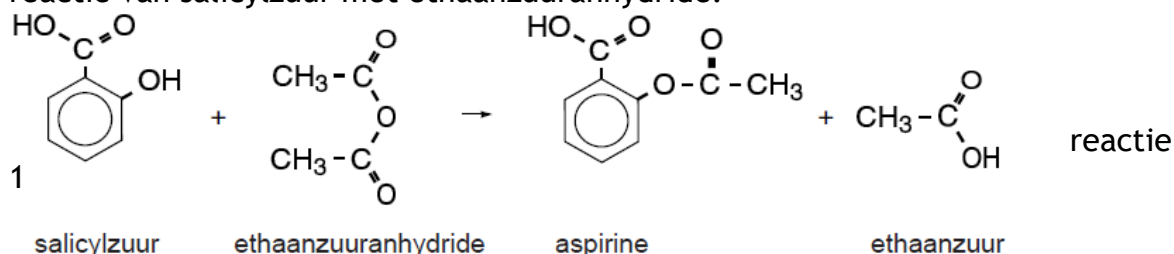
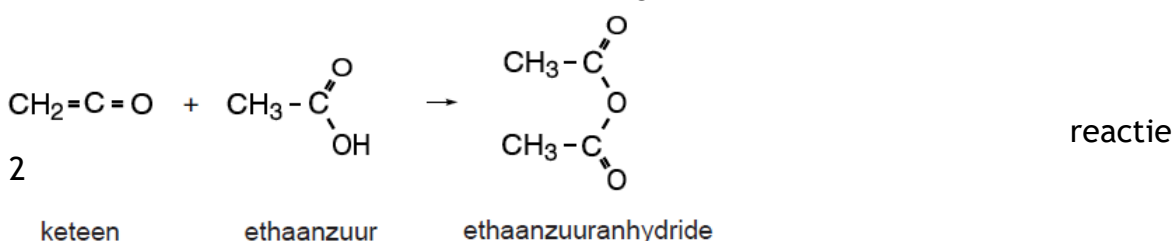


### Aspirinebereiding (2007-I)

Eén van de industriële bereidingen van aspirine (acetylsalicylzuur) berust op de reactie van salicylzuur met ethaanzuuranhydride:



Het ethaanzuuranhydride dat voor deze reactie nodig is, wordt gevormd door ethaanzuur met de stof keteen te laten reageren:



Met behulp van de reacties 1 en 2 kan worden berekend hoeveel g keteen minimaal nodig is om 1,00 kg aspirine te produceren.

4p 1. Geef deze berekening.

Deze bereiding van aspirine kan vereenvoudigd worden weergegeven in de volgende vier stappen.

- Stap 1 Ethaanzuuranhydride en salicylzuur laat men in een oplosmiddel in de molverhouding 1 : 1 gedurende 20 uur in een reactor (reactor 1) bij circa 90 °C met elkaar reageren.
- Stap 2 Het reactiemengsel wordt overgebracht naar een zogenoemde kristallisatietank. Daar kristalliseert de ontstane aspirine. Dit proces duurt ongeveer 80 uur en vindt plaats bij circa 20 °C.
- Stap 3 De vaste aspirine wordt vervolgens in een scheidingsruimte door middel van filtratie gescheiden van de rest van het vloeibare reactiemengsel.
- Stap 4 Het filtraat wordt overgebracht naar een tweede reactor (reactor 2). Daarin wordt het bij reactie 1 ontstane ethaanzuur met keteen omgezet tot ethaanzuuranhydride. De oplossing die hierbij ontstaat, wordt in reactor 1 geleid.

Aangenomen mag worden dat reactie 1 en reactie 2 aflopende reacties zijn en dat in de kristallisatietank alle aspirine kristalliseert.

Een ontwerp van deze industriële bereiding, na de opstartfase, is op de uitwerkbijlage in een (onvolledig) blokschema weergegeven. In dit blokschema ontbreken de namen van de stoffen bij de stofstromen.

4p 2. Zet in het blokschema op de uitwerkbijlage de namen van alle stoffen bij de stofstromen en geef aan in welke vorm de desbetreffende stof voorkomt. Kies daarbij uit onderstaande lijst.

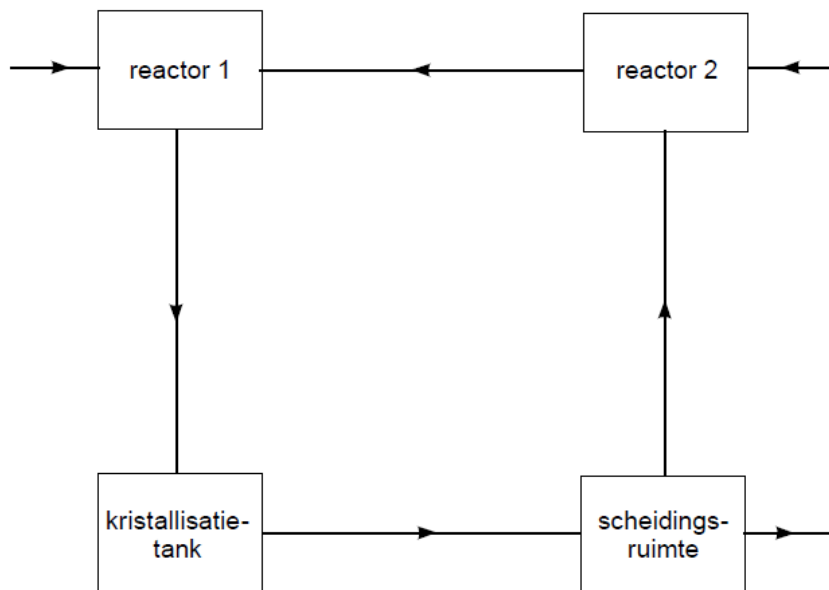
|                            |                                   |
|----------------------------|-----------------------------------|
| <i>aspirine</i>            | <i>opgelost of vast of zuiver</i> |
| <i>ethaanzuur</i>          | <i>opgelost of zuiver</i>         |
| <i>ethaanzuuranhydride</i> | <i>opgelost of zuiver</i>         |
| <i>keteen</i>              | <i>opgelost of zuiver</i>         |
| <i>salicylzuur</i>         | <i>opgelost of zuiver</i>         |

Houd rekening met het feit dat sommige combinaties meerdere malen moeten worden gebruikt.

Het ontwerp dat in het blokschema is weergegeven, heeft als nadeel dat reactor 1 telkens een aantal uren moet worden stilgelegd nadat het reactiemengsel de reactor heeft verlaten.

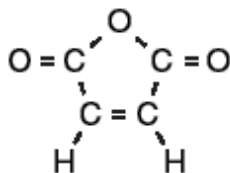
- 2p 3. Hoeveel uur nadat een reactiemengsel reactor 1 heeft verlaten, kan reactor 1 weer in bedrijf worden genomen? Geef een verklaring voor je antwoord; ga er vanuit dat de periode waarin reactor 1 stil ligt zo kort mogelijk moet zijn.
- 2p 4. Hoe kan het in deze opgave geschetste ontwerp zo worden aangepast dat het stilleggen van reactor 1 niet nodig is?

#### UITWERKBIJLAGE bij opgave over aspirine

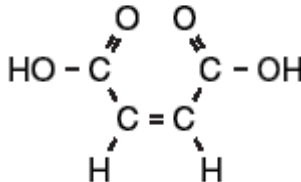


## MZA (2006-I)

MZA is een grondstof voor veel soorten polymeren, onder andere polyesters. De molecuulformule van MZA is  $C_4H_2O_3$ . MZA kan worden verkregen uit stof I. Van beide stoffen staat hieronder de structuurformule.



MZA

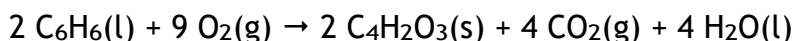


stof I

Bij deze bereiding van MZA reageren van een molecuul van stof I beide OH groepen met elkaar onder vorming van een molecuul MZA. Tevens wordt daarbij een molecuul water gevormd.

- 3p 5. Geef de systematische naam van stof I.  
2p 6. Geef de beschreven reactievergelijking voor de vorming van MZA in structuurformules.

Een tweede bereidingswijze van MZA is gebaseerd op de reactie van benzeen met zuurstof:

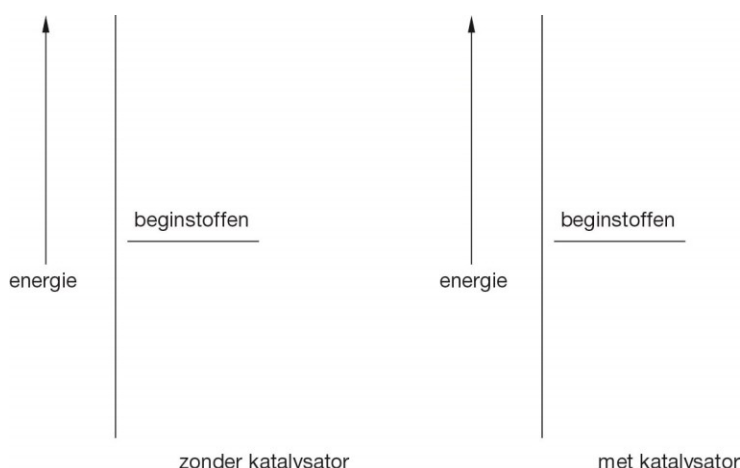


Bij de bereiding van MZA uit benzeen wordt uit 1,0 kg benzeen 1,0 kg MZA verkregen.

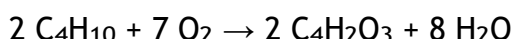
- 3p 7. Bereken het rendement van deze vorming van MZA uit benzeen.  
3p 8. Bereken de atomeconomie van deze reactie en leg uit of dit volgens de principes van de groene chemie een gunstige atomeconomie is

De reactie van benzeen met zuurstof is een exotherme reactie die onder invloed van een katalysator plaatsvindt. De invloed van een katalysator op het verloop van een reactie kan met behulp van energiediagrammen duidelijk worden gemaakt. Hieronder zijn twee energiediagrammen voor een exotherme reactie gedeeltelijk weergegeven: één voor de reactie zonder katalysator en één voor de reactie met katalysator. Van beide energiediagrammen is slechts het energieniveau van de beginstoffen aangegeven met het bijschrift 'beginstoffen'.

- 3p 9. Neem onderstaande energiediagrammen over en geef door het plaatsen van energieniveaus met bijbehorende bijschriften aan wat de invloed van de katalysator is op het verloop van de reactie.



Een derde bereidingsproces van MZA is gebaseerd op de reactie van butaan en zuurstof uit de lucht:



Voor het proces waarbij MZA uit butaan en zuurstof uit de lucht wordt bereid, wordt een mengsel van butaan en lucht in een reactor geleid. Dit mengsel bestaat voor 98% uit lucht.

De productie van MZA uit butaan en zuurstof uit de lucht komt vereenvoudigd neer op het volgende continue proces. Het mengsel van butaan en lucht wordt in een reactor geleid. Bij 350 °C en onder invloed van een katalysator vindt daar een snelle en volledige omzetting tot MZA plaats. Het gasmengsel dat de reactor verlaat, bestaat uit MZA, waterdamp en lucht. Uit dit gasmengsel wordt na twee opeenvolgende scheidingen MZA verkregen. Deze twee scheidingen vinden achtereenvolgens plaats in twee scheidingsruimtes.

In de eerste scheidingsruimte wordt het gasmengsel dat uit de reactor komt, gemengd met een oplosmiddel. MZA lost hierin op, de overige stoffen niet. Deze verlaten de scheidingsruimte als gasmengsel.

In de tweede scheidingsruimte wordt MZA van het oplosmiddel gescheiden. Deze scheiding is mogelijk doordat MZA een veel lager kookpunt bezit dan het oplosmiddel. Het totale proces wordt zo uitgevoerd dat geen oplosmiddel van buitenaf dient te worden toegevoerd

- 5p 10. Geef het hierboven beschreven industriële proces voor de bereiding van MZA weer in een blokschema. Dit blokschema moet drie blokken bevatten. Geef het blok van de reactor aan met 'reactor' en zet in de blokken van de scheidingsruimtes de naam van de gebruikte scheidingsmethode.

Maak het blokschema compleet met lijnen en pijlen. Zet bij de lijnen met pijlen aanduidingen uit de volgende lijst:

- butaan;
- lucht;
- MZA;
- oplosmiddel;
- waterdamp.

Het is mogelijk dat een aanduiding meer dan één keer moet worden gebruikt.

Een onderneming die een fabriek voor de bereiding van MZA wil opzetten, heeft dus de keuze uit een aantal verschillende processen. De onderneming zal daarbij kiezen voor het proces dat het beste economische bedrijfsresultaat oplevert. Bij het maken van zo'n keuze spelen tal van factoren een rol, bijvoorbeeld: de prijs

en de beschikbaarheid van grondstoffen, de energie die moet worden ingekocht, de benodigde technische voorzieningen en het rendement van het proces. Behalve deze factoren zullen ook factoren moeten worden onderzocht die meer met de chemie te maken hebben. Stel jij werkt bij een bedrijf dat aan deze onderneming advies moet uitbrengen over de keuze.

- 2p 11. Noem twee factoren die met chemie te maken hebben, die jij zou (laten) onderzoeken om tot een juiste keuze te komen.
- 2p 12. Geef bij elke door jou genoemde factor een argument waarom deze factor belangrijk is voor het keuzeproces.

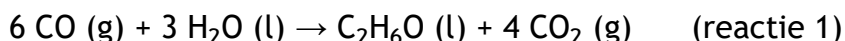
### Van afvalgas naar brandstof (2018-II)

---

Afvalgassen uit de staal- en petrochemische industrie bevatten behalve koolstofdioxide vaak ook veel koolstofmono-oxide.

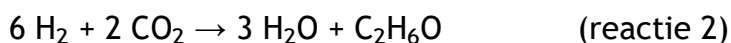
Het bedrijf Lanzatech heeft een proces ontwikkeld waarbij deze afvalgassen worden gemengd met waterstof en andere gassen afkomstig van vergaste biomassa en vergaste kolen. Het verkregen mengsel wordt vervolgens door speciale micro-organismen omgezet tot ethanol ( $C_2H_6O$ ) en andere alcoholen.

De totaalvergelijking van één van de biochemische routes waarmee deze micro-organismen ethanol produceren, is weergegeven met reactie 1.



- 3p 13. Bereken de reactiewarmte van reactie 1 per mol ethanol.

Een andere biochemische route kan met reactie 2 worden beschreven.



In de bioreactor wordt uiteindelijk alle CO en  $CO_2$  omgezet tot ethanol en andere alcoholen. De opbrengst aan ethanol in het Lanzatech-proces wordt uitgedrukt in MJ. Dit is de hoeveelheid energie die vrijkomt als het geproduceerde ethanol zou worden verbrand.

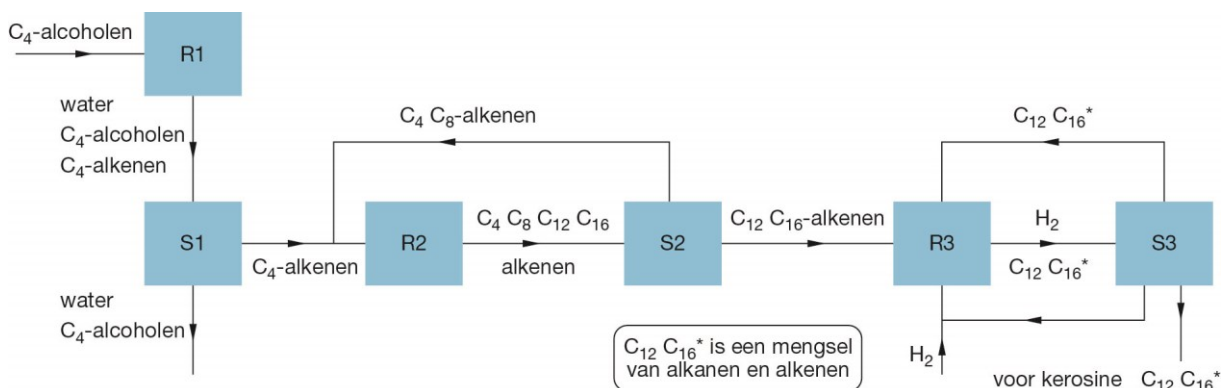
De  $CO_2$ -opname door de micro-organismen in het Lanzatech-proces is 81,5 g  $CO_2$  per MJ. De  $CO_2$ -uitstoot van de overige processen is 51 g  $CO_2$  per MJ.

- 4p 14. Bereken de netto  $CO_2$ -uitstoot uitgedrukt in g  $CO_2$  per MJ geproduceerde energie wanneer het geproduceerde ethanol uiteindelijk wordt verbrand ( $T = 293 \text{ K}$ ). De energie die vrijkomt bij de verbranding van ethanol is  $2,15 \cdot 10^{10} \text{ J m}^{-3}$ .

Het ethanol en de overige alcoholen worden door destillatie gescheiden van het mengsel in de bioreactor. Behalve ethanol worden in de Lanzatech-bioreactor ook butaan-1-ol, butaan-2-ol, 2-methylpropan-1-ol en 2-methylpropan-2-ol gevormd door de micro-organismen.

Deze C4-alcoholen kunnen in een aansluitend proces worden gebruikt om door additie-reacties koolwaterstoffen te produceren met 12 en 16 koolstofatomen in de moleculen. Deze koolwaterstoffen kunnen worden toegevoegd aan kerosine. Dit proces is in onderstaand blokschema weergegeven. Met C4 tot en met C16 is het aantal koolstofatomen in de koolwaterstoffen aangegeven.

## Blokschema



In reactor 1 (R1) worden de C4-alcoholen onvolledig omgezet tot de C4-alkenen methylpropeen, but-1-een en but-2-een. Hierbij ontstaat ook water.

- 2p 15. Geef de reactievergelijking voor de omzetting van 2-methylpropan-1-ol tot methylpropeen. Gebruik structuurformules voor de koolstofverbindingen.

Het mengsel afkomstig uit R1 wordt in scheidingsruimte 1 (S1) afgekoeld. Hierdoor worden de C4-alkenen afgescheiden van het water en van de C4-alcoholen die niet hebben gereageerd.

- 2p 16. Leg uit binnen welk temperatuurgebied deze scheiding kan plaatsvinden ( $p = p_0$ ). Gebruik Binas tabel 42B. Het kookpunt van methylpropeen is 267 K.

In R2 vinden additiereacties plaats tussen de C4-alkenen, waarbij alkenen met 8, 12 of 16 C atomen worden gevormd.

In S2 wordt het verkregen mengsel van alkenen gescheiden in twee fracties. De fractie met de C4- en de C8-alkenen wordt teruggevoerd naar R2. De fractie met de C12- en de C16-alkenen wordt doorgevoerd naar R3. De scheiding in S2 kan eenvoudig plaatsvinden omdat bij de gebruikte omstandigheden in de scheidingsruimte steeds één fractie in de vloeibare fase is en de andere fractie in de gasfase.

- 2p 17. Leg uit welke fractie in S2 vloeibaar is en welke fractie gasvormig is.

In R3 reageren de gevormde alkenen onvolledig met een overmaat waterstof tot alkanen. In S3 wordt de overmaat waterstof gescheiden van de rest van het mengsel en teruggevoerd naar R3.

Een deel van het mengsel afkomstig uit R3 wordt opgeslagen als een product dat kan worden gebruikt als toevoeging aan kerosine. Het overgebleven deel wordt weer naar R3 teruggevoerd. Deze recirculatie zorgt voor een hoger rendement in R3.

- 1p 18. Geef aan waarom door de recirculatie het rendement in R3 hoger wordt.

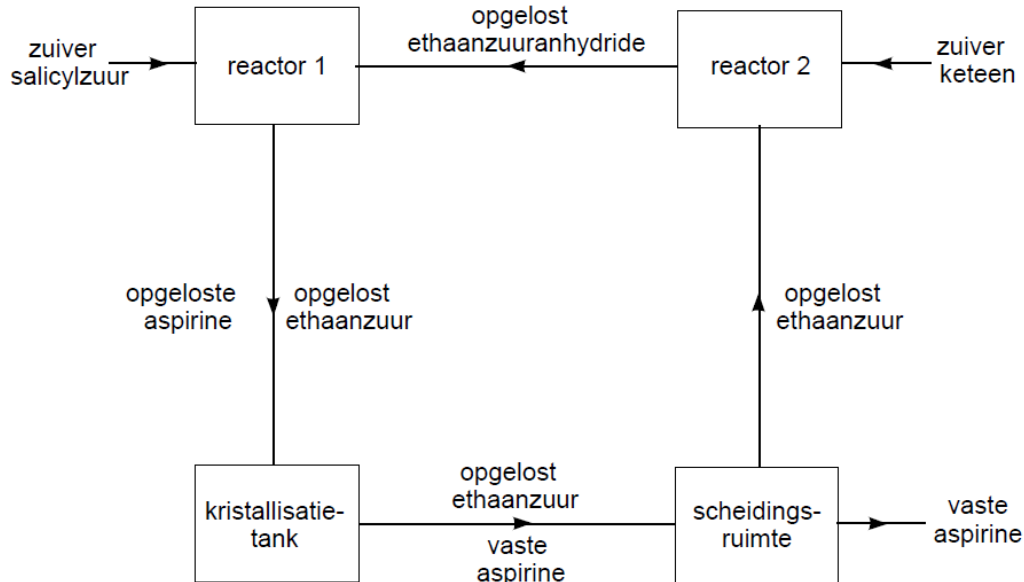
In R2 wordt per minuut  $1,4 \cdot 10^3$  mol  $C_4H_8$  omgezet tot evenveel mol C12- als C16-alkenen. In het product dat uiteindelijk wordt opgeslagen is 98% van de C12- en de C16-alkenen omgezet tot alkanen.

- 2p 19. Bereken hoeveel mol  $H_2$  per minuut dan moet worden ingevoerd in R3.

## Aspirinebereiding

- 01 4p Molmassa aspirine ( $C_9H_8O_4$ ): 180,15 gram per mol  
 Aantal mol aspirine:  $1000 \text{ g} / 180,15 = 5,55 \text{ mol}$   
 Notie dat aspirine : keteen = 1 : 1  
 Aantal gram keteen ( $C_2H_2O$ ) :  $5,55 \times 42,04 = 233 \text{ gram}$

02 4p

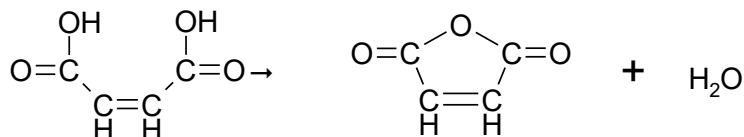


- 03 2p Notie dat gedurende de laatste 20 uur van het proces in de kristallisatietank het proces in reactor 1 plaats kan vinden  
 Conclusie dat men  $80 - 20 = 60$  uur moet wachten
- 04 2p Je moet vier kristallisatietanks gebruiken.  
 Ook goed gerekend wordt een antwoord als:
- „Je moet de temperatuur in reactor 1 zoveel lager maken dat de reactie vier keer zo langzaam verloopt.” d
  - „Je moet een opslagtank (waarin de temperatuur  $90^\circ\text{C}$  is) waar drie/vier keer de inhoud van reactor 1 in kan tussen reactor 1 en de kristallisatietank plaatsen.”

## MZA

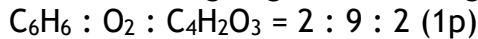
05 3p Buteendizuur

06 2p



- 07 3p Een juiste berekening leidt, afhankelijk van de berekeningswijze, tot een uitkomst die ligt tussen 77% en 80%.  
 Aantal kmol  $C_6H_6$ :  $1,0 \div 78,114 = 0,0128 \text{ kmol}$   
 Aantal kmol MZA:  $1,0 \div 98,06 = 0,0102 \text{ kmol}$   
 Molverhouding  $C_6H_6 = 1 : 1$   
 Rendement =  $0,0102 \div 0,0128 \times 100\% = 80\%$ .  
 Berekening via massa's is ook goed.  
 Ook goed is een berekening die neerkomt op  $78,114 \div 98,06 \times 100\% = 80\%$ .

08 3p molverhouding beginstoffen en gewenst product:

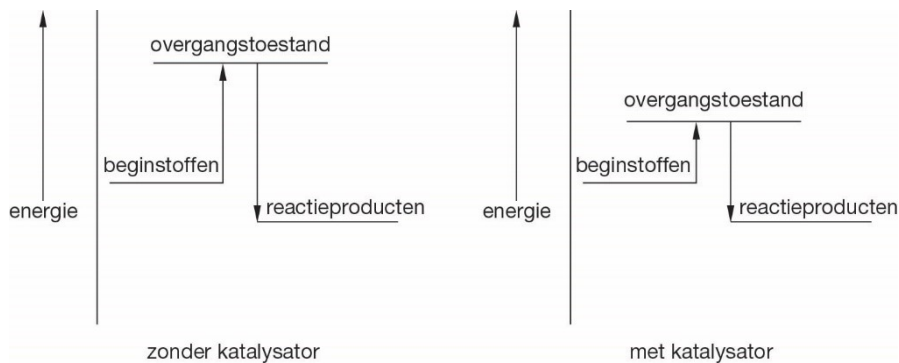


massaverhouding = 156,216 : 288,00 : 196,112

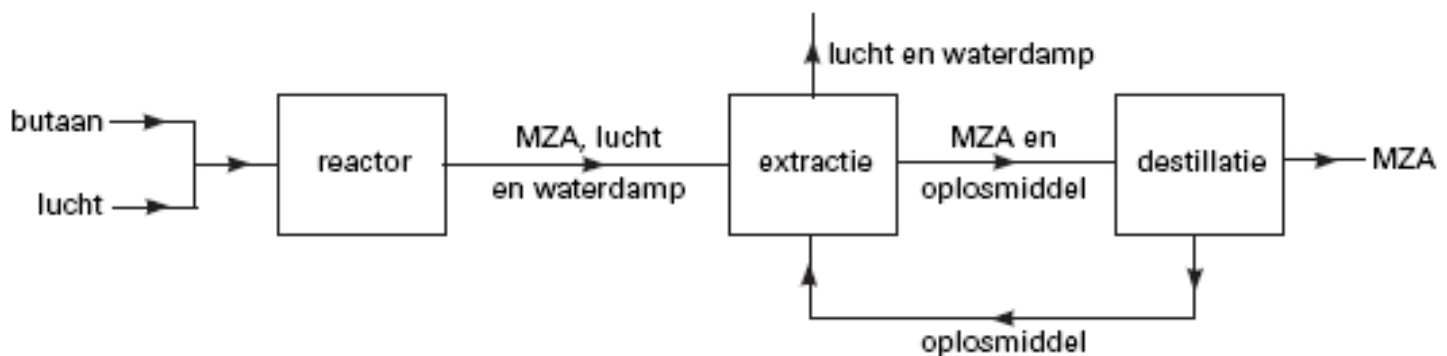
$$\text{Atomeconomie MZA} = \frac{m_{\text{gewenst product}}}{m_{\text{beginstoffen}}} = \frac{196,12 \text{ u}}{156,216 \text{ u} + 288,00 \text{ u}} \times 100\% = 44,15\%.$$

Dit is geen erg gunstige economie want de groene chemie streeft naar zoveel mogelijk atomen uit de beginstoffen in het reactieproduct.

09 3p



10 5p



11 2p Voorbeelden van juiste factoren zijn:

- de noodzaak van het toepassen van (al dan niet ingewikkelde, energie-eisende) scheidingsmethoden;
- het optreden van nevenreacties;
- de reactiesnelheid;
- de evenwichtsligging;
- het warmte-effect van de reactie(s);
- veiligheid;
- explosiegevaar;
- het effect op het milieu.

Voorbeelden van factoren die geen punt opleveren zijn:

- of er vraag naar het product is;
- de locatie van de fabriek;
- de afmetingen van de fabriek;
- de beschikbaarheid van arbeidskrachten;
- transport;
- factoren die reeds in de opgave zijn genoemd.

- 12 2p Als argument waarom een factor belangrijk is voor het keuzeproces kan bijvoorbeeld het volgende zijn genoemd:
- bij de noodzaak van het toepassen van scheidingsmethoden: wanneer je geen scheidingsmethoden hoeft toe te passen, hoeft je daar ook geen installaties voor te bouwen;
  - bij het optreden van nevenreacties: wanneer er weinig/geen nevenreacties optreden, is het rendement van het proces hoger dan wanneer er veel nevenreacties optreden / ontstaan er minder ingewikkelde mengsels (zodat je minder scheidingsmethoden hoeft toe te passen);
  - bij de reactiesnelheid: hoe groter de reactiesnelheid, hoe groter de opbrengst per tijdseenheid;
  - bij de evenwichtsligging: hoe meer het evenwicht aan de kant van het gewenste product ligt, hoe hoger het rendement van het proces;
  - bij het warmte-effect van de reacties: wanneer de reacties sterk exotherm zijn, zul je veel koelwater moeten gebruiken / wanneer de reacties sterk endotherm zijn, zul je veel energie moeten toevoeren om de reacties te laten plaatsvinden;
  - bij veiligheid: hoe veiliger het proces hoe minder geld je aan veiligheidsvoorzieningen hoeft uit te geven;
  - bij explosiegevaar: wanneer een explosie optreedt zal dat apparatuur en eventueel ook levens kosten;
  - bij effect op het milieu: wanneer er stoffen ontstaan die schadelijk zijn voor het milieu, zul je extra voorzieningen moeten treffen om die stoffen niet vrij te laten komen.

### **Van afvalgas naar brandstof**

13 3p  $\Delta E = (-2,78 \cdot 10^5) + (4 \times -3,935 \cdot 10^5) - (6 \times -1,105 \cdot 10^5) - (3 \times -2,86 \cdot 10^5) = -3,30 \cdot 10^5 \text{ J per mol ethanol}$

- 14 3p Berekening van het aantal gram ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) dat is geproduceerd, uitgaande van een hoeveelheid ethanol die overeenkomt met  $1 \text{ MJ} = 1 \cdot 10^6 \text{ J}$  aan geproduceerde energie.

De hoeveelheid ethanol die moet worden verbrand voor  $1 \text{ MJ}$  :

$$\frac{1 \cdot 10^6}{2,15 \cdot 10^{10}} = 4,65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ ethanol.}$$

De dichtheid van ethanol is  $0,80 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ .

$$4,65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \triangleq 4,65 \cdot 10^{-5} \times 0,80 \cdot 10^3 = 3,72 \cdot 10^{-2} \text{ kg} = 3,72 \cdot 10^1 \text{ g ethanol}$$

Molaire massa ethanol is  $46,069 \text{ g mol}^{-1}$

$$3,72 \cdot 10^1 \text{ g ethanol} \triangleq \frac{3,72 \cdot 10^1}{46,069} = 0,81 \text{ mol ethanol}$$

Molverhouding  $\text{CO}_2 : \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 2 : 1$

Dus het aantal mol  $\text{CO}_2$  dat vrijkomt  $= 2 \times 0,81 = 1,62 \text{ mol CO}_2$

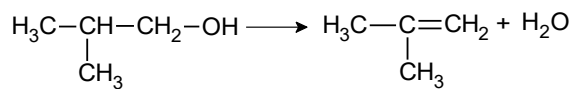
Molaire massa van  $\text{CO}_2$  is  $44,010 \text{ g mol}^{-1}$

Het aantal gram  $\text{CO}_2 = 1,62 \text{ mol} \times 44,010 \text{ g mol}^{-1} = 71 \text{ g}$

De netto  $\text{CO}_2$ -uitstoot per MJ geproduceerde energie =

$$71 \text{ g (uitstoot)} + 51 \text{ g (uitstoot)} - 81,5 \text{ g (opname)} = 41 \text{ g}$$

15 2p



16 2p Van de alkenen heeft *cis*-but-2-een het hoogste kookpunt: 277 K.

Van de overige stoffen heeft 2-methylpropan-2-ol het laagste kookpunt: 356 K/355 K.

Dus de temperatuur moet liggen in het gebied:

$277 \text{ K} < T < 356 \text{ K}/355 \text{ K}$ .

17 2p De moleculen van de  $\text{C}_{12}$ - en de  $\text{C}_{16}$ -alkenen zijn groter dan de moleculen van de  $\text{C}_4$ - en  $\text{C}_8$ -alkenen. Dus de vanderwaalsbindingen tussen de moleculen van de  $\text{C}_{12}$ - en  $\text{C}_{16}$ -alkenen zijn sterker.

De fractie  $\text{C}_{12}$ - en de  $\text{C}_{16}$ -alkenen is dus (in S2) vloeibaar en de fractie van de  $\text{C}_4$ - en de  $\text{C}_8$ -alkenen is gasvormig.

18 1p Recirculatie zorgt voor een langere (gemiddelde) verblijftijd in de reactor.

19 2p  $1,4 \cdot 10^3$  mol  $\text{C}_4$ -alkenen bevat  $1,4 \cdot 10^3 \times 4 = 5,6 \cdot 10^3$  mol C-atomen.

Daaruit kunnen  $\frac{5,6 \cdot 10^3}{12 + 16} = 2,0 \cdot 10^2$  mol van elk van beide  $\text{C}_{12}$ - en  $\text{C}_{16}$ -alkenen worden gevormd.

Dus er moet  $4,0 \cdot 10^2 \times \frac{98}{100} = 3,9 \cdot 10^2$  mol  $\text{H}_2$  per minuut worden ingevoerd.