

## 15 Groene chemie

### Principes van de groene chemie

*Groene chemie* of *duurzame scheikunde* is een nieuwe richting in het chemisch denken. In hoofdstuk 7 is het begrip duurzaam behandeld. Groene chemie is het toepassen van duurzame ontwikkelingen in de chemische industrie. De productieprocessen zijn gebaseerd op de principes van groene chemie (tabel 97F).

**Atomeconomie** is het *theoretische* massapercentage atomen van de beginstoffen dat (volgens de reactievergelijking) in het gewenste eindproduct komt. Zie tabel 37H (formule) en 97F (omschrijving).

$$\text{atoomeconomie} = \frac{\text{molecuulmassa gewenst product (volgens r.v.)}}{\text{molecuulmassa beginstoffen (volgens r.v.)}} \times 100\%$$

**Het rendement** is de praktische opbrengst (of werkelijke opbrengst) als percentage van de theoretische maximale opbrengst. Zie tabel 37H (formule) en 97F (omschrijving).

$$\text{rendement} = \frac{\text{massa praktische opbrengst}}{\text{massa theoretische opbrengst (volgens r.v.)}} \times 100\%$$

N.B. Als een reactie via meerdere stappen verloopt, moeten de rendementen van elke stap vermenigvuldigd worden om het rendement van de totaalreactie te berekenen.

**De E-factor** is een maat voor de hoeveelheid afval bij een productieproces. Ofwel de massa van de beginstoffen minus de massa van de praktische opbrengst van het gewenste product, gedeeld door de massa van de praktische opbrengst van het gewenste product, dus rekening houdend met het rendement. Zie tabel 37H (formule) en 97F (omschrijving).

$$\text{E-factor} = \frac{\text{massa beginstoffen} - \text{massa praktische opbrengst}}{\text{massa praktische opbrengst}} \times 100\%$$

De E-factor is dus kleiner naarmate er voor een synthese minder niet-buikbare bijproducten (afval) zijn. De E-factor is dus nul als de atomeconomie 100% is en het rendement ook 100% is.

### Rekenvoorbeeld

De witte kleurstof titaan(IV)oxide kan worden geproduceerd uit ilmeniet, FeTiO<sub>3</sub>, via het sulfaatproces. Het sulfaatproces verloopt in drie stappen:

Stap 1: Fijngemalen ilmeniet wordt omgezet in TiOSO<sub>4</sub> volgens:  $\text{FeTiO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Stap 2: TiOSO<sub>4</sub> wordt met stoom verhit:  $\text{TiOSO}_4 + (n+1) \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$

Stap 3: TiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O wordt gedroogd:  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}$

Gegeven: Bij dit sulfaatproces wordt uit 1,00 ton ilmeniet 0,42 ton titaan(IV)oxide geproduceerd.

Bereken van het sulfaatproces het rendement, de atomeconomie en de E-factor.

De totaalvergelijking van het proces is:  $\text{FeTiO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

1,00 ton FeTiO<sub>3</sub> komt overeen met  $1,00 \cdot 10^6 / 151,72 = 65911 \text{ mol FeTiO}_3$

FeTiO<sub>3</sub> : TiO<sub>2</sub> = 1:1 dus de theoretische opbrengst is 65911 mol TiO<sub>2</sub> ofwel  $65911 \times 79,87 = 0,52643 \cdot 10^6 \text{ g TiO}_2$ .

$$\text{rendement} = \frac{\text{massa praktische opbrengst}}{\text{massa theoretische opbrengst}} \times 100\% = \frac{0,42 \cdot 10^6 \text{ g}}{0,52643 \cdot 10^6 \text{ g}} \times 100\% = 80\%$$

$$\text{atoomeconomie} = \frac{\text{molecuulmassa gewenst product}}{\text{molecuulmassa beginstoffen}} \times 100\% = \frac{79,87}{151,72 + 6 \times 18,015 + 98,079} \times 100\% = \frac{79,87}{357,889} \times 100\% = 22,32\%$$

$$\text{E-factor} = \frac{\text{massa beginstoffen} - \text{massa praktische opbrengst}}{\text{massa praktische opbrengst}} \times 100\% = \frac{357,889 - 0,80 \times 79,87}{0,80 \times 79,87} \times 100\% = 4,6$$

## Grenswaarde

De *grenswaarde* is de maximaal toegestane hoeveelheid van een stof in de lucht (in een werkruimte) en wordt gegeven in mg per m<sup>3</sup> lucht (tabel 97A) óf in *ppb*, parts per billion .

De eenheid ppb staat voor het aantal delen per miljard (10<sup>9</sup>) delen ofwel het aantal µg stof per kg mengsel.

Kleine hoeveelheden stof kunnen ook in *ppm*, parts per million, worden uitgedrukt. Dat is het aantal delen per miljoen (10<sup>6</sup>) delen. *Massa-ppm*: aantal mg stof per kg mengsel. *Volume-ppm*: aantal µL stof per L mengsel of aantal cm<sup>3</sup> stof per m<sup>3</sup> mengsel.

$$ppb = \frac{\text{hoeveelheid deel}}{\text{hoeveelheid geheel}} \times 10^9$$

$$ppm = \frac{\text{hoeveelheid deel}}{\text{hoeveelheid geheel}} \times 10^6$$

### Rekenvoorbeeld

In een werkruimte is het gehalte aan broom in de lucht 75 ppb.

Bereken of de grenswaarde (TGG 8 uur) wordt overschreden.

Gegeven: de dichtheid van lucht is 1,293 kg/m<sup>3</sup>.

75 ppb betekent 75 µg broom per kg lucht.

In 1,293 kg lucht zit 75 x 1,293 = 97 µg broom ofwel 0,097 mg broom per m<sup>3</sup> lucht.

De grenswaarde (0,2 mg/m<sup>3</sup>) wordt dus niet overschreden.

## Energiebalans

Voor elk proces geldt de *Wet van behoud van energie*. Die geef je weer in de *energiebalans* van het proces:  $\Delta E$  of de *reactie-energie* of *energie-effect* van een proces is het verschil tussen de energie van de reactieproducten en de energie van de beginstoffen.

Voor een *exotherm* proces geldt  $\Delta E < 0$  J ofwel er komt energie (warmte) vrij waardoor de energie van de reactieproducten lager is dan de energie van de beginstoffen. Voor een *endotherm* proces geldt  $\Delta E > 0$  J.

## Vormingswarmte en reactiewarmte

De *vormingswarmte* van een verbinding is de hoeveelheid warmte die nodig is of vrijkomt bij het vormen van één mol van de verbinding uit de elementen. De vormingswarmte van een element is nul. De reactie-energie of *reactiewarmte* kun je berekenen met behulp van vormingswarmten (tabel 57 A en B):

$$\Delta E_{\text{reactie}} = \text{vormingswarmte van de reactieproducten} - \text{vormingswarmte van de beginstoffen.}$$

### Rekenvoorbeeld

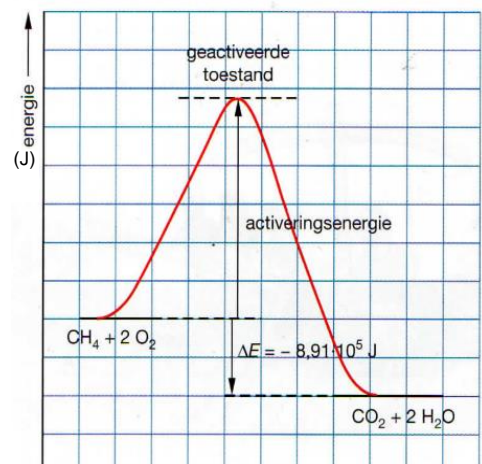
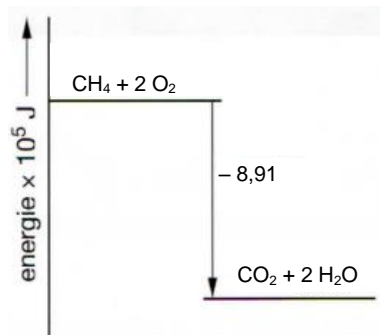
Bereken de reactiewarmte voor de volledige verbranding van methaan. Teken een energiediagram voor deze reactie.

Reactievergelijking:  $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Vormingswarmten Binas:  $\text{CH}_4: -0,75 \cdot 10^5 \text{ J}$      $2 \text{O}_2: 0 \text{ J}$      $\text{CO}_2: -3,935 \cdot 10^5 \text{ J}$      $2 \text{H}_2\text{O}: 2 \times -2,86 \cdot 10^5 \text{ J} = -5,72 \cdot 10^5 \text{ J}$

Reactiewarmte  $\Delta E_{\text{reactie}} = -3,935 \cdot 10^5 \text{ J} + (-5,72 \cdot 10^5 \text{ J}) - (-0,75 \cdot 10^5 \text{ J} + 0 \text{ J}) = -8,91 \cdot 10^5 \text{ J}$

Twee voorbeelden van bijbehorende energiediagrammen.



## Reactiesnelheid

De *reactiesnelheid* wordt uitgedrukt in het aantal mol van een bepaalde stof dat per liter reactievolume en per seconde verdwijnt of ontstaat: de eenheid is  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Hoe lager de activeringsenergie des te hoger de reactiesnelheid.

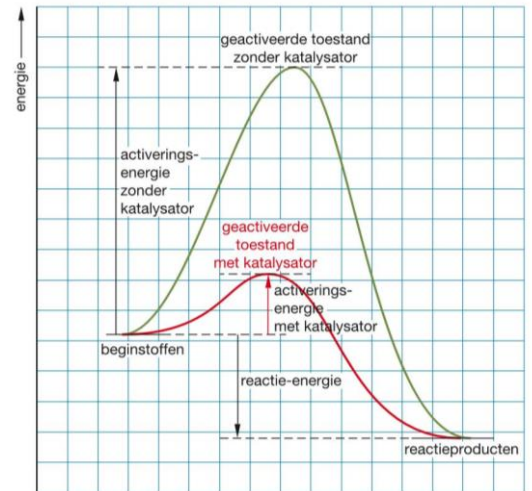
## Snelheidsbepalende stap

Een reactie verloopt meestal via meerdere stappen. De reactiesnelheid van de totale reactie wordt bepaald door de snelheid van de *langzaamste reactiestap*. Een *katalysator* versneld een reactie doordat hij zorgt voor een ander reactiemechanisme met een snelheidsbepalende stap die een lagere activeringsenergie heeft.

## Reactiesnelheid en evenwicht

Bij een *chemisch evenwicht* hebben twee tegengesteld verlopende reacties dezelfde snelheid. De tijd tussen het begin van de reactie en het intreden van de evenwichtstoestand noemt je de *insteltijd*.

Een *katalysator* heeft geen invloed op de samenstelling van het evenwichtsmengsel, maar de insteltijd wordt kleiner. Bij industriële processen is een korte insteltijd van een evenwicht economisch belangrijk.



## Chemische fabriek

*Fijnchemie* is het produceren van kleine hoeveelheden van een product (bijv. medicijnen). *Bulkchemie* is het produceren van grote hoeveelheden van een product (bijv. staal).

Processen in fabrieken verlopen in stappen. Beginstoffen die na de reactie overblijven worden *gerecicleerd*. Warmte wordt door een *warmtewisselaar* teruggewonnen.

## Procestypen

Er zijn twee soorten processen: *batchprocessen* en *continuprocessen*. Een batchproces is een productiewijze waarbij telkens een afgeronde hoeveelheid van een product wordt gemaakt. Een continuproces is een productiewijze die 24 uur per dag doorgaat en volledig geautomatiseerd is.

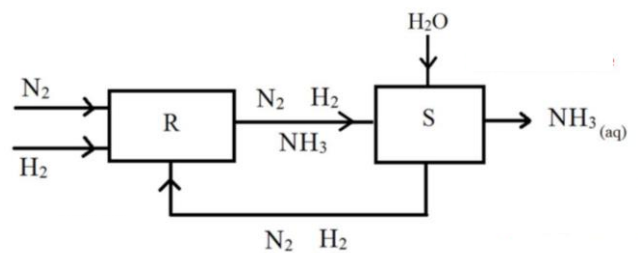
De processen in een chemische fabriek kun je weergeven in een eenvoudig *blokschema*. Blokken geven bijv. een *reactor* (=reactievat) of een *scheidingsinstallatie* aan. De verbindende lijnen met pijlen geven de richting van *stofstromen* (zuivere stoffen of mengsels) aan.

*Blokschema voor de productie van ammonia,  $\text{NH}_3(\text{aq})$ .*

*In reactor R reageren stikstof en waterstof volgens de evenwichtsreactie  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ .*

*In S wordt het gasmengsel gescheiden door extractie met water. Alleen  $\text{NH}_3$  lost op in het water.*

*Stikstof en waterstof worden gerecicleerd.*



## Welk proces is groener?

Een chemisch proces moet zoveel mogelijk voldoen aan de principes van de groene chemie. Door verschillende processen te vergelijken kan voor het groenste proces gekozen worden. Tabel 97F.

Een proces is groener naarmate de atomeconomie en het rendement hoger zijn en dus de E-factor lager. En ook naarmate er minder vervuilende/gevaarlijke stoffen vrijkomen.