

100 JAAR ZOUTWINNING IN TWENTE

Klas	5 v
Subdomein	Processen en reacties
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Redoxreactie
Trefwoorden	Zoutwinning, elektrolyse, chloor, waterstof, duurzaam, chloorfabriek, milieu
Vaardigheidsvraag	Informatie-begripsvraag

Chemie Magazine, juni 2018

100 JAAR ZOUTWINNING IN TWENTE

Dit jaar is het 100 jaar geleden dat in Twente begonnen is met zoutwinning. “Een groot deel van de chemische industrie in Europa draait op het zout dat wij uit de grond halen”, aldus Yvar van den Winkel, locatiedirecteur van de fabriek bij Hengelo.



Natriumchloride is net zo belangrijk als grondstof voor de chemie als olie en gas’

WINNING

Er zijn drie manieren om natriumchloride geschikt te maken voor zoutconsumptie. Zeewater opnemen en laten indampen zoals in het Midden-Oosten gebeurt. Mijnbouw zoals gebeurt in Zwitserland en Oostenrijk. Of een diep gat boren, zoet water erin en pekkel eruit pompen. De eerste twee methoden hebben als nadeel dat de klanten het zout zelf moeten zuiveren, terwijl AkzoNobel met de derde methode profiteert van het feit dat het Twentse zout meteen al voor 99,9 procent zuiver is. Volgens Van den Winkel een belangrijk concurrentievoordeel. ‘Hengelo’ is met een jaarproductie van 2,6 miljoen ton zout de tweede producent ter wereld en de grootste in combinatie met de 2,7 miljoen ton die het 60 jaar jonge zusterbedrijf in Delfzijl produceert.

STAPPEN IN DUURZAAMHEID

De afgelopen jaren zijn grote stappen gezet in duurzaamheid. De chemie is verhuisd naar Delfzijl, waar het natriumchloride in een nieuwe elektrolyselijn wordt gesplitst in natrium en chloor. ‘Delfzijl’ maakt van het natrium natriumhydroxide en van het chloor zoutzuur en

methylochloor azijnzuur. Door de chemie te concentreren in Delfzijl, is het chloortransport komen te vervallen en gebruikt Hengelo veel minder energie. De stoom die Hengelo nog wel nodig heeft voor het indampen van het zout komt voor een deel van de naburige vuilverbrander Twence, die op biomassa draait. De warmte die de zoutfabriek daarna overhoudt gaat via een warmtenet naar ziekenhuizen, bedrijven en huizen in Hengelo. De fabriek benut het warmtenet als warmtewisselaar.

De elektrolyse-technologie kan in de toekomst mogelijk ingezet worden om water te splitsen in zuurstof en waterstof, waarbij de waterstof voor een belangrijk deel olie en gas kan vervangen of in auto's gebruikt kan worden voor de voortstuwing.

Zout is een belangrijke grondstof voor de chemische industrie.

Er zijn drie manieren om de grondstof zout te winnen. De benaming 'zout' bij deze drie manieren heeft een andere betekenis dan het woord 'zout' in de scheikunde.

- 1 Licht toe wat het verschil is tussen beide betekenissen van het woord 'zout'.
- 2 Welk groot voordeel heeft de zoutwinning in Twente ten opzichte van de andere twee manieren?

Je kunt het proces van zoutwinning in Twente in een blokschema weergeven.

- 3 Teken het blokschema van de zoutwinning in Twente.

De fabriek van Akzo Nobel in Hengelo heeft energie nodig voor het proces van winning van zout uit de pekel. Maar een deel van die energie wordt weer terug geleverd.

- 4 Leg uit waarvoor het bedrijf energie nodig heeft en waarbij energie weer geleverd wordt.

Keukenzout wordt maar voor een heel klein deel gebruikt in de voedingsindustrie. Het grootste deel wordt in de chemische industrie gebruikt om er chloor van te maken. In het artikel beschrijft men dit als '*natriumchloride wordt gesplitst in natrium en chloor*'.

- 5 Leg uit dat bij elektrolyse van een NaCl-oplossing zeker geen natrium zal ontstaan.

Pekel, natriumchloride-oplossing, wordt via elektrolyse omgezet in chloor en loog. Naast chloor aan de positieve elektrode ontstaat er bij de elektrolyse ook nog waterstof en (natron)loog aan de negatieve elektrode. Dit proces vindt onder andere in Delfzijl plaats.

- 6 Geef de halfreacties die bij de elektrolyse plaatsvinden aan de positieve en negatieve elektrode.
- 7 Leg uit wanneer het elektrolyseproces duurzaam genoemd mag worden.

De fabriek in Delfzijl produceert jaarlijks 2,7 miljoen ton natriumchloride.

- 8 Bereken hoeveel ton chloor er maximaal gevormd kan worden uit deze hoeveelheid natriumchloride.

De stoffen waterstof en chloor gevormd via het elektrolyseproces zijn belangrijke grondstoffen voor de chemische industrie. Zo kan er bijvoorbeeld waterstofchloride mee gemaakt worden.

- 9 Geef de reactievergelijking waarbij uit waterstof en chloor waterstofchloride gevormd wordt.
- 10 Leg uit waarom de benaming zoutzuur niet juist is om de stof waterstofchloride mee aan te geven.

Waterstof kan in de toekomst ook zorgen voor vergroening van de chemie. De elektrolyse-technologie kan wellicht in de toekomst gebruikt worden om water om te zetten in waterstof en zuurstof.

11 Geef de elektrolyse van water in een reactievergelijking weer.

In Delfzijl wordt met chloor ook methylchloorazijnzuur gemaakt. Methylchloorazijnzuur is niet de juiste benaming voor deze stof met de molecuulformule $C_3H_5ClO_2$. De stof is afgeleid van azijnzuur dat veresterd is met behulp van methanol. Bovendien is één van de H-atomen van de CH_3 -groep van azijnzuur vervangen door een chlooratoom.

12 Geef de structuurformule van methylchloorazijnzuurmolecuul.

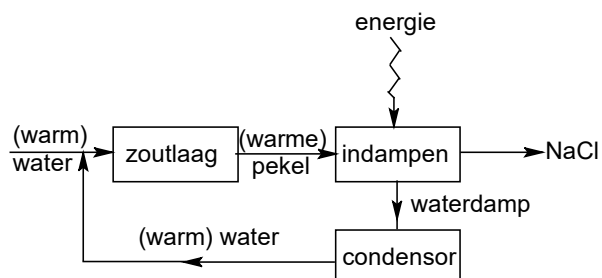
Door de chemie te concentreren in Delfzijl is het chloortransport komen te vervallen en gebruikt de fabriek in Hengelo veel minder energie.

13 Licht toe dat door de chemie te concentreren in Delfzijl het gevaarlijke chloor niet meer getransporteerd hoeft te worden en dat daardoor de fabriek in Hengelo veel minder energie gebruikt.

100 jaar zoutwinning in Twente

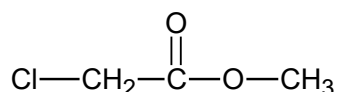
- 1 Met de naam zout wordt bij de drie manieren natriumchloride bedoeld terwijl met zout in de scheikunde een verbinding tussen positieve en negatieve ionen bedoeld wordt.
- 2 Het zout dat gewonnen wordt in Twente is al voor 99,9% zuiver. Het zout dat op de andere twee manieren gewonnen wordt is niet zo zuiver, het moet dus meestal nog gezuiverd worden.

3



- 4 Voor het verwijderen van water uit de pekkel is energie nodig, terwijl het afkoelen met behulp van de warmtewisselaar weer energie levert.
- 5 Bij elektrolyse reageert de sterkste oxidator bij de negatieve elektrode, Na^+ is een zwakkere oxidator dan H_2O (zie Binas).
- 6 Negatieve elektrode: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$
Positieve elektrode: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$.
- 7 Duurzaam als de gebruikte elektriciteit duurzaam opgewekt is met bijvoorbeeld wind- of zonne-energie.
- 8 $2,7 \text{ miljoen ton NaCl} = 2,7 \cdot 10^{12} \text{ g NaCl} \equiv 2,7 \cdot 10^{12} / 58,443 = 4,6 \cdot 10^{10} \text{ mol NaCl}$. Hieruit ontstaat $4,6 \cdot 10^{10} / 2 = 2,3 \cdot 10^{10} \text{ mol Cl}_2 \equiv 2,3 \cdot 10^{10} \times 70,90 = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ g} = 1,6 \text{ miljoen ton Cl}_2$.
- 9 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$.
- 10 Zoutzuur is een HCl -oplossing in water.
- 11 $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$.

12



- 13 Je hoeft nu alleen het zout te vervoeren naar Delfzijl waar elektrolyse en verdere verwerking van de reactieproducten daarvan plaats vinden. Hierdoor is er in Hengelo ook geen energie nodig voor de elektrolyse.

GAAT DE NATUUR ONS EEN HANDJE HELPEN OM PLASTIC AFVAL OP TE RUIJEN?

Klas	5,6 v
Subdomein	Chemie van het leven, Processen en reacties
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Enzym, Hydrolyse
Trefwoorden	PET, bacterie, Ideonella Sakaiensis, hydrolyse, PETase, enzymwerking, eiwit, katalytische triade, reactiemechanisme, activiteit
Vaardigheidsvraag	Informatiebegripsvraag

www.trouw.nl en www.demorgen.be, 24 juni 2018

Gaat de natuur ons een handje helpen om plastic afval op te ruimen?



©EPA

Biologen ontdekken steeds meer organismen die onze plastic troep en soep lusten. Gaat de natuur ons een handje helpen om plastic afval op te ruimen? En is dat goed nieuws of juist niet?

Marga van Zundert

De larven van de meeltor eten piepschuim, de bacterie *Ideonella sakaiensis* verorbert pet en het zou Nioz-onderzoeker Helge Niemann niet verbazen als er ook micro-organismen van de plastic soep in de oceanen smullen. "Micro-organismen kunnen zich goed hechten op de kleinste stukjes in zee, het microplastic. En chemisch gezien is het verschil tussen sommige plastics en natuurlijke oliën of wassen niet zo heel groot. Ze hoeven dus geen drastische veranderingen te ondergaan om ze als voedingsbodem te gebruiken."
(...)

450 jaar wachten

Hard bewijs dat er plastic soep verdwijnt door micro-organismen ontbreekt nog, vertelt Niemann. Maar in de oceanen is bijna 99 procent van al het plastic dat er ooit in belandde 'zoek'. En juist de kleinste, behapbare deeltjes, lijken verdwenen. Afbraak door micro-organismen kan dus een rol spelen.

**Is de natuur bezig zich aan te passen
aan de mens die overal plastic verspreidt**

Maar anderen zijn sceptisch, juist omdat de synthetische materialen eeuwig meegaan. Een achteloos weggegooid plastic pet-flesje doet er in de natuur naar schatting 450 jaar over om te verweren. Eerst verschijnen er kleine breuklijnen aan het oppervlak doordat zonlicht, temperatuurswisselingen, weer en wind het materiaal aantasten. Die groeien uit tot scheuren en langzaam maar zeker verbreekt het plastic. Uiteindelijk zullen de brokstukjes door de abiotische afbraak zo klein zijn geworden dat micro-organismen de laatste restjes kunnen opruimen.

Toch ontdekten Japanse biologen twee jaar geleden een bacterie die pet binnen zes weken wegwerkt. Het gaat om de bacterie *Ideonella sakaiensis* gevonden in een van de honderd bodemonsters die de onderzoekers namen rondom een pet-recyclefabriek. De bacterie blijkt twee enzymen uit te scheiden die met behulp van wat water pet opknippen in de oorspronkelijke uitgangsstoffen (ethyleenglycol en tereftaalzuur). Die stoffen neemt de bacterie op en gebruikt ze als voeding. De ontdekking leverde de Japanners een publicatie op in wetenschapsblad *Science*, want nog niet eerder was een organisme ontdekt dat pet snoept.

De meest gedetailleerde kennis is er over de Japanse pet-etende bacterie. Het enzym dat de eerste knip zet, is gevonden en pet-ase gedoopt. Het enzym blijkt verwant aan enzymen die vetten of cutine opbreken. Cutine is het wasachtige toplaagje op bladeren. Amerikaanse en Engelse biochemici slaagden er in het enzym met twee kleine veranderingen nog sneller te laten werken. "Het enzym is nog niet geperfectioneerd door de natuur", concludeert hoogleraar John McGeehan in een publicatie dit voorjaar in wetenschapsblad *PNAS*. Hij hoopt dat een geoptimaliseerd enzym goedkope industriële recycling van pet mogelijk maakt. In een bioreactor breekt het enzym afval-pet dan af tot de grondstoffen, die worden gezuiverd en gloednieuwe pet-flesjes kunnen opleveren.



©luoman

Evolutie

Zien we nu de eerste signalen van evolutie van micro-organismen tot plastic-eters? Past de natuur zich aan aan de mens die overal plastic verspreidt? Of is de 70 jaar dat we kunststoffen gebruiken daarvoor überhaupt veel te kort? (...)

Niemann: "Het onderzoek naar plastic-etende micro-organismen en hun enzymen staat nog echt in de kinderschoenen." Elke voorspelling over de toekomstige helpende hand van micro-organismen bij het plastic ruimen, is dus nog een slag in de lucht. (....)

Japanse Onderzoekers hebben een PET-etende bacterie ontdekt.

PET

PET is de afkorting voor polyethyleentereftalaat.

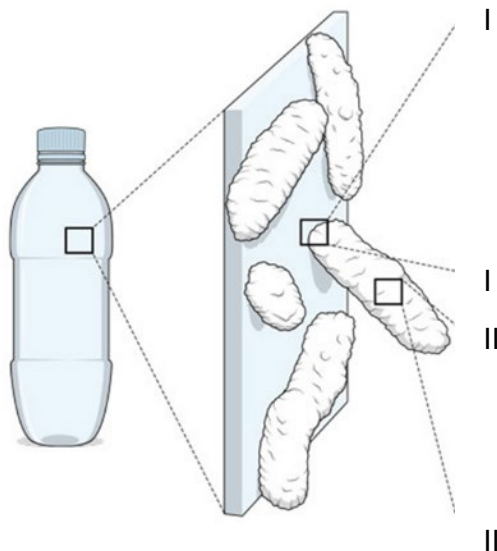
- 1 Voor welk, in het dagelijks leven veel gebruikt, voorwerp is PET de grondstof?
- 2 Wat gebeurt er tot op heden met het PET naast het recyclen van PET tot de grondstoffen? Noem twee mogelijkheden.
- 3 Is het realistisch over het **recyclen** van PET te spreken?

Plastic etend microorganisme

In het artikel staat het opruimen van PET door de bacterie *Ideonella Sakaiensis* (ISak) centraal.

- 4 Wat is voor de bacterie het doel van de afbraak van PET?

De bacterie zet de PET bij de afbraak om in zijn bouwstenen met behulp van twee enzymen (PETase en MHETase).



Figuur 1 De bacterie *Ideonella Sakaiensis* hecht aan de PETfles:

I Mbv van afgescheiden PETase wordt PET omgezet in monohydroxylethyltereftalaat(MHET),

II De bacterie neemt MHET op en zet het met behulp van het enzym MHETase om in de monomeren van PET; Bron Chemistry World

- 5 Wat zou het voordeel zijn van het gebruik van de bacterie ISak ten opzichte van recyclen?

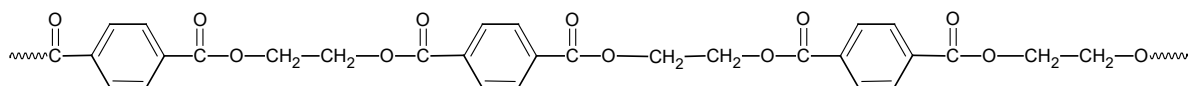
De stof PET is rond 1940 uitgevonden.

- 6 Leg uit wat dit betekent voor de eigenschappen van de bacterie.

De bacterie scheidt het enzym PETase af dat bijdraagt aan de afbraak van PET. PETase behoort tot de hydrolases. Dit zijn enzymen die de hydrolyse van een chemische verbinding katalyseren.

- 7 Geef de definitie van hydrolyse.

In figuur 2 staat de structuurformule van een stukje van de polymeerketen van PET.



Figuur 2 Structuurformule PET

- 8 Teken de structuurformules van de twee stukjes keten die ontstaan als op een plaats in de keten hydrolyse optreedt.

PET slecht afbreekbaar

PET producten staan bekend als moeilijk depolymeriseerbaar en bestand tegen biodegradatie in de natuur. 'Een achteloos weggegooid plastic PET-flesje doet er in de natuur naar schatting 450 jaar over om te verweren', volgens het artikel. De mate van kristalliniteit van een kunststof heeft in het algemeen een grote invloed op de biodegradeerbaarheid.

- 9 Leg uit op welke manier de mate van kristalliniteit invloed heeft op de biodegradeerbaarheid. Gebruik in je antwoord de rangschikking op mesoniveau in kristallijne en amorf gebiedjes.

Niet alleen het mesoniveau speelt een rol bij de afbraak, maar ook het microniveau: de PET polymeerketen. Bij biodegradatie wordt de esterbinding in PET verbroken. De esterbindingen zijn echter niet makkelijk toegankelijk.

- 10 Geef een reden waardoor de esterbinding niet makkelijk toegankelijk is voor bacteriën die de biodegradatie verzorgen
- 11 Kunnen we door de ontdekking van de bacterie die PET afbreekt zonder schuldgevoel materiaal dat is gemaakt van PET weg gooien in de natuur? Licht je antwoord toe.
- 12 Is de gevonden bacterie dé oplossing voor het plastic-probleem in de wereld? Noem twee argumenten die dit ondersteunen.

De vraag is of het enzym van de bacterie ook PET kan afbreken in oceanen.

- 13 Aan welke voorwaarde moet het enzym voldoen wil het PET kunnen afbreken in de oceanen?

De glastemperatuur van PET is ongeveer 70 °C. Het afbreken verloopt boven die temperatuur makkelijker.

- 14 Leg uit waarom boven de glastemperatuur de afbraak makkelijker zal kunnen verlopen.
- 15 Waarom zal het niet makkelijk zijn een enzym te maken dat zijn werk kan doen bij 70 °C?

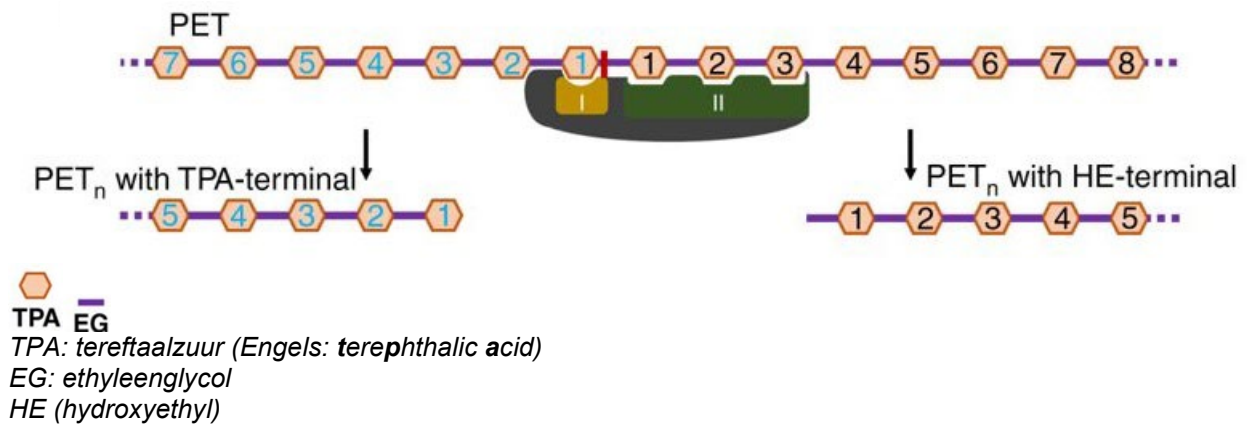
Er is een grote afvalberg aan PET. In 2016 is er wereldwijd ongeveer 50 miljard kilogram PET geproduceerd. Stel dat het lukt om een werkbaar enzym voor de afbraak van PET bij 70 °C te maken.

- 16 Wat moet dan ook nog kunnen?

Enzym PETase

Voor de afbraak van PET scheidt de bacterie ISak het enzym PETase uit.

Door de werking van dit enzym ontstaan meerdere afbraakproducten, die vervolgens door een tweede enzym worden afgebroken tot de monomeren van PET. Het eerste enzym wordt ISPETase genoemd. IS naar de naam van de bacterie *Ideonella sakaiensis* en PETase omdat het PET hydrolyseert. In figuur 3 staat de werking van ISPETase afgebeeld.



Figuur 3 De eerste stap in de PET afbraak

In het enzym ISPetase zijn twee gebieden voor het doorknippen van PET van belang: *gebied I* bevat het aminozuur serine dat de esterbinding “doorknipt” (blokje I met omhoogstekend streepje). *Gebied II* zorgt ervoor dat de PET keten in de goede positie komt te liggen.

In tabel I staat getekend hoe het knippende gedeelte van het enzym naast de ontstane PET-ketens uit figuur 3 kan gaan liggen.

Tabel I

Aan het TPA einde van de gesplitste keten
Aan het HE einde van de gesplitste keten

Bij het knippen zoals getekend in tabel I kunnen mogelijk moleculen ontstaan, zoals weergegeven in tabel II

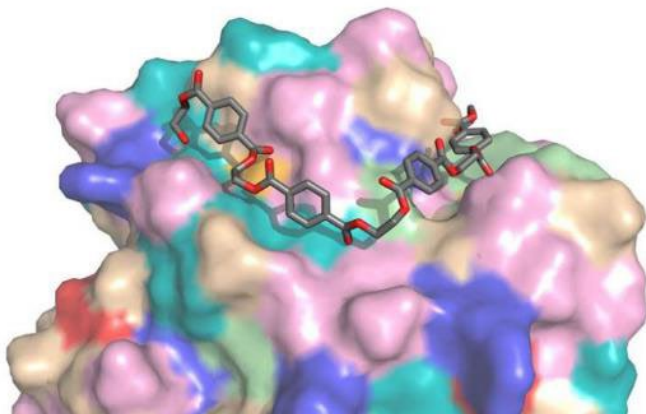
Tabel II

Afkorting naam	Structuurformule
TPA	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)O</chem> Tereftaalzuur
EG	<chem>OCCO</chem> Ethyleenglycol, ethaan-1,2-diol
MHET	<chem>OC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OCCO</chem> Monohydroxyethyltereftalaat
BHET	<chem>OCCOCCOC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OCCO</chem> Bis(2-Hydroxyethyl)tereftalaat
(MHET) ₂	<chem>OC(=O)CCOC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OCCOC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)O</chem>
2-HE(MHET) ₂	<chem>OCCOCCOC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OCCOC(=O)c2ccc(cc2)C(=O)OCCO</chem>

- 17 Geef in de bijlage aan welke moleculen uit tabel II ontstaan bij de gegeven combinatie van ISPETase en PET-keten. Gebruik de afkortingen uit de eerste kolom.

ISPETase en PET

Hoe je PET enzymatisch afbreekt

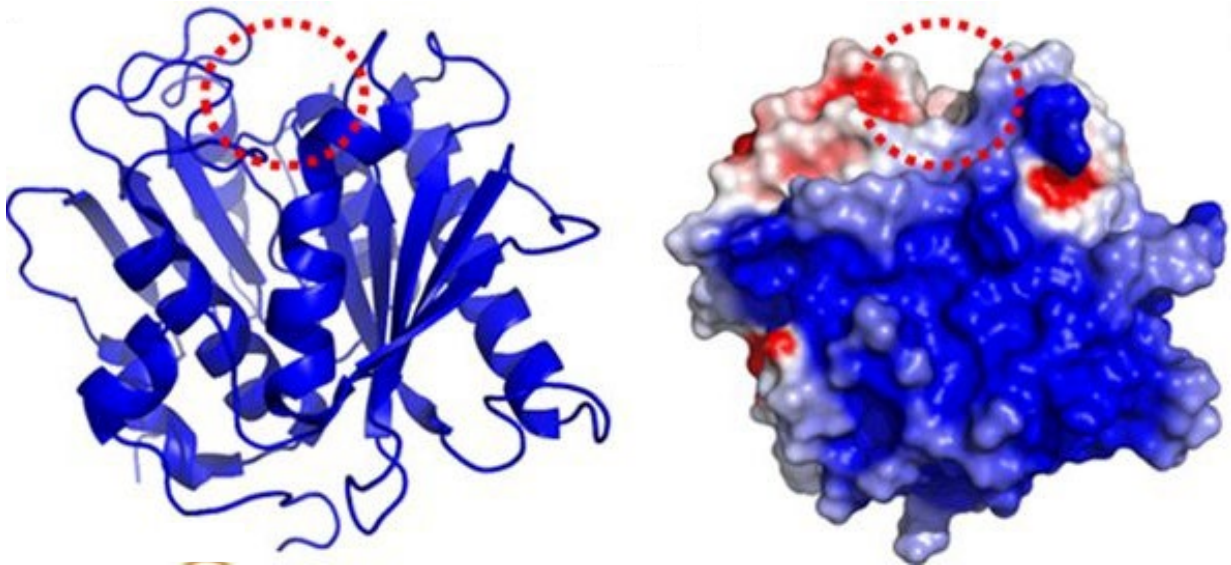


De grote verdienste van Gregg Beckham, John McGeehan, H. Lee Woodcock en collega's is dat ze met röntgenkristallografie de 3D-structuur van PETase tot in detail (0,92 Å) hebben bepaald. Het bevestigt de verwantschap van PETase met cutinases, lipases en andere α/β-hydrolases, met een langgerekte open gleuf in de structuur waarin de polymeerketen komt te liggen. Bij het PETase is die kloof wel relatief breed.

Bron: www.c2w.nl, 19 april 2018

Gleuf

ISPETase is zo gebouwd dat er aan een kant van de structuur een soort gleuf aanwezig is waarin (een deel van) de PET-keten kan gaan liggen (figuur 4 en 5 en figuur artikel C2W)

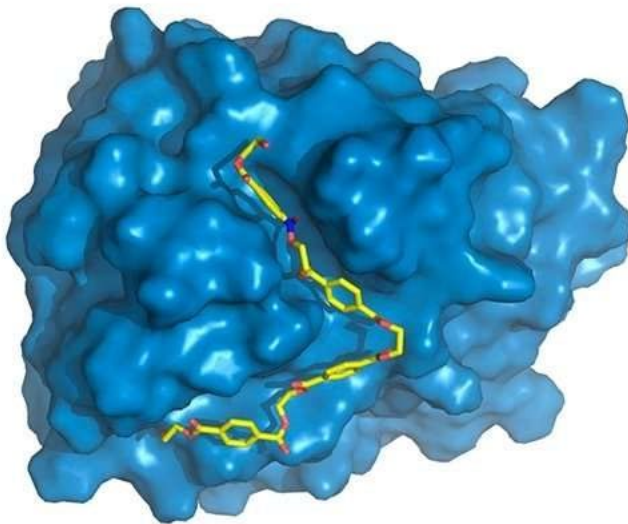


Figuur 4 De gleuf in PETase

Bron <https://phys.org/news/2018-06-supercomputers-mutant-enzyme-plastic-bottles.html>

Figuur 4 (links) geeft een van de mogelijke structuren weer zoals je een enzym kunt voorstellen

18 Leg uit met welke type structuur je in deze figuur 4 (links) te maken hebt.



Figuur 5 Een deel van de PET-keten ligt in een gleuf van het enzym ISPETase

Bron: <https://phys.org/news/2018-05-enzyme-degrades-plastic.html>

In de gleuf van het enzym is plaats voor vier eenheden van de PET-keten: 2-HE(MHET)₄. Uit figuur 5 en de figuur in het artikel van C2W blijkt dat dat de gleuf geknikt is waardoor ook in de keten 2-HE(MHET)₄ een knik zit in een -O-CH₂-CH₂-O- gedeelte.

19 Wat is het voordeel van deze knik?

20 Leg uit waardoor een knik in het -O-CH₂-CH₂-O- gedeelte mogelijk is.

Wil het aminozuur serine zijn werk kunnen doen dan moet dit deel van de PET-keten op de goede plek in de gleuf liggen. De volgorde van de aminozuren in de enzymketen is daar: -Gly158-Trp159-Ser160-Met161-Gly162-.

Ser160 betekent serine ligt op positie 160 in de keten. Ook spelen de aminozuren Met161 en Ile208 in de keten die in de gleuf liggen een rol.

- 21 Teken de structuurformule van het stukje -Gly158-Trp159-Ser160-Met161-Gly162-.
- 22 Leg op microniveau uit op welke manier dit deel van de gleuf in het enzym zorgt voor een goede "hechting" van de PET keten aan het enzym.

Uit de kristallografische metingen blijkt dat de aminozuren Trp185 en Tyr87 zorgen voor stabilisatie van de eerste benzeenring van de PET-keten. De mutatie van het natuurlijke enzym door vervanging van Trp185 door Ala, alanine, levert een verlies in activiteit op van 95 %.

- 23 Leg op microniveau uit waardoor Trp185 en Tyr87 voor stabilisatie van de benzeenring van PET zorgen.

Een van de C=O groepen uit het 2-He(MHET)₄ gaat een interactie aan met Asn246.

- 24 Leg op microniveau uit wat de interactie zal zijn tussen de C=O groep uit de PET-keten en Asn246. Maak in je antwoord gebruik van structuurformules en geef duidelijk de interactie aan.

Ten opzichte van andere hydrolases heeft ISPETase een tweede zwavelbrug. Beide zwavelbruggen zorgen dat Ser160 in het enzym op zijn plek blijft. De zwavelbruggen worden gevormd door de cysteine moleculen in de keten. Het belang van de zwavelbruggen wordt aangetoond doordat de activiteit van de afbraak van een gemuteerd ISPETase waarin bij de tweede zwavelbrug ten opzichte van het natuurlijke ISPETase de aminozuren cysteine zijn vervangen door alanine daalt van 100 % naar bijna nul.

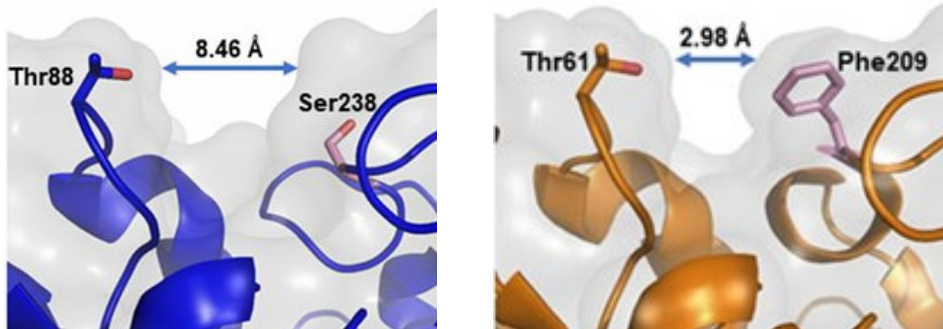
- 25 Teken in structuurformules de zwavelbrug gevormd door twee cysteinemoleculen die deel uitmaken van twee verschillende ketens.

Mutaties en breedte gleuf

Maar toen de onderzoekers het uitprobeerden door twee aminozuren te vervangen, zodat het PETase meer ging lijken op een klassiek cutinase met een smallere gleuf, bleken ze per ongeluk een enzym te hebben gemaakt dat PET juist een klein beetje beter afbreekt. Hoe dit kan is nog niet helemaal duidelijk, al kun je op basis van de functionaliteiten van de betrokken aminozuren wel iets vermoeden.

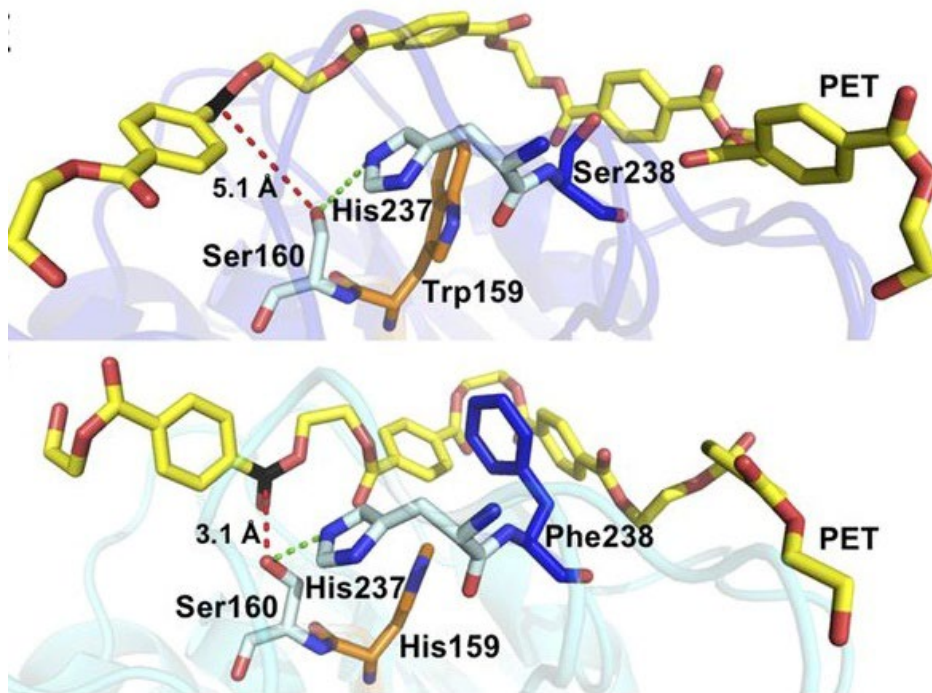
Bron c2w.nl, 19 april 2018

De onderzoekers merkten in hun kristallografisch onderzoek dat ISPETase lijkt op cutinase, een enzym dat waslaagjes op planten kan afbreken. De onderzoekers hebben de verschillen vast gesteld, onder andere een meer open actieve katalytische site/een grotere gleuf (figuur 6).



Figuur 6 De breedte van de gleuf in PETase (links) en cutinase (rechts)
Bron: Austin, 2018

Om de invloed van de breedte van de gleuf in PETase te onderzoeken hebben ze een aantal zaken in de buurt van het katalytische centrum van PETase meer laten lijken op cutinase. De PETase mutant, S238F/W159H, bleek beter dan de natuurlijke PETase. In figuur 7 staat de ligging van een deel van de PET keten ten opzichte van het actieve centrum afgebeeld voor natuurlijke PETase (boven) en de mutant S238F/W159H.



Figuur 7 boven PET in natuurlijke PETase, onder PET in mutant
Bron: Austin, 2018

- 26 Leg uit waardoor de gleuf smaller wordt bij de mutant S238F/W159H ten opzichte van het natuurlijke PETase.

Serine en katalytische triade

Een serine eenheid in de gleuf van het enzym zorgt voor het doorknippen van de PET-keten bij een C=O groep. Dit betekent dat serine een nucleofiel is.

- 27 Geef de algemene omschrijving van een nucleofiel.
28 Leg aan de hand van de elektronenstructuurformule uit waardoor serine een nucleofiel is.

Serine doet dit werk niet alleen. De zogenoemde "triade" serine-histidine-asparaginezuur (Ser-His-Asp) is karakteristiek voor veel hydrolyserende enzymen zoals PETase. Serine is op zich geen erg goed nucleofiel, maar wordt geactiveerd door de aanwezigheid van een histidine.

Asp, His en een Ser liggen op één lijn in de katalytische holte maar zitten niet via covalente bindingen aan elkaar vast. Hun posities zijn Ser160-Asp206-His237. In figuur 8 zie je dat door samenwerking van Ser-His en Asp een sterker nucleofiel bij serine ontstaat.

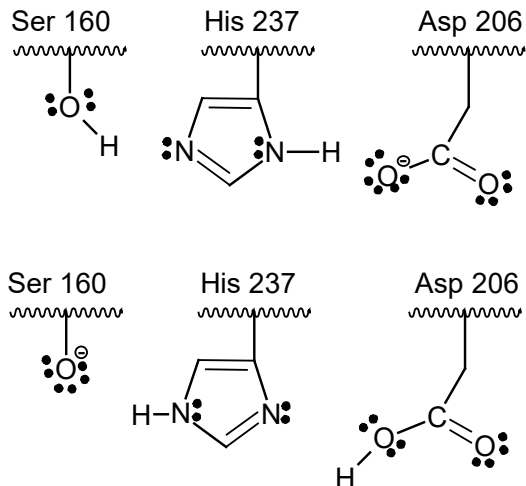
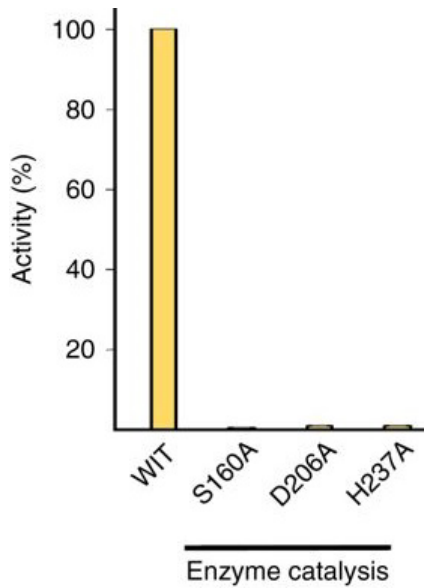


Fig 8 Vorming sterker nucleofiel

- 29 Leg uit waardoor serine een sterker nucleofiel is door de samenwerking met His en Asp dan zonder die samenwerking.
- 30 Leg uit door welke eigenschap van His en Asp ze in deze samenwerking een rol spelen.
- 31 Geef in de bijlage de elektronenverplaatsingen met pijlen weer die er voor zorgen dat serine een sterker nucleofiel wordt.

Om er zeker van te zijn dat de katalytische triade een rol speelt in de hydrolyse van PET hebben de onderzoekers mutaties aangebracht in de katalytische triade. Zij hebben steeds een van de drie aminozuren van de katalytische triade vervangen door alanine en de activiteit van het gemuteerde enzym gemeten (figuur 9) door de concentratie van de producten te meten.

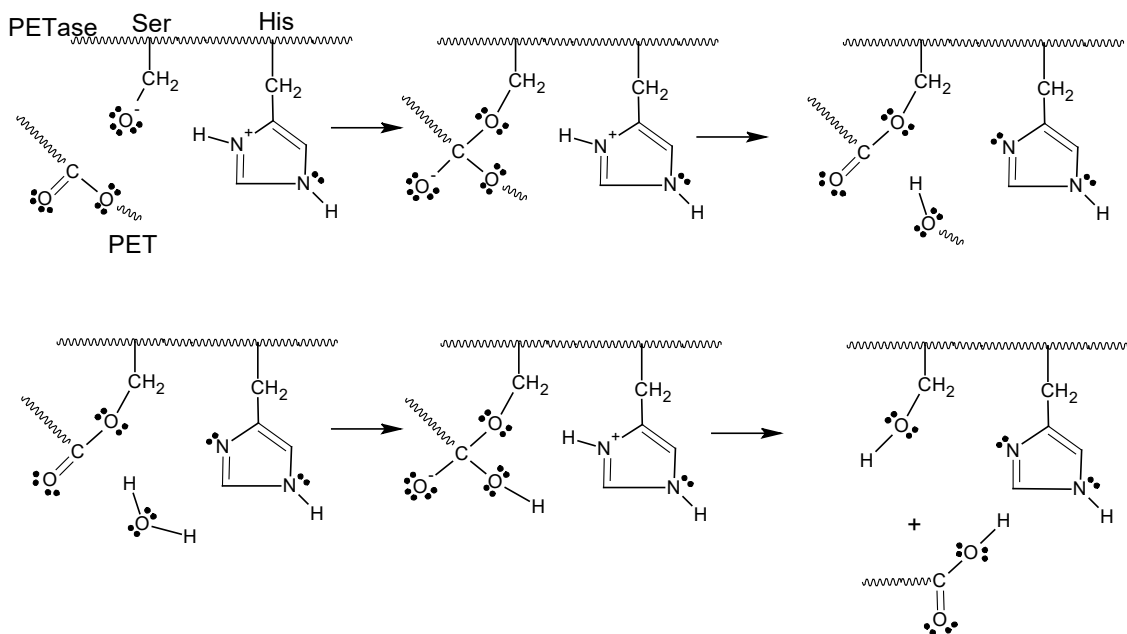


Figuur 9,
 WIT: het niet gemuteerde enzym, S160A: SER op positie 160 vervangen door alanine
 Bron: Joo, 2018

- 32 Leg uit waardoor vervanging van Ser door Ala bijna geen activiteit van het enzym oplevert.
- 33 Leg uit waardoor vervanging van His en Asp door Ala bijna geen activiteit van het enzym oplevert

Mechanisme opsplitsen PET

Het negatieve ion van Ser160, zet het doorknippen van het PET-polymeer in gang (figuur 10).



Figuur 10

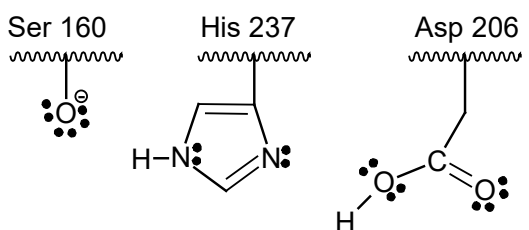
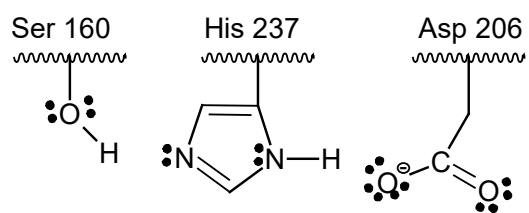
- 34 Geef in de bijlage de elektronenverplaatsingen en atoomverplaatsingen in dit mechanisme aan.

Bijlagen

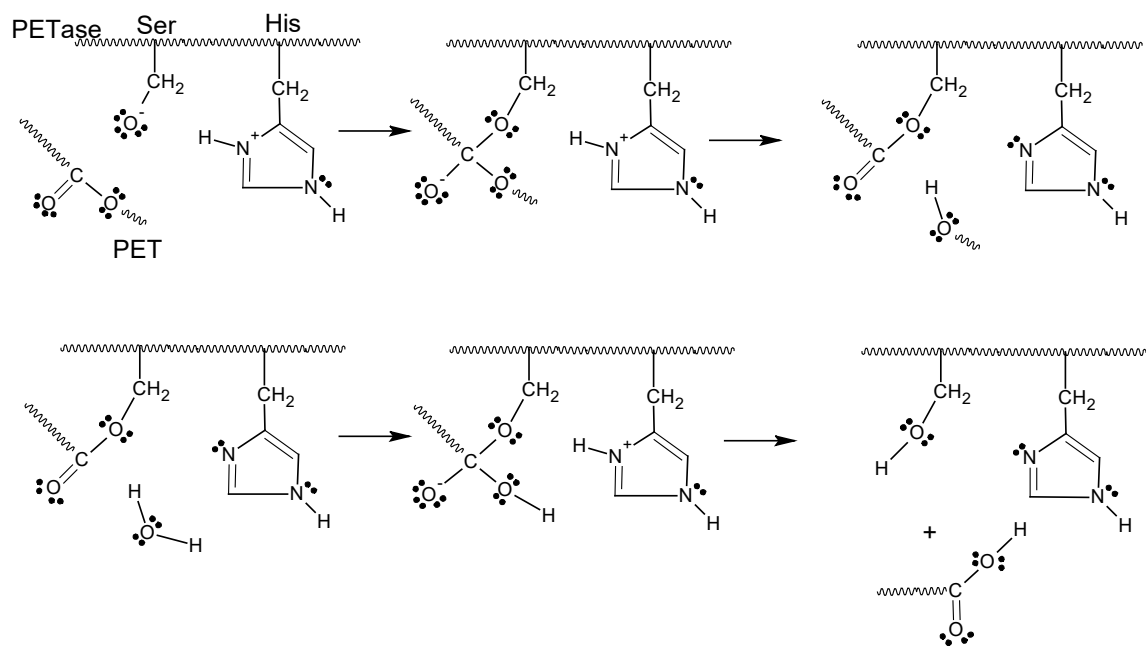
Antwoord 17

Aan het TPA einde van de gesplitste keten	Product(en) Gebruik afkortingen (zie tabel II)
Aan het HE einde van de gesplitste keten	

Antwoord 31



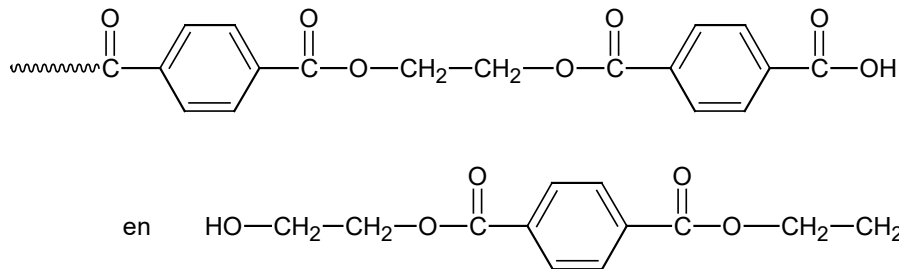
Antwoord 34



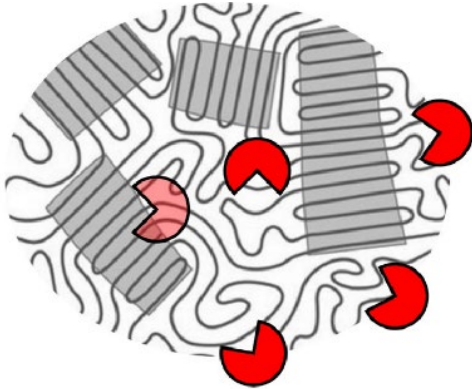
Gaat de natuur ons een handje helpen om plastic afval op te ruimen?

- 1 Plastic (frisdrank)flessen.
- 2 Storten of verbranden.
- 3 Nee, er is sprake van downcyclen, er worden vezels van gemaakt voor bijvoorbeeld kleding of tapijten
- 4 Energie en groei.
- 5 Afbraak tot de bouwstenen waarvan weer PET kan gemaakt worden.
- 6 De bacterie moet sindsdien zijn geëvolueerd.
- 7 Hydrolyse is de splitsing van een chemische verbinding onder opname van water:
 $A-B + H_2O \rightarrow A-OH + B-H$.

8



9



kristallijne gebiedjes: grijs. , Bron Wei, 2017

In kristallijne gebiedjes liggen de PET ketens dicht naast elkaar geordend, terwijl in het amorse stuk ze kras kras liggen en daardoor wat verder uit elkaar. Het enzym kan makkelijker bij de ketens in het amorse deel. Hoe meer kristallijne gebiedjes des te minder gemakkelijk het enzym bij de PET ketens kan, dus lagere afbreeksnelheid/biodegradeerbaarheid.

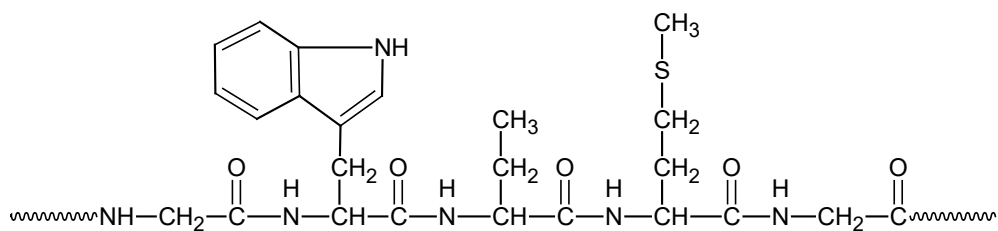
- 10 Door de repeterende benzeenringen in de keten is er geringere mobiliteit van de keten.
- 11 Nee want ook de afbraak van PET door PETase is nog een langzaam proces
- 12 Nee want PETase werkt voor PET, dus niet alle soorten plastic. En er is gewoon te veel plastic.
- 13 Het enzym moet in zout water kunnen overleven.
- 14 Boven de glastemperatuur zijn de PET ketens beweeglijker en dus beter bereikbaar voor het enzym.
- 15 Enzymen zijn eiwitten, als je een eiwit verwarmt, verandert er van alles aan de structuur en dus ook aan zijn werking.
- 16 Je moet het enzym in grote hoeveelheden kunnen maken vanwege de grote hoeveelheid PET die er geproduceerd wordt.

17

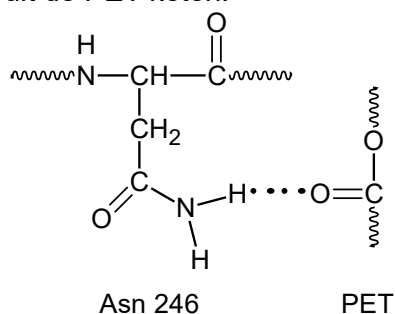
Aan het TPA einde van de gesplitste keten	Product(en)
	TPA

	(MHET) ₂
	MHET
<i>Aan het HE einde van de gesplitste keten</i>	
	MHET
	2-HE(MHET) ₂
	BHET

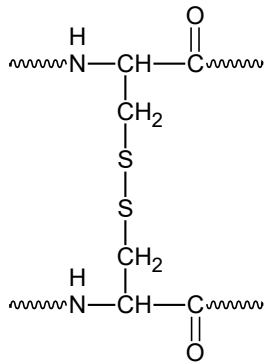
- 18 Hier zie je de ruimtelijke structuur van de ketens t.o.v. elkaar: de tertiaire structuur.
 19 Het deel van de PET keten dat in de gleuf ligt, wordt zo meer vastgezet.
 20 De vrije draaibaarheid rond de C-C binding.
 21



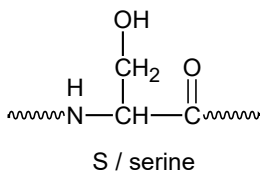
- 22 PET is voornamelijk hydrofoob, door de grote benzeenringen. De zijgroepen van de aminozuren in buurt van katalytische gedeelte van enzym zijn ook voornamelijk hydrofoob.
 23 De aminozuren Trp185 en Tyr87 bevatten in de zijgroep beide een benzeenring. Die gaan (π - π) interactie aan met de benzeenring uit de PET keten.
 24 Asn246 bevat in de zijgroep een NH groep die waterstofbruggen kan vormen met C=O uit de PET keten.



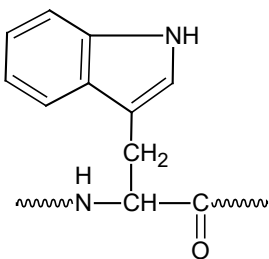
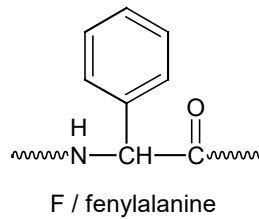
25



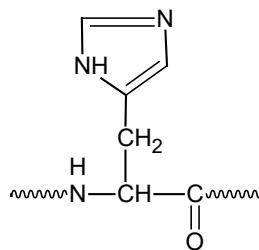
26



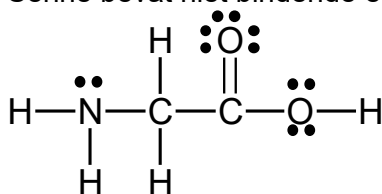
wordt



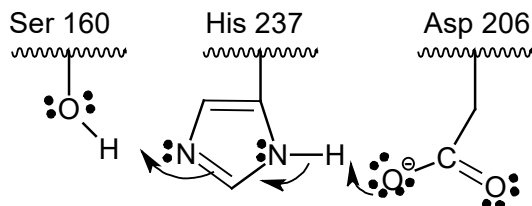
wordt



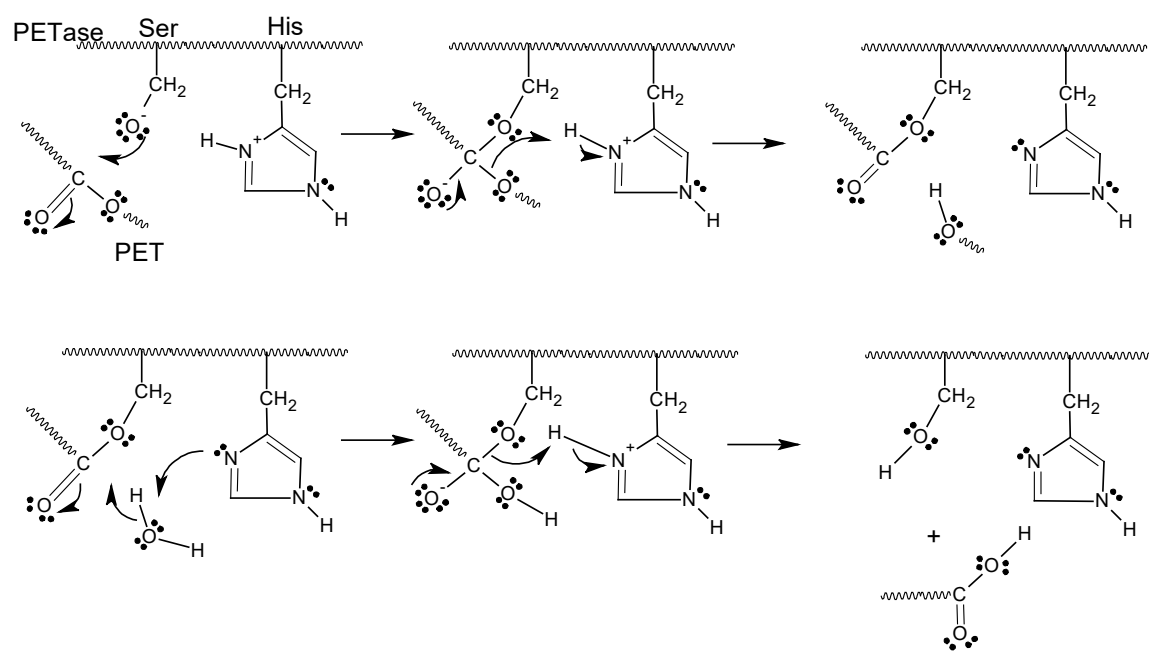
- 27 Een nucleofiel deeltje is een negatief ion of het negatieve deel van een dipool-molecuul, met een niet-bindend of vrij elektronenpaar dat makkelijk kan reageren met een elektrofiel deeltje
- 28 Serine bevat niet bindende elektronenparen op de O van de OH groep.



- 29 De O van het alkoxide ion heeft een negatieve lading en is daardoor een veel sterker nucleofiel dan de O van een OH groep (in een alcohol).
- 30 Basen: nemen H^+ op, His geeft ook H^+ af.
- 31



- 32 Er is geen nucleofiel aanwezig voor de aanval.
- 33 Alanine heeft niet zoals histidine een N-atoom dat het H^+ van serine kan opnemen. Zo kan alanine ook niet zoals het ion van asparaginezuur een H^+ opnemen.

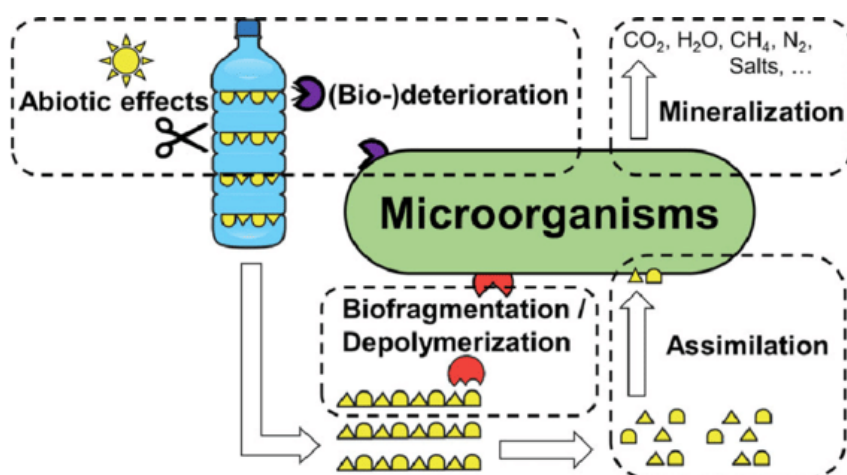


Video

<https://www.youtube.com/watch?v=Y-GqbPmSuj4>

Achtergrondliteratuur

- E. Herrero Acero (2011), Enzymatic Surface Hydrolysis of PET: Effect of Structural Diversity on Kinetic Properties of Cutinases from Thermobifida, Macromolecules, 2011, 44 (12), pp 4632–4640
- H. Austin, 2018, Characterization and engineering of a plastic-degrading aromatic polyesterase, PNAS, April 17, 2018.
- X. Han (2017), Structural insight into catalytic mechanism of PET hydrolase, Nature Communications volume 8, Article number: 2106
- S. Joo, 2018, Structural insight into molecular mechanism of poly(ethylene terephthalate) degradation, Nature Communications volume 9, Article number: 382 (2018)
- R. Wei, 2017, Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: How far are we? Microbial Biotechnology, 10(6), 1302-1307
- S. Yoshida (2016), A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate), Science Vol. 351, Issue 6278, pp. 1196-1199



Bron Chemistry World, <https://www.chemistryworld.com/news/plastic-eating-bacteria-show-way-to-recycle-plastic-bottles-sustainably/9556.article>

Volledige artikel

Verschenen in:

- <https://www.trouw.nl/groen/gaat-de-natuur-ons-een-handje-helpen-om-plastic-afval-op-te-ruimen-en-is-dat-goed-nieuws-of-juist-niet-~a9eb1168/>
- <https://www.demorgen.be/wetenschap/gaat-de-natuur-ons-een-handje-helpen-om-plastic-afval-op-te-ruimen-b9eb1168/>

Gaat de natuur ons een handje helpen om plastic afval op te ruimen?



©EPA

Biologen ontdekken steeds meer organismen die onze plastic troep en soep lusten. Gaat de natuur ons een handje helpen om plastic afval op te ruimen? En is dat goed nieuws of juist niet?

Marga van Zundert 24 juni 2018, 07:02

De larven van de meeltor eten piepschuim, de bacterie *Ideonella sakaiensis* verorbert pet en het zou Nioz-onderzoeker Helge Niemann niet verbazen als er ook micro-organismen van de plastic soep in de oceanen smullen. "Micro-organismen kunnen zich goed hechten op de kleinste stukjes in zee, het microplastic. En chemisch gezien is het verschil tussen sommige plastics en natuurlijke oliën of wassen niet zo heel groot. Ze hoeven dus geen drastische veranderingen te ondergaan om ze als voedingsbodem te gebruiken."

Niemann kreeg onlangs van Europa twee miljoen euro om het echt uit te zoeken: eten micro-organismen uit de zee plastic? En zo ja: hoe en hoe snel? In zijn laboratorium zijn de eerste flessen met zeewater gevuld waaraan nauwkeurig afgewogen plastic wordt toegevoegd. Geen normaal afval, maar speciaal plastic. Van de meest voorkomende soorten plastic heeft Niemann varianten laten maken die een bijzondere vorm van koolstof bevatten, de isotoop C13. Niemann kan het element volgen in tijd en wil er zo achter komen of micro-organismen het plastic gebruiken als energiebron en als bouwsteen voor eigen eiwitten en vetten.

450 jaar wachten

Hard bewijs dat er plastic soep verdwijnt door micro-organismen ontbreekt nog, vertelt Niemann. Maar in de oceanen is bijna 99 procent van al het plastic dat er ooit in belandde 'zoek' (zie ook kader). En juist de kleinste, behapbare deeltjes, lijken verdwenen. Afbraak door micro-organismen kan dus een rol spelen.

Is de natuur bezig zich aan te passen aan de mens die overal plastic verspreidt

Maar anderen zijn sceptisch, juist omdat de synthetische materialen eeuwig meegaan. Een achteloos weggegooid plastic pet-flesje doet er in de natuur naar schatting 450 jaar over om te verweren. Eerst verschijnen er kleine breuklijnen aan het oppervlak doordat zonlicht, temperatuurswisselingen, weer en wind het

materiaal aantasten. Die groeien uit tot scheuren en langzaam maar zeker verbrijzelt het plastic. Uiteindelijk zullen de brokstukjes door de abiotische afbraak zo klein zijn geworden dat micro-organismen de laatste restjes kunnen opruimen.

Toch ontdekten Japanse biologen twee jaar geleden een bacterie die pet binnen zes weken wegwerkt. Het gaat om de bacterie *Ideonella sakaiensis* gevonden in een van de honderd bodemonsters die de onderzoekers namen rondom een pet-recyclefabriek. De bacterie blijkt twee enzymen uit te scheiden die met behulp van wat water pet opknippen in de oorspronkelijke uitgangsstoffen (ethyleenglycol en tereftaalzuur). Die stoffen neemt de bacterie op en gebruikt ze als voeding. De ontdekking leverde de Japanners een publicatie op in wetenschapsblad *Science*, want nog niet eerder was een organisme ontdekt dat pet snoept.

En de afgelopen jaren zijn nog meer plastic-eters ontdekt. Zo is er een piepschuim-etende meelmot, een rups die zich door boodschappentasjes vreet en schimmels die groeien op pur. Bijzonder aan al deze organismen is dat ze het plastic echt verteren - binnen maanden of weken, maar soms zelfs binnen dagen. Ze gebruiken het als bron voor het maken van eigen eiwitten of koolhydraten. Het plastic wordt zo biomassa en gaat helemaal op in de natuur. Het lukt deze organismen zelfs om te overleven als het plastic hun enige bron is van koolstof - een basiselement voor ieder levend wezen.

Wasmot

De tasjes-etende rups is geen exotisch dier. Het gaat om de rups van de wasmot, een nachtvlinder die ook in België voorkomt en ook vaak als visaas wordt gekweekt en gebruikt. Een Spaanse imker meldde dat de rupsen zich in drie kwartier door plastic zakken heen eten. Waarna onderzoekers zagen dat honderd rupsen tezamen binnen twaalf uur een fors deel van een zak verorberen: zo'n dun, lichtgewicht hemdzakje dat je lange tijd gratis op de markt meekreeg.

Dat de rupsen het plastic niet simpelweg inslikken en uitpoepen, bewezen de onderzoekers door rupsen te pletten en de smurrie over een plastic tas uit te smeren: ook dan verdwijnt er plastic.

Dat juist de rups van de wasmot plastic eet, is niet verwonderlijk. De mot legt haar eitjes in bijenwas. Vaak in raten in de opslag, maar ook in bijenkorven. Zodra de rupsen uit hun ei kruipen, beginnen ze van de was te eten. En bijenwas lijkt chemisch gezien op het materiaal waarvan plastic zakken worden gemaakt (polyethyleen en polypropreen). Zowel bijenwas als het plastic bestaat uit lange waterafstotende moleculen met vooral koolstofatomen in de keten.

De rups zal in ieder geval bijdragen door het fijnkauwen van het plastic wat de stukjes toegankelijker maakt

Het is overigens nog onduidelijk of de rups zelf de enzymen produceert om het plastic af te breken of bacteriën in haar darmen. Het verantwoordelijke enzym is nog niet gevonden. De rups zal in ieder geval bijdragen door het fijnkauwen van het plastic wat de stukjes toegankelijker maakt. Een Chinees-Amerikaanse onderzoeksgroep onderzocht ook larven van de meeltor die piepschuim (polystyreen) eten. Daar blijken het de darmbacteriën te zijn die het plastic aanvallen. Erg voedzaam blijkt het piepschuim overigens niet, de larven overleven op een menu van de luchtige bolletjes, maar groeien nauwelijks.

De meest gedetailleerde kennis is er over de Japanse pet-etende bacterie. Het enzym dat de eerste knip zet, is gevonden en pet-ase gedoopt. Het enzym blijkt verwant aan enzymen die vetten of cutine opbreken. Cutine is het wasachtige top laagje op bladeren. Amerikaanse en Engelse biochemici slaagden er in het

enzym met twee kleine veranderingen nog sneller te laten werken. "Het enzym is nog niet geperfectioneerd door de natuur", concludeert hoogleraar John McGeehan in een publicatie dit voorjaar in wetenschapsblad PNAS. Hij hoopt dat een geoptimaliseerd enzym goedkope industriële recycling van pet mogelijk maakt. In een bioreactor breekt het enzym afval-pet dan af tot de grondstoffen, die worden gezuiverd en gloednieuwe pet-flesjes kunnen opleveren.



©luoman

Evolutie

Zien we nu de eerste signalen van evolutie van micro-organismen tot plastic-eters? Past de natuur zich aan aan de mens die overal plastic verspreidt? Of is de 70 jaar dat we kunststoffen gebruiken daarvoor überhaupt veel te kort? Arjan de Visser, hoogleraar evolutiebiologie in Wageningen, durft er geen uitspraak over te doen. "Je kunt betrouwbare voorspellingen doen over de snelheid van evolutie, maar dan moet je wel weten hoe groot de benodigde verandering is. Moet de bacterie een nieuw enzym verwerven of heeft het al een enzym in huis dat geschikt kan zijn. En hoeveel mutaties zijn er dan nodig voor een goed werkend pet-ase? En hoeveel andere enzymen zijn er bij het afbraakproces betrokken die aanpassing vergen?" Hoe kleiner namelijk de benodigde veranderingen, hoe groter de kans dat ze plaatsvinden. Maar juist bij micro-organismen kan het snel gaan. Een bodembacterie zorgt elke dag voor een nieuwe generatie met toevallige veranderingen, *E. coli* deelt zelfs elk half uur. Ook het bereikte voordeel telt mee in hoe kansrijk een mutant is, leert De Visser. "Het kunnen benutten van een extra voedingsbron lijkt een evident voordeel, maar vaak is er een trade-off. Dan groeit een micro-organisme met een nieuwe eigenschap bijvoorbeeld minder snel en kan het voordeel weer verdwijnen. "

De antwoorden op de vragen van De Visser zijn er echter nog niet. Niemann: "Het onderzoek naar plastic-etende micro-organismen en hun enzymen staat nog echt in de kinderschoenen." Elke voorspelling over de toekomstige helpende hand van micro-organismen bij het plastic ruimen, is dus nog een slag in de lucht.

Plastic bonen

Bovendien komen deze eerste resultaten uit het laboratorium, niet uit de koude zee of een plek waar bacteriën de keuze hebben. Honger maakt plastic bonen zoet? De Duitse milieumicrobioloog Dietmar Schlosser tempert hoge verwachtingen: "Er is veel aandacht voor de gevonden plastic-etende organismen, maar dat zijn waarschijnlijk de uitzonderingen. Ze zeggen weinig over wat er in de echte natuur plaatsvindt." Hij vindt het gevonden pet-ase opvallend, maar pet is waarschijnlijk ook het makkelijkst verteerbare plastic voor micro-organismen. En, vervolgt hij, op de rupsenstudie is methodologisch kritiek geuit. Niemann vindt het 'gekibbel'. "Ja, het was overtuigender geweest als die rupsen C13-plastic hadden gegeten en dat

koolstof teruggevonden was in hun eiwitten. We weten nog lang niet alles, maar helder is wel, en daar is iedereen het over eens, dat er micro-organismen bestaan die plastic kunnen eten."

Er is al gewaarschuwd dat er in 2050 meer stukken plastic drijven in de oceanen dan dat er vissen rondzwemmen

Maar moeten we eigenlijk wel blij zijn met plastic-etende micro-organismen in de vrije natuur? Opgeruimd staat netjes zou je zeggen. En dat geldt zeker als alle beestjes het plastic helemaal oppeuzelen en in biomassa omzetten. Maar het lijkt aannemelijker dat ze niet alle plasticsoorten of alle brokstukken even lekker zullen vinden. Zo kunnen er bouwstenen van plastics vrijkomen en daar zijn berucht giftige stoffen bij zoals styreen en isocyaan. Bovendien komen bij de afbraak ook plasticadditieven zoals weekmakers en vlamvertragers vrij waarvan een aantal geen beste reputatie heeft.

Misschien is een dikke laag ongeschonden plastic op de oceaanbodem toch nog milieuvriendelijker? Niemann: "Het kan zijn dat plasticafbraak in zee het milieu ook schade toebrengt. Maar ik geloof dat het op de lange termijn toch helpt. Er is al gewaarschuwd dat er in 2050 meer stukken plastic drijven in de oceanen dan dat er vissen rondzwemmen. De zeeën lijken nu een vuilnisbak die vol raakt. We moeten ons echt inspannen om te voorkomen dat er plastic in zee terechtkomt. En als micro-organismen een handje helpen door plastic op te eten, denk ik dat we daarmee geholpen zijn."

99 procent van het plastic in zee is zoek

Het is een knagende vraag in de wetenschap: waar blijft het plastic dat de zeeën en oceanen instroomt? Want 99 procent van dat plastic raakt nu 'zoek'. Sinds de opmars van plastic rond 1950 is er volgens schattingen een slordige 150 miljard kilo naar zee gedreven. En ook dit jaar komt daar opnieuw zo'n 8 miljard kilo bij. In de oceanen drijft echter 'maar' 250 miljoen kilo plastic. Rara, waar is al het plastic?

Zeker is dat er plastic aanspoelt op kusten, maar hoeveel daarvan wordt er opgeruimd? Ook zitten er helaas vele kilo's in magen van watervogels en vissen. En een onbekende hoeveelheid is naar de diepzee weggedwarreld. Op camerabeelden van een robotonderzeeër die bij Groenland voer, zagen onderzoekers ook op drie kilometer diepte regelmatig een plastic zak voorbijdrijven.

"Waar je ook zoekt in de oceanen, je komt altijd plastic tegen", benadrukt oceanograaf en klimaatwetenschapper Erik van Sebille van de Universiteit Utrecht. "Maar hoe het plastic zich verspreidt en waar het uiteindelijk belandt, is compleet onduidelijk."

Van Sebille bouwt daarom aan een groot simulatiemodel. Het houdt rekening met oceaanstromen, het aanspoelen en wegzinken van plastic en verbrotting door golfslag, zonlicht en hitte. "Er zijn inmiddels enorm veel data beschikbaar van metingen wereldwijd in zeeën en oceanen, in de diepzee, op zeebodems en aan de kust, maar het totaaloverzicht ontbreekt. Wij willen de massa-balans sluiten. Want als je weet waar het plastic is, kun je de beste oplossingen selecteren."

DIESELBOEMELTJES WORDEN VERVANGEN DOOR SCHONE TREINEN OP WATERSTOF

Klas	5 v
Subdomein	Processen en reacties
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Brandstofcel; duurzaamheid
Trefwoorden	Waterstofeconomie; energievoorziening
Vaardigheidsvraag	Informatiebegripsvraag

www.ad.nl , 28 mei 2018



Dieselboemeltjes worden vervangen door schone treinen op waterstof

De stinkende en roetende dieseltreinen worden vervangen door treinen die zélf elektriciteit opwekken uit waterstof. Begin volgend jaar gaat de eerste proefrijden tussen Groningen en Leeuwarden.

Ton Voermans

Stoom en waterdruppels zijn het enige dat de 'uitlaat' van de waterstoffrein van de Frans/Duitse treinenbouwer Alstom produceert. „Hoor dan hoe stil,” zegt Jörg Nikutta de directeur van Alstom Duitsland, waar de eerste waterstoffrein ter wereld in serieproductie gaat. De in hemelsblauwe kleur gespoten trein glijdt over een spoorbaan op het immense terrein van Alstom in het Noord-Duitse Salzgitter. Een bovenleiding ontbreekt. Vergeleken met een diesel is deze elektrische trein een oase van rust. „Deze trein is geen powerpointpresentatie of een model van triplex. Deze trein rijdt echt en kan nú geleverd worden. Nog deze zomer gaat de eerste waterstoffrein in Duitsland commercieel rijden.”

Nederland is nog niet zover. „Nog niet,” benadrukt Prorail-woordvoerder Jaap Eikelboom. „We willen de proeftuin van Europa worden op dit gebied. We gaan een maand tussen Groningen en Leeuwarden rijden om te zien of de trein goed inzetbaar is in Nederland. We willen heel graag verder met waterstof. Als de praktijkproef succesvol is en businesscase goed, dan gaan alle diesels weg en komt ie overal. Maar er zijn meer initiatieven. We kijken ook naar een trein op batterijstroom.”

Boemeltjes

Ons land kent vooral in het noorden en zuiden trajecten zonder elektriciteit. Op het spoor tussen Groningen en Leeuwarden en op de boemeltjes noordwaarts ontbreekt de elektrische bovenleiding. Maar ook in het oosten, zuiden (Nijmegen-Venlo-Roermond) en de Betuwe (Arnhem-Tiel) zijn lange trajecten waar noodgedwongen dieseltreinen rijden. Van de 7146 kilometer spoorlijn in Nederland is 1054 kilometer niet geëlektrificeerd. De rokende diesels rijden, tot afschuw van de politici die tobben om de lucht schoon te krijgen, tot in de stadscentra. Alsnog elektrificeren is enorm duur, ruim een miljard euro.

Scheikunde

Met de waterstoftrein kunnen de diesellijnen de meest groene spoorlijnen van het land worden. Elektriciteit opwekken met waterstof is al decennia [de heilige graal van de duurzame energie](#). Het is basale scheikunde: Waterstof (formule H_2) reageert in een brandstofcel met zuurstof (O_2) en er ontstaat water (H_2O), er komt een beetje warmte vrij en er zijn een paar elektronen (elektriciteit dus) 'over'. Genoeg elektriciteit om een trein aan te drijven met een topsnelheid van 140 kilometer per uur.

Windmolen

De benodigde waterstof wil Alstom maken met windenergie. „In Duitsland staan de windmolens 60 procent van de tijd stil, omdat er geen energievraag is. Windturbines kunnen 's nachts de waterstof maken. Zo krijg je een 100 procent emissievrije trein. Met één windmolen kunnen we genoeg waterstof maken om vijf treinen in bedrijf te houden.”

Alstom heeft al orders voor 14 waterstoftreinen. „We kunnen er, als de vraag op gang komt, 209 per jaar bouwen.” De trein is vooral ontwikkeld met oog op de Duitse markt, waar 40 procent van alle spoorlijnen wordt bereden met diesels. Er reizen te weinig mensen op die trajecten om de investering van bovenleiding - ruim 1 miljoen euro per kilometer spoor - te rechtvaardigen.

„Wij verdienen geld met dieseltreinen en moesten een moeilijke keuze maken. Onze waterstoftrein, de Coradia iLint, stoot geen CO_2 uit, heeft veel minder onderhoud nodig, de brandstof is goedkoper en maakt minder geluid. Het is echt een volwaardige vervanger voor de dieseltrein. Met volle waterstoftanks kunnen de treinen 1000 kilometer rijden.” Volgens Nikutta is de waterstoftrein weliswaar duurder in aanschaf, maar is dat prijsverschil binnen tien jaar ingehaald.

Dieselboemeltjes rijden op dieselolie. Ze stinken en roeten, maken veel geluid en dragen bij aan het versterkte broeikaseffect. De dieselolie, kortweg 'diesel', is een mengsel van koolwaterstoffen. Neem als gemiddelde formule voor diesel $C_{17}H_{36}$.

- 1 Geef de reactievergelijking van de volledige verbranding van diesel.
- 2 Leg uit hoe roet kan ontstaan.

In het artikel staat de reden beschreven waarom er nog zoveel dieselboemeltjes zijn in Nederland.

- 3 Geef die reden.

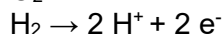
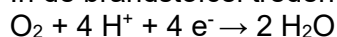
Waterstoftreinen moeten de dieselboemels gaan vervangen. Volgens het artikel worden dan alleen stoom en waterdruppeltjes geproduceerd.

- 4 Leg aan de hand van een vergelijking uit hoe deze stoom en waterdruppels gevormd worden in waterstoftreinen.

Bij rechtstreekse verbranding van waterstof komt warmte vrij. In een brandstofcel laat je de verbrandingsreactie verlopen op 'afstand'.

- 5 Leg uit waarom het niet de bedoeling is dat het waterstof in een waterstoftrein rechtstreeks wordt verbrand.

In de brandstofcel treden de volgende halfreacties op:



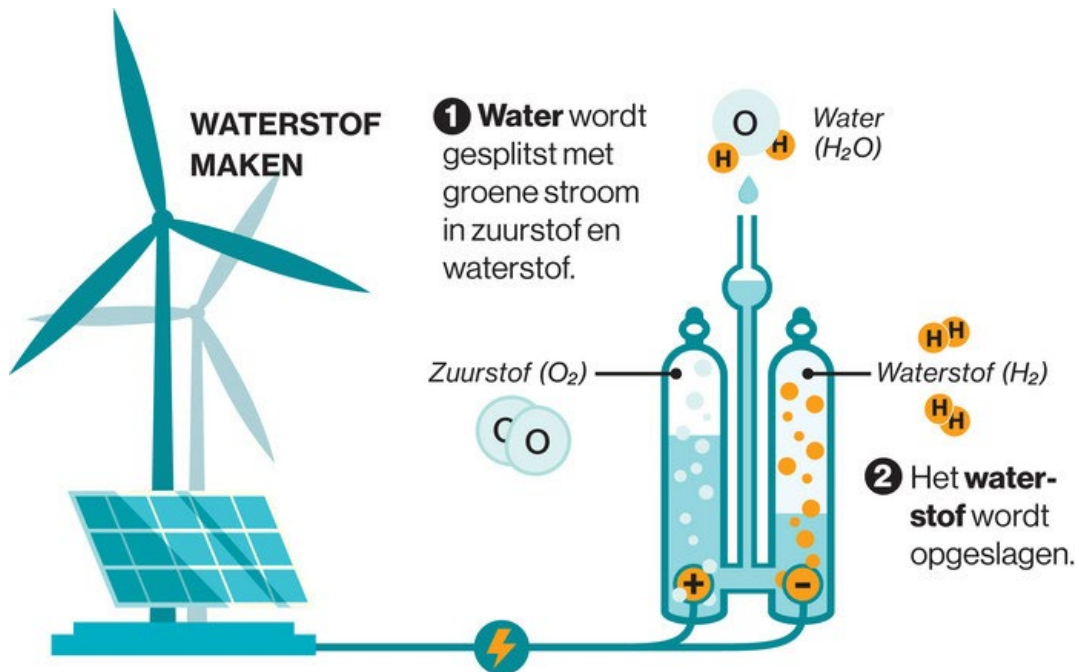
- 6 Leid uit de halfreacties de totaalvergelijking af.
- 7 Leg uit hoe je op deze manier een trein elektrisch kunt aandrijven.

In het artikel staat onder het kopje "Scheikunde" een zin die chemisch gezien niet juist is.

8 Zoek deze zin op. Herschrijf de zin zodat het wel klopt.

In figuur 1 staat schematisch hoe men de waterstof wil maken.

9 Geef aan welke energie-omzettingen er optreden, wanneer je uitgaat van windmolens.



© RV

Figuur 1

Bron: <https://www.ad.nl/economie/waterstof-is-het-ontbrekende-puzzelstukje-voor-onze-totale-overgang-naar-duurzame-energie~a88ab67e/>

Het rendement van het hele proces tot en met de verbranding van waterstof in de brandstofcel is 80 %. Toch verdient het de voorkeur om met behulp van elektriciteit waterstof te maken en deze via de brandstofcellen weer elektriciteit te laten leveren.

10 Bedenk twee redenen waarom dit de voorkeur heeft.

11 Beredeneer of je deze treinen duurzaam kunt noemen.

Dieselboemeltjes worden vervangen door schone treinen op waterstof

- 1 $\text{C}_{17}\text{H}_{36}(\text{l}) + 26 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 17 \text{CO}_2(\text{g}) + 18 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 2 Bij onvolledige verbranding kan C(s), roet ontstaan.
- 3 In Nederland zijn nog grote stukken spoor niet voorzien van een elektrische bovenleiding.
- 4 $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l/g})$
Er ontstaat water en ook enige warmte. Het water kan in gasvorm of vloeibare vorm ontstaan, afhankelijk van de temperatuur.
- 5 Bij rechtstreekse verbranding ontstaat alleen maar energie in de vorm van warmte. Je wilt de treinen op elektriciteit laten rijden, dus moet het via een brandstofcel.
- 6 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \quad 1\text{x}$
 $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \quad 2\text{x}$
Totaalvergelijking: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.
- 7 Bij de reactie op afstand ontstaan op de ene plek elektronen die op de andere plek worden gebruikt. Je laat die elektronen door een elektromotor stromen.
- 8 'Waterstof (formule H_2) reageert in een brandstofcel met zuurstof (O_2) en er ontstaat water (H_2O), er komt een beetje warmte vrij en er zijn een paar elektronen (elektriciteit dus) 'over'.
Bij voorbeeld: Waterstof reageert in een brandstofcel met zuurstof tot water. Er komt een beetje warmte vrij en een aantal elektronen verplaatst zich van de ene pool naar de andere. Hierdoor ontstaat een elektrische stroom.
- 9 Windenergie(bewegingsenergie) $\rightarrow$ Elektrische energie $\rightarrow$ Chemische energie.
- 10 Waterstof is gemakkelijker op te slaan dan de elektriciteit, die je uit wind produceert tijdens de nacht. Waterstof is ook gemakkelijker te vervoeren. Bij het vervoer van elektriciteit over langere afstanden treedt erg veel verlies aan rendement op.
- 11 Ja, het rijden van de treinen zeker. Want windenergie is hernieuwbaar. Er zijn natuurlijk wel kosten verbonden aan de productie en onderhoud van de treinen en windmolens.

Artikel: <https://www.ad.nl/economie/dieselboemeltjes-worden-vervangen-door-schone-treinen-op-waterstof~ac1a2cc4/>

TEMPO MAKEN MET ELEKTROCHEMIE

Klas	5 v
Subdomein	Processen en reacties
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Elektrochemie
Trefwoorden	Elektrochemie, waterstof, koolstofmono-oxide, mierenzuur, methanol
Vaardigheidsvraag	Informatiebegripsvraag

Chemie Magazine, mei 2018

TEMPO MAKEN MET ELEKTROCHEMIE

Door de grootschalige beschikbaarheid van wind- en zonne-energie staat elektrochemie volop in de belangstelling. Reden voor de TU Delft om te starten met ‘e-Refinery’, een nationaal initiatief dat zich sterk maakt voor het ontwikkelen en opschalen van de techniek om chemische stoffen te produceren met behulp van elektriciteit.

Wat houdt het proces precies in?

Dr. Ir. Paulien Herder, hoogleraar *Engineering systems design in energy & industry* aan de TU Delft en kartrekker e-Refinery: “Elektrochemie maakt de productie mogelijk van chemische stoffen met behulp van elektriciteit. Het is de synthese van chemische stoffen in een elektrochemische cel bestaande uit elektrodes, een elektrolyt en vloeibare of gasvormige reactanten. Een elektrochemische cel is een soort reactor: je zet er stroom op en er vindt een chemische reactie plaats doordat elektronen heen en weer gaan bewegen. Op laboratoriumschaal zijn het apparaatjes met twee platen. Je stopt er bijvoorbeeld CO₂ en water in en zet dat onder spanning. Daarmee wordt water gesplitst en wordt CO₂ gereduceerd tot CO en verder omgezet in bijvoorbeeld mierenzuur of methanol. Op die manier maak je moleculen door middel van elektriciteit.”

Aan de TU Delft wordt gestart met onderzoek naar het maken van stoffen in een elektrochemische cel.

Een elektrochemische cel is een soort reactor, zegt professor Paulien Herder.

- 1 Welke bestanddelen moet een elektrochemische cel bevatten?

Op laboratoriumschaal “zijn het apparaatjes met twee platen” wordt beweerd..

- 2 Leg uit dat bovenstaande beschrijving niet compleet is.
- 3 Licht toe uit welk soort materiaal de platen zijn gemaakt.

Volgens het artikel vindt er een chemische reactie plaats doordat elektronen heen en weer bewegen.

- 4 Wat klopt er niet aan deze uitspraak?

In de tekst worden micro- en macrobeschrijvingen door elkaar gebruikt.

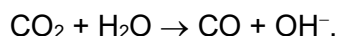
- 5 Geef voorbeelden uit het artikel waarbij beschrijvingen op microniveau weergegeven worden.

- 6 Geef ook voorbeelden uit het artikel waarbij beschrijvingen op macroniveau weergegeven worden.

Volgens het artikel worden bijvoorbeeld water en koolstofdioxide in de elektrochemische cel omgezet in andere stoffen als er voldoende spanning of stroom wordt aangebracht.

- 7 Leg uit dat dit proces geen beschrijving van een elektrochemische cel is.
8 Leg uit wat voor type reactie optreedt als er voldoende spanning of stroom is aangebracht.
9 Geef de halfreacties die aan de positieve en negatieve elektroden optreden bij splitsing van water als er voldoende spanning of stroom wordt aangebracht.
10 Leg uit of je bij dit proces moet spreken over aanleggen van spanning of stroom.

In dezelfde cel wordt ook CO_2 omgezet in CO . De niet kloppende halfreactie is:



Deze halfreactie is nog niet kloppend qua aantal deeltjes en qua lading. De lading maak je kloppend door links of rechts van de pijl elektronen, e^- , te plaatsen.

- 11 Neem deze halfreactie over en maak hem kloppend qua aantal deeltjes en lading.

Uit de gevormd reactieproducten kan mierenzuur of methanol gemaakt worden.

- 12 Geef de reactievergelijkingen waarbij uit de gevormde reactieproducten mierenzuur, HCOOH , gevormd wordt.
13 Evenzo de reactievergelijking waarbij methanol, CH_3OH , gevormd wordt.
14 Waarom zet men de gevormde reactieproducten om in mierenzuur en methanol?

Tempo maken met elektrochemie

- 1 Twee elektrodes, elektrolyt, vloeibare of gasvormige beginstoffen.
- 2 Je mist nog het elektrolyt en de reactanten in de beschrijving.
- 3 De platen moeten elektrische stroom kunnen geleiden, dus van metaal (of koolstofelektrode).
- 4 De elektronen bewegen niet heen en weer maar slechts één richting uit.
- 5 Microniveau betekent op deeltjesniveau: '.....doordat *elektronen heen en weer gaan bewegen.*'
En ook: 'Op die manier *maak je moleculen door middel van elektriciteit.*'
- 6 Macroniveau: op waarneembaar niveau: 'Je stopt er bijvoorbeeld *CO₂ en water* in en zet dat onder spanning. Daarmee wordt water gesplitst en wordt CO₂ gereduceerd tot CO en verder omgezet in bijvoorbeeld *mierenzuur of methanol.*'
- 7 Een elektrochemische cel levert zelf stroom terwijl hier stroom nodig is om het proces te laten verlopen.
- 8 Er vindt dan elektrolyse, een gedwongen redoxreactie, plaats.
- 9 Negatieve elektrode: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$.
Positieve elektrode: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$.
- 10 Er wordt een voldoende hoge spanning aangelegd zodat de halfreacties kunnen verlopen en er dus een elektrische stroom gaat lopen.
- 11 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO} + 2 \text{OH}^-$.
- 12 $2 \text{H}_2 + 2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HCOOH}$.
- 13 $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.
- 14 Het zijn beide vloeistoffen die, vergeleken met een gas, veel minder ruimte innemen. En een vloeistof is makkelijker via pijpleidingen te transporteren.

ZWEEDSE STRAALJAGER GOOIT BOM OP BRAND

Klas	3 hv
Subdomein	Processen en reacties
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Verbranding
Trefwoorden	Brandvoorwaarden, reactievergelijking, drukgolf, munitie
Vaardigheidsvraag	Informatiebegripsvraag

nos.nl, 25 juli 2018

Zweedse straaljager gooit bom op brand



Na het afwerpen van de bom was de brand gedoofd

In de strijd tegen de grote bosbranden die al meer dan een week woeden op verschillende plaatsen in Zweden, heeft het leger een bijzonder blusinstrument getest: een bom afgeworpen door een Gripen-gevechtsvliegtuig.

De test werd gedaan in Trångslet in het Älvdal waar een grote brand woedt op een militair schietterrein. De brandweer kan hier niet komen vanwege explosiegevaar en ook blusvliegtuigen en -helikopters mogen daardoor niet boven het gebied vliegen. Op het terrein ligt nog veel niet-ontploffte munitie die door de hitte van het vuur spontaan kan ontploffen. (...)

De 270 kilo zware bom werd vanaf 3 kilometer hoogte afgeworpen vanuit een JAS 39 Gripen-straaljager die met een snelheid van 500 kilometer per uur vloog.

Zweden gaat bosbranden te lijf met straaljagers

De bom trof doel en had volgens de leider van de operatie "een geweldig goed effect". De brand doofde en ook branden tot op 100 meter van de inslag werden gedoofd. Verder bleek het afwerpen van de bom geen negatief effect te hebben op branden die iets verder van de inslag woeden.

Laatste redmiddel

Volgens de brandweercommandant is de test daarmee geslaagd en kan dit blusmiddel voortaan worden ingezet bij branden op militair terrein. Voorlopig zal dat niet het geval zijn, denkt de commandant. "We zien het echt als laatste redmiddel als er echt niets anders meer mogelijk is."

Volgens het hoofd van de luchtwapenafdeling van het Zweedse leger is het een uniek experiment. "Volgens mij is het nog nooit eerder gebeurd dat een straaljager is ingezet om een bosbrand te blussen. Ik heb er in ieder geval nog nooit van gehoord." (...)

In Zweden hebben in de hete zomer van 2018 zware bosbranden gewoed.

- 1 Aan welke drie voorwaarden moet worden voldaan om een brand te krijgen?

Bij de ontploffing van een bom ontstaat een drukgolf.

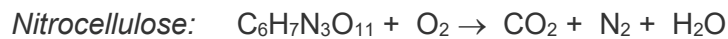
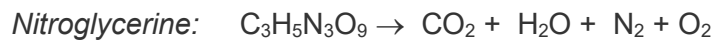
- 2 Leg uit waardoor de drukgolf de brand blust.

Men blust de brand niet gewoon met water vanwege de aanwezige niet-ontploffte munitie.

- 3 Leg uit waardoor de munitie die in het vuur komt, zal exploderen.

De munitie bevat onder andere nitrocellulose en nitroglycerine. Bij explosie treden voor die stoffen reacties op waarvan hierna de onvolledige reactievergelijkingen zijn gegeven.

- 4 Neem de onvolledige reactievergelijkingen over en maak ze kloppend.



- 5 Waarom zal men dit nieuwe blusmiddel hebben getest op een militair oefenterrein, maar zal men het niet daarbuiten inzetten?

Zweedse straaljager gooit bom op brand

- 1 Er is brandstof nodig, zuurstof en de ontbrandingstemperatuur moet zijn bereikt.
- 2 De bommen veroorzaken een drukgolf die voor een tijdelijk zuurstoftekort zorgt, waardoor het vuur dooft.
- 3 De benodigde activeringsenergie die nodig is wordt door de hoge temperatuur geleverd.
- 4 Nitroglycerine: $4 \text{ C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9 \rightarrow 12 \text{ CO}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ N}_2 + \text{O}_2$
Nitrocellulose: $4 \text{ C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_{11} + 9 \text{ O}_2 \rightarrow 24 \text{ CO}_2 + 6 \text{ N}_2 + 14 \text{ H}_2\text{O}$
- 5 Bij het militaire terrein konden geen slachtoffers vallen bij het gebruik van de bom, omdat het terrein verlaten was. In andere gebieden kunnen slachtoffers vallen.

Artikel: <https://nos.nl/artikel/2243216-zweedse-straaljager-gooit-bom-op-brand.html>

VATTENFALL START MET AANLEG VAN FOSSIELVRIJE STAALFABRIEK

Versie I

Klas	3 hv
Subdomein	Industriële processen en groene chemie
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Processen en duurzaamheid
Trefwoorden	Productie ijzer, fossielvrij, innovatief proces, duurzaam, reactievergelijkingen
Vaardigheidsvraag	Informatiebegripsvraag

Versie II

Klas	5 hv
Subdomein	Industriële processen en groene chemie
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Groene chemie
Trefwoorden	Productie ijzer, innovatief proces, atomeconomie, reactiewarmte, principes groene Chemie
Vaardigheidsvraag	Informatiebegripsvraag

<https://www.nuon.com>, 20 juni 2018

Vattenfall start met aanleg van fossielvrije staalfabriek

Voor het eerst in de geschiedenis van de staalproductie is er kans op een technologieshift. Vattenfall en het Zweedse staalbedrijf SSAB en mijnonderneming LKAB hebben in Zweden de eerste spade in de grond gestoken voor de aanleg van een wereldwijd unieke proeffabriek voor staal op basis van waterstof. De drie bedrijven zijn verenigd in een joint venture onder de naam HYBRIT en investeren gezamenlijk 1.4 miljard Zweedse kronen.

Nu nog worden kolen en cokes gebruikt om ijzererts tot ijzer te reduceren. Het idee achter HYBRIT is om waterstof te gebruiken dat geproduceerd wordt met elektriciteit uit fossielvrije bronnen. De uitstoot bestaat dan uit water in plaats van uit CO₂. De proeffabriek komt te staan in Luleå, in het noorden van Zweden.

Grote verlaging van de uitstoot

De eerste fase was een haalbaarheidsstudie die voor een groot deel door het Zweeds Energieagentschap is gefinancierd. Het initiatief kan de totale CO₂-uitstoot in Zweden met 10% verlagen. De verlaging in Zweden wordt cruciaal genoemd voor het land om de doelen van de Overeenkomst van Parijs te kunnen halen.

"Het is bijzonder positief dat we de volgende stap kunnen zetten in het verwezenlijken van deze unieke proeffabriek, zowel voor het project als voor de uitdagingen waar het klimaat ons voor stelt. De elektrificatie van de industrie en klimaatslim waterstof worden cruciale factoren in het bereiken van een lagere uitstoot en het verwezenlijken van een fossielvrije samenleving", aldus Magnus Hall, CEO van Vattenfall.

Economisch haalbaar

De doelstelling is om in 2035 een volledig fossielvrij productieproces voor staal te hebben. Het voorbereidende haalbaarheidsonderzoek laat zien dat fossielvrij staal in de

toekomst in de markt kan concurreren met traditioneel staal omdat de hoeveelheid elektriciteit uit fossielvrije bronnen zal afnemen terwijl de aan CO₂-uitstoot verbonden kosten zullen toenemen.

Staal is in de moderne maatschappij een belangrijk element, en verwacht wordt dat de wereldwijde vraag ernaar zal toenemen. Als er geen nieuw proces voor op erts gebaseerde staalproductie gevonden kan worden, zal de CO₂-uitstoot door de staalindustrie in 2050 zowat 25 procent hoger zijn.

Versie I

Staal bestaat grotendeels uit ijzer, dat wordt gemaakt uit ijzererts. Verschillende ijzerertsen bevatten hematiet, Fe₂O₃(s) of magnetiet, Fe₃O₄(s). Het massapercentage ijzer in hematiet is zo'n 70 %.

- 1 Laat via een berekening zien dat het klopt dat het massapercentage ijzer in hematiet ongeveer 70 % is.

In magnetiet is het massapercentage ijzer hoger dan in hematiet. Toch gebruikt men liever het ijzererts dat hematiet bevat dan het ijzererts dat magnetiet bevat.

- 2 Beredeneer wat er met het ijzererts dat magnetiet bevat aan de hand moet zijn.

Bij de bereiding van ijzer in een hoogoven met behulp van cokes/steenkool en luchtzuurstof, ontstaat eerst koolstofmono-oxide uit koolstof (cokes/steenkool) en zuurstof. Vervolgens reageert het ijzeroxide in het erts met koolstofmono-oxide tot ijzer en koolstofdioxide.

- 3 Geef de vergelijkingen (met fase-aanduidingen) voor de beide reacties tijdens de productie van het ijzer uitgaande van erts met magnetiet..

HYBRIT

Zweedse bedrijven werken samen aan een nieuw proces om ijzer te bereiden met waterstof. Bij de nieuwe bereiding van ijzer ontstaan water en ijzer.

- 4 Geef de vergelijking (met fase-aanduiding) voor de reactie tussen hematiet en waterstof.

Om het proces duurzaam te mogen noemen moet het waterstof aan bepaalde voorwaarden voldoen.

- 5 Geef aan hoe het waterstof geproduceerd moet worden om het duurzaam te laten zijn.

Het gehele proces om ijzer te produceren met behulp van waterstof is duurzamer dan het proces met behulp van koolstof.

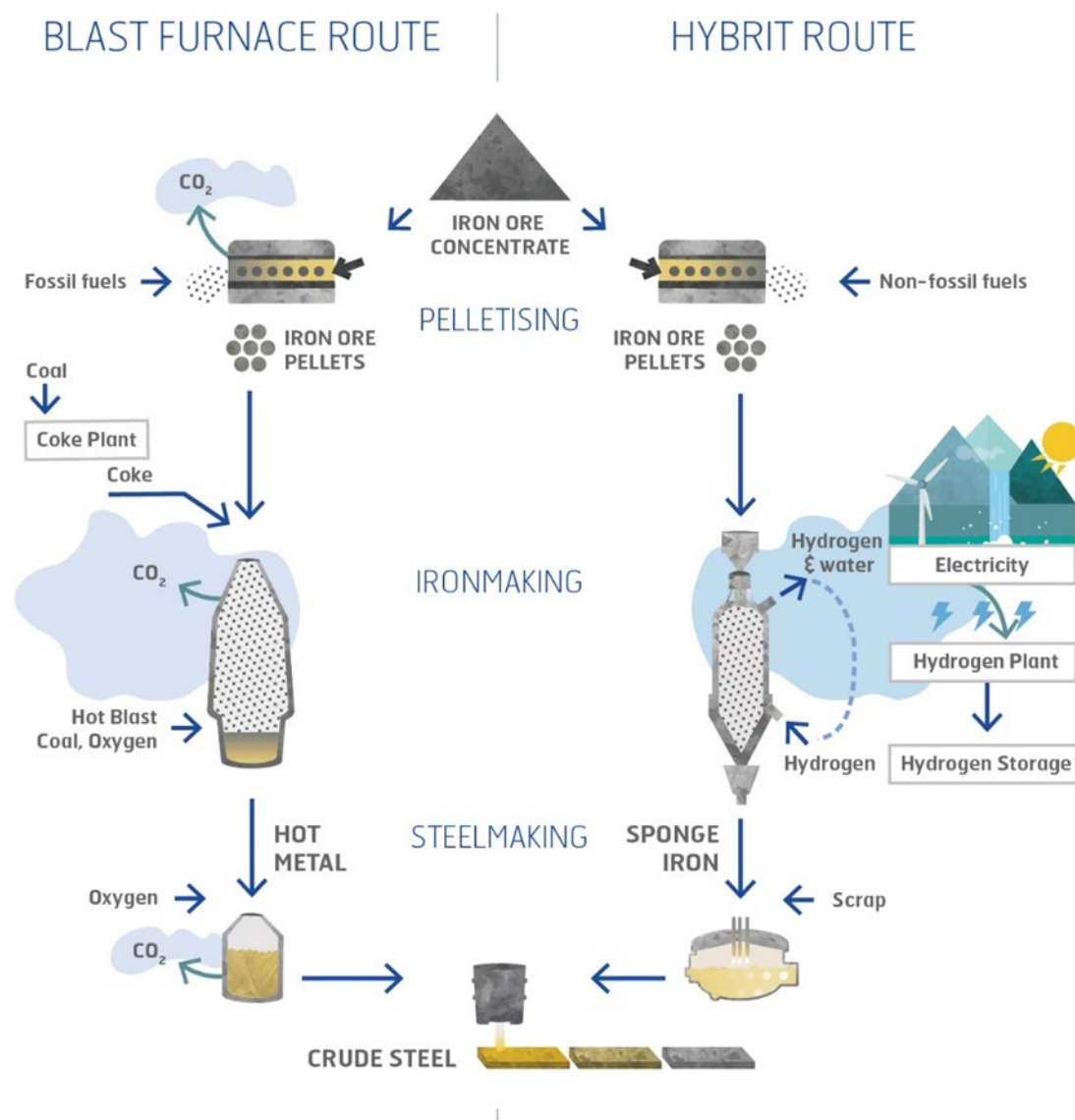
- 6 Geef minimaal twee redenen waarom het proces met waterstof duurzamer is.

In het begin van het artikel wordt het begrip technologieshift genoemd.

- 7 Leg uit wat met dit begrip wordt bedoeld.

Versie II

Staal bestaat grotendeels uit ijzer. In het artikel wordt een nieuwe manier beschreven om ijzer te produceren. In figuur 1 worden de oude en de nieuwe manier met elkaar vergeleken.



Figuur 1

Links staat de oude route, het hoogovenproces (Blast Furnace route) en rechts de nieuwe, de directe reductie met waterstof (HYBRIT route).

Bij het *hoogovenproces* worden koolstof en lucht toegevoerd. Deze reageren met elkaar tot koolstofmono-oxide. Het koolstofmono-oxide reageert met het ijzer(III)oxide, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, in het ijzererts tot gesmolten ijzer en koolstofdioxide.

Bij de *directe reductie* reageert waterstof met het ijzer(III)oxide in het ijzererts tot ijzer en water.

Onder reductie verstaat men in de scheikunde het opnemen van elektronen.

- 1 Leg uit waarom de HYBRIT route (rechts) een directe reductie wordt genoemd.
- 2 Leg uit welk deeltje de reductor en welk deeltje de oxidator is bij de directe reductie.
- 3 Geef de reactievergelijking (met fase-aanduidingen) voor het directe reductie proces. Ga uit van gasvormig water.

Het hoogovenproces is wel een reductie maar noemt men niet *directe reductie*.

- 4 Leg uit waarom men het hoogovenproces niet *directe reductie* noemt.
- 5 Geef de reactievergelijkingen (met fase-aanduidingen) voor het hoogovenproces. Ga uit van gasvormig water.

Uit het schema en het artikel kun je afleiden dat het rechter proces (de HYBRIT route) groener is.

- 6 Leg met behulp van het artikel en het schema uit hoe het waterstof bereid zal worden.
- 7 Noem minstens drie principes uit de Groene Chemie die bij het rechter proces gunstiger zijn dan bij het proces in de hoogoven.
- 8 Bereken voor beide processen de atoomeconomie.
- 9 Bereken voor beide processen de reactiewarmte.
- 10 Leg uit of de antwoorden op vraag 8 of 9 nog informatie geven over het vergroenen van de ijzerproductie.

Er is één nadeel aan de directe reductie route. Staal is een 'mengsel' van ijzer en koolstof. Het koolstof dient om het staal harder te maken.

- 11 Leg uit welk nadeel je hebt bij de directe reductie.

Fossielvrije staalfabriek

Versie I

- 1 $2 \times 55,85 / (2 \times 55,85 + 3 \times 16,00) \cdot 100 = 69,94 \%$. Afgerond inderdaad zo'n 70 %.
- 2 Het ijzererts dat magnetiet bevat, zal een lager gehalte aan magnetiet bezitten. Hierdoor is het ijzerpercentage van het erts dan toch lager dan bij het erts dat hematiet bevat.
- 3 $2 \text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO(g)}$
 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)} + 4 \text{CO(g)} \rightarrow 3 \text{Fe(s)} + 4 \text{CO}_2\text{(g)}$
- 4 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{Fe(s)} + 3 \text{H}_2\text{O(l)}$, eventueel $\text{H}_2\text{O(g)}$
- 5 Het waterstof moet geproduceerd worden met behulp van wind- of zonne-energie, die gebruikt worden om de elektriciteit op te wekken om water te elektrolyseren. Dan is het waterstof duurzaam geproduceerd.
- 6 Bij deze bereiding gebruik je geen fossiele brandstof, waardoor er geen CO_2 vrijkomt. Je hebt dus minder schadelijk afval, alleen water.
- 7 Een technologieshift betekent dat het oude proces in zijn geheel opzij is gezet. Hier: een heel nieuwe methode is bedacht om ijzer te produceren.

Versie II

- 1 In de hoogoven reageert eerst koolstof met luchtzuurstof tot koolstofmono-oxide. Daarna wordt ijzer gevormd uit ijzererts. Een tweetrapsreactie. Met waterstof gebeurt het in één stap.
- 2 Fe^{3+} is de oxidator, deze neemt elektronen op. Er ontstaat Fe. Dan is H_2 de reductor.
- 3 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{Fe(l)} + 3 \text{H}_2\text{O(g)}$
- 4 Ook hierbij wordt ijzer(III) omgezet in ijzer, dus CO is de reductor. Alleen moet CO eerst nog gemaakt worden door reactie met koolstof.
- 5 $2 \text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO(g)}$
 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3 \text{CO(g)} \rightarrow 2 \text{Fe(l)} + 3 \text{CO}_2\text{(g)}$
- 6 Wind- of zonne-energie worden omgezet in elektriciteit. Met behulp van die elektriciteit wordt water ontleed in zuurstof en waterstof.
- 7 Er wordt geen koolstofdioxide gevormd.
Er worden geen fossiele brandstoffen gebruikt.
Gebruik van hernieuwbaar waterstof.
Minder reactiestappen.
- 8 **Hoogoven:** totale reactievergelijking:
 $6 \text{C(s)} + 3 \text{O}_2\text{(g)} + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} \rightarrow 4 \text{Fe(l)} + 6 \text{CO}_2\text{(g)}$
Atoomeconomie: $4 \times 55,85 / (6 \times 12,01 + 6 \times 16,00 + 4 \times 55,85 + 6 \times 16,00) \times 100\% = 45,8\%$
Directe reductie (HYBRIT): reactievergelijking $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3 \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{Fe(l)} + 3 \text{H}_2\text{O(g)}$
Atoomeconomie: $2 \times 55,85 / (2 \times 55,85 + 3 \times 16,00 + 3 \times 2,016) \times 100\% = 67,4\%$.
- 9 **Hoogoven:** $\Delta E = 2x E_{\text{ontleding Fe}_2\text{O}_3} + 6x E_{\text{vorming CO}_2} + 4x E_{\text{smeltwarmte Fe(s)}}$
Hoogoven: $\Delta E = 2 \times 8,24 \cdot 10^5 - 6 \times 3,935 \cdot 10^5 + 4 \times 0,276 \cdot 10^5 = -6,03 \cdot 10^5 \text{ J per 4 mol ijzer} = -1,51 \cdot 10^5 \text{ J per mol Fe}$
Directe reductie: $\Delta E = E_{\text{ontleding Fe}_2\text{O}_3} + 3x E_{\text{vorming H}_2\text{O(g)}} + 2x E_{\text{smeltwarmte Fe(s)}}$
Directe reductie: $\Delta E = 8,24 \cdot 10^5 - 3 \times 2,42 \cdot 10^5 + 2 \times 0,276 \cdot 10^5 = 1,53 \cdot 10^5 \text{ J per 2 mol Fe} = 0,77 \cdot 10^5 \text{ J per mol Fe}$.
- 10 Bij de directe reductiemethode is de atomeconomie beter. Er gaat minder stof verloren. Bij de directe reductie is het proces endotherm, bij de hoogoven exotherm. Dit komt mede door het gesmolten ijzer. Als je de stolwarmte van het ijzer kunt gebruiken, zijn beide processen exotherm.
- 11 Bij de directe reductiemethode moet het ijzer nog gemengd worden met wat koolstof om staal te produceren. Dit is een extra stap.

Artikel: <https://www.nuon.com/nieuws/nieuws/2018/vattenfall-start-met-aanleg-van-fossielvrije-staalfabriek/>

Video: <https://youtu.be/zk5-8DM0OvA>

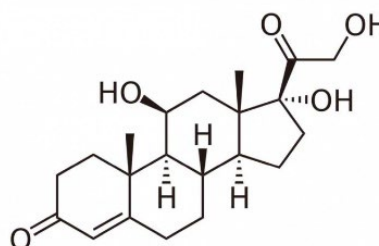
PLEISTER MEET STRESS

Klas	5,6 v
Subdomein	Processen en reacties
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Polymerisatie
Trefwoorden	Polyadditie, copolymeer, initiator, monomeer, cortisol, geleiding, ester, crosslink, radicaalmechanisme, membraan
Vaardigheidsvraag	Informatiebegripsvraag

www.c2w.nl, 24 juli 2018

Pleister meet stress

Stanford-onderzoekers werken aan een pleister die het stresshormoon cortisol detecteert in menselijk zweet. Wanneer je vermoedt dat je acuut in de stress zit hoef je zo geen dagen meer te wachten op een lab-uitslag die het bevestigt, suggereren Alberto Salleo en collega's in *Science Advances*.



Dat cortisol (zie de afbeelding) wordt aangemaakt in de bijnierschors en is een betere indicatie voor stress dan fysische waarden als de hartslag, de lichaamstemperatuur of de geleidbaarheid van het zweet. Probleem is alleen dat het molecuul onder fysiologische condities niet geladen is. Met zogeheten *organic electrochemical transistors* (OECT's), de meest populaire 'draagbare' sensoren van dit moment, kun je het daarom nooit rechtstreeks detecteren.

Vandaar dat Salleo en postdoc Onur Parlak het indirect doen. Ze gebruiken een membraan met nanoporiën waarvan ze de grootte dusdanig instellen dat cortisol er als enige algemeen voorkomende zweetcomponent in blijft steken. Die moleculen blokkeren deels de passage van natrium- en kaliumionen uit het zweet. Die zijn wél geleidend en prima detecteerbaar met een OECT die bovenop het poreuze membraan zit.

Uiteraard is het daarbij de kunst die poriën precies goed te krijgen. Dat is een kwestie van een nauwkeurig gekozen mix van monomeer, crosslinker en initiator, die je laat polymeriseren vanuit het juiste oplosmiddel. Dichloormethaan voldoet tot nu toe het beste.

Tussen membraan en huid zit een tweede membraan met veel grotere poriën, dat zweet actief opzuigt en dient als bufferreservoir om de meting te stabiliseren.

Voorzichtige tests op studenten die hun cortisolproductie kunstmatig opjoeven door 20 minuten hard te lopen, doen vermoeden dat het werkt. De pleister gaf vrijwel hetzelfde aan als een traditionele labtest.

In principe is de cortisoladsorptie reversibel. Pas bij onnatuurlijk hoge concentraties slaat het membraan permanent dicht. Zolang je daar ruim onder blijft zie je een evenwicht tussen de moleculen in de poriën en die in de vloeistof er onder. Dat je desondanks niet continu kunt meten met de pleister, komt doordat het zweet niet wordt verversd zolang hij op de huid zit. Losnemen en afspoelen kan wél.

bron: Stanford

Cortisol

Het hormoon cortisol kan gezien worden als stressfactor. Het wordt uitgescheiden in menselijk zweet. Het meten van de hoeveelheid cortisol onder stress is moeilijk doordat gebruikelijke sensoren (OECT's) dat niet rechtstreeks kunnen.

- 1 Leg uit waarom het rechtstreeks meten van cortisol met OECT's niet lukt.

Het cortisol kan echter wel indirect gemeten worden met behulp van een membraan.

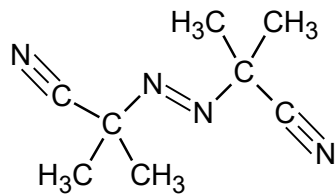
- 2 Leg uit hoe de cortisolconcentratie daarbij indirect gemeten wordt.

Cortisol zit opgelost in zweet. Dat betekent dat het goed oplosbaar is in waterig milieu.

- 3 Leg op microniveau uit waardoor cortisol goed oplost in waterig milieu.

Membraan

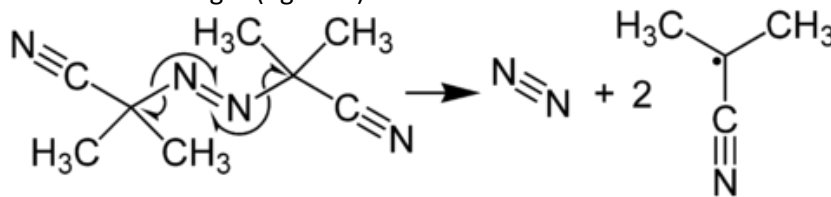
Het membraanmateriaal is gemaakt door een nauwkeurig gekozen mix van monomeer, crosslinker en initiator te laten polymeriseren. De initiator is azobisisobutyronitril (AIBN, figuur 1).



Figuur 1 Structuurformule azobisisobutyronitrilmolecuul (AIBN)

Azobisisobutyronitril

Azobisisobutyronitril ontleedt bij verwarming en vormt daarbij twee vrije radicalen en een molecule stikstofgas (figuur 2).



Figuur 2 Vorming radicalen

De voornaamste toepassing van azobisisobutyronitril is dan ook als bron van radicalen om ketenpolymerisatiereacties op gang te brengen. Azobisisobutyronitril is een witte kristallijne stof. Het is vrijwel onoplosbaar in water, maar het lost op in organische oplosmiddelen.

Bron: Wikipedia

De lengte van de te vormen polymeermoleculen is afhankelijk van het percentage initiator.

- 4 Licht deze uitspraak toe.

Het monomeer is methacrylzuur (MA), met de systematische naam methylpropeenzuur.

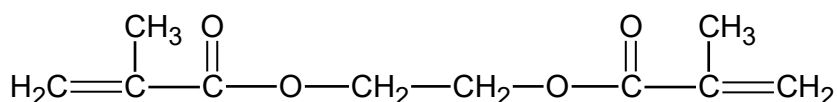
- 5 Geef de structuurformule van een methacrylzuurmolecuul.

- 6 Teken de structuurformule van een stuk uit het midden van polymethacrylzuurketen. Teken minstens drie eenheden.

De polymerisatie verloopt via een radicaalmechanisme.

- 7 Geef de vervolgstappen (in structuurformules) na de vorming van de radicalen uit de initiator. Gebruik $R\bullet$ als initiatorradicaal.

De crosslinker die gebruikt wordt, is ethyleenglycoldimethacrylaat (EDMA, figuur3).



Figuur 3 Structuurformule ethyleenglycoldimethacrylaatomolecuul

- 8 Leg uit waardoor EDMA moleculen als crosslinker kunnen werken.

Door het crosslinken is een copolymeer ontstaan.

- 9 Teken de structuurformule van een stukje uit het netwerk van dit copolymeer.
10 Leg uit wanneer het netwerk leidt tot een elastisch materiaal en wanneer tot een thermoharder.

De stof EDMA is gevormd uit MA en glycol. Glycol is ethaan-1,2-diol.

- 11 Laat via een reactievergelijking in structuurformules zien hoe EDMA gevormd wordt uit MA en glycol.

De vorming van het copolymeer vindt plaats in een organisch oplosmiddel, namelijk in dichloormethaan.

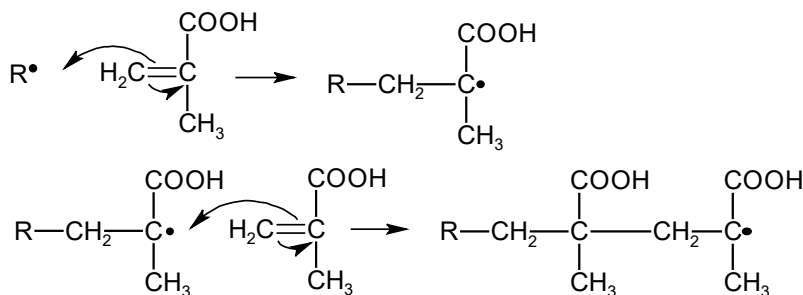
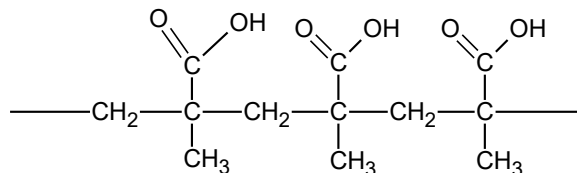
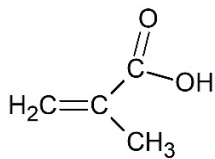
- 12 Geef de structuurformule en de ruimtelijke structuur van een dichloormethaanmolecuul.
13 Leg op microniveau uit dat de stoffen AIBN en EDMA slecht oplosbaar in water zijn.
14 Leg ook uit dat de stoffen AIBN en EDMA wel oplosbaar zijn in het polaire oplosmiddel dichloormethaan.

In de bron uit Wikipedia staat als eerste zin 'Azobisisobutyronitril ontleedt bij verwarming en vormt daarbij twee vrije radicalen en een molecule stikstofgas'. Deze formulering is niet geheel juist.

- 15 Wat klopt er niet aan deze formulering?

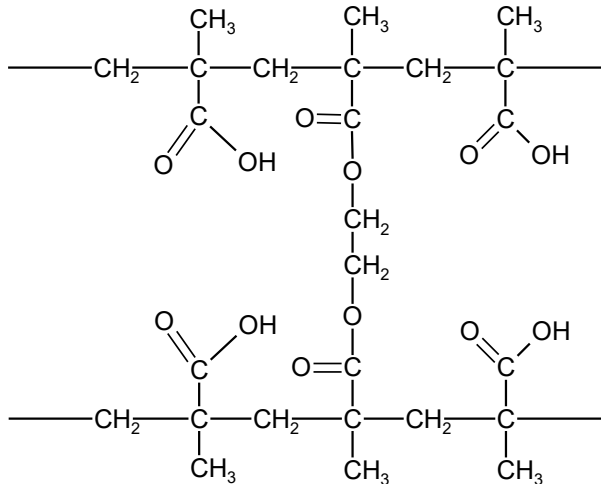
Pleister meet stress

- 1 Het cortisolmolecuul bevat geen geladen deel dus met een apparaat dat de ionenconcentratie meet, is de concentratie cortisol niet te meten.
- 2 De sensor meet de overgebleven $[K^+]$ en $[Na^+]$ in de vloeistof die het membraan passeert. Het cortisol kan het membraan niet passeren en blokkeert hierdoor de doorgang voor de ionen in het zweet. Deze afname van geleidbaarheid is wel te meten en daaruit dan ook de cortisol-concentratie.
- 3 Cortisolmoleculen hebben diverse groepen (OH-groepen en C=O groepen) die met watermoleculen H-bruggen kunnen vormen.
- 4 De initiator maakt radicalen aan. Hoe meer radicalen des te meer monomeermoleculen een startreactie maken. De hoeveelheid monomeer wordt verdeeld over de aanwezige radicalen. Dus de lengte van de polymereermoleculen zal kleiner worden.



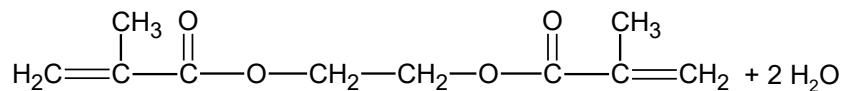
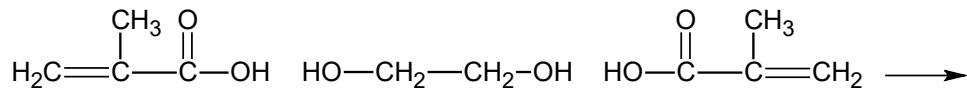
- 8 EDMA kan aan twee kanten van het molecuul reageren met C=C-bindingen van het monomeer methylpropeenzuur. Het kan dus reageren met de ene polymethacrylzuurketen en ook met een andere.

9

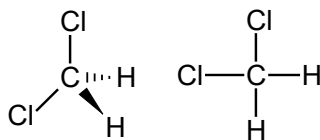


- 10 Als er verhoudingsgewijs weinig EDMA aanwezig is ten opzichte van de hoeveelheid MA krijg je slechts weinig crosslinks en dus ontstaat er een elastomeer. Bij relatief veel EDMA ontstaan veel crosslinks en dus ontstaat een thermoharder.

11



12



- 13 De moleculen AIBN en EDMA hebben geen OH-groepen of NH-groepen dus kunnen de H-bruggen in water niet verbreken.
- 14 Beide stoffen zijn polair en dus zullen de moleculen elkaar kunnen binden.
- 15 De beschrijving is eerst op deeltjesniveau, maar eindigt met '*...molecule stikstofgas*'. Hier spreek je tegelijk van deeltjes, molecule, als van de stof, stikstofgas. Eén molecuul maakt nog geen gas.

Artikel

<https://www.c2w.nl/nieuws/pleister-meet-stress/item20074>

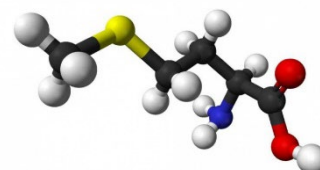
Het artikel uit Science Advances: <http://advances.sciencemag.org/content/4/7/eaar2904> .

BROEIKASGAS WORDT VOEDINGSSUPPLEMENT

Klas	5,6 v
Subdomein	Processen en reacties
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Organische reacties
Trefwoorden	Methionine, methional, enzymen, methylmercaptaan, HCN, essentieel aminozuur, decarboxylering, partiele gasdruk
Vaardigheidsvraag	Informatiebegripsvraag

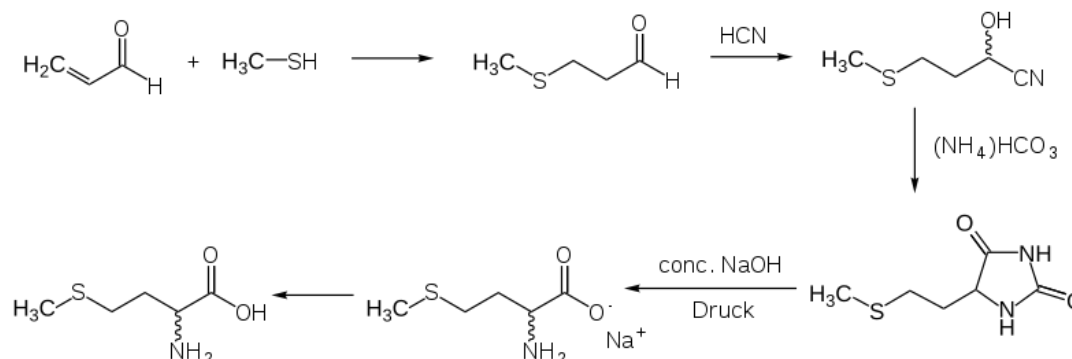
www.c2w.nl, 30 juli 2018

Broeikasgas wordt voedingssupplement



Zet decarboxylase-enzymen in de achteruit en ze kunnen koolstofdioxide vastleggen in aminozuren. Het werkt veel beter dan je zou verwachten en er is nog een markt voor ook, schrijven Arne Skerra en collega's van de TU München in *Nature Catalysis*.

Ze denken met name aan de productie van methionine, een essentieel aminozuur dat zoogdieren en pluimvee niet zelf kunnen aanmaken. Wereldwijd wordt per jaar een miljoen ton methionine verkocht als diervoedingssupplement. Voor het overgrote deel komt het uit de petrochemie: het bekendst is het 50 jaar geleden door Degussa (inmiddels Evonik) ontwikkelde proces dat werkt met methylmercaptaan, acroleïne en waterstofcyanide als grondstoffen (figuur 1). Met name vanwege dat waterstofcyanide (ook bekend als blauwzuurgas) wil Evonik al jaren van dat proces af.



Figuur 1 Productieproces methionine (bron: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Methionin-Synthese.svg>)

Skerra's idee keert in feite de natuurlijke degradatie van methionine en andere aminozuren om. Die verloopt via de zogeheten Ehrlich-route: eerst deaminering tot een alfa-ketozuur, dan decarboxylering tot een *fusel aldehyde* dat weer kan doorreageren tot *fusel alcohol*, in het Nederlands foezelolie. In het geval van methionine heet het aldehyde methional; aardappelchips ontleen daar grotendeels hun smaak aan.

Methional is veel makkelijker te produceren dan methionine en in principe kan elk enzym twee kanten uit werken. Maar tot nu toe dacht men dat het met decarboxylase-enzymen een lastig verhaal zou worden. Onder atmosferische omstandigheden, dus bij een lage partiële CO₂-druk, is de decarboxylering in elk geval onomkeerbaar; het evenwicht ligt dan zelfs zo

ver naar rechts dat er een onwerkbaar hoge CO₂-druk voor nodig leek te zijn om het de andere kant op te krijgen.

Skerra's groep heeft nu laten zien dat het heel erg meevalt. Mits je een geschikt decarboxylase uitzoekt (in de praktijk eentje uit *Lactococcus lactis*) en een aminozuurdehydrogenase toevoegt dat het alfa-ketozuur snel laat doorreageren tot methionine. Slechts 2 bar CO₂ blijkt dan al voldoende voor een meetbare omzetting, en de opbrengst is nog een stuk te verhogen door te sleutelen aan de enzymstructuren.

Inmiddels zitten ze in München op een omzetting van 40 %. Dat is op labschaal, maar aan de opschaling wordt gewerkt. Volgens Skerra kan het niet anders of zijn proces is efficiënter dan de natuurlijke methionine-aanmaak via fotosynthese waar veertien enzymen voor nodig zijn in plaats van twee.

Voordeel boven de petrochemische productie is dat je geen waterstofcyanide meer nodig hebt én dat de enzymen alleen L-methionine aanmaakt, de 'natuurlijke' vorm. De petrochemische route leverde altijd 50 % D-methionine op, het onnatuurlijke spiegelbeeld waar het vee niet veel aan heeft.

bron: TU München

Men heeft een nieuwe route ontwikkeld voor de productie van het essentiële aminozuur methionine.

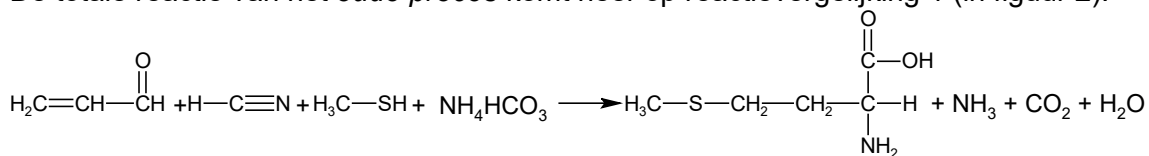
- 1 Wat wordt bedoeld met essentieel in dit verband?

Het oude proces (Degussa)

Tot nu toe werd methionine geproduceerd uit de grondstoffen acroleïne (CH₂=CH-CHO), methylmercaptaan (CH₃SH) en waterstofcyanide (HCN). Het proces verloopt in een aantal stappen (zie figuur 1 in het artikel). Bij de vierde stap ontstaan ook CO₂ en NH₃. Bij de laatste stap mis je een stof die nodig is bij die laatste stap.

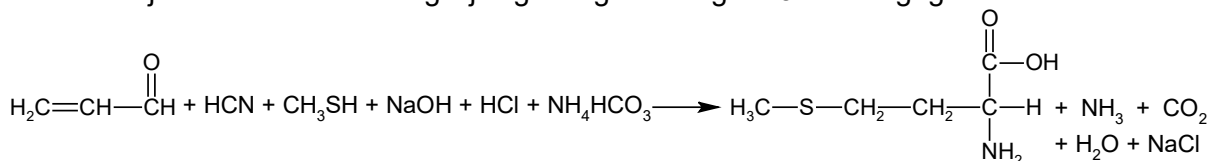
- 2 Welke deeltje/stof mis je bij de laatste stap? Licht je antwoord toe.
- 3 Geef van alle stappen de reactievergelijking in structuurformules.

De totale reactie van het *oude proces* komt neer op reactievergelijking 1 (in figuur 2).



Figuur 2 Reactievergelijking 1

Het rendement van hiervan is maximaal 50%. Voor de berekening van atomeconomie en *E*-factor heb je de bruto reactievergelijking nodig die in figuur 3 is weergegeven.



Figuur 3 Brutoreactievergelijking oude proces

- 4 Bereken de atomeconomie en de *E*-factor voor de bruto reactievergelijking.

De oorzaak van het feit dat het rendement maximaal 50% is, heeft te maken met stereo-isomerie. Methionine heeft twee stereo-isomeren: L-methionine en D-methionine. Slechts één van beide stereo-isomeren kan door het vee gebruikt worden.

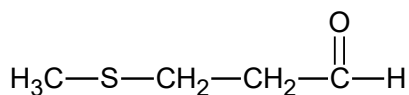
- 5 Leg aan de hand van de structuurformule van het methioninemolecuul uit waardoor methionine stereo-isomeren heeft.
- 6 Waarom kan het vee slechts een van beide stereo-isomeren gebruiken?

Het nieuwe proces (Skerra)

In het nieuwe proces wordt slechts de L-vorm van methionine gevormd.

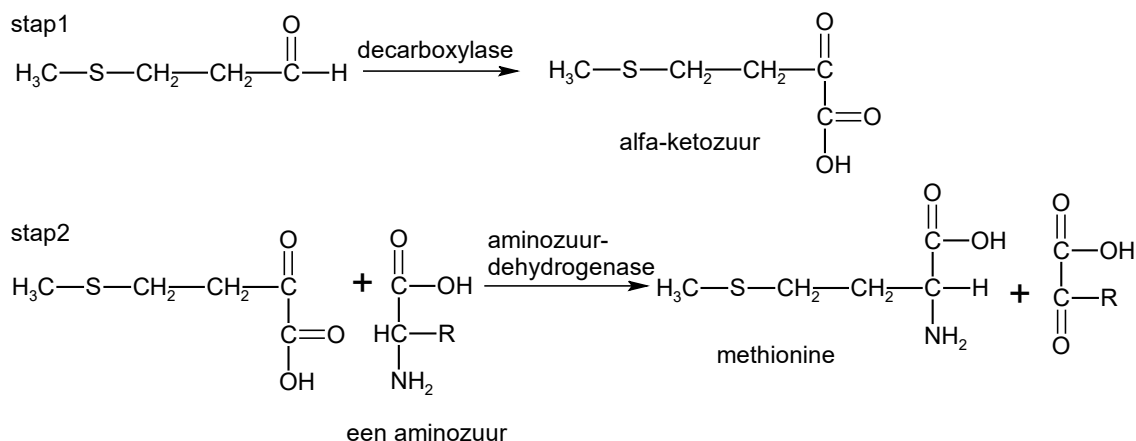
- 7 Waarom ontstaat de D-vorm van methionine niet in het nieuwe proces?

In het nieuwe proces keert men het proces van afbraak van methionine om. De uitgangsstof daarbij is methional (figuur 4).



Figuur 4 Structuurformule methionalmolecuul

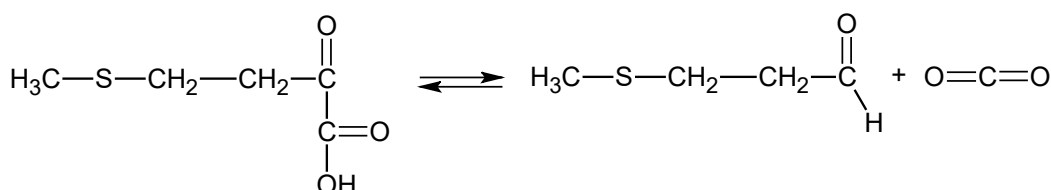
Methional reageert met koolstofdioxide tot methionine. Hiertoe worden een decarboxylase en een aminodehydrogenase als enzymen ingezet. De eerste stap is de vorming van een alfa-ketozuur. Daarna zet een enzym het alfa-ketozuur samen met een aminozuur om in onder andere methionine. In figuur 5 worden de twee stappen van het proces schematisch weergegeven.



Figuur 5 Vorming methionine uit methional

- 8 Wat mis je in stap 1 van figuur 5? Licht je antwoord duidelijk toe.

Lang werd gedacht dat de decarboxyleringsstap onomkeerbaar zou zijn. Onder atmosfeerachtige omstandigheden verloopt de decarboxylering van het alfa-ketozuur echter prima (zie figuur 6).



Figuur 6 Evenwicht decarboxylering

Het omgekeerde proces, dus het weer inbouwen van koolstofdioxide, zou daarom alleen onder extreem hoge CO₂-druk verlopen.

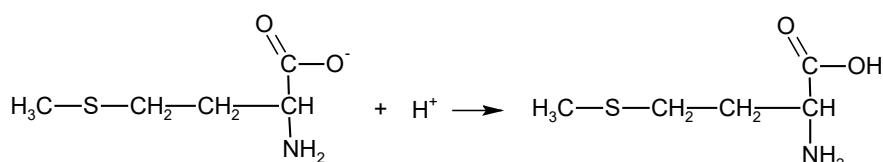
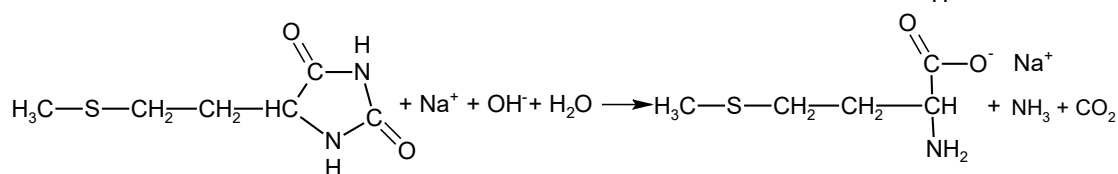
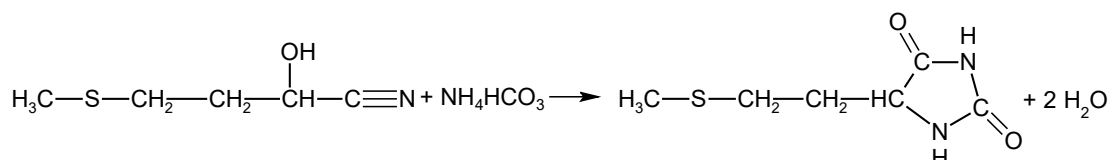
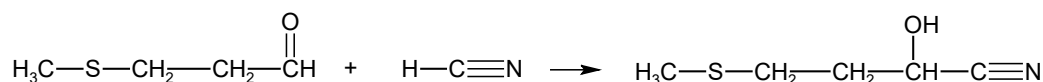
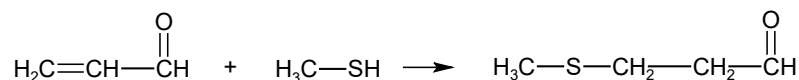
- 9 Leg uit dat onder atmosferische omstandigheden de partiele gasdruk van CO₂ erg laag is.
- 10 Licht toe waarom het evenwicht van de decarboxyleringsstap sterk links ligt bij een extreem hoge CO₂-druk.

Door een geschikt decarboxylase te kiezen, kon de decarboxyleringsstap al bij een lagere druk verlopen.

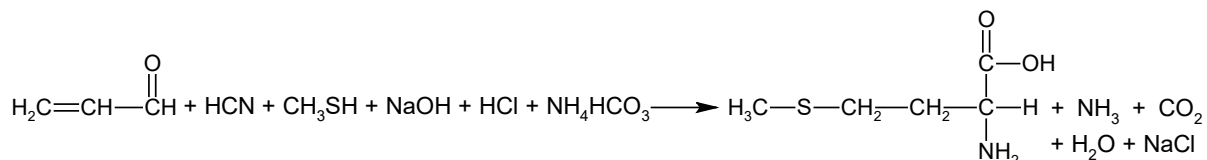
- 11 Welke twee voordelen heeft het nieuwe proces ten opzichte van het oude?

Broeikasgas wordt voedingssupplement

- 1 Essentieel houdt in dat het vee het zelf niet kan maken.
- 2 Je mist H^+ : het negatieve zuurstofatoom bindt een H^+ en wordt een neutrale OH-groep.
- 3



4



Atomeconomie =

$$\frac{m_{\text{product}}}{m_{\text{beginstoffen}}} \times 100\% = \frac{149,227}{56,062 + 27,028 + 48,122 + 39,997 + 36,461 + 79,06} \times 100\% = 52,04\%$$

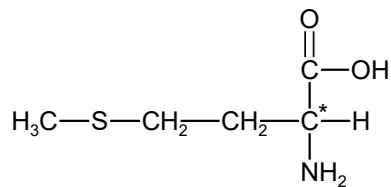
Bij de *E*-factor moet je rekening houden met het rendement dat 50% is voor het oude proces.

E-factor =

$$\frac{m_{\text{beginstoffen}} - m_{\text{werkelijke opbrengst product}}}{m_{\text{werkelijke opbrengst product}}} =$$

$$\frac{56,062 + 27,028 + 48,122 + 39,997 + 36,461 + 79,06 - \frac{50}{100} \times 149,227}{\frac{50}{100} \times 149,227} = 2,84$$

- 5 Methionine heeft een asymmetrisch C-atoom, nl het tweede C-atoom: C*.



- 6 Een enzym bindt slechts een van de beide stereo-isomeren want alleen die past in het reactieve centrum van het enzym.
- 7 In het nieuwe proces werkt men met enzymen die slechts een van beide isomeren maken.
- 8 Je mist de koolstofdioxide die ingebouwd wordt.
- 9 De partiele gasdruk van CO₂ is zeer laag: de atmosfeer bevat slechts 0,04% CO₂.
- 10 Als de partiele gasdruk van CO₂ hoog is, betekent dit dat de [CO₂] erg hoog is. Als je de concentratie rechts van de evenwichtspijl verhoogt, verschuift het evenwicht naar links (want een evenwicht probeert altijd de verandering die aangebracht wordt, zoveel mogelijk teniet te doen).
- 11 Je hebt geen waterstofcyanide meer nodig. Je maakt uitsluitend het gewenste L-methionine.

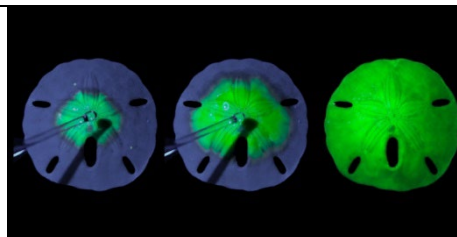
KALK WORDT PEROVSKIET

Klas	4 v
Subdomein	Bindingen, structuren en eigenschappen
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Toepassing zout
Trefwoorden	Perovskiet, zonnecel, methylammonium, eenheidscel, oplosbaarheid, kristalrooster, evenwicht
Vaardigheidsvraag	Informatie-begripsvraag

C2W, juli 2018

Kalk wordt perovskiet

In Amsterdam is een methode ontwikkeld om biomineralen om te zetten in een perovskiet. Zo kun je een zonnecel maken in de vorm van een zee-egelskelet, claimen Wim Noorduin en collega's van het FOM-instituut Amolf in *Nature Chemistry*.



Zulke biomineralen bestaan voornamelijk uit calciumcarbonaat (CaCO_3). Het voor zonnecellen gebruikte perovskiet heet voluit methylammoniumloodhalideperovskiet en is opgebouwd uit methylammoniumionen (CH_3NH_3^+), die opgesloten zitten in een rooster van positief geladen loodionen (Pb^{2+}) en negatief geladen halogeenionen (X^- , waarbij X naar keuze Cl, Br of I is). Om van het een het andere te maken, moet je dus eerst Ca^{2+} vervangen door Pb^{2+} en vervolgens elke CO_3^{2-} door twee stuks $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$. En dat allemaal zonder dat onderweg de hele kristalstructuur instort.

Dat dit überhaupt kan, heeft alles te maken met het feit dat CaCO_3 , PbCO_3 en PbX_2 alledrie orthorombische kristallen kunnen vormen. De metaalionen zitten daarin op dezelfde posities, en vrijwel op dezelfde afstand van elkaar.

Tijdens de eerste stap wil je Ca^{2+} vervangen door Pb^{2+} , maar het moet niet zo zijn dat CaCO_3 in feite oplost en PbCO_3 daarna weer neerslaat. Als dat gebeurt, raak je immers de oorspronkelijke vorm van je object kwijt. Met een vrijwel verzadigde oplossing van loodnitraat blijkt je dit voor elkaar te krijgen.

De tweede stap kost meer moeite omdat daarbij de kristalstructuur echt wordt gewijzigd. In eerste instantie lukte dat door het gevormde PbCO_3 zes uur bloot te stellen aan gasvormig $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ bij 120°C . Maar achteraf blijkt je ook een oplossing van dit zout te kunnen gebruiken, bij een iets verlaagde pH om het CO_3^{2-} wat mobieler te maken, en dan kan het in een minuutje.

Het grote voordeel zou moeten zijn dat je zo perovskietlaagjes kunt maken in elke gewenste vorm. Die zee-egel (*Mellita isometra*), waarvan overigens alleen de buitenste $100\ \mu\text{m}$ daadwerkelijk wordt geconverteerd, vormt een aardige demonstratie. In de praktijk zul je waarschijnlijk eerder werken met zelf gesynthetiseerde microstructuren, die bijvoorbeeld zonlicht efficiënter invangen dan een vlakke plaat.

Het grootste nadeel van perovskiet, namelijk dat lood eigenlijk te giftig is voor toepassing in een duurzame samenleving, neem je er niet mee weg. Maar wellicht werkt de truc ook met alternatieve metalen.

bron: Amolf

Een perovskietstructuur kan worden toegepast in een zonnecel. Daarin moeten dan wel de juiste ionen aanwezig zijn. Om van calciumcarbonaat een geschikt perovskiet te maken,

werden de calciumionen vervangen worden door lood(II)ionen en de carbonaationen door methylammoniumionen en halogeenionen. Je krijgt dan als formule: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (waarin $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ en/of Cl).

- 1 Verklaar de naam methylammoniumion voor CH_3NH_3^+ .
- 2 Geef de structuurformule van het methylammoniumion.

Perovskieten hebben de algemene formule ABX_3 .

- 3 Leg uit dat de formule van het methylammoniumloodhalideperovskiet voldoet aan de algemene formule van de perovskieten.

Ca^{2+} vervangen

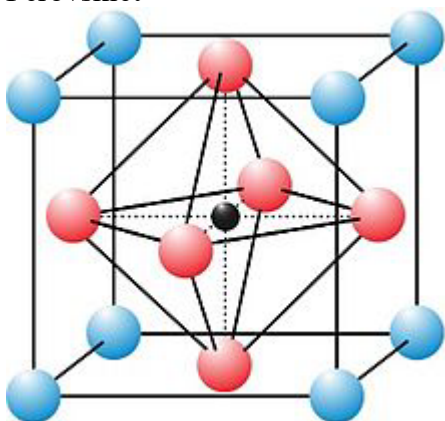
De onderzoekers van het FOM-instituut hebben in het calciumcarbonaat eerst de calciumionen vervangen door lood(II)ionen. Dit moet wel op hetzelfde moment plaatsvinden. Een vrijwel verzadigde oplossing van lood(II)nitraat bleek goed te werken.

- 4 Leg uit waarom de uitwisseling van calciumionen door loodionen op hetzelfde moment moet plaatsvinden

Er staat in het artikel dat *‘..het moet niet zijn dat CaCO_3 in feite eerst oplost en dat PbCO_3 daarna weer neerslaat.’* In Binas tabel 45A staat dat de combinatie Ca^{2+} en CO_3^{2-} en de combinatie Pb^{2+} en CO_3^{2-} een slecht oplosbaar zout oplevert. Als je aan een kristal calciumcarbonaat een vrijwel verzadigde loodnitraatoplossing toevoegt, krijg je dat twee evenwichten met elkaar concurreren, namelijk: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ en $\text{PbCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. De waarden van de evenwichtsconstanten (oplosbaarheidsproducten) staan in Binas tabel 46.

- 5 Bereken de $[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]$ in een vrijwel verzadigde loodnitraatoplossing met $[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})] = 1,8 \text{ mol L}^{-1}$.
- 6 Leg aan de hand van de twee evenwichten uit dat uitwisseling tussen Ca^{2+} en Pb^{2+} zal plaatsvinden onder de beschreven omstandigheden.

Perovskiet



Een eenheidscel uit een ideale perovskietstructuur met chemische formule ABX_3 . Het zwarte A-atoom bevindt zich in het ruimtelijk centrum, de grotere B-atomen liggen op de hoeken van een kubus en de X-atomen op de vlakcentra ervan, waardoor ze zelf een diamantvorm aannemen.

Bron: wikipedia

In de figuur in het tekstkader 'perovskiet' wordt de eenheidscel van een perovskietkristal getoond.

- 7 Leid aan de hand van de eenheidscel af dat perovskiet de algemene formule ABX_3 heeft.

CO_3^{2-} vervangen

In het artikel staat "... en vervolgens elke CO_3^{2-} door twee stuks CH_3NH_3X ."

- 8 Leg uit dat het vervangen van elk carbonaation door twee CH_3NH_3X niet juist kan zijn.
9 Leg uit hoeveel deeltjes CH_3NH_3X per carbonaation nodig zijn.

De tweede stap, het vervangen van carbonaationen door methylammoniumionen en halogeenionen, verliep in eerste instantie vrij moeizaam. Het ging uiteindelijk makkelijker met een CH_3NH_3X -oplossing en enigszins verlaagde pH.

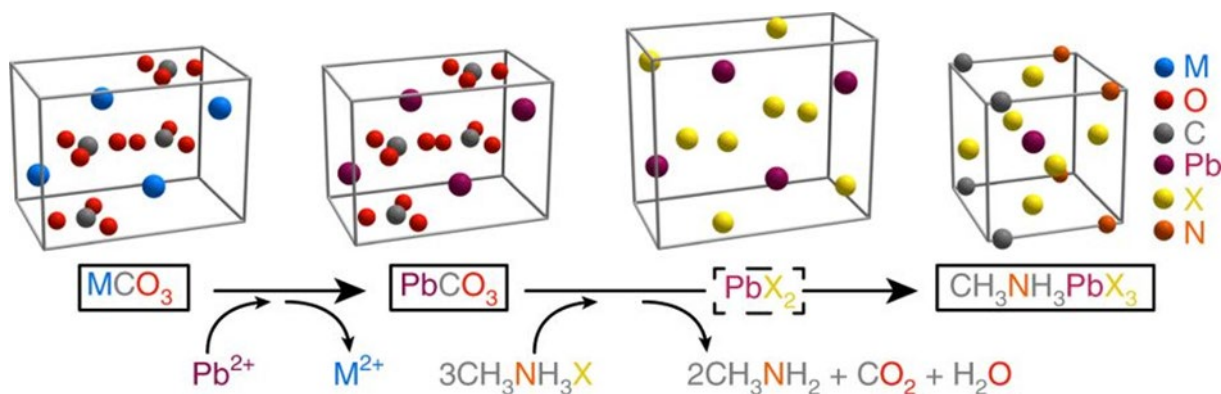
- 10 Leg uit dat door pH-verlaging de carbonaationen '*een beetje mobieler werden*'.
11 Moest er veel calciumcarbonaat worden omgezet?
12 Waarom is de omzetting van een calciumcarbonaatlaagje in een perovskietlaagje interessant?

Perovskiet

- 1 Methylammoniumion: een ammoniumion, NH_4^+ , waarvan 1 H-atoom vervangen is door een methylgroep.
- 2

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}^+-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
- 3 Algemene formule perovskiet is ABX_3 , met het A-ion als eenwaardig positief ion en B als tweewaardig positief ion naast drie eenwaardige negatieve ionen. Hier dus: methylammoniumion eenwaardig positief ion, lood(II)ionen als tweewaardig positief ion en halogeenuionen als eenwaardig negatieve ionen.
- 4 De structuur van het kristal mag namelijk bij deze uitwisseling niet veranderen.
- 5 $K_s(\text{PbCO}_3) = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 7,4 \cdot 10^{-14}$. Als $[\text{Pb}^{2+}] = 1,8 \text{ mol L}^{-1}$ dan $[\text{CO}_3^{2-}] = 7,4 \cdot 10^{-14} / 1,8 = 4,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$.
- 6 $K_s(\text{CaCO}_3) = 4,7 \cdot 10^{-9}$ en $K_s(\text{PbCO}_3) = 7,4 \cdot 10^{-14}$. Als $[\text{Pb}^{2+}] = 1,8 \text{ mol L}^{-1}$ dan $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$. Calciumcarbonaat gaat dan in oplossing (en lood(II)carbonaat slaat neer) want $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] < 4,7 \cdot 10^{-9}$.
- 7 In het centrum van de eenheidscel zit het methylammoniumion, telt voor 1 mee. Op de hoekpunten zitten de lood(II)ionen, tellen elk voor 1/8 mee. Omdat er 8 hoekpunten zijn dus $8 \times 1/8 = 1$. Telt dus ook voor 1 mee. Op de zijvlakken zitten de halogeenuionen, tellen elk voor $1/2$ mee. Er zijn 6 zijvlakken dus $6 \times 1/2 = 3$ halogeenuionen.
- 8 Als je twee $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$ gebruikt, vervang je een 2- geladen ion door twee positief geladen 1+ ionen en twee negatief geladen 1- ionen. Je vervangt 2- door nul.
- 9 Je hebt 3 X^- nodig in de formule van perovskiet, dat wordt geleverd door 3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{X}$. Er wordt één CH_3NH_3^+ ion opgenomen in perovskiet. De andere twee CH_3NH_3^+ ionen blijven in de oplossing (en reageren met de carbonaationen tot CH_3NH_2 , CO_2 en H_2O).
- 10 Bij pH-verlaging reageren H^+ -ionen met CO_3^{2-} -ionen tot waterstofcarbonaationen, HCO_3^- -ionen. Zouten met als negatief ion HCO_3^- zijn veel beter oplosbaar dan met CO_3^{2-} -ionen.
- 11 Nee, er worden laagjes van slechts $100 \mu\text{m}$ omgezet.
- 12 Je kunt die laagjes in elke gewenste vorm maken.

Het proces schematisch weergegeven:



Bron: Holtus, T. (2018), Shape-preserving transformation of carbonate minerals into lead halide perovskite semiconductors based on ion exchange/insertion reactions, *Nature Chemistry*, 10, 740–745

WATERSTOF MAAKT OPGANG

Klas	5 v
Subdomein	Processen en reacties
Vaardigheid	Informatie
Specificaties	Redoxreactie
Trefwoorden	Elektrolyse, waterstof, duurzaam, milieu, brandstofcel, reactiewarmte, halfreactie
Vaardigheidsvraag	Informatie-begripsvraag

Shell Venster, juli 2018



Waterstof maakt opgang

De nieuwe waterstofeconomie wortelt in de oude economie. Nergens is dat beter zichtbaar dan op Industriepark Kleefse Waard in Arnhem. In de opgeknapte fabrieksgebouwen zetelen jonge bedrijven die zich richten op schone technologie.

JONGE BEDRIJVEN

Twee van die jonge bedrijven, Nedstack en Hyet Solar, leveren een bijdrage aan de energietransitie. Komt de waterstofeconomie er nu echt aan? “Strikt genomen is er al een waterstofeconomie”, zegt Ulco Vermeulen, lid van de raad van bestuur van Gasunie. “De industrie maakt op grote schaal gebruik van waterstof, bijvoorbeeld om zware oliefracties op te breken in lichtere of om kunstmest te maken. Vaststaat dat waterstof nog belangrijker zal worden, zowel voor industrie als mobiliteit, en tegelijk steeds duurzamer.”

DALENDE KOSTEN

Is waterstof niet veel te duur? Vermeulen: “Grijze waterstof is nu het goedkoopst. Die maak je uit aardgas, waarbij de vrijkomende CO₂ de lucht in gaat. ‘Blauwe’ waterstof maak je ook op basis van aardgas, maar daarbij vang je de CO₂ af en sla je die vervolgens op. Blauwe waterstof is momenteel twee à drie keer zo duur als grijze waterstof. ‘Groene’ waterstof maak je met behulp van groene elektriciteit en elektrolyse uit water. Deze is nu twee tot drie keer zo duur als blauwe waterstof. We verwachten echter dat de kosten van elektrolyse in de komende tien jaar met tweederde zullen dalen en veronderstellen dat de kosten van hernieuwbare energie ook nog flink omlaag gaan, waardoor groene waterstof over tien of vijftien jaar gaat concurreren met blauwe waterstof en dus in de industrie aan een opmars kan beginnen. Zeker ook als je bedenkt, dat de prijs van fossiele brandstoffen de komende jaren steeds verder zal oplopen, evenals die van CO₂.”

WATERSTOFBUSSEN

De joint venture Huahe van de Arnhemse bedrijven Nedstack en Hymove, en het Chinese Huaxia heeft al tweehonderd zogeheten stacks verkocht aan fabrikanten van bussen en vrachtwagens in China. Een stack bevat doorgaans zeventig en soms negentig brandstofcellen. Arnoud van de Bree, directeur van Nedstack, dat de brandstofcellen produceert, wijst op de voordelen van waterstof. “Een gewone elektrische bus van twaalf meter kan met een accu van 3.000 kilogram 250 kilometer rijden. Daarna moet je die opladen. Dat kost vijf tot zes uur. Met een stack erbij kun je met een kleinere accu toe. Dat bespaart achthonderd kilogram aan gewicht en levert extra ruimte op,

waardoor je tien tot twaalf passagiers extra kan meenemen. Je kunt dan 450 in plaats van 250 kilometer halen. Daarna kost het tanken vijf minuten en kun je weer 450 km rijden”.

Waterstof kan in het groot op drie verschillende manieren geproduceerd worden. Elk type proces levert zijn eigen ‘kleur’ waterstof: grijs, blauw of groen.

- 1 Beschrijf kort het verschil en de overeenkomst tussen de productie van de drie ‘kleuren’ waterstof.
- 2 Geef aan welke kostenverhouding er momenteel bestaat tussen de drie ‘kleuren’ waterstof.

Waterstof is voor de chemische industrie al lang een belangrijke grondstof voor de productie van ammoniak.

- 3 Geef de reactievergelijking van de vorming van ammoniak uit stikstof en waterstof.

Waterstof wordt ook gebruikt in een kraakinstallatie waarbij de koolwaterstoffen uit de zware aardoliefractie gekraakt wordt tot lichtere koolwaterstoffen.

- 4 Leg uit dat zonder toevoeging van waterstof er niet alleen alkanen maar ook alkenen gevormd worden tijdens het kraakproces.
- 5 Geef de kraakreactie van decaan, $C_{10}H_{22}$, zonder en met toevoeging van waterstof waarbij hexaan en nog een koolwaterstof ontstaan.

De ‘grijze’ waterstof wordt grotendeels gevormd uit methaan dat met stoom in een evenwichtsreactie omgezet wordt in koolstofdioxide en waterstof.

- 6 Geef de evenwichtsreactie in een vergelijking weer.
- 7 Bereken de reactiewarmte van deze reactie.
- 8 Waarom is het belangrijk om de koolstofdioxide, die geproduceerd wordt, af te vangen?

De reactie wordt uitgevoerd bij hoge druk en een hoge temperatuur.

- 9 Leg uit welke invloed een hoge druk en een hoge temperatuur hebben voor de ligging van het evenwicht.

De werkwijze voor de productie van ‘groene’ waterstof verloopt via de elektrolyse van water.

- 10 Geef de elektrolyse van water in een reactievergelijking weer.
- 11 Onder welke voorwaarde mag je dit een groen proces noemen?
- 12 Leg uit dat over tien jaar het groene proces kan concurreren met het blauwe proces.

Voor de mobiliteit van bussen en vrachtverkeer verwacht men dat elektrisch rijden op waterstof de toekomst heeft. Bij deze vorm wordt waterstof als brandstof in brandstofcellen gebruikt.

- 13 Geef de halfreacties die bij de stroomlevering plaatsvinden aan de positieve en de negatieve elektrode in de brandstofcel.
- 14 Geef ook de totaalvergelijking.
- 15 Welke belangrijke voordelen heeft bij auto’s het gebruik van elektrische energie van een brandstofcel ten opzichte van elektrische energie van een accu?

Waterstof maakt opgang

- 1 Grijs: reactie van stoom met methaan zonder afvang CO₂; blauw: reactie van stoom met methaan met afvang CO₂; groen: elektrolyse van water met duurzaam opgewekte elektriciteit.
- 2 Blauwe waterstof is twee tot drie maal zo duur als grijze waterstof terwijl groene waterstof weer twee tot drie maal zo duur is als blauwe waterstof. Dus verhouding grijs ; blauw : groen = 1 : 2 : 4 (minimaal) tot 1 : 3 : 9 (maximaal).
- 3 $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$.
- 4 Bij het kraken verbreek je C-C bindingen. Je hebt echter geen H-atomen om aan die C-atomen te binden, dus zullen er C=C bindingen gevormd worden: alkenen dus.
- 5 Zonder waterstof: $\text{C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_4\text{H}_8$.
Met waterstof: $\text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_4\text{H}_{10}$.
- 6 $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$.
- 7 $\Delta E = E_{\text{CO}_2} - (E_{\text{CH}_4} + 2 \times E_{\text{H}_2\text{O}}) = -3,935 \cdot 10^5 - (-0,75 \cdot 10^5 + 2 \times -2,42 \cdot 10^5) = +1,66 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$. De reactiewarmte is positief dus is het een endotherm proces.
- 8 Koolstofdioxide die nog niet eerder in de koolstofkringloop zat, versterkt het broeikaseffect.
- 9 Hoge druk: het evenwicht verschuift naar de kant van de minste gasdeeltjes dus naar links. Hoge temperatuur: het evenwicht verschuift naar de endotherme kant dus naar rechts. Dus de twee factoren werken tegen elkaar in. De hoge druk en hoge temperatuur zorgen wel voor een snellere reactie. Hierdoor zal de geproduceerde hoeveelheid waterstof per seconde toch hoog zijn.
- 10 $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$.
- 11 Als de gebruikte elektrische energie opgewekt is uit duurzame bronnen.
- 12 De verwachting is dat de kosten van elektrolyse met tweederde zullen dalen en dat ook de winning van waterstof uit hernieuwbare bronnen veel goedkoper gaat worden.
- 13 Positieve elektrode: $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
Negatieve elektrode: $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$.
- 14 $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.
- 15 Het tanken gaat bij een brandstofcel veel sneller dan het opladen van een accu. Qua ruimte heeft het ook een voordeel: brandstofcellen nemen veel minder plaats in en wegen minder dan accu's.