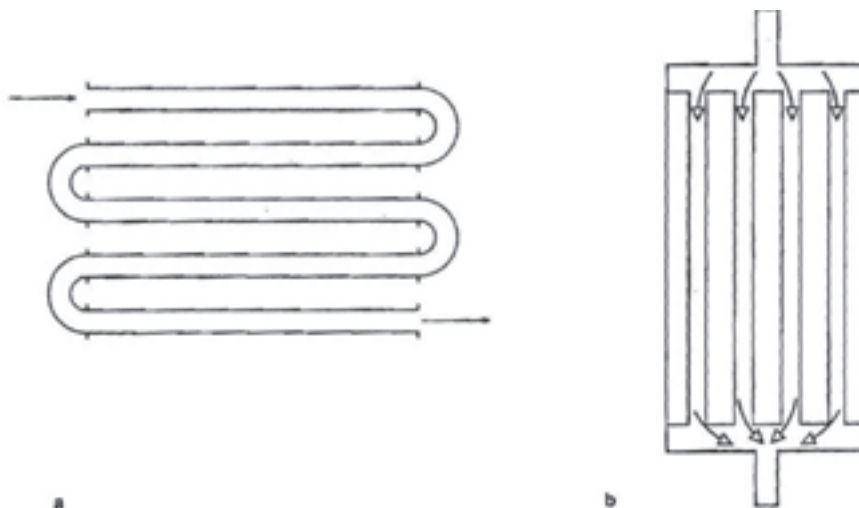
De geroerde tankreactor is een tank, cilindrisch van vorm, met roerwerk daarin. Ze kunnen open of gesloten zijn. Er kunnen voorzieningen zijn om te koelen of om te verwarmen. Dit soort reactoren kan zowel voor batch- als continu-processen worden gebruikt. Zie figuur 1.



Figuur 1
De geroerde tankreactor

2 Buisreactor

De buisreactor is een reactor in de vorm van een buis. In de wand bevindt zich een verwarmings- of koelmantel. Een buisreactor wordt alleen voor continu-processen gebruikt. Aan één kant worden de uitgangsstoffen ingebracht en aan de andere kant komen de producten samen met de niet-gereageerde uitgangsstoffen eruit. Terwijl het reactiemengsel door de buis stroomt, reageren de stoffen met elkaar. Zie figuur 2.

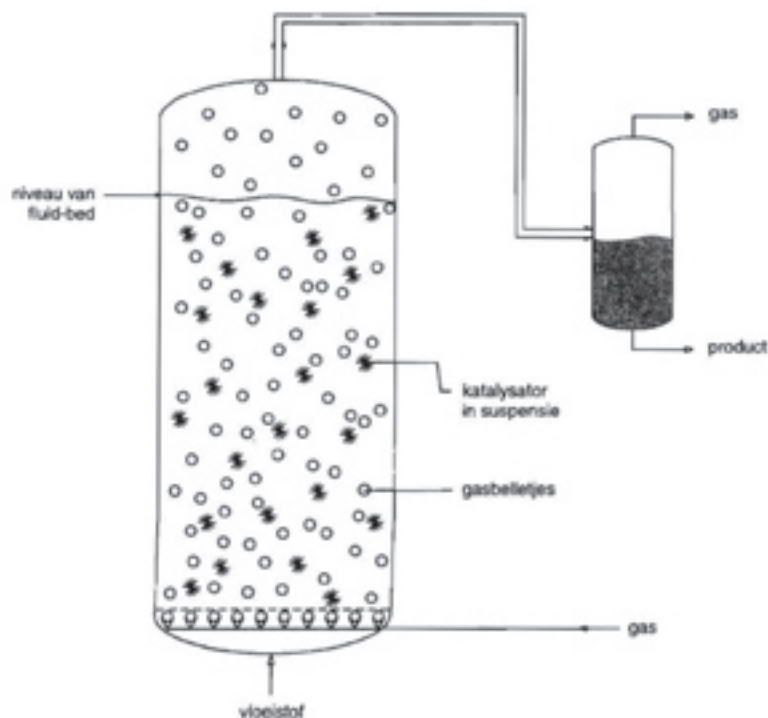


Figuur 2
De buisreactor

Een buisreactor bestaat uit één of meerdere buizen waardoor het reactiemengsel stroomt

3 Fluid-bedreactor

Een fluidbedreactor is een cilindrisch vat met onderin een rooster, waardoor de aanvoer van een vloeistof of een gas plaatsvindt. In de reactor bevindt zich vaste stof, die door deze toevoer in beweging wordt gebracht en gehouden. De vaste stof kan zowel een uitgangsstof als een katalysator zijn. Het contact tussen de vaste stof en vloeistof wordt zo bevorderd. Zie figuur 3. Een voorbeeld van toepassing van dit soort reactor is bij het kraken van nafta onder invloed van zeolieten als katalysator. Er is dan veel katalysator in de reactor aanwezig!



De vaste stof deeltjes blijven zweven door de omhoogstromende vloeistof of het gas

Figuur 3
De fluïdbedreactor

OPGAVE 42

Beredeneer of een fluïdbedreactor hoort bij een batchproces of bij een continu-proces.

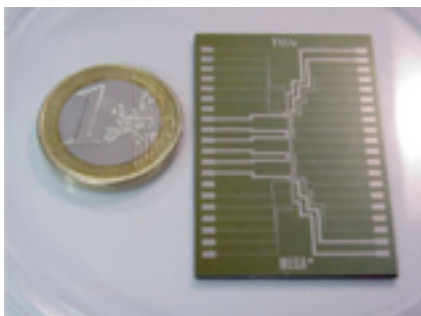
4 Microreactor

De term ‘micro’ slaat niet op de buitenkant van de reactor, maar op de binnenkant, waar zich duizenden zeer kleine kanaaltjes bevinden, waardoor de stoffen stromen en reageren. Op deze manier is het proces veel beter beheersbaar dan in één groot vat. Het contact tussen de stoffen is beter, een eerste vereiste voor een reactie, en de warmte-overdracht vindt ook beter plaats. Door de kleinere afmetingen is de veiligheid groter dan bij een conventionele (gewone) reactor. Aan de Technische Universiteit Eindhoven (TU/e) bij de faculteit Scheikundige Technologie wordt veel onderzoek gedaan naar het verloop van processen met behulp van micro-reactoren. De foto’s en schema’s in figuur 4 zijn afkomstig van de TU/e (groep van Prof. Schouten). De microreactor is vooral geschikt voor fijnchemische processen. De capaciteit is door de kleine kanaaltjes niet erg groot, maar de capaciteit kan opgevoerd worden door een aantal microreactoren parallel te plaatsen.

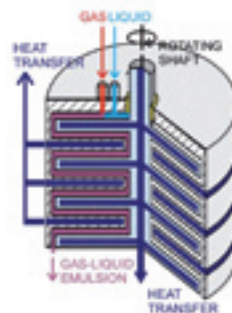
Men verwacht dat microreactoren dé reactoren van de toekomst zullen zijn.



Figuur 4a
Microreactor voor de verbranding van hydrazine, een raketbrandstof (groep van Prof. Schouten).



Figuur 4b
Deze microreactor is ontwikkeld voor onderzoek naar schone diesel. Het reactiekanaal loopt door het midden; de overige 'bedradingen' zijn temperatuursensoren en voor verwarming.



Figuur 4c
Meervoudige sets van roterende schijven boven elkaar geplaatst vormen een complete chemische fabriek.

OPGAVE 43

- a** Wanneer de reactie traag is, is het dan beter om een aantal microreactoren in serie of parallel te zetten? Motiveer je antwoord.

Microreactoren bevatten nauwe kanaaltjes. Daardoor komt een klein volume van de stoffen die moeten reageren in contact met een relatief groot wandoppervlak.

- b** Leg uit welk voordeel dat heeft, gelet op de reactiesnelheid.
c Leg uit welk voordeel dat heeft, gelet op de energie-aanvoer of -afvoer.

OPGAVE 44

Schaalverkleining in de scheikundige technologie levert microreactoren met reactiekanaalen met een diameter tussen de 10 en 500 micron. Zo komt een klein volume van de reagerende stof met een relatief groot wandoppervlak in contact. Dat heeft voordelen voor de reactiesnelheid en de warmte-afvoer.

Een toepassing van zo'n microreactor is het omzetten van methanol in waterstof, dat vervolgens in een elektrochemische cel elektrische energie opwekt. Microreactoren en brandstofcel kunnen geïntegreerd worden tot een accu voor bijvoorbeeld laptops. Er is een methanol-waterstofomzetter ontwikkeld die bestaat uit drie micro-reactoren. In de eerste vindt de verdamping van de vloeibare brandstof, een mengsel van methanol en water, plaats. In de tweede reactor worden methanol en water onder invloed van een katalysator omgezet in waterstof en koolstofdioxide en een kleine hoeveelheid koolstofmonoxide, die de brandstof 'vergiftigt'. In de laatste micro-reactor reageert die koolstofmonoxide met water onder invloed van een katalysator verder tot koolstofdioxide en extra waterstof. Uit Technisch Weekblad, 17 juni 2005

- a** Geef het hele proces voor de productie van waterstofgas uitgaande van methanol en water weer in een blokschema.
b Noteer de reactievergelijkingen van de reacties die optreden in de tweede en derde microreactor.
c Leg uit welke voordelen er zijn voor het gebruiken van microreactoren in plaats van gewone reactoren. Noem er minimaal drie.

Bron: *Chemie Aktueel*

5.5. Scheiden en recirculeren

De mengsels die ontstaan tijdens de chemische reactie worden na afloop gescheiden. Diverse scheidingsmethoden zoals filtreren, indampen en destilleren worden hierbij gebruikt. De uitgangsstoffen die nog niet zijn omgezet, worden teruggeleid in de reactor via een recirculatieluis.

OPGAVE 45

De reactie tussen etheen en stoom, waarbij ethanol wordt gevormd is een evenwichtsreactie. Men zal dus uit het reactiemengsel het niet-gereageerde etheen terug willen winnen om weer te laten reageren.

- Beredeneer hoe je uit het reactiemengsel etheen kunt terugwinnen
- Teken van het proces met de gegevens die je nu kent een blokschema.

Scheidingsmethoden kosten vaak veel energie, zoals bij destilleren, of geven veel extra afval, zoals bij extractie. In het volgende schema worden de scheidingsmethoden herhaald.

Scheidingsmethode	Principe	Energiekosten	Afvalstromen
Filtratie	Deeltjesgrootte	Bij reinigen van filters	Residu of filtraat
Destilleren/ Indampen	Kookpunt	Hoge energiekosten door verhitten	Residu of destillaat
Extraheren	Oplosbaarheid	-	Residu of de oplossing
Adsorberen	Adsorptievermogen	-	Het adsorptie-materiaal met geadsorbeerde stof
Chromatograferen	Adsorptievermogen/ oplosbaarheid	-	Loopvloeistof, dragergas

In de duurzame chemie probeert men dit energieverbruik zoveel mogelijk te voorkomen door nieuwe scheidingsmethoden toe te passen. We zullen er hier twee kort bespreken: selfseparation en membraanscheiding.

Selfseparation

Wanneer de reactanten met elkaar reageren in de aanwezigheid van een katalysator, moet de katalysator na afloop van de reactie weer verwijderd worden. Hiervoor is vaak een extractie nodig met een oplosmiddel, waarin òf de katalysator òf de producten oplossen.

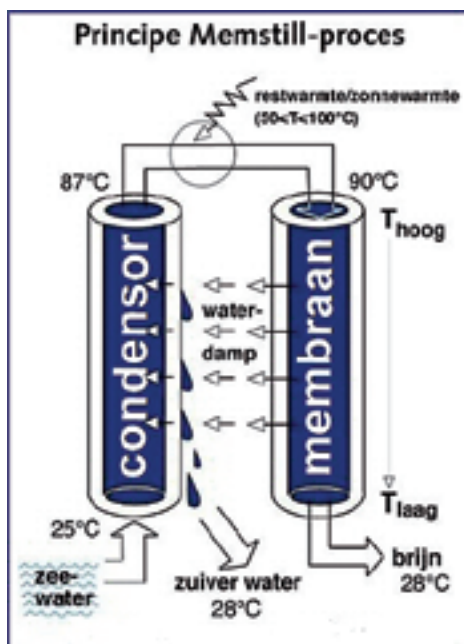
Er wordt nu veel onderzoek gedaan naar katalysatoren die wanneer de reactanten beginnen op te raken neerslaan, waardoor ze door bezinking of een eenvoudige filtratie direct weer herwonnen kunnen worden en ook weer gebruikt kunnen worden.

Op deze wijze kan het oplosmiddel worden bespaard.

Er zijn ook katalysatoren die neerslaan door een verandering in temperatuur doordat hun oplosbaarheid in het oplosmiddel zeer sterk afhankelijk is van de temperatuur. In het algemeen lossen vaste stoffen beter in het oplosmiddel op bij hogere temperatuur.

Membraanscheiding

Membranen zijn kunststoffilters met hele kleine poriën ter grootte van ongeveer 0,1 micrometer. Maar ongeveer 20% is kunststof, de rest bestaat uit poriën. Kleine moleculen kunnen (in de gasvorm) dit membraan prima passeren. Hieronder is een voorbeeld geschetst voor de toepassing bij de productie van drinkwater uit zeewater.



Schematische weergave van het Memstill proces.

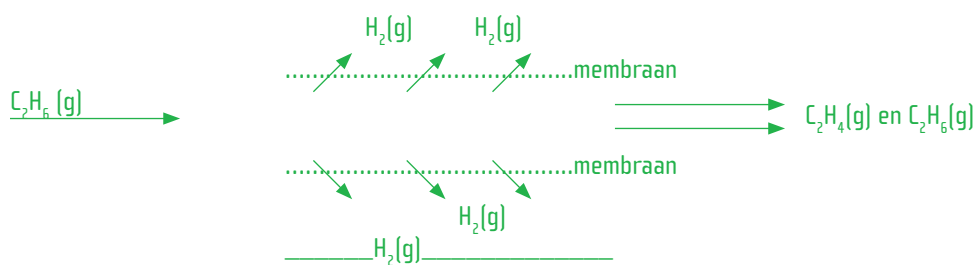
Hoewel hier sprake is van buisvormige condensor- en membraancomponenten zijn inmiddels ook plaatvormige componenten in gebruik. De scheiding van vuil zeewater en zuiver (demi-) water vindt plaats in het membraandeel. Daar verdampt water door de poriën van het membraan. Omdat hierbij verdampingswarmte wordt opgenomen, koelt het zoute, geconcentreerde zeewater (brijn) af tot de omgevingstemperatuur. De vrijgekomen waterdamp stroomt naar het condensorgedeelte. De naam zegt het al: de condensor zorgt ervoor dat de waterdamp condenseert zodat het vloeibare zuivere water afgevoerd kan worden. De warmte die bij het condenseren van de waterdamp vrijkomt, wordt in de condensor benut voor het opwarmen van het zeewater (vóórdat dit naar het membraangedeelte stroomt). In het procesontwerp is men uitgegaan van een zeer klein verschil tussen de zeewatertemperatuur na het verlaten van de condensor en vóór het ingaan van het membraandeel. Om het proces te bedrijven hoeft daarom (na een opstartfase waarin het systeem wordt voorverwarmd) slechts 1-3 graden temperatuurverschil overbrugd te worden. Dit maakt het mogelijk om restwarmte of zonnwarmte te benutten, die via een warmtewisselaar (boven in het schema aangegeven) door het systeem wordt opgenomen.

Bron : Kennislink.nl

Het is ook mogelijk om de reactie en de scheiding tegelijkertijd te laten verlopen, zoals bij het volgende voorbeeld.

Ethaan, C_2H_6 , wordt omgezet in etheen, C_2H_4 , en waterstofgas. Het gebeurt in een buisreactor met een binnenbuis die uit een membraan bestaat. Dit membraan laat alleen waterstofgas door en niet het ethaan en etheen.

Hierdoor is de omzetting bijna 100% en wordt er bespaard op dure energievervlindende scheidingsmethoden. Zie tekening 5.



Figuur 5 Membraanscheiding van waterstof

OPGAVE 46

- Welke scheidingsmethode had men moeten toepassen wanneer het waterstofgas niet via het membraan was afgescheiden. Licht toe.
- Is de opmerking dat er veel energie wordt bespaard terecht? Licht toe.

5.6 Massabalans en energiebalans

Bij ieder proces geldt de wet van massabehoud. De massa van alle stoffen die de reactor samen ingaan is gelijk aan de massa van alle stoffen die samen uit de reactor komen.

Voor ieder element apart geldt natuurlijk ook de wet van massabehoud.

Bij het ontwerpen en doorrekenen van een chemische fabriek gebruikt een procesingenieur deze wet. Men noemt dit de massabalans van een proces.

Zo kan men ook een energiebalans opmaken voor een proces, omdat de wet van energiebehoud ook opgaat.

OPGAVE 47

Bij het continu-proces van de reactie tussen etheen en water tot ethanol, blijkt bij iedere doorgang van het reactiemengsel door de reactor slechts 5,0% van het etheen te worden omgezet. Maar door etheen terug te winnen en te recirculeren, wordt er uiteindelijk ruim 99,5% van omgezet.

Uit de reactievergelijking blijkt dat etheen en stoom in de verhouding 1: 1 reageren.

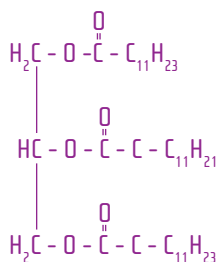
Men gebruikt toch een ondermaat waterdamp, omdat bij teveel water de katalysator teveel oplost in het water. Men voegt etheen en waterdamp bijeen in de verhouding 1:0,6.

- Stel dat er 40 mol ethanol per uur wordt gevormd. Bereken hoeveel mol etheen per uur via de recirculatielus terug wordt gebracht in de reactor.
- Bereken hoeveel mol waterdamp per uur via de recirculatielus terug wordt gebracht in de reactor.
- Bereken hoeveel mol extra etheen per uur moet worden toegevoegd. Ga er hierbij vanuit dat alle mogelijke etheen en waterdamp ook worden teruggewonnen. Bereken hoeveel mol waterdamp nieuw moet worden toegevoegd per uur.

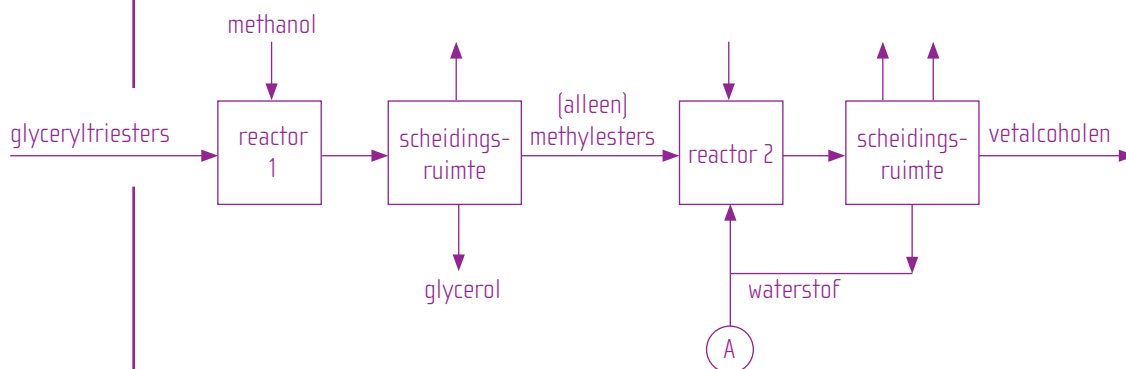
HERHALINGSOPGAVEN OVER PROCESCHEMIE.

OPGAVE 48

Shampoos bevatten zogenoemde synthetische zepen. Een voorbeeld van een (synthetische) zeep die in shampoos voorkomt, is natriumlaurylsulfaat ($C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$). Laurylwaterstofsulfaat wordt bereid uitgaande van laurylalcohol ($C_{12}H_{25}OH$). Alcoholen met 10 of meer C atomen per molecuul, zoals laurylalcohol, worden vetalcoholen genoemd. Vetalcoholen kan men bereiden uitgaande van bijvoorbeeld kokosolie. Kokosolie bestaat uit glyceryltri-esters van alkaanzuren die ongeveer 12 C atomen per molecuul bevatten. Een voorbeeld van zo'n glyceryltri-ester is:



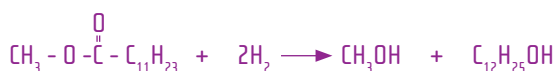
De industriële bereiding van vetalcoholen is een continu proces dat als volgt in een (nog onvolledig) blokschema 1 kan worden weergegeven:



Blokschema 1

In reactor 1 reageren de glyceryltri-esters met methanol dat in overmaat wordt toegevoerd: glyceryltri-esters + methanol → methylesters + glycerol

In reactor 2 reageren de gevormde methylesters met waterstof dat in overmaat wordt toegevoerd. Een voorbeeld van een reactie die daarbij optreedt, is:



In reactor 2 ontstaan ook kleine hoeveelheden van zogenoemde wasesters. Een voorbeeld van zo'n wasester is:



De ontstane wasesters worden na afscheiding teruggeleid naar reactor 2 waar ze worden omgezet in vetalcoholen. Het hele, continu-proces kan als volgt schematisch worden weergegeven:

Mede met behulp van dit schema is af te leiden dat het eerder gegeven blokschema 1 niet compleet is: niet alle lijnen die de stofstromen weergeven, staan erin. Op de bijlage staat het niet complete blokschema weergegeven.



Maak het blokschema 1 compleet door het plaatsen van lijnen. Zet bij de nieuwe lijnen ook bijschriften.

OPGAVE 49

Een totaal andere manier om ethanol te produceren is om vanuit een plant zoals suikerriet, suikerbiet, aardappel e.d. te beginnen.

Wanneer de plant maar voldoende suikers bevat is het mogelijk om ethanol te synthetiseren.

De volgende stappen vinden plaats bij deze synthese:

- 1 Complexe suikers worden afgebroken tot eenvoudige suikers, zoals glucose en fructose.
- 2 Bij ca. 35 °C wordt gist toegevoegd en na enkele dagen is er een maximum haalbare hoeveelheid (max. 15 %) ethanol gevormd. Bij de gisting worden de suikers omgezet in koolstofdioxide en ethanol.
- 3 Het ethanol moet worden gewonnen uit het reactiemengsel.

- a Teken met behulp van bovenstaande gegevens het blokschema voor dit proces.

In de volgende tabel staan een aantal belangrijke punten voor beide processen genoemd.

	Gisting	Additiereactie
Soort proces	Batchproces	Continu-proces
Reactiesnelheid	Langzaam	Snel
Kwaliteit van het product	Zeer onzuiver ethanol	Vrij zuiver ethanol
Reactie omstandigheden	Lage temperatuur; standaarddruk	Hoge temperatuur; hoge druk; katalysator
Grondstoffen	Hernieuwbare grondstoffen op basis van planten	Niet-hernieuwbare grondstoffen, die afkomstig zijn uit aardolie.

- b Beredeneer met behulp van chemische argumenten en op grond van bovenstaande gegevens in maximaal 100 woorden welk proces jouw voorkeur heeft.
- c Leg uit of je tot dezelfde conclusie komt wanneer je let op de principes van de duurzame chemie.

OPGAVE 50

ZEPPen VOOR HET MILIEU

ZEPP is een van de mogelijke manieren om zonder schadelijke emissies (uitstoot van stoffen) elektriciteit op te wekken.

- a. Waar staat de afkorting ZEPP voor?
- b. Welke brandstoffen kunnen in een ZEPP-centrale toegepast worden?
- c. Aan welke eisen moet de brandstof minimaal voldoen?

Men gebruikt bij de verbranding zuivere zuurstof.

- d. Hoe kan men uit lucht zuivere zuurstof halen?

Men injecteert water in de hete verbrandingsgassen.

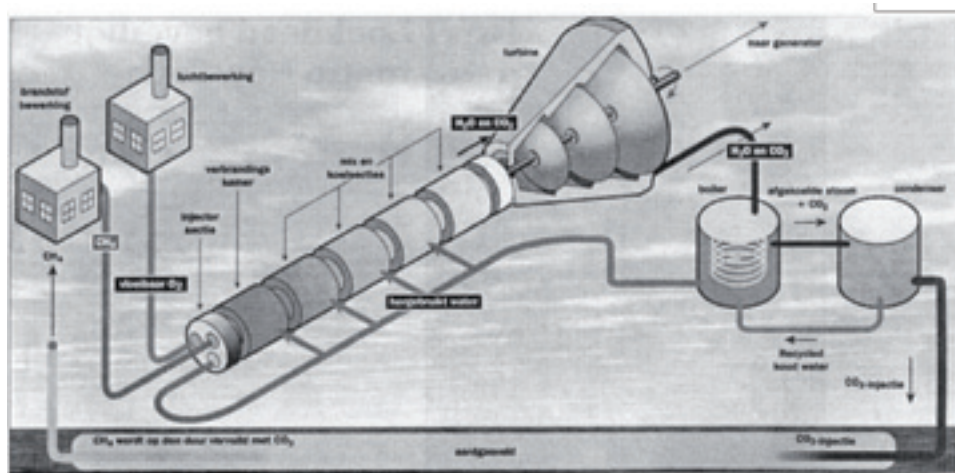
- e. Leg uit dat daardoor de temperatuur van de verbrandingsgassen daalt.
- f. Leg uit dat de hete stoom die daarbij ontstaat een turbine in werking kan zetten.
- g. Hoe verloopt de vorming van elektriciteit verder?

De centrale produceert als afval alleen koolstofdioxide en water.

- h. Geef de reactievergelijking van de verbranding van methaan in de ZEPP-centrale.
- i. Waarom zal men in een ZEPP-centrale zuivere zuurstof gebruiken en geen lucht?

Jaarlijks produceert men 275 kiloton koolstofdioxide.

- j. Bereken hoeveel kg methaan er dan verbrand is. Gegeven: 1 ton = 1000 kg.



Technisch Weekblad, 23 september 2005 Bron: Chemie Actueel, nr 51

De tekening in het artikel kun je vertalen naar een blokschema.

- k. Maak een compleet blokschema van de ZEPP
- l. Op welke wijze draagt deze electriciteitscentrale bij aan de principes van de groene chemie?
- m. Bedenk een aantal punten in het proces waar nog winst is te behalen. Licht toe.

CASUS 1

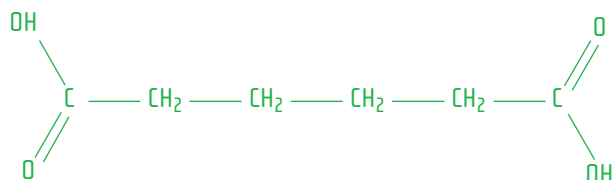
Adipinezuur



ADIPINEZUUR EN DE SYNTHESSES

Inleiding

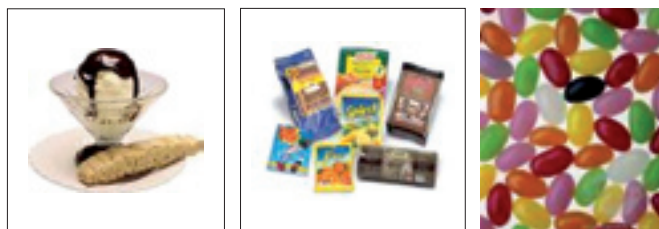
Adipinezuur heeft als systematische naam hexaandizuur,



Er wordt jaarlijks wereldwijd ongeveer 2 miljard ton adipinezuur geproduceerd. De voornaamste toepassing van adipinezuur is als één van de uitgangsstoffen voor de bereiding van nylon. Adipinezuur wordt ook als weekmaker toegevoegd aan plastics om eigenschappen zoals buigzaamheid en veerkracht te verbeteren.



Verder wordt het in de voedselindustrie gebruikt als conserveringsmiddel, E355. Zoals de naam al zegt, is de stof een zuur en hierdoor kan het gebruikt worden om de zuurgraad aan te passen. Het wordt ook aan gelatine toegevoegd, omdat adipinezuur ervoor zorgt dat het geleren (hard worden) van het gerecht sneller gaat en ervoor zorgt dat het minder snel bederft. Het komt in heel veel voedselproducten voor, zoals ijs, puddingen, dranken, en fast food.



Oorspronkelijk werd adipinezuur bereid uit verschillende soorten vetten, waarin adipinezuur als vetzuur voorkwam. Van nature komt het in kleine hoeveelheden voor in bietjessap en in suikerrietsap. Adipinezuur heeft als systematische naam hexaandizuur.

Tegenwoordig wordt adipinezuur op grote schaal industrieel vervaardigd via de oxidatie van cyclohexanon/cyclohexanol met salpeterzuur. Men doet veel onderzoek naar een methode om adipinezuur via een andere weg te bereiden met behulp van waterstofperoxide.

Eigenschappen van adipinezuur

Adipinezuur is een witte, vaste stof die irriterend is voor de huid en ogen. Het is een tweewaardig, zwak zuur. Er lost 14,4 gram op per liter water en het lost goed op in methanol, ethanol en aceton. De dichtheid bedraagt 1,36 gcm⁻³. Smeltpunt is 152 °C en kookpunt is 337 °C.

SYNTHESE VAN ADIPINEZUUR MET BEHULP VAN DE OXIDATIE MET SALPETERZUUR

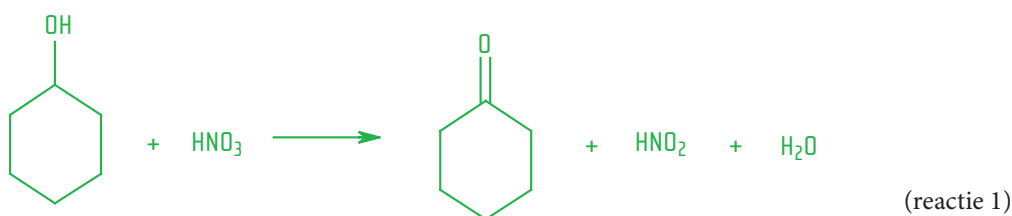
Het cyclohexanol dat als uitgangsstof wordt gebruikt om adipinezuur te synthetiseren is meestal afkomstig van benzenol (fenol), dat wordt gehydrogeneerd met H₂ tot cyclohexanol. Fenol is afkomstig uit aardolie.

Het rendement van dit proces bedraagt 80%.

De synthese wordt hieronder in stappen besproken.

Stap 1 De synthese van cyclohexanon

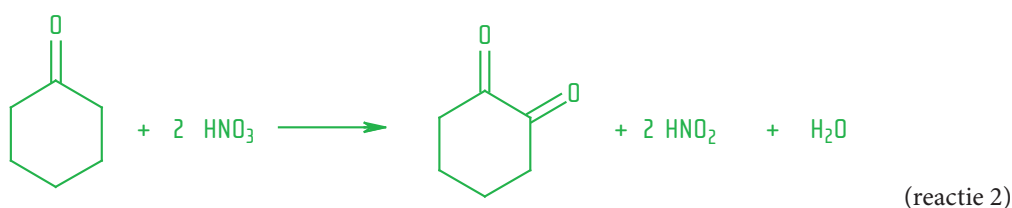
Cyclohexanol reageert met behulp van een overmaat salpeterzuur tot cyclohexanon. Hierbij ontstaat ook salpeterigzuur.



In molecuulformules: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Stap 2 De synthese van 1,2-cyclohexaandion

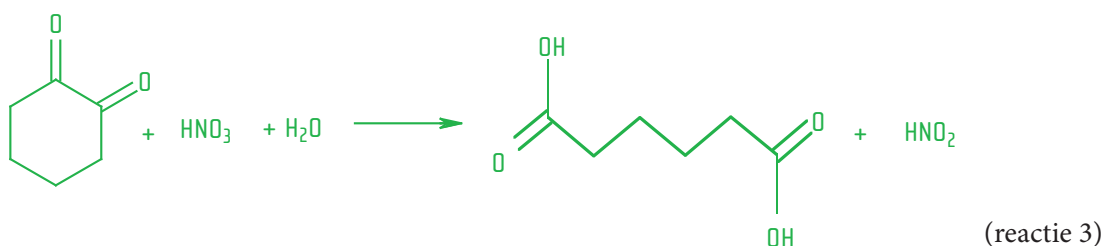
De producten en de overmaat salpeterzuur worden samen in de volgende reactor ingeleid. In deze reactor wordt het cyclohexanon omgezet in cyclohexaan-1,2-dion.



In molecuulformules: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 + 2 \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Stap 3 De synthese van adipinezuur

De producten en de overmaat salpeterzuur worden samen in de volgende reactor ingeleid. In deze reactor wordt het cyclohexaan-1,2-dion omgezet in hexaandizuur (adipinezuur). Dit gebeurt bij een hoge temperatuur in een buisreactor waarin vanadium als katalysator geadsorbeerd is aan de wand.



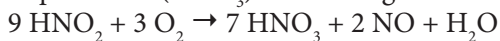
In molecuulformules: $C_6H_8O_2 + HNO_3 + H_2O \rightarrow C_6H_{10}O_4 + HNO_2$

Stap 4 Het afscheiden van onzuiver adipinezuur

De vloeistof met salpeterzuur, salpeterigzuur en het adipinezuur met verontreinigingen wordt gefiltreerd, waarbij het onzuivere adipinezuur wordt afgescheiden. Het filtraat met HNO_2 en HNO_3 wordt gevoerd naar een reactor, waarin HNO_2 wordt omgezet in HNO_3 .

Stap 5 Het terugwinnen van salpeterzuur uit salpeterigzuur

In een complex proces wordt HNO_2 onder toevoer van zuurstof omgezet in salpeterzuur (HNO_3) en NO volgens :



Zo ontstaat er een vernuftig systeem om het product salpeterigzuur (HNO_2) weer om te zetten in salpeterzuur (HNO_3) en het salpeterzuur te recyclen. Het NO-gas wordt afgevangen

Stap 6 Herkristallisatie van het adipinezuur

In deze laatste stap wordt het onzuivere adipinezuur gezuiverd door een herkristallisatie.

Opmerking:

De investeringskosten van deze synthese van adipinezuur zijn hoog, omdat door het corrosieve karakter van salpeterzuur er reactoren van roestvrij staal of van titanium moeten worden gebruikt.

SYNTHESE VAN ADIPINEZUUR MET BEHULP VAN DE OXIDATIE MET WATERSTOFPEROXIDE

Om het werken met salpeterzuur te vermijden, heeft men een route ontwikkeld waarbij adipinezuur direct kan worden gevormd door reactie van cyclohexeen met waterstofperoxide. Cyclohexeen is afkomstig uit aardolie. Het rendement van het totale proces bedraagt 90 %.

De synthese wordt hieronder in stappen besproken.

Stap 1 Reactie

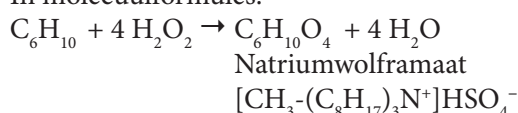
Een mengsel van cyclohexeen en 30 % waterstofperoxide wordt samen met een katalysator gedurende 8 uur in lucht geroerd bij een temperatuur tussen de 75 en 90 °C.

De katalysator bestaat uit natriumwolframaat en $[\text{CH}_3-(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+]\text{HSO}_4^-$. Deze katalysator is speciaal geschikt om de twee slecht mengbare stoffen waterstofperoxide en cyclohexeen toch in contact met elkaar te kunnen brengen. De katalysator heeft namelijk een hydrofiele binnenkant en een hydrofobe buitenkant. Er ontstaat een emulsie.

De reactie die verloopt is als volgt:



In molecuulformules:



Bij deze omstandigheden wordt 93% van het cyclohexeen en waterstofperoxide omgezet.

Stap 2 Opwerking

2a Afscheiding van onzuiver adipinezuur door filtratie. Het filtraat wordt terug gevoerd naar de reactor

2b Het onzuivere adipinezuur wordt gewassen met koud water.

2c Het zuivere adipinezuur laat men vervolgens gedurende 12 uur drogen aan de lucht bij een lage temperatuur.

Nieuwste onderzoek

Op dit moment is men bezig met onderzoek naar de vervanging van het dure $[\text{CH}_3-(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}^+]\text{HSO}_4^-$ door eenvoudige organische zuren als oxaalzuur of pentaandizuur.

Dit onderzoek laat een goed resultaat zien in de opbrengst van het hexaandizuur. Verder onderzoekt men de mogelijkheid tot recycling en ook vervanging van waterstofperoxide door zuurstof.

BIJLAGE

Vormingswarmte van verschillende stoffen

	$\times 10^5 \text{ Jmol}^{-1}$
Cyclohexeen(l)	- 0,388
Cyclohexanol(l)	- 3,500
Cyclohexanon(l)	- 2,721
Cyclohexaan-1,2-dion(l)	- 4,480
Hexaandizuur(s)	- 10,08
Waterstofperoxide(l)	- 1,88
Water(l)	- 2,86
$\text{HNO}_3(\text{aq})$	- 2,075
$\text{HNO}_2(\text{aq})$	- 1,193

CASUS 2

Titaandioxide



TITAANDIOXIDE EN ZIJN SYNTHESIS

Inleiding

Titaan komt veel voor in de aardkorst. Het wordt als metaal in de luchtvaart, bij kernreactoren en b.v. als kunstheup toegepast vanwege een aantal zeer goede eigenschappen. Titaan heeft een niet zo grote dichtheid en is in relatie met zijn massa een sterk metaal. Bovendien corrodeert het metaal ook nauwelijks.

96% van het gebruikte titaan wordt echter toegepast als titaandioxide, TiO_2 (systematische naam titaan(IV)oxide). In de anorganische chemische industrie speelt tegenwoordig titaandioxide één van de belangrijkste rollen wat betreft de productie.

Je kunt titaandioxide tegenkomen in de farmaceutische industrie, in cosmetica- en sportartikelen, in autolakken, PVC-ramen, tijdschriften, kleding, zonnecellen en zelfs tandpasta.

Voorkomen van titaan in de natuur

Titaan komt voor in titaandioxide (TiO_2) en het erts ilmeniet (FeTiO_3). Het TiO_2 dat in de natuur wordt aangetroffen is altijd verontreinigd en gekleurd door de aanwezigheid van metaalionen zoals Fe^{3+} en Cu^{2+} . Om zuiver TiO_2 te produceren moet het dus een proces ondergaan.

Toepassingen en eigenschappen van titaandioxide

Eén van de belangrijkste toepassingen van titaandioxide is het gebruik als wit pigment in verven e.d.

Deze toepassing komt voort uit een aantal eigenschappen van titaandioxide zoals de hoge reflectiewaarde van licht, de totale afwezigheid van kleur en chemische inertie. Hiermee bedoelt men dat titaandioxide nauwelijks met andere stoffen reageert. Het smeltpunt van titaandioxide ligt rond de $1840\text{ }^\circ\text{C}$. Titaandioxide is ook niet giftig, hetgeen het tot een uitstekende vervanger van loodcarbonaat maakt als wit pigment.



Verfstrepen op de weg



Verf



Zonnepanelen



Papier

Titaandioxide komt voor in twee verschillende kristalvormen, die in sommige opzichten verschillende eigenschappen hebben. De twee kristalvormen heten rutiel en anatase.

Rutiel en anatase verschillen b.v. in dichtheid, reflectiewaarde en schurend vermogen. Deze eigenschappen kunnen van belang zijn voor de verschillende toepassingen van het titaandioxide.

Anatase is minder schurend dan rutiel: een belangrijke eigenschap bij toepassing in aardewerk, papier en vezels.

Rutiel is duurzamer dan anatase, een belangrijke eigenschap bij toepassing in verven en plastics.

TiO_2 absorbeert UV-licht waardoor de organische verbindingen (polymeren) in plastic en verf worden beschermd. De organische verbindingen kunnen dan zelf UV-licht niet absorberen, hetgeen hun ontleding voorkomt.

Titaandioxide wordt ook toegepast als fotokatalysator. Dat wil zeggen dat TiO_2 door zijn goede absorptie van UV-licht en vervolgens weer de emissie daarvan in staat is om reacties op gang te brengen, die zonder de aanwezigheid van TiO_2 niet zouden gebeuren. Deze eigenschap wordt toegepast bij het verwijderen van b.v. stikstofoxiden uit de lucht met behulp van stoeptegels, bij zelfreinigende ruiten en ook bij het verwijderen van hormonen uit drinkwater.



Stoeptegels



Zelfreinigende ruiten

Verbruik van titaandioxide

De vraag naar titaandioxide hangt duidelijk samen met de economische groei. Het titaandioxide komt dan ook voornamelijk voor in artikelen die met welvaart samenhangen. In onderstaande tabel zie je de huidige toepassing op wereldschaal per jaar. Ongeveer 100 jaar geleden was de totale wereldwijde productie van titaandioxide 4400 ton!

 Tabel 1 Belangrijkste TiO_2 gebruikende industrieën

Verbruik van diverse industrieën (ton per jaar)	
Verven en coatings	1.881.000
Plastics	660.000
Papier	429.000
Andere	330.000
Totaal	3.300.000

DE SYNTHESE VAN TITAANDIOXIDE VIA HET SULFAATPROCES

Het titaandioxide dat in de natuur wordt gevonden is niet geschikt om commercieel te gebruiken. Men gaat dan ook uit van het erts ilmeniet, FeTiO_3 voor de synthese van titaandioxide. Titaandioxide wordt op twee manieren uit ilmeniet gesynthetiseerd: via het sulfaatproces en het chlorideproces.

I Het sulfaatproces

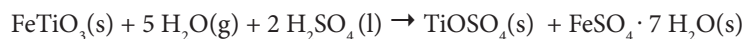
Het sulfaatproces is een batchproces en is ouder dan het chlorideproces.

Ilmeniet bevat ongeveer 55 % TiO_2 en 35% ijzeroxide. Ilmeniet is over de hele wereld te vinden en te ontginnen. Het totale rendement van het sulfaatproces is 80%. Dit betekent dat de praktische opbrengst slechts 80% is van de theoretische opbrengst.

(Let op: in onderstaande reactievergelijkingen staan zowel geconcentreerde als verdunde zwavelzuuroplossing als H_2SO_4 weergegeven).

Stap 1 *Reactie met geconcentreerd zwavelzuur*

1a Fijngemalen erts, ilmeniet, wordt met een overmaat geconcentreerd zwavelzuur vrijwel volledig omgezet in TiOSO_4 volgens :



De overmaat zwavelzuur is belangrijk, omdat dat ervoor zorgt dat vrijwel alle ilmeniet wordt omgezet. Bovendien zorgt de overmaat geconcentreerd zwavelzuur later in het proces voor de juiste kristalmaat van het titaandioxide.

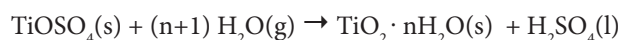
Bovenstaande reactie is een exotherme reactie die op gang wordt gebracht bij 100 °C door het gebruik van stoom.

1b Niet gebruikte erts wordt afgefilterd.

1c Bij het afkoelen tot 15 °C ontstaat er vervolgens een grote hoeveelheid $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, die wordt afgefilterd.

Stap 2 *Hydrolyse*

2a Het TiOSO_4 wordt met stoom verhit tot ongeveer 110 °C. Hierbij ontstaan grote hoeveelheden geleachtige, gekristalliseerde titaandioxide en zwavelzuur volgens:



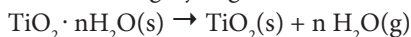
2b De gel wordt gewassen met water om het overtollige zwavelzuur te verwijderen. Tegelijkertijd vindt een filtratie plaats om het overtollige water en zwavelzuur te verwijderen. Het zwavelzuur-water mengsel wordt vervolgens ingedampt, waarbij weer geconcentreerd zwavelzuur ontstaat dat wordt teruggeleid in de reactor van stap 1a.

2c Vervolgens worden er aan de gel kristalletjes toegevoegd, waardoor zuiver titaandioxide kan kristalliseren.

Stap 3 *Het drogen*

Het titaniumbevattende product wordt gedroogd in lange, draaiende ovens bij een temperatuur tussen de 200 en 300 °C. Wanneer het water is verwijderd, wordt de temperatuur langzaam verhoogd. Bij 480 °C beginnen de kristalletjes te groeien. Wanneer het eindproduct anatase moet zijn, is de eindtemperatuur maximaal 850 °C, voor rutiel 930 °C.

De reactievergelijking luidt:

**Stap 4** *Nabehandeling*

Na afkoelen wordt het product gemalen en verder klaargemaakt voor de bedoelde toepassing.

Bij het sulfaatproces kunnen zowel anatase als rutiel worden bereid. Voor fijn aardwerk en mooi papier wordt anatase gevraagd.

Afvalstromen:

- Afhankelijk van de uitgangsstof wordt er per ton titaandioxide ongeveer 8 ton verdund zwavelzuur geproduceerd. Dit kan weer geconcentreerd worden om te hergebruiken of het kan gebruikt worden om gips te maken.
- Er wordt per ton titaandioxide ongeveer 2,5 ton ijzer(II)sulfaat geproduceerd.

Voordelen van het sulfaatproces:

- Lagere investering dan het chlorideproces, want het sulfaatproces is een batchproces en zo'n proces kent lagere energiekosten dan het chlorideproces door een lagere temperatuur.
- Bijproducten worden steeds meer hergebruikt.

Nadelen:

- Het is een batchproces. Dit drukt een last op de productie.

Samenvattend voor beide processen:

	Sulfaatproces	Chlorideproces
Afval	Afval	Minder afval
Recycling		Meer recyclemogelijkheden
Productiecapaciteit	Batchproces: kleinere productiecapaciteit	Continu proces: grote productiecapaciteit
Investeringskosten	Lagere investeringskosten	Hoge investering
Energie		30 MJ per kg TiO ₂ meer dan bij sulfaatproces

DE SYNTHESE VAN TITAANDIOXIDE VIA HET CHLORIDEPROCES

Het titaandioxide dat in de natuur wordt gevonden is niet geschikt om commercieel te gebruiken. Men gaat dan ook uit van het erts ilmeniet, FeTiO₃ voor de synthese van titaandioxide. Titaandioxide wordt op twee manieren uit ilmeniet gesynthetiseerd: via het sulfaatproces en het chlorideproces. Het totale rendement van het chlorideproces is 88%. Dit betekent dat de praktische opbrengst slechts 88% is van de theoretische opbrengst.

II Het chlorideproces

Het chlorideproces is een continuproces en is nieuwer dan het sulfaatproces.

Stap 1 Reductie van het ijzer in het erts.

Het ilmeniet wordt met cokes verhit tot boven de 1600 °C. Hierdoor treedt een reductie op, waarbij titaandioxide, vloeibaar ijzer en koolstofdioxide ontstaan volgens:



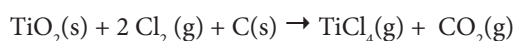
Het vloeibaar ijzer wordt afgetapt en het CO₂ wordt afgevoerd.

Het TiO₂ is niet voldoende zuiver om verwerkt te kunnen worden, omdat het is verontreinigd met allerlei andere metaalionen. Hierdoor moeten nog een aantal stappen worden doorlopen.

Stap 2

Het product wordt verhit in aanwezigheid van chloorgas en cokes.

De exotherme reactie die bij 950 °C optreedt:



Het gasvormig mengsel bevat metaalchloriden, koolstofdioxide en andere verontreinigingen.

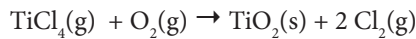
Stap 3

Het mengsel wordt afgekoeld om de onzuiverheden met een lager kookpunt af te scheiden en ook het CO₂ wordt afgevoerd.

Stap 4

Het zuivere TiCl₄ wordt met zuurstofgas verbrand rond de 1000 °C om ervoor te zorgen dat zoveel mogelijk TiCl₄ verbrandt. Er wordt zuiver TiO₂ gevormd en er ontstaat chloorgas dat gerecirculeerd kan worden voor stap 2.

De reactievergelijking luidt:



Stap 5 Nabehandeling

Het TiO₂ kan vermalen worden tot de juiste korrelgrootte. Eventueel, afhankelijk van de toepassing, kan het een oppervlaktebehandeling ondergaan.

Afvalstromen:

- Bij de reiniging van het TiCl₄ ontstaan per ton ongeveer 0,7 ton bijproducten. Deze bestaan in het algemeen uit metaalchloriden. Deze kunnen meestal niet gebruikt worden en worden of in oplossing geloosd, geneutraliseerd of zelfs als afval begraven.
- Het chloor kan teruggewonnen worden en weer gebruikt worden.

Voordelen:

- Grotere productiecapaciteit per dag in vergelijking met het sulfaatproces door het continu-proces

Nadelen:

- Ander afval dan het sulfaatproces door metaalchloriden.
- investering voor een chlorideproces is hoger dan bij een sulfaatproces door het continu proces.
- Chlorideproces kost meer energie dan het sulfaatproces (30 MJ per kg TiO₂ méér) door de hogere temperatuur.

Samenvattend voor beide processen:

	Sulfaatproces	Chlorideproces
Afval	Veel afval	Minder afval
Recycling		Meer recycle-mogelijkheden
Productiecapaciteit	Batchproces: kleinere productiecapaciteit	Continu proces: grote productiecapaciteit
Investeringskosten	Kleinere investeringskosten	Hoge investering
Energie		30 MJ per kg TiO ₂ meer dan bij sulfaatproces

BIJLAGE 1

Vormingsenergieën (bij 298 K):

	$\times 105 \text{ J mol}^{-1}$
Titaantetrachloride:	- 8,60
FeTiO_3 :	- 12,38
Ijzer(II)sulfaat:	- 9,28
Ijzer(II)sulfaat · heptahydraat:	- 30,1
Ijzeroxide:	- 2,71
TiO_2 (anatase):	- 9,38
TiO_2 (rutiel):	- 9,44

EINDOPDRACHT

Groene chemie



DE EINDOPDRACHT (2 LESUREN)

Binnen een straal van 10 km van jullie leefomgeving wordt een chemische fabriek, die een bepaald product gaat vervaardigen, gepland. Het product kan via twee syntheses/productieroutes bereid worden. Jullie ontvangen over beide productieroutes informatie.

Er wordt door de buurtraad van jullie een advies gevraagd over een voorkeur voor één van de twee routes. Uiteindelijk hebben jullie meer verstand van scheikunde dan de gemiddelde burger.

Jullie groep bestaat uit 4 of 5 personen. Allereerst moeten jullie je verdelen in twee subgroepen.

De ene subgroep gaat voor het eerste proces onderstaande opdracht uitvoeren, de tweede subgroep doet dit voor het tweede proces.

Jullie hebben hier ruim één lesuur, inclusief twee keer huiswerk, de tijd voor.

Vervolgens overleggen jullie gezamenlijk om tot een beargumenteerd eindoordeel/ aanbeveling te komen.

De opdracht luidt:

Breng een beargumenteerd advies uit aan de buurtraad. Hiervoor moet je de volgende deelopdrachten maken:

- Neem het proces door.
- Geef het proces weer in een blokschema.
- Stel de reactievergelijking op voor het totale proces.
- Bereken de atoomeconomie.
- Bereken de E-factor in het geval dat de bijproducten niet gebruikt kunnen worden.
- Zoek op of er toepassingen bestaan voor de bijproducten en geef aan of dit invloed heeft op de grootte van E.
- Geef een waarde aan de vervuilingscoëfficiënt Q en beargumenteer deze.
- Bereken ΔE voor het hele proces.
- Bekijk het proces door de ogen van een 'groene' chemicus aan de hand van de twaalf principes van de groene chemie. Deel hierbij per principe een ++, +, 0, - of -- uit om een beetje grip op de zaak te krijgen.
- Na overleg met de andere groep leerlingen kun je onderstaande tabel invullen. Deze kan jullie o.a. helpen om tot een beargumenteerde keuze te komen.
- Kom tot deze keuze.

Principe	Route 1	Route 2	Toelichting
1 Preventie <ul style="list-style-type: none">Is er sprake van vervuiling?Zijn bij de recycling extra processtappen nodig?			
2 Atomeconomie			
3 Minder gevaarlijke chemische productiemethode <ul style="list-style-type: none">Zijn er gevaarlijke stoffen betrokken bij het proces?			
4 Ontwikkelen van minder schadelijke chemische stoffen			
5 Veiliger oplosmiddelen			
6 Energie efficiënt ontwerpen <ul style="list-style-type: none">Vinden de processen bij hoge temperatuur plaats?Vergelijk het energie-effect van de twee processen (exotherm en endotherm).			
7 Gebruik hernieuwbare grondstoffen.			
8 Reacties in weinig stappen <ul style="list-style-type: none">Tel aantal reactie- en zuiverings-stappen.			
9 Katalyse			
10 Ontwerpen met het oog op afbraak			
11 Preventie milieuverontreiniging <ul style="list-style-type: none">Denk aan uitstoot van stoffen.			
12 Minder risicovolle chemie			

