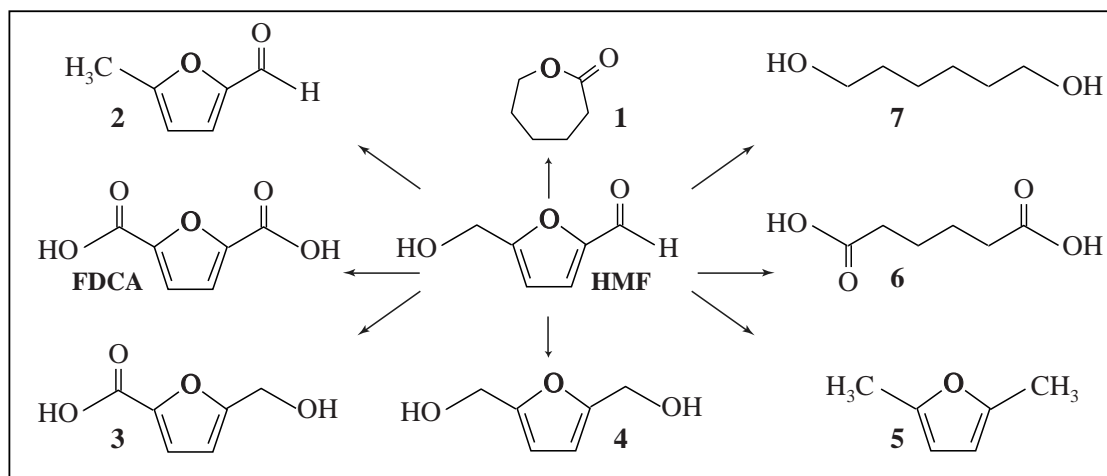


De PEF-fles

Ieder jaar worden grote hoeveelheden PET-frisdrankflessen geproduceerd. Het Nederlandse bedrijf Avantium heeft een proces ontwikkeld om de kunststof PEF als alternatief voor PET te produceren. Bij de productie van PEF wordt biomassa als grondstof gebruikt, terwijl PET wordt geproduceerd uit aardolie.

Voor de productie van PEF worden plantaardige monosachariden zoals glucose gebruikt. Glucose wordt in een eerste proces omgezet tot HMF. Uit HMF kunnen verschillende stoffen worden gemaakt die voor de chemische industrie bruikbaar zijn. In onderstaand schema zijn enkele van deze stoffen schematisch weergegeven.

schema



Bij de omzettingen van glucose tot de bovenstaande reactieproducten komt geen koolstofdioxide vrij in de chemische reacties.

- 2p 1 Laat dit zien aan de hand van het schema.

Een ander gebruik van glucose is vergisting tot bio-ethanol, een proces dat kan worden weergegeven met onderstaande reactievergelijking.



De atoomeconomie van de vergisting van glucose is minder gunstig dan de atoomeconomie van de productie van HMF uit glucose. Voor de productie van HMF is geen andere beginstof dan glucose nodig.

- 3p 2 Bereken de atoomeconomie van de productie van ethanol uit glucose en de atoomeconomie van de productie van HMF uit glucose. Gebruik Binas-tabel 37H of ScienceData-tabel 1.7.7.

Zowel PET als PEF zijn polyesters. PEF is een copolymeer van ethaan-1,2-diol en FDCA (zie schema).

- 3p 3 Geef een gedeelte van een molecuul PEF in structuurformule weer. Dit gedeelte moet komen uit het midden van het molecuul en moet bestaan uit twee eenheden van beide monomeren.

Sommige andere stoffen uit het schema kunnen ook worden gebruikt als monomeren voor polyesters. De polymeren zijn dan meestal copolymeren van twee monomeren. Eén stof uit het schema kan echter zonder een ander monomeer als grondstof dienen voor een polyester.

- 1p 4 Geef het nummer van de stof uit het schema die zonder gebruik van een ander monomeer een polyester kan vormen.

Avantium heeft een productieproces ontwikkeld waarbij FDCA met een hoog rendement geproduceerd kan worden uit HMF. De productie start met de reactie van HMF met methanol waarbij de stof MMF ontstaat. MMF is een ether.



In het Avantium-proces wordt MMF vervolgens omgezet tot FDCA volgens reactie 2.



- 3p 5 Geef de vergelijking van reactie 2. Gebruik structuurformules voor de ether MMF, FDCA en methanol.

Een al langer bekend proces om MMF om te zetten tot FDCA is weergegeven in reactie 3.



De productie van FDCA volgens reacties 1 en 2 heeft een hoger rendement dan volgens reacties 1 en 3.

Ook is de productiemethode van Avantium duurzamer als je let op de uitgangspunten van de Groene Chemie.

Een medewerker van Avantium schrijft een artikel voor een breed publiek. In het artikel verwerkt de medewerker twee argumenten op basis van uitgangspunten 1 en 2 van de Groene Chemie, zodat duidelijk wordt dat het productieproces van Avantium duurzamer is dan het oude proces.

- 2p 6 Geef twee argumenten die de medewerker in het artikel kan opnemen. Maak gebruik van Binas-tabel 97F of ScienceData-tabel 38.6. Noteer je antwoord als volgt:
- Op basis van uitgangspunt 1:
 - Op basis van uitgangspunt 2:

Wetenschappers hebben met behulp van modellen de CO₂-uitstoot berekend tijdens de zogeheten levenscyclus van zowel PET als PEF. In de berekening van deze CO₂-levenscyclus-uitstoot wordt uitgegaan van de volgende punten:

- 1 de CO₂-uitstoot van het productieproces en het transport van stoffen.
- 2 PET en PEF worden even vaak gerecycled.
- 3 de CO₂-uitstoot van het verbranden van PET- en PEF-afval.

De CO₂-uitstoot van de verbranding van PEF (punt 3) wordt buiten beschouwing gelaten als FDCA en ethaan-1,2-diol geheel uit biomassa worden gemaakt.

De CO₂-uitstoot van de verbranding van PET wordt niet buiten beschouwing gelaten.

- 2p 7 Leg uit waarom de CO₂-uitstoot van de verbranding van PEF-afval buiten beschouwing wordt gelaten in de berekening van de CO₂-levenscyclus-uitstoot als FDCA en ethaan-1,2-diol geheel uit biomassa zijn gemaakt en waarom die bij PET niet buiten beschouwing wordt gelaten.

De berekende waarde van de CO₂-uitstoot tijdens de levenscyclus van geheel uit biomassa gemaakt PEF is 0,8 ton CO₂ per ton polymeer.

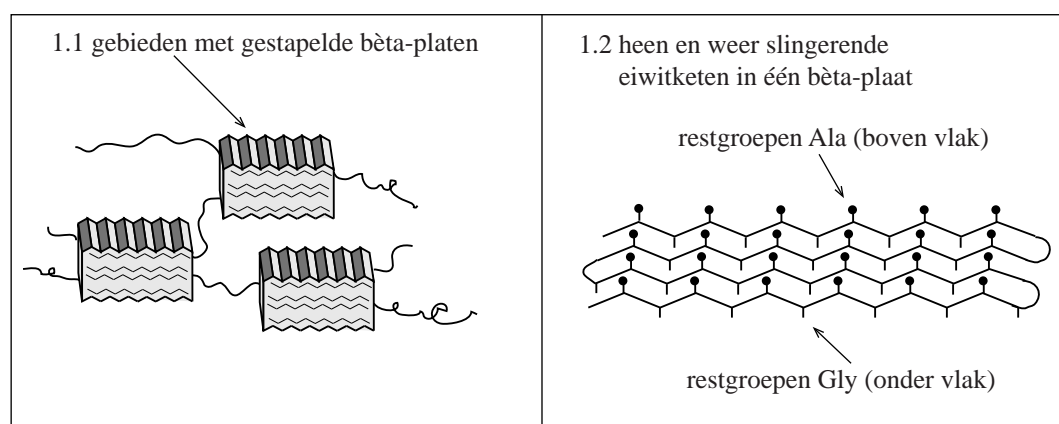
De berekende waarde van de CO₂-uitstoot tijdens de levenscyclus van PET is 4,4 ton CO₂ per ton polymeer.

- 3p 8 Bereken hoeveel ton CO₂ per ton PET wordt uitgestoten door het productieproces en het transport van stoffen.
Gebruik C₁₀H₈O₄ als formule voor (de repeterende eenheid van) PET.

Zijde verven

Zijderupsen spinnen een cocon van zijdevezels waarin ze verpoppen. Deze vezels worden al eeuwen gebruikt om er kleding van te produceren. In de zijdevezels zijn twee soorten eiwitten aanwezig: sericine en fibroïne. De sericine vormt de buitenste laag van de vezels. Bij de productie van zijdegaren voor kleding wordt de sericine voor een groot deel verwijderd. De fibroïne komt voor in de vorm van vezels die niet alleen zacht maar ook sterk zijn. Een aantal structuurkenmerken van fibroïne-vezels is in figuur 1 weergegeven.

figuur 1



In figuur 1.1 is te zien dat in fibroïne ongeordende stukken eiwitketen worden afgewisseld met sterk geordende gebieden. In de geordende gebieden zijn telkens ongeveer tien β -platen op elkaar gestapeld. De primaire structuur van de eiwitketen in een β -plaat in fibroïne kan vereenvoudigd worden weergegeven als $\sim (\text{Gly} - \text{Ala})_n \sim$. In figuur 1.2 is schematisch met streepjes en bolletjes weergegeven dat de restgroepen van Ala zich steeds aan de ene zijde van een β -plaat bevinden, terwijl de restgroepen van Gly zich aan de andere zijde bevinden. Uit figuur 1.2 is op te maken dat de eiwitketen heen en weer slingerend in een β -plaat. De C=O groepen en de N-H groepen van de aminozuureenheden in de eiwitketen liggen tegenover elkaar. Deze groepen vormen uitsluitend in het vlak van de β -plaat waterstofbruggen. Op de uitwerkbijlage is een fragment van een β -plaat onvolledig weergegeven. De eiwitketen in het fragment begint linksboven. Met — zijn bindingen aangegeven die omhoog wijzen en met zijn bindingen aangegeven die naar beneden wijzen. Onder het fragment is schematisch ruimtelijk weergegeven hoe de eiwitketen op en neer gaat in een β -plaat.

- 4p 9 Maak het fragment op de uitwerkbijlage compleet met de ontbrekende atomen en atoombindingen. Geef waterstofbruggen aan met stippelijntjes.

Binnen de fibroïne-vezels zijn de ongeordende stukken eiwitketen gemakkelijk te vervormen. Hiermee kunnen de elastische eigenschappen van zijde worden verklaard.

De geordende gebieden vertonen daarentegen een grote weerstand tegen vervormen. Dit kan worden verklaard door de sterke vanderwaalsbinding die tussen de β -platen heerst.

- 2p 10 Geef twee redenen op microniveau waarom tussen de β -platen een sterke vanderwaalsbinding heerst.

Uit metingen blijkt dat de β -platen in de geordende gebieden een regelmatige tussenafstand van afwisselend 0,35 nm en 0,57 nm vertonen. Dat er tussen de β -platen twee verschillende tussenafstanden bestaan, komt door de manier waarop de β -platen zijn gestapeld.

- 2p 11 Leg uit op welke manier de β -platen zijn gestapeld. Geef in je antwoord aan hoe met deze stapeling kan worden verklaard dat in de geordende gebieden twee verschillende tussenafstanden bestaan. Maak gebruik van figuur 1.

Zijde verven is erg milieubelastend, omdat veel water wordt verbruikt dat na gebruik vervuild is met resten van de kleurstoffen. Een groep Indiase onderzoekers heeft onderzocht of het mogelijk is de zijderupsen gekleurde zijde te laten produceren door hun voedsel te besprenkelen met kleurstoffen.

De gekozen kleurstoffen behoren tot de zogeheten azoverbindingen. In azoverbindingen komt het structurelement $R-N=N-R$ voor. Hierbij staat R voor een fenylgroep. Azoverbindingen kunnen zowel in een *cis*- als in een *trans*-vorm voorkomen.

- 3p 12 Geef de Lewisstructuren van de *cis*- en de *trans*-vorm van een azoverbinding en leg uit waarom van een azoverbinding zowel een *cis*- als een *trans*-vorm voorkomt. Gebruik $R-N=N-R$ als notatie voor een azoverbinding.

Als een rups de kleurstof heeft opgenomen, zal de kleurstof zich in het zijdespinsel verdelen over de relatief hydrofiele sericine en de hydrofobe fibroïne. Om vooraf te bepalen of een kleurstof overwegend in de sericine of in de fibroïne zal worden opgenomen, hebben de onderzoekers van een aantal kleurstoffen de verdelingscoëfficiënt bepaald in een tweelagen-systeem van water en de hydrofobe vloeistof octaan-1-ol.

Hierbij was de hypothese dat deze verdelingscoëfficiënt een relatie heeft met de mate van kleuring van beide vezelsoorten sericine en fibroïne. Deze verdelingscoëfficiënt K_v kan worden weergegeven als:

$$K_v = \frac{[\text{kleurstof}]_{\text{octaan-1-ol}}}{[\text{kleurstof}]_{\text{water}}}$$

De resultaten van de onderzoekers zijn in onderstaande tabel samengevat. In de tabel staan de structuurformules van de deeltjes zoals die in een oplossing in water voorkomen.

De onderzochte kleurstoffen zijn gerangschikt op toenemende K_v .

tabel

stof	structuurformule	K_v
D1		$2 \cdot 10^{-2}$
D2		$2 \cdot 10^{-1}$
D3		2
D4		3
D5		4
D6		$> 10^2$

- 2p 13 Geef een verklaring aan de hand van de structuurformules waarom de waarde van K_v van stof D6 groter is dan die van stof D1. Je hoeft hierbij geen rekening te houden met de molecuulmassa.

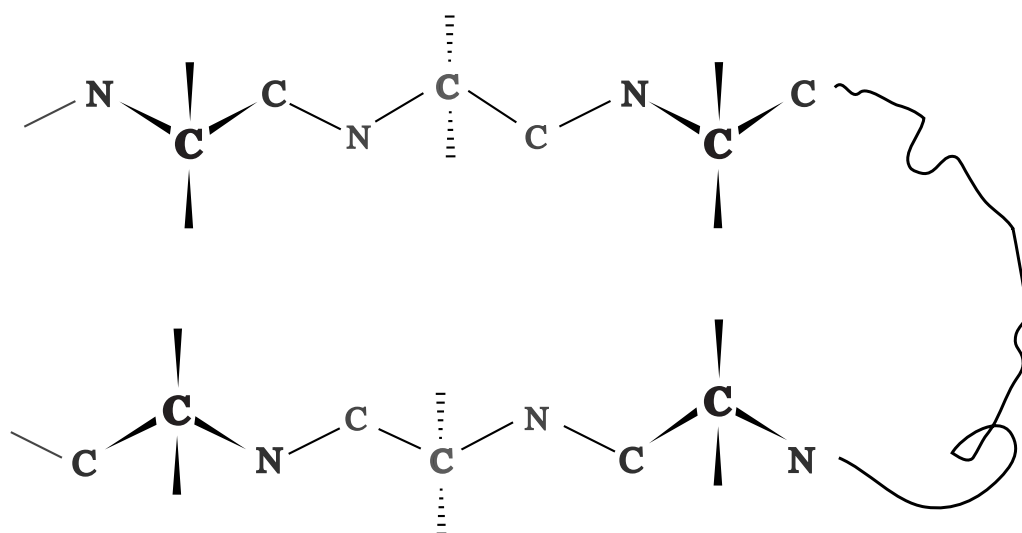
Het blijkt dat de cocons gekleurd zijn als de stoffen D3, D4 en D5 aan het voedsel van de rupsen worden toegevoegd. De stoffen D1, D2 en D6 geven geheel geen kleuring.

Op basis van de tabel en informatie uit deze opgave kan worden bepaald welke van de kleurstoffen D3, D4 of D5 het meest geschikt is om op deze manier zijdevezels voor textiel te kleuren.

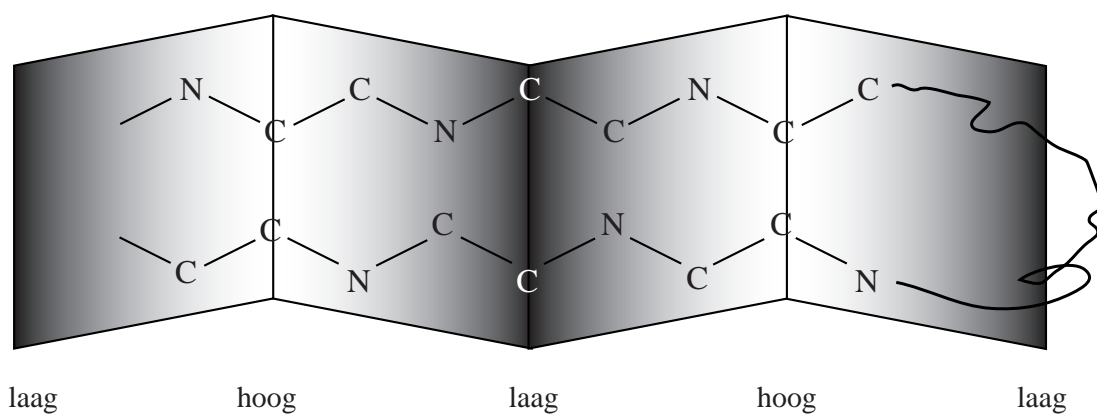
- 2p 14 Leg uit welke van de kleurstoffen D3, D4 of D5 het meest geschikt is om op deze manier zijdevezels voor textiel te kleuren. Maak gebruik van de tabel en eerder in deze opgave verstrekte gegevens.

uitwerkbijlage

9



bètaplaat schematisch

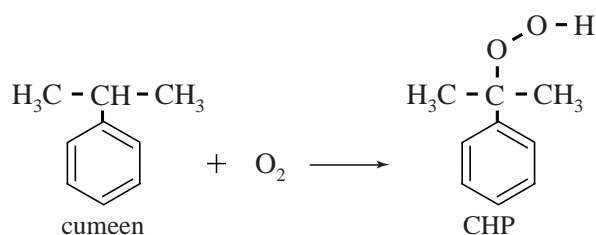


Fenolproductie

Fenol (benzenol) is een belangrijke grondstof voor veel synthetische producten, waaronder geneesmiddelen en kunststoffen. Fenol wordt geproduceerd volgens het zogeheten cumeen-proces. Een vereenvoudigd blokschema van dit proces staat op de uitwerkbijlage. Uit het blokschema kan de totaalvergelijking voor de vorming van fenol volgens het cumeen-proces worden afgeleid.

- 2p 15 Geef de totaalvergelijking voor de vorming van fenol volgens het cumeen-proces. Gebruik structuurformules voor de koolstofverbindingen.

In reactor 1 (R1) reageert propheen volledig met benzeen. Daarbij ontstaat cumeen. In R2 reageert een deel van het gevormde cumeen met zuurstof tot cumeenhydroperoxide (CHP), zoals weergegeven in onderstaande reactievergelijking.



In scheidingsruimte 1 (S1) wordt een groot deel van het overgebleven cumeen afgescheiden. Het mengsel dat overblijft, bevat 82,5 massa% CHP en 17,5 massa% cumeen.

In R3 wordt CHP grotendeels omgezet tot fenol en propanon. Fenol en propanon ontstaan in de molverhouding 1 : 1. Hierbij wordt zwavelzuur als katalysator gebruikt. Omdat de reactie in R3 zeer exotherm is, is het belangrijk om de temperatuur in deze reactor nauwkeurig te regelen. Als de temperatuur te hoog oploopt, leidt dat namelijk tot veiligheidsrisico's. Tevens ontstaan dan ongewenste nevenproducten.

- 1p 16 Geef een mogelijke verklaring waarom de vorming van nevenproducten in R3 alleen optreedt bij een hoge temperatuur.

Reactor 3 is een buisreactor. Door het grote oppervlak van de buis kan R3 goed worden gekoeld. Voordat het mengsel afkomstig uit S1 in R3 wordt gepompt, wordt nog extra propanon toegevoegd.

Het toevoegen van propanon aan de instroom in R3 draagt bij aan een veilig proces in R3.

- 2p 17 Geef twee redenen waarom het toevoegen van propanon aan de instroom in R3 bijdraagt aan een veilig proces in R3.

Aan de instroom in R3 wordt extra propanon toegevoegd, zodat in de uitstroom van R3 de molverhouding fenol : propanon gelijk is aan 1,00 : 1,50. De molaire massa van propanon is $58,1 \text{ g mol}^{-1}$ en die van CHP is 152 g mol^{-1} .

- 3p 18 Bereken hoeveel ton propanon er aan 1,0 ton van de instroom in R3 moet worden toegevoegd om de juiste molverhouding fenol : propanon in de uitstroom van R3 te handhaven. Een ton is 10^3 kg .
Neem hier aan dat CHP volledig wordt omgezet tot fenol en propanon.

Het CHP-gehalte in de uitstroom van R3 wordt voortdurend gecontroleerd. Een gehalte hoger dan 2 massa% leidt namelijk tot explosiegevaar in de scheidingsruimten die erna komen. Deze controle gebeurt door een klein gedeelte van de uitstroom van R3 naar een microreactor te leiden. In de microreactor reageert het aanwezige CHP volgens dezelfde reactie als in R3, waardoor de temperatuur van de vloeistofstroom stijgt. Uit de temperatuurstijging van de vloeistofstroom kan het gehalte CHP in de uitstroom van R3 worden berekend. Op een gegeven moment wordt een temperatuurstijging van $7,3 \text{ }^\circ\text{C}$ gemeten.

De soortelijke warmte van een stof kan worden gedefinieerd als het aantal joule dat nodig is om 1 g stof 1 K in temperatuur te laten stijgen.

- 3p 19 Ga door berekening na of er in dit geval sprake is van explosiegevaar. De reactiewarmte van de reactie is $-252 \text{ kJ per mol CHP}$.
De soortelijke warmte van de vloeistof is $2,4 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

In scheidingsruimten S2, S3 en S4 wordt het mengsel afkomstig uit R3 gescheiden door destillatie. De kookpunten ($p = p_0$) van de stoffen bedragen: propanon ($56 \text{ }^\circ\text{C}$); cumeen ($152 \text{ }^\circ\text{C}$); CHP ($153 \text{ }^\circ\text{C}$); fenol ($182 \text{ }^\circ\text{C}$); zwavelzuur ($330 \text{ }^\circ\text{C}$).

- 2p 20 Leg mede met behulp van het blokschema uit tussen welke grenzen de temperatuur in S2 moet liggen.

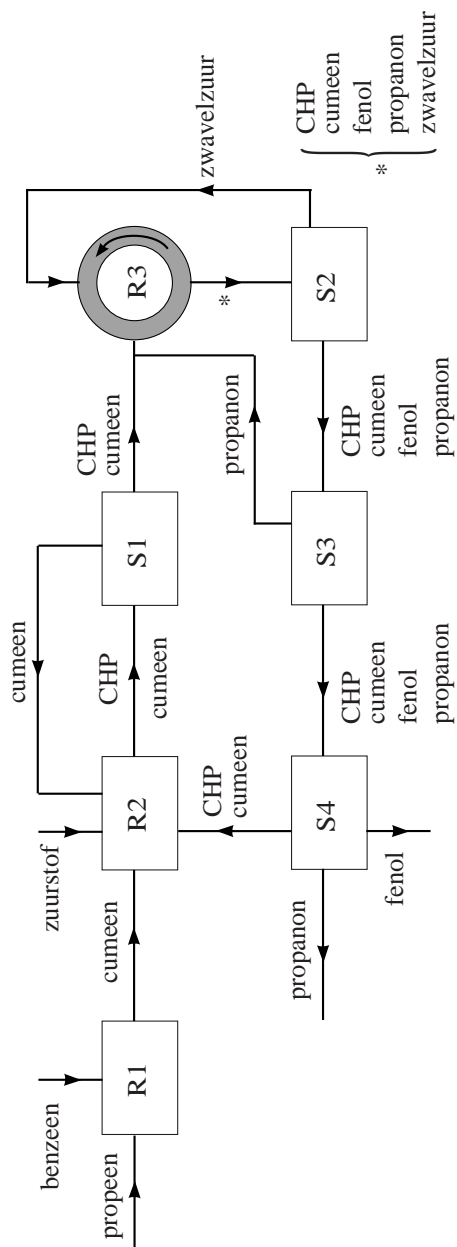
Op de wereldmarkt stijgt de vraag naar fenol sneller dan de vraag naar propanon. Om te voorkomen dat propanon afval wordt, heeft het Japanse bedrijf Mitsui een methode ontwikkeld om de ontstane propanon om te zetten tot propeen.

In een extra reactor (R4) verloopt de additie van waterstof aan de C=O groep van het propanon. In een volgende reactor (R5) ontstaan door een eliminatiereactie water en propeen uit de in R4 gevormde stof. Na een scheidingsstap (S5) wordt het gevormde propeen weer gebruikt in het cumeen-proces.

- 4p 21 Vul het blokschema op de uitwerkbijlage aan met de methode die Mitsui heeft ontwikkeld. Geef ontbrekende blokken en pijlen weer en vermeld stofnamen bij de pijlen. Neem aan dat er hierbij geen andere stoffen nodig zijn, dat er geen nevenproducten ontstaan en dat de reacties aflopend zijn.

uitwerkbijlage

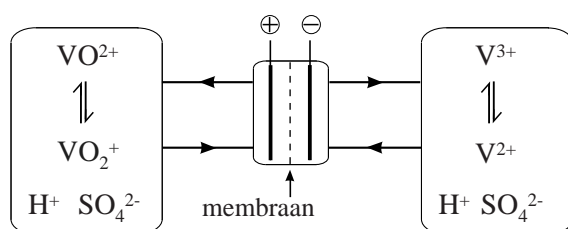
21



Fotonenboer

Een Nederlandse melkveehouder voorziet sinds 2010 met zonnecellen in de eigen energiebehoefte. Voor de opslag van overdag teveel geproduceerde energie is op de boerderij een zogeheten Vanadium Redox Flow Battery (VRFB) geplaatst. In deze VRFB worden oplossingen met verschillende vanadiumionen vanuit twee opslagtanks door een aantal geschakelde elektrochemische cellen gepompt. Dit proces is in de figuur hieronder vereenvoudigd weergegeven met één elektrochemische cel. In deze opgave wordt de term vanadiumionen gebruikt voor (combinaties van) de deeltjes VO_2^+ , VO^{2+} , V^{3+} en V^{2+} . In beide oplossingen is verder alleen opgelost zwavelzuur aanwezig.

figuur



Wanneer de VRFB voor het eerst in gebruik wordt genomen, is van de genoemde vanadiumionen in de linker opslagtank alleen VO_2^+ aanwezig en in de rechter opslagtank alleen V^{3+} . In deze situatie levert de VRFB geen stroom. Doordat in de VRFB selectieve membranen worden toegepast, worden tijdens het opladen en de stroomlevering vrijwel uitsluitend H^+ ionen doorgelaten.

- 4p 22 Geef de vergelijking van beide halfreacties die tijdens het opladen optreden. Geef je antwoord als volgt weer:
linker halfcel: ...
rechter halfcel: ...
- 2p 23 Leg uit in welke richting de H^+ ionen door het membraan passeren tijdens het opladen.

De VRFB van de fotonenboer is een CellCube type FB 10-100. Het typenummer geeft informatie over de twee belangrijkste kenmerken van de VRFB:

- Het vermogen (de hoeveelheid energie die per seconde kan worden geleverd) bedraagt 10 kJ s^{-1} .
- De opslagcapaciteit (de maximale hoeveelheid elektrische energie die kan worden geleverd) bedraagt 100 kWh.

Het totale rendement van de omzetting van chemische energie in elektrische energie van deze VRFB bedraagt 67%. Bij stroomlevering geeft 1 mol elektronen $1,35 \cdot 10^5$ J energie af aan het lichtnet.

- 3p **24** Bereken hoeveel m^3 oplossing voor één opslagtank nodig is om de VRFB voor het eerste gebruik te vullen. Gebruik onder andere de volgende gegevens:
- Vóór het eerste gebruik bedraagt de concentratie van de vanadiumionen in de gebruikte oplossingen 1,7 M.
 - Een kWh is $3,6 \cdot 10^6$ J.

Uit onderzoek is gebleken dat onder bepaalde omstandigheden een neerslag van de vaste stof $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ontstaat in de linker opslagtank. Deze stof wordt gevormd uit VO_2^+ ionen en één andere stof. Bij deze reactie ontstaat één ander soort deeltje.

- 3p **25** Geef de reactievergelijking van de vorming van $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ uit VO_2^+ .

Een andere boer wil een VRFB aanschaffen met een hogere opslagcapaciteit en een hogere maximale stroomsterkte dan de genoemde CellCube.

In de tabel op de uitwerkbijlage staan vijf aanpassingen die de fabrikant kan doen om tegemoet te komen aan de eisen van deze boer.

Uit de tabel valt onder andere op te maken dat een hogere concentratie vanadiumionen zorgt voor een toename van de opslagcapaciteit en de maximale stroomsterkte van de VRFB.

- 2p **26** Verklaar aan de hand van het botsende-deeltjes-model dat een hogere concentratie vanadiumionen zorgt voor een toename van de maximale stroomsterkte van de VRFB.
- 2p **27** Geef in de tabel op de uitwerkbijlage met een kruisje aan welke aanpassingen een toename van de opslagcapaciteit en/of een toename van de maximale stroomsterkte veroorzaken.
Neem steeds aan dat de overige factoren geen beperking vormen.

uitwerkbijlage

27

Aanpassing VRFB	veroorzaakt een toename van de	
	opslag-capaciteit (J)	stroomsterkte ($C s^{-1}$)
de concentratie vanadiumionen verhogen	X	X
meerdere elektrochemische cellen aansluiten op dezelfde tanks		
de tanks vergroten		
membranen gebruiken die de ionenstroom beter doorlaten		
poreuze elektrodes gebruiken voor een groter contactoppervlak		