

## EcoEthanol™

Volgens velen zullen zogenoemde biobrandstoffen in de toekomst belangrijk worden. Een voorbeeld van een biobrandstof is alcohol (ethanol) die aan benzine wordt toegevoegd. Het tekstfragment dat op de bijlage bij dit examen is afgedrukt, is ontleend aan een artikel over een nieuw proces voor de fabricage van ethanol. Lees dit tekstfragment en beantwoord daarna onderstaande vragen.

In veel landen wordt ernaar gestreefd om in benzine het percentage ethanol van biologische oorsprong, zoals EcoEthanol™, te verhogen.

- 2p 1 Geef twee argumenten waarom men streeft naar een hoger percentage biobrandstof, zoals EcoEthanol™, in benzine.

In het logen-proces ontstaat bij de omzetting van de cellulose uit stro behalve glucose ook xylose,  $C_5H_{10}O_5$ . Bij de vergisting (fermentatie) van xylose ontstaan dezelfde stoffen als bij de vergisting van glucose.

- 3p 2 Geef de reactievergelijking voor de omzetting van de cellulose uit stro waarbij uitsluitend glucose ontstaat. Gebruik molecuulformules; neem  $(C_6H_{10}O_5)_n$  als molecuulformule voor cellulose.

- 3p 3 Geef de reactievergelijking voor de vergisting (fermentatie) van xylose. Gebruik molecuulformules.

Het mengsel van alcohol en benzine dat in Californië wordt gemaakt (zie regels 86 t/m 92), kan zonder problemen en zonder aanpassingen aan de motor worden gebruikt. Dat komt omdat de stookwaarde van het mengsel maar weinig verschilt van de stookwaarde van benzine. De stookwaarde geeft aan hoeveel energie (in joule) een bepaalde hoeveelheid brandstof (kg voor vaste stoffen,  $m^3$  voor vloeistoffen en gassen) kan leveren (zie Binas-tabel 28A).

- 3p 4 Bereken, mede met behulp van de stookwaarden, hoeveel energie (in joule)  $1,0 m^3$  van het mengsel van ethanol en benzine dat in Californië wordt gemaakt, kan leveren.

De toename van de hoeveelheid koolstofdioxide in de atmosfeer bij gebruik van een bepaalde brandstof wordt niet alleen veroorzaakt door de verbranding van die brandstof. Ook tijdens het productieproces en het transport van zo'n brandstof komt koolstofdioxide vrij.

Bij het artikel zijn drie staafdiagrammen gegeven, waarin wordt weergegeven hoe groot de toename is van de hoeveelheid koolstofdioxide in de atmosfeer bij gebruik van een aantal brandstoffen. Opvallend aan de staafdiagrammen is het grote verschil tussen ethanol uit maïs en EcoEthanol<sup>TM</sup>. In het tekstfragment staan gegevens waarmee dit verschil is te verklaren.

- 2p 5 Noem twee gegevens uit het tekstfragment waarmee het grote verschil in CO<sub>2</sub> emissie tussen ethanol uit maïs en EcoEthanol<sup>TM</sup> is te verklaren.
- 5p 6 Bereken hoeveel kg koolstofdioxide blijkbaar ontstaat bij de productie en het transport van 1,0 L benzine. Neem C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> als formule voor benzine. Ga ervan uit dat volledige verbranding van benzine optreedt.

In het artikel wordt globaal beschreven hoe het productieproces van EcoEthanol<sup>TM</sup> verloopt. Er wordt niet vermeld dat:

- de toegevoegde enzymen volledig aan het vaste lignine adsorberen;
- de gist doorgroeit tijdens de fermentatie;
- de gist door filtratie wordt afgescheiden, waarna een deel wordt hergebruikt en de resterende gist wordt verkocht als bakkersgist of als veevoer of wordt gebruikt als brandstof bij het proces.

In het artikel wordt vrijwel niet ingegaan op scheidingsmethoden die tijdens het proces ook nodig zijn om uiteindelijk zuivere ethanol te verkrijgen.

- 4p 7 Teken een blokschema voor het proces.
- Gebruik vijf blokken: twee blokken voor reactoren en drie blokken voor scheidingsmethoden.
  - Geef in dit blokschema ook aan welke scheidingsmethoden worden gebruikt.
  - Zet bijschriften bij alle stofstromen; kies daarbij uit de volgende lijst: **enzymen, ethanol, gist, koolstofdioxide, lignine, stro, suikers, water**. Houd rekening met de mogelijkheid dat sommige bijschriften meerdere malen moeten worden gebruikt.
  - Laat het biologisch reinigen van het water en het gebruik van lignine en eventueel overgebleven gist als brandstof buiten beschouwing.

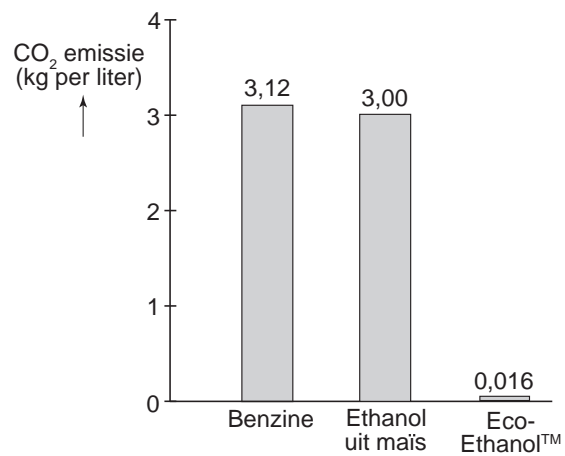
## EcoEthanol™

### tekstfragment

<p>Alcohol mag dan niet de aangewezen brandstof zijn voor de automobilist zelf, maar in zijn tank kan het de motorgeest op een plezierige manier vaardig maken. Zonder enige aanpassing van de motor en de brandstofsyste-</p> <p>5 maken. Zonder enige aanpassing van de motor en de brandstofsyste-</p> <p>10 men kan ethanol probleemloos tot zo'n vijf procent of meer worden toegevoegd. De Europese Unie is inmiddels uit de startblokken gekomen met de doelstelling dat in 2005 de totale motorbrandstoffenplasp voor minimaal twee procent uit biomateriaal moet bestaan, terwijl dat in 2010 al 5,75 procent moet zijn.</p> <p>15 logen, een Canadese producent van enzymen (een soort biokatalysator) heeft een superieure methode ontwikkeld om van groenresten en oogstafval, bijvoorbeeld stro, zogeheten cellulose-ethanol te maken. Het staat tegenover de huidige methode om van het voedingsdeel van een gewas (bijvoorbeeld tarwe of maïs) ethanol te maken. Evenmin concurreert het proces met de voedselproductie. Tevens gebeurt het maken van EcoEthanol™, de merknaam van het logen-product, vrijwel CO<sub>2</sub>-neutraal.</p> <p>20 Productie van ethanol op grote schaal vindt nu eigenlijk alleen plaats in het Midden-Westen van de Verenigde Staten, op basis van maïs, of in Brazilië, op basis van suikerriet. Ook in Europa wordt ethanol gemaakt, maar tegen</p> <p>25 dusdanig hoge kosten dat het alleen kan bestaan met omvangrijke directe steun aan boeren (landbouwsubsidies) en aan ethanolproducenten (een speciaal accijsregime).</p> <p>30 'Het kan slimmer', is de gedachte bij Shell. Niet alcohol maken van gewassen die ook kunnen dienen voor menselijke en/of dierlijke voeding, zoals maïs en suikerriet, maar 'afvalgroen' gebruiken, dus stengels, bladeren, doppen, houtsnippers</p>	<p>50</p> <p>55</p> <p>60</p> <p>65</p> <p>70</p> <p>75</p> <p>80</p> <p>85</p> <p>90</p>	<p>desnoods. Met bovendien een veel betere energie-balans in het proces, zodat de CO<sub>2</sub>-balans over het gehele traject (van akker tot tank) bijna neutraal is (zie de staafdiagrammen op de volgende pagina). Het productieproces levert namelijk lignine op, ofwel cellulose-vezelresten, en dat kan worden gebruikt om de ketels te stoken voor de proceswarmte. Al dit 'slimmer' komt samen in het Canadese logen-proces. Sinds begin 2004 draait in de buurt van Ottawa de eerste demonstratiefabriek van logen Energy. De voeding is stro. Het stro wordt in grote ketels gekookt in een waterige oplossing met een toevoeging van speciale enzymen. Hierbij worden suikers uit de cellulose gevormd. Na een verblijfstijd van enkele dagen wordt het tussenproduct afgetapt voor verdere fermentatie - onder toevoeging van gist - tot een oplossing van ethanol. Daarna kunnen de ketels worden geleegd, de filters schoongemaakt en het water biologisch gereinigd. Een logen-fabriek moet bij voorkeur midden in het grondstoffengebied staan. Oogstafval heeft immers een geringe energie-inhoud en dus loont het niet om het over grotere afstand te transporteren. Wel is het haalbaar om de energierijke ethanol naar verdergelegen markten te brengen. In de Verenigde Staten betreft Shell haar ethanol (gemaakt uit het zetmeel van maïs) uit staten in het Midden-Westen. De ethanol wordt met speciale treinen naar bijvoorbeeld Californië getransporteerd naar een groot benzinedepot van Shell. Daar wordt benzine met ethanol gemengd. Deze brandstof bevat 5,7 volume-procent ethanol.</p>
--	---	--

Shell Venster maart/april 2005

## staafdiagrammen



naar: Shell Venster maart/april 2005

## Water ontharden

Oppervlaktewater bevat onder andere  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  en  $\text{HCO}_3^-$  ionen. In drinkwater dat uit oppervlaktewater wordt bereid, zijn deze ionen ook aanwezig. Dit water wordt hard water genoemd. Hard water heeft nadelen. Daarom wordt dikwijls de hardheid van het drinkwater tijdens het productieproces verlaagd. Men noemt dat ontharden. In een voorlichtingsfolder van de Gemeentewaterleidingen Amsterdam staat over het ontharden onder meer de volgende tekst:

### tekstfragment

De hardheid wordt verlaagd door een kristallisatieproces. Door toevoeging van natronloog zet de kalk zich af op zandkorrels waardoor marmerachtige korrels worden gevormd.

De marmerachtige korrels zijn zandkorrels met daaromheen een laagje vast calciumcarbonaat dat bij de ontharding is gevormd. Bij dit proces ontstaat geen vast magnesiumcarbonaat.

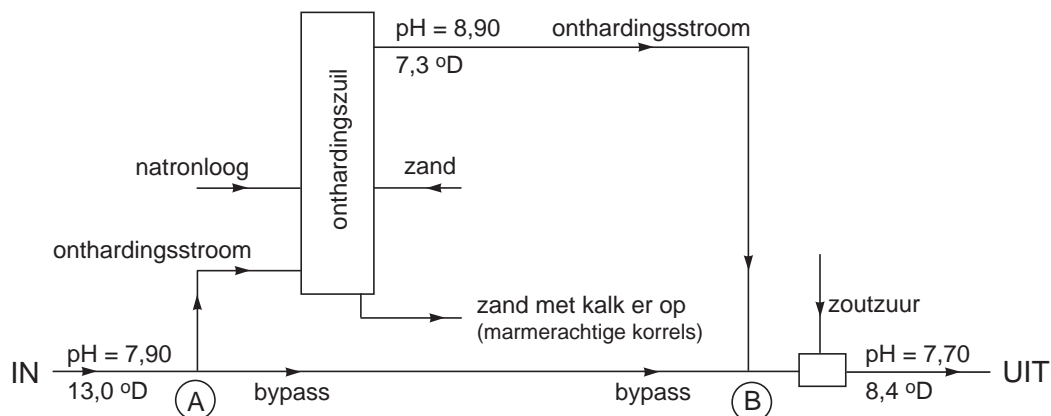
2p **8** Geef deze ontharding in een reactievergelijking weer.

Een onthardingsinstallatie, zoals die door Gemeentewaterleidingen Amsterdam op een bepaalde locatie wordt gebruikt, is in onderstaande figuur weergegeven. In deze figuur zijn ook gegevens over de pH en de hardheid van het water opgenomen. Deze gegevens zijn gemiddelde waarden over een langere periode en mogen in deze opgave worden gebruikt.

De hardheid van drinkwater wordt uitgedrukt in Duitse hardheidsgraden ( $^{\circ}\text{D}$ ). Een hardheid van  $1,0^{\circ}\text{D}$  geeft aan dat de totale hoeveelheid  $\text{Ca}^{2+}$  ionen en  $\text{Mg}^{2+}$  ionen in het water  $0,18 \text{ mmol per liter}$  is.

Het water dat de onthardingsinstallatie ingaat, wordt in twee stromen gesplitst. Eén stroom (de bypass) gaat onbehandeld verder. De andere stroom (de onthardingsstroom) gaat door een onthardingszuil (zie figuur).

**figuur: Onthardingsinstallatie voor drinkwater**



Er stroomt  $520 \text{ m}^3$  water per uur door zo'n onthardingszuil. Om een grote productie van onthard water te verkrijgen, werken er twaalf onthardingszuilen tegelijkertijd. Elke onthardingszuil werkt 98% van de tijd.

- 4p 9 Bereken hoeveel kg calciumcarbonaat in totaal per jaar in die twaalf onthardingszuilen ontstaat. Ga er bij de berekening van uit dat de daling van de hardheid uitsluitend wordt veroorzaakt door het ontstaan van calciumcarbonaat.

De temperatuur van het water in de gehele onthardingsinstallatie is  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Het water dat de onthardingszuilen verlaat, heeft een  $\text{pH} = 8,90$ . In de zuilen is de  $\text{pH}$  in de buurt van de doseerkoppen waardoor de natronloog wordt toegevoegd, hoger dan  $8,90$ . Het gevolg is dat bij de doseerkoppen vast magnesiumhydroxide wordt gevormd. Men kan zich indenken dat rondom de doseerkoppen zich een heterogeen evenwicht heeft ingesteld:



De evenwichtsconstante  $K_s$  voor dit heterogeen evenwicht wordt oplosbaarheidsproduct genoemd. Bij de omstandigheden in de onthardingszuilen is de waarde van  $K_s$  gelijk aan  $1,1 \cdot 10^{-12}$ . De concentratie van de  $\text{Mg}^{2+}$  ionen in het water in de buurt van de doseerkoppen is  $0,38 \text{ mmol L}^{-1}$ .

- 3p 10 Bereken met behulp van bovenstaande gegevens de  $\text{pH}$  rondom de doseerkoppen. Gebruik onder andere een gegeven uit Binas-tabel 50A. Ga ervan uit dat bovengenoemd evenwicht zich heeft ingesteld.

Nadat de onthardingsstroom en de bypass bij (B) zijn samengevoegd, is de  $\text{pH}$  van het water te hoog. Met geconcentreerd zoutzuur wordt de  $\text{pH}$  op een waarde van  $7,70$  gebracht. Daarna wordt het als drinkwater naar de verbruikers getransporteerd.

Bij (B) wordt per uur  $520 \text{ m}^3$  water uit de onthardingsstroom gemengd met  $125 \text{ m}^3$  water uit de bypass. Wanneer wordt aangenomen dat de  $\text{pH}$  uitsluitend wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van  $\text{OH}^{-}$ , kan worden berekend hoe hoog de  $\text{pH}$  is van het mengsel dat bij (B) ontstaat.

- 4p 11 Bereken de  $\text{pH}$  van het mengsel dat bij (B) ontstaat.

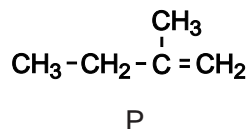
Regelmatig wordt de hoeveelheid  $\text{Ca}^{2+}$  in het drinkwater gecontroleerd. Dit kan gebeuren door een titratie met een oplossing van een stof die met de afkorting EDTA wordt aangeduid. Zowel  $\text{Ca}^{2+}$  ionen als  $\text{Mg}^{2+}$  ionen reageren tijdens zo'n titratie in een aflopende reactie met EDTA. De molverhouding waarin  $\text{Ca}^{2+}$  met EDTA reageert is  $1 : 1$ ; ook  $\text{Mg}^{2+}$  reageert met EDTA in de molverhouding  $1 : 1$ . Er wordt een indicator gebruikt die van kleur verandert wanneer alle  $\text{Ca}^{2+}$  ionen en  $\text{Mg}^{2+}$  ionen met EDTA hebben gereageerd.

Bij een dergelijke titratie wordt  $100,0 \text{ mL}$  van het drinkwater getitreerd met een  $0,0100 \text{ M}$  EDTA oplossing. Hiervan is  $14,4 \text{ mL}$  nodig. In een eerdere bepaling was vastgesteld dat de concentratie  $\text{Mg}^{2+}$  in het drinkwater  $0,38 \text{ mmol L}^{-1}$  is.

- 4p 12 Bereken het gehalte aan  $\text{Ca}^{2+}$  in het drinkwater in  $\text{mg L}^{-1}$ .

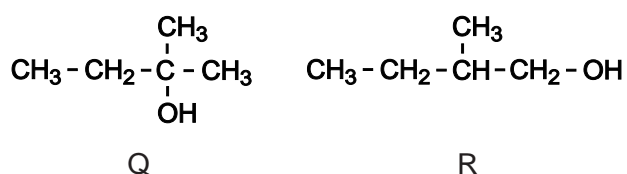
## Structuurbepaling

Een bepaalde koolwaterstof kan met onderstaande structuurformule P worden weergegeven.



- 3p **13** Geef de systematische naam van de koolwaterstof die met bovenstaande structuurformule is weergegeven.

De koolwaterstof met structuurformule P kan met water reageren. De stoffen die hierbij ontstaan, zijn hieronder met de structuurformules Q en R weergegeven.



Wanneer men het mengsel van de reactieproducten door middel van destillatie scheidt, worden twee kleurloze fracties verkregen.

Om vast te stellen welke structuurformule bij welke fractie hoort, kan men gebruik maken van een aangezuurde oplossing van de stof kaliumdichromaat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). In oplossing is dit zout gesplitst in  $\text{K}^+$  ionen en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ionen. In zuur milieu kan het  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ion als oxidator optreden.

- 2p **14** Leg aan de hand van het verschil in de structuurformules Q en R uit dat je een aangezuurde oplossing van kaliumdichromaat kunt gebruiken om er achter te komen welke structuurformule bij welke fractie hoort.
- 2p **15** Leg met behulp van gegevens uit Binas uit welke waarneming(en) je doet wanneer een aangezuurde oplossing van kaliumdichromaat aan beide fracties wordt toegevoegd.

Twee leerlingen bespreken met elkaar de mogelijkheid om met behulp van een polarimeter na te gaan welke structuurformule bij welke fractie hoort.

Victor beweert dat je met behulp van een polarimeter kunt nagaan welke structuurformule bij welke fractie hoort.

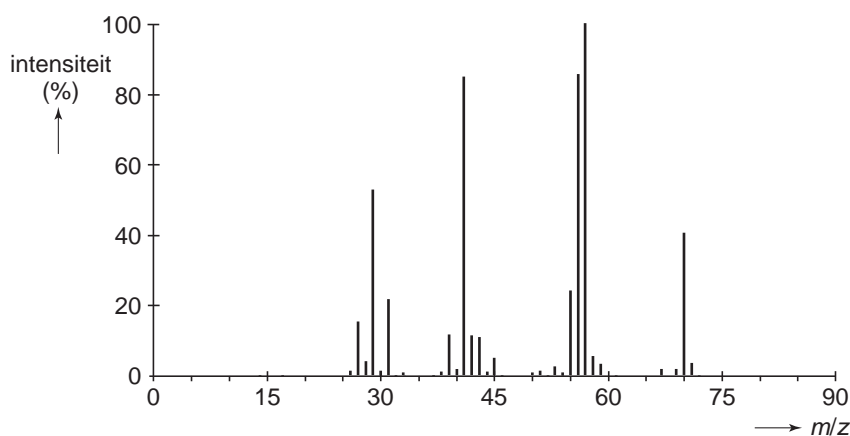
Lodewijk is daar niet zo zeker van. Hij denkt dat een onderzoek met een polarimeter wel eens geen uitsluitsel zal kunnen geven.

- 3p **16** Ben je het eens met Victor of met Lodewijk? Geef een verklaring voor je antwoord.

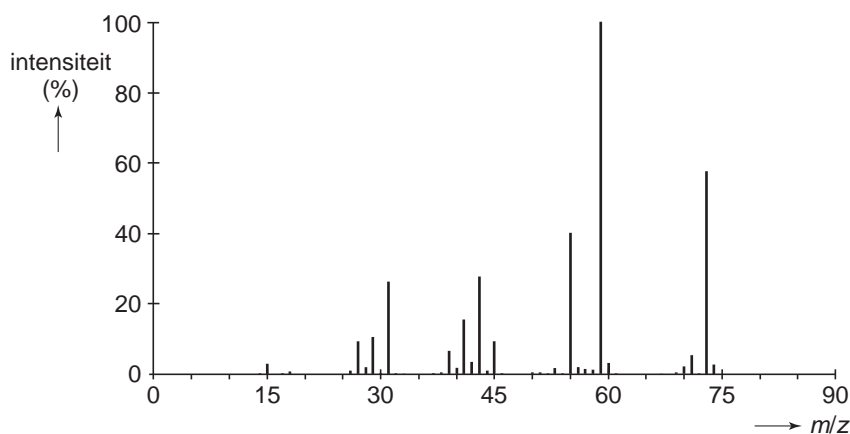
Ook door van beide fracties het massaspectrum op te nemen, kan men nagaan welke structuurformule bij welke fractie hoort.

Bij massaspectrometrie worden moleculen eerst omgezet tot molecuulionen. Vaak splitsen deze molecuulionen zich in twee fragmenten: een fragment met een positieve lading en een ongeladen fragment. Kenmerkend voor alcoholen is dat daarbij onder andere zogenoemde  $\alpha$ -cleavage plaatsvindt. Bij  $\alpha$ -cleavage wordt een C – C binding verbroken. Eén van de C atomen van deze C – C binding is het C atoom waaraan de OH groep is gebonden. Het fragment dat het O atoom bevat, krijgt hierbij de positieve lading. De intensiteiten van de pieken die bij deze fragmenten horen, is relatief hoog (20% of hoger). Hieronder zijn de massaspectra van beide fracties afgebeeld.

### massaspectrum 1



### massaspectrum 2



Met behulp van de informatie over  $\alpha$ -cleavage kan worden nagegaan welke structuurformule moet worden toegekend aan welke fractie.

- 3p **17** Geef de structuurformules van de positieve ionen die ontstaan bij  $\alpha$ -cleavage van de molecuulionen van Q en R. Noteer je antwoord als volgt:  
 $\alpha$ -cleavage van het molecuulion van Q geeft: ...  
 $\alpha$ -cleavage van het molecuulion van R geeft: ...
- 2p **18** Moet structuurformule Q worden toegekend aan de fractie waarvan massaspectrum 1 is gemaakt of is dat structuurformule R? Geef een verklaring voor je antwoord; verwerk hierin gegevens uit beide spectra.



## Zilver

In de aardkorst komt het mineraal argentiet,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , voor. Hieruit kan zilver worden gewonnen. Bij de winning van zilver uit argentiet wordt een oplossing van natriumcyanide ( $\text{NaCN}$ ) gebruikt. In deze oplossing is het natriumcyanide geïoniseerd in  $\text{Na}^+$  ionen en  $\text{CN}^-$  ionen. De oplossing is basisch omdat het volgende evenwicht zich heeft ingesteld:



Van de opgeloste waterstofcyanide,  $\text{HCN}(\text{aq})$ , die zich vormt, ontwijkt een klein deel als gas uit de oplossing,  $\text{HCN}(\text{g})$ . Er kan zich een verdelingsevenwicht instellen:



De evenwichtsvoorwaarde voor dit evenwicht luidt:  $\frac{[\text{HCN}(\text{g})]}{[\text{HCN}(\text{aq})]} = K$ .

Bij 298 K is  $K = 5,4 \cdot 10^{-3}$ .

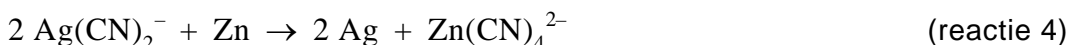
Waterstofcyanide ( $\text{HCN}$ ), dat ook wel blauwzuur wordt genoemd, is giftig en heeft dus een lage MAC-waarde. De hoeveelheid  $\text{HCN}$  die zich in evenwicht 1 vormt, moet daarom klein zijn. Dat wordt bereikt door de natriumcyanide op te lossen in natronloog. De pH van de oplossing die daarbij ontstaat, is 11,0.

- 3p **19** Bereken de waterstofcyanide-concentratie in de natriumcyanide-oplossing,  $[\text{HCN}(\text{aq})]$ , als de MAC-waarde voor  $\text{HCN}(\text{g})$  is bereikt ( $T = 298 \text{ K}$ ). Neem aan dat evenwicht 2 zich heeft ingesteld.
- 3p **20** Bereken de concentratie van de cyanide-ionen in de oplossing voor het geval dat de MAC-waarde voor  $\text{HCN}(\text{g})$  is bereikt ( $T = 298 \text{ K}$ ).

Bij de winning van zilver wordt het gesteente dat argentiet bevat, fijngemalen en gemengd met de natriumcyanide-oplossing. Er ontstaat een suspensie. Door deze suspensie wordt lucht geleid. Hierbij treedt de volgende reactie op:



De suspensie wordt gefiltreerd. Het filtraat wordt met overmaat zinkpoeder geroerd. De volgende reactie treedt op:



Aangenomen mag worden dat zowel in het deeltje  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  als in het deeltje  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$  cyanide-ionen voorkomen.

- 4p **21** Leg, mede aan de hand van formules van deeltjes in de vergelijkingen van reactie 3 en reactie 4, uit of het om redoxreacties gaat of niet.  
Noteer je antwoord door in elk van onderstaande zinnen een keuze voor “wel” of “niet” te maken en de zinnen af te maken.  
Reactie 3 is wel/niet een redoxreactie want ...  
Reactie 4 is wel/niet een redoxreactie want ...

Het ontstane zilver wordt samen met de overmaat zinkpoeder door filtratie afgescheiden. Het residu is een mengsel van zilver en zink. Hieruit wordt het zink verwijderd door een oplossing van een zuur toe te voegen waarmee zink wel reageert en zilver niet. Verdund salpeterzuur is daarvoor niet geschikt.

- 2p **22** Leg met behulp van gegevens uit Binas-tabel 48 uit dat verdund salpeterzuur niet geschikt is om zink uit een mengsel van zilver en zink te verwijderen.

Zoutzuur is wel geschikt om zink uit een mengsel van zilver en zink te verwijderen. Wanneer zoutzuur aan een mengsel van zilver en zink wordt toegevoegd, treedt een reactie op waarbij onder andere waterstof ontstaat.

- 3p **23** Geef de vergelijking van deze reactie.

Het zilver dat door filtratie wordt afgescheiden, is niet zuiver. Het kan door elektrolyse worden gezuiverd. Het onzuivere zilver wordt verbonden met de positieve pool van een stroombron. Een zilvernitraat-oplossing wordt als elektrolyt gebruikt. Wanneer elektrische stroom door de cel gaat, treden de volgende reacties op:

Aan de positieve elektrode:  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

Aan de negatieve elektrode:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

Op de negatieve elektrode slaat zuiver zilver neer. Verontreinigingen komen op de bodem van het elektrolysevat terecht.

- 3p **24** Bereken hoeveel uur het duurt om op deze manier 100 kg zuiver zilver te bereiden met een stroomsterkte van 500 A (A betekent ampère;  $1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$ ).
- Gebruik bij je berekening onder andere het gegeven dat de lading van één mol elektronen gelijk is aan  $9,65 \cdot 10^4 \text{ C}$ .
  - Ga ervan uit dat alle elektriciteit wordt gebruikt om zilver te vormen.