

Selectieve opname koolstofdioxide

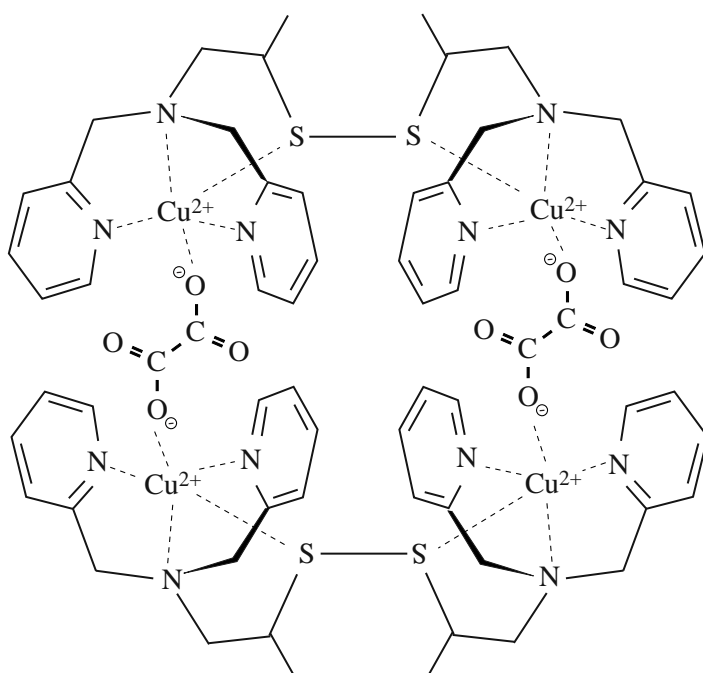
Aan de Universiteit van Leiden wordt onderzoek gedaan naar een methode om koolstofdioxide te binden. Bij deze methode wordt gebruikgemaakt van een koper(I)complex dat wordt aangeduid met P^{2+} . Men maakt dit complex door Cu^{2+} ionen te laten reageren met moleculen van een organische stof R-SH. De reactie tussen Cu^{2+} en R-SH is een redoxreactie, waarbij P^{2+} gevormd wordt. De vergelijking van de reactie tussen Cu^{2+} en R-SH is met schematische structuurformules onvolledig weergegeven op de uitwerkbijlage die bij dit examen hoort.

- 2p 1 Maak de vergelijking van de reactie tussen R-SH en Cu^{2+} op de uitwerkbijlage volledig.

Dat het koper(I)complex P^{2+} is gevormd, wordt aangetoond met behulp van massaspectrometrie. In het massaspectrum wordt onder andere een piek aangetroffen bij $m/z = 335$. Deze piek wordt toegeschreven aan het deeltje P^{2+} waarin uitsluitend de isotoop Cu-63 aanwezig is. Dit deeltje P^{2+} heeft $m = 670$ en $z = 2+$.

Als een oplossing van P^{2+} aan de lucht wordt blootgesteld, ontstaan langzaam groenblauwe kristallen. Het blijkt dat de Cu^+ ionen worden omgezet in Cu^{2+} ionen. In deze reactie reageert niet zuurstof als oxidator, maar CO_2 . Hierbij ontstaat een nieuw complex Q^{4+} dat wordt gevormd uit twee deeltjes P^{2+} en 4 moleculen CO_2 . In figuur 1 is dit deeltje Q^{4+} met behulp van een schematische structuurformule weergegeven.

figuur 1



Dat dit deeltje Q^{4+} is gevormd, heeft men onder andere uit het massaspectrum van het reactieproduct afgeleid: daarin heeft men een piek gevonden bij $m/z = 379$. Deze waarde geldt voor Q^{4+} waarin van Cu en C alleen de isotopen Cu-63 en C-12 voorkomen. Dat CO_2 heeft gereageerd, heeft men kunnen bevestigen door een aanvullend experiment waarbij men gebruikmaakte van CO_2 met daarin uitsluitend de isotoop C-13.

- 2p **2** Laat met behulp van een berekening zien dat de piek bij $m/z = 379$ verwijst naar het deeltje Q^{4+} .
- 2p **3** Leg uit bij welke m/z waarde een piek zal voorkomen bij het aanvullende experiment, waarbij alle CO_2 moleculen het C-13 atoom bevatten.

Men kan een experiment uitvoeren, waarmee kan worden aangetoond dat CO_2 de oxidator is bij gelijktijdige aanwezigheid van koolstofdioxide en zuurstof.

- 2p **4** Geef een beschrijving van zo'n experiment. Geef aan hoe uit de resultaten kan worden geconcludeerd dat bij gelijktijdige aanwezigheid van koolstofdioxide en zuurstof de oxidator koolstofdioxide is.

Een oplossing met daarin Q^{4+} , waarin koolstofdioxide uit de lucht is gebonden, kan worden geëlektrolyseerd. Hierbij wordt het complex P^{2+} weer gevormd en ontstaan oxalaationen. Als in de oplossing lithiumionen aanwezig zijn, ontstaat een neerslag van lithiumoxalaat ($Li_2C_2O_4$).

Studenten voeren een experiment uit met 5,0 L lucht afkomstig uit een niet goed geventileerde ruimte. Het volumepercentage CO_2 in de lucht is vóór behandeling 0,55 volumeprocent. Ze laten de lucht enige tijd met een oplossing van P^{2+} in aanraking komen. Vervolgens wordt het ontstane mengsel geëlektrolyseerd in aanwezigheid van lithiumionen. De massa van het ontstane neerslag van lithiumoxalaat blijkt 24 mg te zijn.

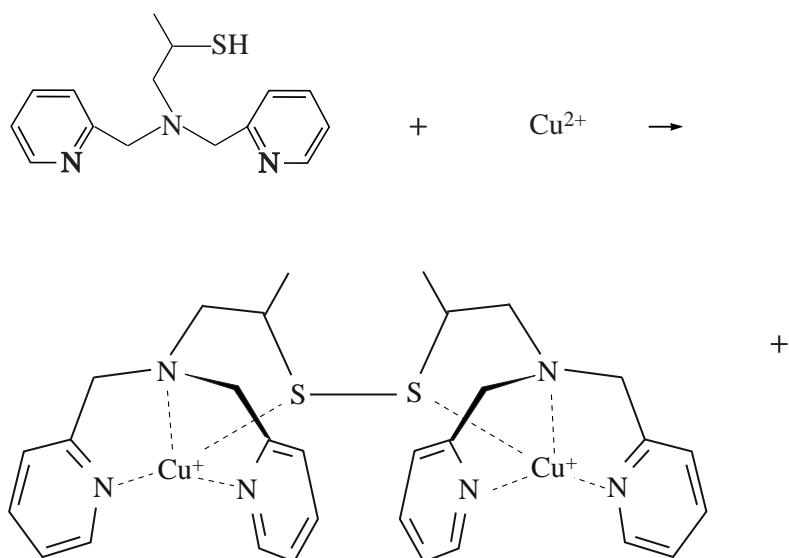
- 5p **5** Bereken hoeveel volumeprocent koolstofdioxide de lucht na de behandeling bevat. Neem aan dat:
- het volume van de lucht na de behandeling nog steeds 5,0 L is;
 - alle lithiumoxalaat is neergeslagen;
 - het molair volume voor gassen bij de proefomstandigheden $24,5 \text{ L mol}^{-1}$ is;
 - de elektrolysereactie, waarbij het complex Q^{4+} wordt geregenereerd tot P^{2+} , voor 95% is verlopen.

De studenten vragen zich af of de methode geschikt is om op grote schaal het broeikas effect te bestrijden. Om een afweging te kunnen maken, hebben ze op een aantal vragen nog antwoorden nodig. Ze sturen een e-mail naar de onderzoekers, waarin ze enkele vragen stellen over het proces.

- 2p **6** Schrijf twee vragen op die de studenten in een dergelijke e-mail aan de onderzoekers kunnen stellen:
- één over een scheikundig en/of technologisch aspect;
 - één over een toxicologisch en/of duurzaamheidsaspect.

uitwerkbijlage

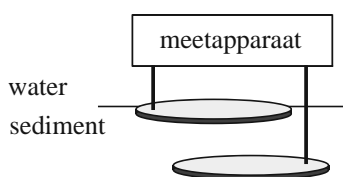
1



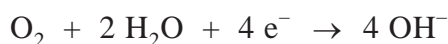
Modderstroom

Sedimentbrandstofcellen zijn elektrische cellen op de zeebodem. Ze maken gebruik van verschillen in concentraties van stoffen in de zeebodem. Ze voorzien apparaatjes van stroom, zoals meetapparatuur in internationale wateren. Een sedimentbrandstofcel bestaat uit twee met het meetapparaat verbonden elektroden. Eén elektrode bevindt zich in de bovenste laag van het sediment, de andere iets dieper. In figuur 1 is een sedimentbrandstofcel schematisch weergegeven.

figuur 1



Aan de bovenste elektrode reageert zuurstof met water volgens



Aan de onderste elektrode reageert waterstofsulfide (H_2S) in de bodem tot vast zwavel (S) en H^+ .

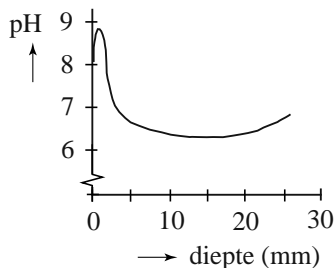
- 3p **7** Geef de vergelijking van de halfreactie van waterstofsulfide en geef de totaalvergelijking.
- 4p **8** Bereken hoeveel gram waterstofsulfide moet worden omgezet om een sedimentbrandstofcel een jaar lang een stroom van 1,0 mA te laten leveren. Je mag er in deze berekening van uitgaan dat er voldoende zuurstof aanwezig is. Gegeven: $1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$. Maak gebruik van Binas-tabel 7.

Lars Peter Nielsen, een onderzoeker uit Denemarken, heeft bodemmonsters uit de haven van Aarhus onderzocht om de werking van de sedimentbrandstofcel beter te begrijpen. Hij ontdekte dat het bovenste deel van de bodem uit drie sedimentlagen bestaat. In de bovenste laag (ruim 1 cm dik) is veel zuurstof aanwezig. Hier bevinden zich geen zwavel of zwavelverbindingen zoals waterstofsulfide. In de onderste laag is geen zuurstof aanwezig, maar bevinden zich wel zwavelverbindingen. In de middelste laag (1,2 à 1,9 cm dik) zijn veel organische verbindingen aanwezig die in een halfreactie met water reageren tot koolstofdioxide, waarbij H^+ ontstaat.

- 2p **9** Geef de vergelijking van de halfreactie die in de middelste laag plaatsvindt. Geef de organische verbindingen weer met de algemene formule $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

Nielsen mat de pH op verschillende dieptes in het sediment. De resultaten van de metingen zijn weergegeven in figuur 2.

figuur 2



Onder andere uit deze resultaten concludeerde hij dat de halfreacties van zuurstof en waterstofsulfide gescheiden van elkaar plaatsvinden, ook als er geen sedimentbrandstofcel in de sedimentlagen aanwezig is.

3p **10** Leg uit waarom deze conclusie door de resultaten in figuur 2 ondersteund wordt.

Tussen de verschillende sedimentlagen bewegen ionen, afhankelijk van hun lading, naar boven of naar beneden.

2p **11** Leg uit of de positieve ionen in het sediment naar boven of naar beneden bewegen.

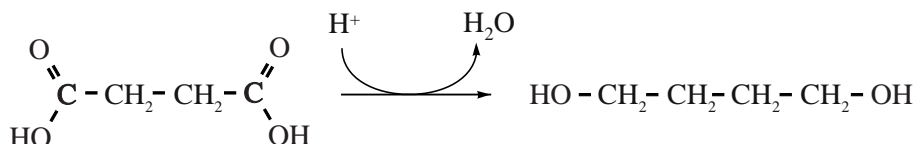
Nielsen ontdekte dat de afbraaksnelheid van H_2S in de onderste sedimentlaag direct veranderde als de concentratie zuurstof in de bovenste laag veranderde. Deze lagen moeten daarom wel via een snelle verbinding met elkaar in contact staan. Dit is niet te verklaren uit ionentransport omdat dat een te langzaam proces is. Blijkbaar vindt er een elektronenstroom plaats van de ene naar de andere laag. Hij bedacht hier twee mogelijke mechanismen voor:

- I. Het sediment bevat metaaldeeltjes die verantwoordelijk zijn voor het elektronentransport.
- II. Het sediment bevat bacteriën die onderling contact maken en voor elektronentransport zorgen.

2p **12** Beschrijf een experiment waarmee je kunt onderzoeken of bacteriën betrokken zijn bij de stroomgeleiding.

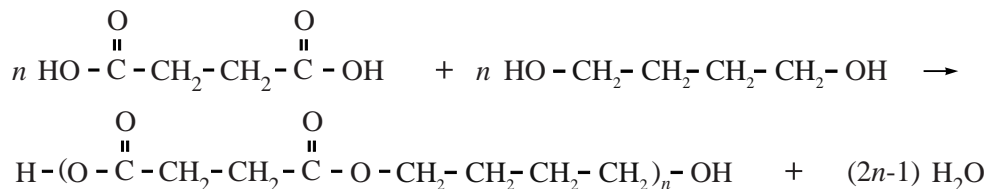
Barnsteenzuur uit glucose

Barnsteenzuur (butaandizuur) is een belangrijk product van de petrochemische industrie. Het dient onder andere als grondstof voor verschillende polymeren, zoals PBS. PBS is een condensatiepolymeer van barnsteenzuur en 1,4-butaandiol. Het benodigde 1,4-butaandiol wordt ook bereid uit barnsteenzuur. De halfvergelijking van de redoxreactie die hierbij verloopt, is hieronder schematisch weergegeven.



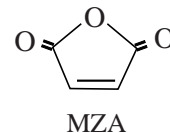
- 2p **13** Leg uit of in de reactie van barnsteenzuur tot 1,4-butaandiol het barnsteenzuur de oxidator is of de reductor.

In een fabriek waar PBS geproduceerd wordt, is barnsteenzuur de enige koolstofhoudende grondstof. In de fabriek wordt uit barnsteenzuur het eveneens benodigde 1,4-butaandiol geproduceerd, waarna de polymerisatie wordt uitgevoerd. De reactievergelijking voor de vorming van PBS uit barnsteenzuur en 1,4-butaandiol is:



- 3p **14** Bereken hoeveel kg barnsteenzuur in totaal nodig is om 1,0 kg PBS te maken volgens bovenstaande methode.

Traditioneel wordt barnsteenzuur gemaakt uit butaan, een ander product uit de petrochemische industrie. Deze synthese verloopt in drie stappen. In de eerste stap van de synthese van barnsteenzuur wordt butaan met behulp van zuurstof omgezet in MZA en water. De schematische structuurformule van MZA is hiernaast afgebeeld.



- 3p **15** Geef in molecuulformules de vergelijking van de reactie tussen butaan en zuurstof, waarbij MZA en water ontstaan.

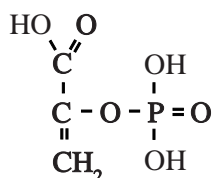
In de tweede reactiestap wordt MZA met behulp van stof X omgezet in buteendizuur. Van buteendizuur bestaan twee stereo-isomeren. Bij deze reactiestap ontstaat slechts één van die stereo-isomeren.
In de derde stap wordt dit isomeer met behulp van stof Y omgezet in barnsteenzuur.

- 3p **16** Geef de namen van de twee stereo-isomeren van buteendizuur en leg uit welke van de twee stereo-isomeren in stap 2 ontstaat.
- 3p **17** Geef de namen van de stoffen X en Y en geef aan welk type reactie de derde stap van dit proces is, waarbij barnsteenzuur ontstaat.

Bij de beschreven 'petrochemische route' om barnsteenzuur te maken zijn omstandigheden als hoge temperatuur en hoge druk nodig. Onder andere om die reden is men op zoek naar een milieuvriendelijker manier om barnsteenzuur te maken. DSM en het Franse zetmeelconcern Roquette werken samen aan een nieuw biotechnologisch proces voor de synthese van barnsteenzuur. In de experimenten wordt uitgegaan van onder andere glucose als biomassa. Het biochemische proces om van glucose barnsteenzuur te maken, is bekend en wordt schematisch als volgt weergegeven:

glucose → PEP → oxaalazijnzuur → barnsteenzuur

De afkorting PEP staat voor enolpyrodruivenzuurfosfaat. PEP heeft de volgende structuurformule:



PEP

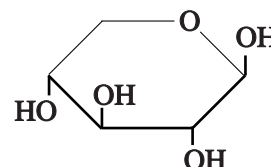
In de tweede stap wordt PEP met behulp van koolstofdioxide en water omgezet tot oxaalazijnzuur. Bij deze reactie ontstaat nog één andere stof.

- 3p **18** Geef de reactievergelijking van de reactie van PEP tot oxaalazijnzuur. Noteer daarin PEP en oxaalazijnzuur in structuurformules.
Gebruik de volgende gegevens:
- de systematische naam van oxaalazijnzuur is oxobutaandizuur;
 - het voorvoegsel 'oxo' geeft aan dat in het molecuul de groep C=O aanwezig is.
- 1p **19** Geef aan hoeveel mol glucose minimaal nodig is om 1 mol barnsteenzuur te maken. Alle C-atomen van glucose worden gebruikt om PEP te vormen.

Bio-ethanol uit stro

Eerste-generatie bio-ethanol werd geproduceerd uit suiker, afkomstig van eetbare gewassen. Tweede-generatie bio-ethanol wordt geproduceerd uit oneetbare, houtachtige gewassen zoals stro. De voornaamste bestanddelen van stro zijn cellulose, hemicellulose en lignine.

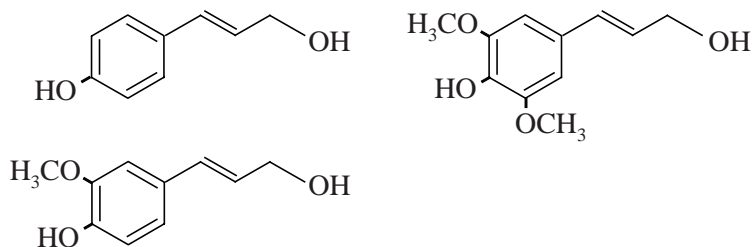
Cellulose en hemicellulose zijn ketenpolymeren, opgebouwd uit monosachariden. Bij cellulose is dit uitsluitend het monosacharide glucose, een zogenoemd C6-sacharide, omdat er zes koolstofatomen in een glucose-molecuul zitten. Hemicellulose is daarentegen opgebouwd uit zowel C5- als C6-monosachariden. De monosachariden zijn op eenzelfde manier aan elkaar gekoppeld als bij cellulose. Het belangrijkste monosacharide in hemicellulose is xylose.



De schematische structuurformule van xylose is hiernaast afgebeeld.

- 3p **20** Teken de structuurformule van een fragment uit het midden van een (onvertakte) hemicellulose-keten. Het fragment moet uit twee xylose-eenheden zijn opgebouwd. Gebruik een vergelijkbare notatie zoals hierboven voor de structuurformule van xylose is gebruikt.

Lignine is een netwerkpolymeer. Het wordt in planten gevormd door een polymerisatie van verschillende monolignolen. De drie meest voorkomende monolignolen zijn hieronder weergegeven.



De biosynthese van monolignolen gaat uit van twee aminozuren.

- 2p **21** Geef de namen van deze twee aminozuren die door planten gebruikt worden om monolignolen te produceren.

In een proeffabriek voor de tweede-generatie bio-ethanol wordt cellulose afkomstig van stro met behulp van enzymen afgebroken tot monosachariden. Hemicellulose wordt afgebroken tot sachariden met kortere ketens en lignine wordt in dit proces niet afgebroken.

- 1p **22** Geef een mogelijke verklaring voor het feit dat de enzymen die cellulose en hemicellulose afbreken, lignine niet kunnen afbreken.

De afbraak van cellulose kan worden weergegeven met de volgende reactievergelijking:



Vervolgens wordt het ontstane glucose door bakkersgist omgezet tot ethanol:



De proeffabriek verwerkt op deze manier jaarlijks 30.000 ton stro tot 5,4 miljoen liter ethanol.

4p **23** Bereken het rendement voor de omzetting van cellulose tot ethanol.

Ga ervan uit dat:

- de ethanol-opbrengst uit hemicellulose te verwaarlozen is;
- het gebruikte stro 35,0 massa% cellulose bevat;
- de dichtheid van ethanol 0,80 kg L⁻¹ bedraagt;
- 1 ton 1·10⁶ g is.

Een hoog rendement in de productie van tweede-generatie bio-ethanol wordt onder meer bereikt door het stro voor te behandelen met stoom, waardoor cellulose beter enzymatisch afbreekbaar wordt.

Het stro wordt hierbij in een reactor (reactor 1) geleid. Tevens wordt stoom reactor 1 ingeleid. Hierdoor wordt het hemicellulose omgezet tot sachariden met kortere ketens en andere afbraakproducten, maar wordt cellulose nauwelijks afgebroken.

In reactor 1 ontstaat afvalwater, waarin mineralen uit het stro en de afbraakproducten van hemicellulose zijn opgelost.

Het afvalwater wordt de reactor uitgeleid en deels ingedampt in ruimte A.

De stroperige vloeistof die ontstaat bevat voornamelijk korte ketens van C5-monosachariden en wordt C5-melasse genoemd. Deze C5-melasse kan worden gebruikt in veevoer.

2p **24** Geef de namen van de twee scheidingsmethoden die in reactor 1 worden toegepast.

Het voorbehandelde stro afkomstig uit reactor 1 bevat geen hemicellulose meer. Het mengsel wordt naar reactor 2 geleid. In reactor 2 vindt met behulp van enzymen gedeeltelijke hydrolyse van cellulose tot glucose en andere sachariden met korte ketens plaats. Glucose remt de werking van deze enzymen.

Het in reactor 2 ontstane mengsel, vezelpulp genaamd, wordt naar reactor 3 geleid, waar er gist aan wordt toegevoegd. In deze reactor gaat de afbraak van cellulose en andere sachariden door de enzymen nog steeds door. De CO₂ die ontstaat bij het gisten wordt direct afgevangen en opgeslagen.

Het tegelijkertijd plaatsvinden van de enzymatische afbraak van cellulose en het gisten is voordelig voor de snelheid waarmee ethanol gevormd wordt.

3p **25** Leg uit waarom het voordelig is voor de snelheid waarmee ethanol gevormd wordt als de afbraak van cellulose en het gisten tegelijkertijd plaatsvinden.

Het uit reactor 3 afkomstige mengsel, vezelbier genaamd, wordt in een destillatietoren geleid waar ethanol wordt afgescheiden. Het residu van de destillatie, vezelafval genaamd, wordt gescheiden in ruimte B in een vaste en een vloeibare fractie. De vaste fractie bevat voornamelijk lignine. Dit wordt in ruimte C gedroogd en tot korrels samengeperst. De vloeibare fractie wordt naar reactor 2 geleid. Ook al het in het proces vrijgekomen water wordt teruggeleid naar reactor 2.

- 4p **26** Op de uitwerkbijlage is het onvolledige blokschema van de ethanolfabriek weergegeven. Maak het blokschema af door blokken en pijlen met stofstromen toe te voegen.

Noteer hierin:

- de destillatietoren met een blok;
- stofnamen bij de pijlen/stofstromen.

Stofstromen voor enzymen en gist hoeven niet te worden getekend.

uitwerkbijlage

26

