

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Blz.		Blz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	765	Verenigingsnieuws	780
Dr. Ir. H. Hoog, Petroleum als grondstof voor de chemische industrie.		Mededelingen van het Secretariaat. — Contributie 1951. — Secties. — Chemische Kringen.	
Verslag van de 106e Algemene Vergadering der Nederlandse Chemische Vereniging, gehouden te Haarlem op 25, 26 en 27 Juli 1951.		Mededelingen van verschillende aard.	782
Verslag, tevens notulen, der Huishoudelijke Algemene Vergadering van de Nederlandse Chemische Vereniging op Donderdag 26 Juli 1951 te Haarlem.		Wij ontvingen.	784
Boekbesprekingen.	779	Vraag en aanbod	784
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied	780	Aangeboden betrekkingen	784
Personalia	780	Gevraagde betrekkingen	784
		Agenda van vergaderingen	784

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Petroleum als grondstof voor de chemische industrie*)

door H. Hoog

665.5

(Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam)

In dit overzicht wordt de betekenis geschetst, welke de productie van chemische verbindingen waarvoor oorspronkelijk een petroleum-koolwaterstof één van de grondstoffen is geweest, in de industrie in de Verenigde Staten is gaan innemen. Deze petroleum-chemicaliën worden in het algemeen door de typische chemische industrie geproduceerd, terwijl daarnaast enkele olie-ondernemingen ook een zeer belangrijke rol spelen. Er zijn aanwijzingen, dat de ontwikkeling in Engeland en mogelijk ook op het continent van Europa, zij het ook kwantitatief anders, langs analoge weg zal verlopen als in de Verenigde Staten. Dit hangt samen met het feit, dat de voornaamste grondstoffen voor petroleum-chemicaliën gevonden worden in de kraakgassen van de moderne olieraffinaderij. De routes, langs welke de componenten van deze kraakgassen in chemicaliën worden omgezet, worden uitvoerig besproken. Daarnaast spelen ook aromatische koolwaterstoffen, verkregen uit vloeibare oliefracties een toenemende rol en ook in dit opzicht lijkt de ontwikkeling zich niet tot de Verenigde Staten te zullen beperken.

Een typische installatie voor de productie van petroleum-chemicaliën, welke in Engeland in bedrijf is, wordt in dit overzicht in grote trekken beschreven en tenslotte worden enkele notities gemaakt ten aanzien van het researchwerk, dat op het gebied der petroleum-chemicaliën in Nederland door het Koninklijke/Shell-Laboratorium wordt verricht.

Met name wordt daarbij de research genoemd, die uitgaat van vaste paraffine, waaruit door kraking een sterk olefinisch kraakdestillaat, rijk aan alpha-olefinen, kan worden verkregen, met welke alpha-olefinen tal van interessante chemische omzettingen kunnen worden uitgevoerd.

I. Inleiding.

Er kan welhaast geen dag voorbijgaan of de kranten en tijdschriften brengen ons in herinnering dat de productie van bekende chemische verbindingen of die van geheel nieuwe afgeleiden op basis van aardolieproducten niet is een kwestie van „papier-chemie“, maar — en dat nauwelijks vijftien jaar nadat de chemische industrie zich in die richting was gaan bewegen! — dat zij volkomen industriële werkelijkheid is geworden.

Was het aanvankelijk slechts het terrein der alifa-

tische oplosmiddelen dat door de petroleum-chemische industrie is verkend, steeds wijder is haar invloedssfeer geworden, zodat wij thans petroleum-chemicaliën ontmoeten onder de „zware chemicaliën“ in de grondstoffen-sector en onder de chemische tussenproducten die — zoals in het geval van de textiel, de plastics en de synthetische detergentia — direct tot verbruikersmaterialen voeren. Petroleum-chemische producten hebben daarbij verschillende natuurproducten en eindproducten van de oude fermentatie-industrieën overvleugeld of verdrongen; bovendien — en dit is wel een zeer opvallende ontwikkeling — heeft de nieuwe industrie niet bij de grenzen van het gebied der alifatische chemie halt gehouden, maar is zij ook het terrein der aromaten binnengetroten.

*) Voordracht, gehouden op de 105e Algemene Vergadering van de Nederlandse Chemische Vereniging op 22 December 1950 te Amsterdam.

II. Plaats en betekenis der petroleum-chemische industrie.

Deze ongekend snelle ontwikkeling heeft zich in de eerste en voornaamste plaats voorgedaan in de U.S.A., en hoewel geheel betrouwbare cijfers moeilijk zijn te vinden, geeft fig. 1 in ieder geval een globaal juist beeld van de situatie in dat land. Het valt hierbij in de eerste plaats op dat over een periode van 25 jaar de totale omvang van de productie aan organische chemicaliën met een factor 30 is gegroeid. Ondanks alle toeneming van het oliegebruik is de groei in de productie van ruwe olie over dezelfde periode in de U.S.A. (in 1925 763 743 000 barrels, in 1949 1840 370 000 barrels) daarbij vergeleken maar zeer gering.

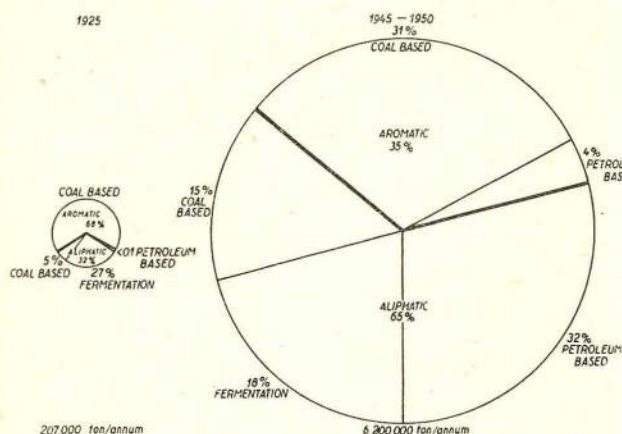


Fig. 1. U.S. production of organic chemicals.

In de tweede plaats is het merkwaardig om vast te stellen welk een verschuiving in de verhouding van aromatische tot alifatische chemicaliën heeft plaatsgevonden, een verschijnsel waarvoor wel in de eerste plaats de entree in dit gebied van de petroleum-chemicaliën verantwoordelijk blijkt te zijn. Een nadere beschouwing leert bovendien hoezeer deze producten in gevallen als aceton en aethanol het fermentatie-product hebben overvleugeld.

Een goed beeld van de kwantitatieve verhoudingen geeft verder ook tabel I, waarin de productiecijfers voor een aantal „grote” chemicaliën, alsmede de aard van uitgangsmaterialen en het toepassingsgebied, zijn weergegeven.

Dat in de U.S.A. in 1947—1948 100 % van alle isopropylalcohol, 100 % van alle butadiëen, 50 % (thans zelfs 75 %) van alle aethanol, 31 % (thans, 77 %) van alle methanol, ja zelfs 15 % (nu 20 %) van alle glycerine, op basis van petroleum wordt verkregen, zijn zeker indrukwekkende gegevens.

Enigszins in strijd met het opschrift van deze tabel is ook synthetische ammoniak er in opgenomen. Waar momenteel 43 % van de synthetische ammoniak in de U.S.A. op basis van aardgas wordt verkregen, mag men dit product zeker wel tot de petroleum-chemicaliën rekenen.

Dit brengt ons overigens op de definitie van het begrip: petroleum-chemicaliën, waaronder wij — overeenkomstig het algemene gebruik — elke chemische verbinding zouden willen rekenen, waarvoor een petroleumkoolwaterstof een van de grondstoffen is geweest. Verschillende koolwaterstoffen zelve worden er ook toe gerekend, zoals benzeen, toluen, cyclohexaan, styreen en butadiëen. Maar tussen deze en

Tabel I.
Organic chemicals from petroleum, 1948.

Origin	Name	Product		Principal use
		From all sources (1,000,000 lbs)	From petroleum (1,000,000 lbs)	
C ₁	Synthetic ammonia	1,325	477	Ammonium sulfate
C ₂	Methanol	990	310	Antifreeze
	Ethanol	1,483	712	Antifreeze
	Ethylene glycol	376	312	Antifreeze
	Ethyl chloride	275	275	Tetraethyl lead
	Ethylene dichloride	236	236	Ethylene diamine
	Ethylene oxide	38	38	Fumigant
C ₃	Isopropyl alcohol	834	834	Acetone
C ₄	Glycerine	200	30	Alkyd resins
	Butyl alcohols	297	148	Solvents
	Butadiene	661	661	Synthetic rubber
C ₅	Amyl alcohols	19	15	Solvents
C ₇	Toluene	604	359	Aviation fuel
C ₈	Xylene	440	383	Solvent
Crude	Cresylic acid	33	10	Disinfectant
	Naphthenic acids	25	25	Additives for oils
	Chlorinated hydrocarbons	1,003	1,003	Detergents
Misc	Petroleum sulfonates	65	65	
Totals		8,895	5,893	

Ayres, Eugene, Chemicals — Their Production and Consumption by the Petroleum Industry, Petroleum Processing 5, 7 (1950), p. 726—729.

hun afgeleiden, als nylon, de plastics, synthetische rubber en bijvoorbeeld ook de uit synthetische ammoniak geproduceerde kunstmeststoffen, trekt men de grens.

Zoals wij boven reeds gezien hebben, is de kwantitatieve omvang van het terrein dan toch reeds zeer respectabel en men dient zich ook wel af te vragen in welke mate de productie van petroleum-chemicaliën een beroep doet op de totaal beschikbare hoeveelheden olie. Verrassenderwijze blijkt dan dat zelfs bij nog aanzienlijk stijgende productie van chemicaliën de situatie nog altijd gekarakteriseerd kan worden door de uitspraak, dat olie per „barrel” en chemicaliën per „pound” worden verkocht — en geproduceerd: in 1949 werd 93 % van de totale U.S. olieproductie als brandstof, 25 % voor smering en minder dan 1 % voor de productie van chemicaliën gebruikt. In geldswaarde uitgedrukt kwam dit in 1946 overigens met 7½ % van de totale omzet der olie-industrie overeen.

Een andere vraag van algemene aard is of de petroleum-chemische industrie behoort tot de olie-industrie, dan wel tot de chemische industrie. De praktijk leert dat in deze tussen verschillende maatschappijen een fundamenteel verschillende opvatting kan bestaan. Zoals uit een recent overzicht met betrekking tot het gebied rond Houston, Texas, blijkt, is daar minder dan een derde deel van de totale kapitaalsinvestering in handen van de olie-maatschappijen, en is van de zes grootste bedrijven alleen dat van Shell Chemical Corporation in handen van de olie-industrie.

Eén der opvattingen is, dat de olie-maatschappijen als zij wilden, de petroleum-chemische industrie wel geheel in eigen handen zouden kunnen nemen, maar dat daaraan zeker grote gevaren zouden zijn verbonden. Zoals de Amerikanen een dergelijke kwestie karakteristiek kunnen uitdrukken vindt men dat ook in deze gedaan: „If the oil companies were to try and do it, they'd probably go about the venture on such a large scale as to knock the bottom out of the market for most organic chemicals — and lose their collective shirts in the attempt”.

Een voorbeeld van dit verschijnsel vindt men vermoedelijk al in de productie van formaldehyde, dat reeds vele jaren door „Cities Service” op beperkte schaal door katalytische oxydatie van aardgas wordt gemaakt, maar waarop zich in 1946 de „Celanese Corporation” en in 1949 de „McCarthy Chemical Corporation” op soortgelijke wijze en op een enorme schaal zijn gaan bewegen. Bij de in 1945 bestaande productiecapaciteit van 225 000 ton per jaar is nu inmiddels nog een 160 000 ton gevoegd, terwijl de totale potentiële markt op ca. 350 000 ton wordt geschat. Het is geen wonder dat over productiebeperking op dit gebied wordt gesproken! En het geval is zeker een duidelijke nieuwe waarschuwing dat productie van chemicaliën niet met dezelfde mentaliteit als die van olieproducten kan geschieden, maar meer voorzichtigheid en met name een zeer intensieve marktontwikkeling vereist.

Was tot aan de tweede wereldoorlog de petroleum-chemische industrie een unieke trek in de chemische productie der U.S.A., reeds gedurende de oorlog en in versnelde mate daarna, is zich op beperkte schaal een analoge ontwikkeling beginnen af te tekenen in Europa, waar in 1942 de Shell de productie van synthetische wasmiddelen in Engeland ter hand nam, terwijl zij in 1949 tot de opening van grote chemische bedrijven voor de productie van oplosmiddelen in Engeland, en van synthetische detergentia en plastics in Holland kon overgaan.

Daarnaast is evenwel ook in Engeland een petroleum-chemische industrie in opbouw, die niet geheel in handen van de olie-industrie is, maar of volledig in die van de chemische industrie (I.C.I. Wilton Works), of in handen van een combinatie van de aardolie en de chemische industrie (B.P.C. installatie te Grangemouth van de „Anglo-Iranian Oil Company” en de „Distillers Company Ltd.”) zal zijn. Ook in Frankrijk wordt een begin gemaakt, en Italië werpt zich reeds op de verwerking van aardgassen. Slechts Duitsland blijft als typisch steenkolen-land in deze ontwikkeling nog achter.

III. Grondstoffen en reacties toegepast bij de productie van chemicaliën uit petroleum.

Na deze schildering van de plaats en de betekenis der petroleum-chemische industrie willen wij ons bezighouden met de achtergrond: de grondstoffen van welke zij uitgaat, de routes welke zij volgt en de technieken waarvan zij zich bedient.

Terwijl reeds vóór de eerste wereldoorlog bepaalde afvalproducten van de aardolieraffinage, zoals naphteenzuren en sulfonzuren voor chemische toepassingen werden verkocht, is de moderne petroleum-chemische ontwikkeling eerst begonnen, toen olefinische kraakgassen in grote kwantiteiten geproduceerd werden en men deze voor niet anders dan stookgas gebruikte. Men kreeg daardoor de beschikking over grond-

stoffen, die in beginsel goedkoop en overvloedig ter

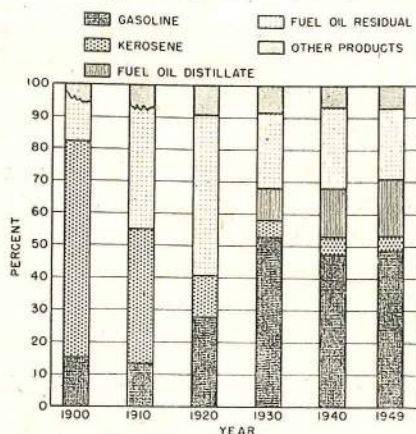


Fig. 2. Comparison of relative volumes of major petroleum products.

Sweeney, William J., Petroleum and its Products, Twenty-Fourth Annual Priestly Lectures, April 24 to 27, 1950.

beschikking stonden. Hoe overvloedig wel, moge volgen uit een nadere beschouwing op basis van fig. 2, waarin duidelijk tot uiting komt dat de snelle ontwikkeling van het wegmotorverkeer geëist heeft dat een steeds groter percentage van de geproduceerde ruwe olie in benzine werd omgezet. Dit is alleen mogelijk geweest door de invoering van kraakprocessen, die aanvankelijk thermisch en na 1940 in steeds toenemende mate katalytisch geschieden.

Nu wordt bij de productie van een zekere hoeveelheid kraakbenzine onvermijdelijk ook een belangrijke hoeveelheid lichte verzadigde en onverzadigde koolwaterstoffen gevormd. In de praktijk ligt de hoeveelheid hiervan bij ca. 40—50 gew. % t.o.v. de hoeveelheid gevormde kraakbenzine. Gelukkig is parallel met de uitwerking van de chemicaliën-productie op basis van deze gassen ook de omzetting van een groot deel ervan door polymerisatie en alkylatie tot benzine-koolwaterstoffen tot ontwikkeling gekomen, zodat het

Tabel II.
(% wt. on total cracking gas, S-compounds not included).

Process:	Dubbs thermal cracking (low level) Total capacity in USA: 2 400 000 B/D = abt. 400 000 t/day 35 % gasoline	Catalytic cracking Total capacity in USA: 1 700 000 B/D = abt. 270 000 t/day 35 % gasoline
Feedstock	straight-run residue	heavy straight-run distillate
H ₂		1
CH ₄	15	10
C ₂ H ₄	6	3
C ₂ H ₆	15	8
C ₃ H ₆	14	18
C ₃ H ₈	21	10
C ₄ H ₈	14	23
nC ₄ H ₁₀	13	7
iC ₄ H ₁₀	2	20

niet nodig is om de enorme hoeveelheden propaan en buteen die in deze vorm ter beschikking komen (tabel II) uitsluitend of overwegend tot chemicaliën te verwerken. Niettemin is de hoeveelheid die deze laatste weg volgt respectabel en dit voert ons nu tot een behandeling van de routes die bij de verwerking der kraakgassen worden gevolgd.

Een aardig overzicht hiervan is onlangs gegeven door *Sweeney*, waaruit men kan zien dat er tenminste drie hoofdwegen zijn langs welke gasvormige koolwaterstoffen in economisch belangrijke chemicaliën worden omgezet, nl.:

Hydratering,

die van olefinen primair tot alcoholen voert, welke op hun beurt weer tot ketonen en verdere derivaten worden omgezet (zie volgende paragraaf).

Chlorering,

die bij olefinen bij lage temperaturen additief, bij hoge temperaturen substitutief wordt toegepast en zo tot bijv. dichlooraethaan (grondstof voor vinylchloride) resp. allylchloride (grondstof voor glycerine) leidt; ook wordt zij in tegenwoordigheid van water als chloor-hydrinerings toegepast, welke route in het geval van aetheen zeer belangrijk is en via het aetheenchloorhydrine de basis voor aetheenoxyde, glycol, aethanolamine, en het in betekenis zeer snel toenemende acrylnitril, Buna-N en „Orlon” vormt.

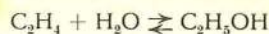
Oxydatie,

welke zowel voor olefinen als paraffinen een snel groeiende betekenis gaat krijgen. Zoals eerder reeds opgemerkt, wordt door katalytische oxydatie van methaan of propaan en butaan in enige installaties formaldehyde, en worden voorts ook alcoholen en ketonen verkregen. Daarnaast wordt methaan niet-katalytisch partieel verbrand tot een mengsel van CO en H_2 , dat als synthesesgas voor ammoniak-, methanol- en synthetische benzineproductie dient. De oxydatie tot synthesesgas wordt overigens nog overwegend conventioneel uitgevoerd, volgens het bekende methaan reform-proces met stoom over een nikkel-katalysator bij 700—750° C. Katalytische oxydatie van aetheen en aetheenoxyde wordt in ten minste één commerciële installatie uitgevoerd. Uit het feit dat deze fabriek in handen is van Carbide & Carbon Chemicals Corporation, die óók het chloorhydrineringsproces gebruikt, mag men wel afleiden dat onder gunstige plaatselijke omstandigheden (bijvoorbeeld een tekort aan chloor) de directe oxydatie concurrerend is. Tenslotte willen wij ook nog de directe katalytische oxydatie van propaan tot acroleïne noemen. Met de in-bedrijfstelling van een grote proefinstallatie (waarover niet lang geleden door Dr. A. E. Lacomblé in Den Haag een voordracht is gehouden) is ook het gebied voor derivaten van het interessante bi-functionele acroleïne opengelegd.

Polymerisatie, alkylering en dehydrering

vormen verdere routes, langs welke omzettingen van petroleumgassen geschieden.

Op een tweetal punten uit dit schematische overzicht willen wij nog even nader ingaan. Terwijl de hydratering van de gasvormige olefinen in de regel gebeurt door hen met zwavelzuur te doen reageren tot alkyl- en dialkylsulfaten, die vervolgens gehydrolyseerd worden, heeft onlangs één bedrijf (Shell Chemical Corporation) de sprong gewaagd naar een indirecte katalytische hydratatie van aetheen tot aethanol. De omzetting gebeurt door aetheen met stoom bij hoge druk over een katalysator te voeren, waarbij ondanks een ongunstige ligging van het hydraterings-evenwicht



bij de voor een goede katalysatoractiviteit vereiste temperatuur, dank zij de hoge druk een attractieve omzetting wordt verkregen. Het reactieproduct wordt gecondenseerd, onomgezet aetheen gecirculeerd en de alcohol met stoom uit het condensaat gedreven en vervolgens door destillatie gezuiverd.

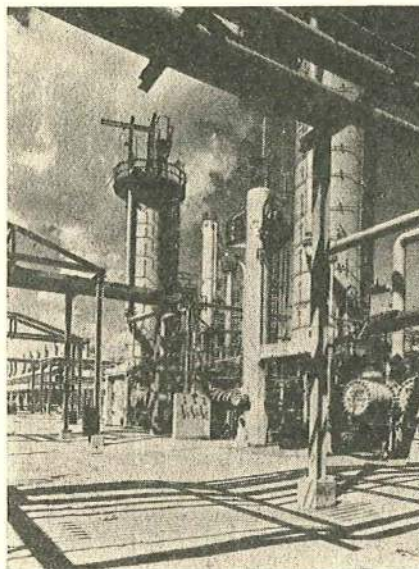


Fig. 3. Reactors of the synthetic ethanol plant.

De fabriek is nu twee jaren in bedrijf en werkt zeer bevredigend. In vergelijking met de reactie via zwavelzuur is het aantrekkelijk, dat men geen grote hoeveelheden verdund 50 %-ig — zwavelzuur heeft te herconcentreren, en dat ook de corrosieproblemen minder zijn. Een indruk van de grootte der reactoren krijgt men uit fig. 3, terwijl fig. 4 een overzicht van de gehele fabriek geeft.

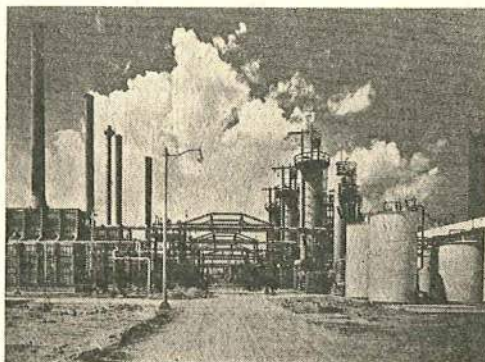


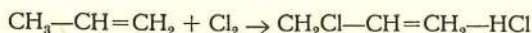
Fig. 4. Shell Chemical Corp. synthetic ethanol plant, Texas.

Edgar, J. L., Ph.D., Petroleum as a source of organic chemicals; Chemistry & Industry 1950, no. 26.

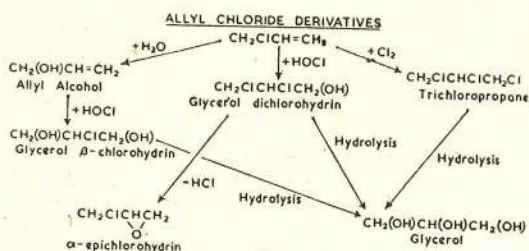
Het tweede punt dat een nadere beschouwing waard is, is de productie van synthetische glycerine waarmee „Shell Chemical Corporation” na jarenlange research en intensief ontwikkelingswerk, in 1948 in bedrijf is gekomen en waarvoor Shell Development Company in 1949 de Annual Award for Chemical Engineering Achievement heeft verkregen.

De grondstof is propaan van grote zuiverheid, dat bij ca. 500° C met chloor by practisch atmosferische

druk substitutief reageert:



Het reactieproduct wordt in een fractionneerkolom, waarin een reflux van propeen van -40°C wordt onderhouden, gescheiden in propeen en HCl als top-product (waarvan na uitwassen met water het vervolgens gedroogde propeen wordt gecirculeerd) en ruwe allylchloride als bodemproduct. Uit het laatste wordt door fractionatie zuiver allylchloride, vrij van chloreringsbijproducten, verkregen.



Edgar, J. L., Ph.D., Petroleum as a source of organic chemicals
Chem. & Ind. no. 26, July 1, 1950

Fig. 5. Allyl chloride derivatives.

Het allylchloride kan langs verschillende wegen in glycerol worden omgezet, waarvan fig. 5 een overzicht geeft. Een vereenvoudigd schema van de installatie vindt men in fig. 6, terwijl enkele foto's een nader beeld van de fabriek kunnen geven (fig. 7 en 8).

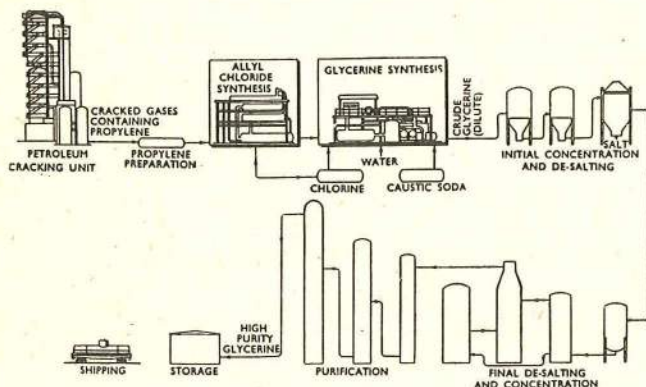


Fig. 6. Process flow diagram of the Shell Chemical Corporation Plant for the manufacture of glycerol from propylene.

Edgar, J. L., Ph.D., Modern Methods of Organic Solvent Manufacture. The Royal Institute of Chemistry, Lectures, Monographs and Reports, 1950, no. 2.

Het zou een verkeerd beeld van de petroleum-chemische industrie geven, wanneer wij in dit overzicht uitsluitend aan de gasvormige kraakproducten en hun derivaten aandacht gaven. In feite vormen zij, zoals onlangs door Boot naar voren gebracht een belangrijke, maar zeker niet de enige groep van secundaire grondstoffen voor de productie van chemicaliën. Zo zouden wij nog speciale aandacht willen vragen voor de klasse der aromaten.

Benzeen, toluen en de xylenen worden in de U.S.A. op grote schaal verkregen door omzetting van speciale benzinefracties, waarbij de naphthenen tot aromaten worden gedehydrateerd. Zeer recent is een maatschappij tot de productie van benzeen op

grote schaal overgegaan. Toluen wordt reeds overwegend met dit proces verkregen, en ook voor de

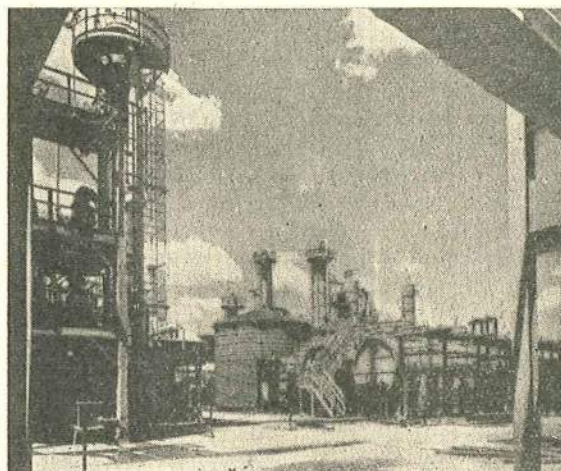


Fig. 7. Synthetic glycerol unit of the Shell Chemical Corporation Plant, Texas.

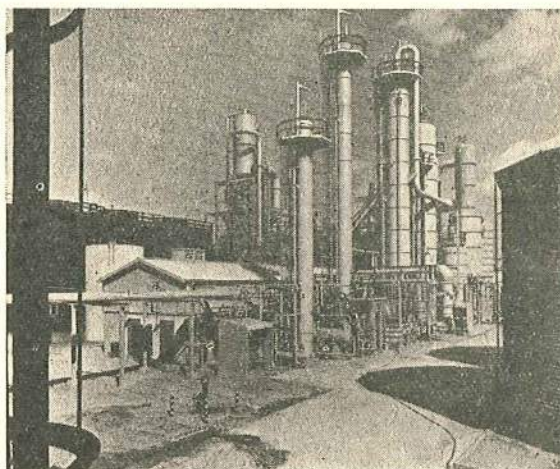


Fig. 8. Concentration and distillation columns of the glycerol unit.

Edgar, J. L., Ph.D., Petroleum as a source of organic chemicals; Chemistry & Industry 1950, no. 26.

xylenen vindt productie via dehydrering plaats. De ontwikkeling van extractieve rectificatie en fijnrectificatie in torens met een groot aantal schotels en onder toepassing van een hoge reflux-verhouding heeft bij een en ander een zeer grote rol gespeeld.

Benzeen wordt zoals bekend op grote schaal gebruikt voor de productie van phenol (adipinezuur en adiponitril en via deze van nylon) en van styreen.

Orthoxyleen wordt aan de Westkust, waar naphthaline, door de afgelegen ligging ten opzichte van de steenkoolgebieden, duur is, op commerciële schaal tot phtaalzuuranhydride geoxydeerd. Reeds 10 à 15 % van de totale U.S. productie wordt op deze wijze verkregen!

Naar paraxyleen wordt in verband met de te verwachten productie van terylene, een nieuwe synthetische vezel op basis van terephthaalzuur en aetheenglycol, met belangstelling gekeken.

In Engeland worden aromaten langs geheel andere weg verkregen: met het „Catarole process” wordt door Petro-Chemicals Ltd. sinds 1949 een petroleum-

naphta bij 600—700° C en atmosferische druk diep gekraakt, waarbij 45—60 % aan gasvormige en 55—40 % aan vloeibare, sterk aromatische producten worden verkregen. De laatste worden door fractionatie gescheiden.

Wij mogen dit algemene overzicht niet besluiten zonder enkele woorden te wijden aan die petroleum-chemicaliën, die voor de huishouding en de industrie beide, zo ongekend snel van grote betekenis zijn geworden: de synthetische detergentia.

Dit gebied levert wel een bijzonder goed voorbeeld hoe de petroleum-industrie door haar bekendheid met de technieken van het kraken, polymeriseren, chloreren en alkyleren en door gebruik te maken van de grote flexibiliteit van deze processen, in korte tijd de markt kon voorzien met nieuwe producten die niet langer als een weinig gewaardeerd substituut voor schaarse zeep worden gezien, maar die onder bepaalde omstandigheden boven zeep geprefereerd worden. In de U.S.A. hebben deze synthetische detergentia meer dan 35 % van de totale zeepmarkt veroverd, in Engeland ligt dit cijfer waarschijnlijk wat lager, maar bedraagt het toch zeker 15 % en ook op het Europese continent vindt een uitermate levendige penetratie dezer wasmiddelen in het oude gebied der zeep plaats.

Het belangrijkste type zijn momenteel wel de alkylarylsulfonaten, die via alkylatie van benzeen met een olefine-polymer met ca. 10—14 koolstofatomen of met een gechlorideerde kerosine-fractie worden verkregen. Daarnaast vormen ook de alkylsulfaten aan deze zijde van de Oceaan een zeer grote groep.

Of wij, tenslotte, de Fischer-Tropsch synthese moeten beschouwen als een werkwijze voor de productie van synthetische benzine en gasolie of als een potentiële „petroleumchemicals”-installatie, zullen wij maar in het midden laten, maar wij willen er wel op wijzen, dat de eerste Amerikaanse Fischer-synthesefabriek in Brownsville, Texas, naast ca. 300 000 ton synthetische brandstoffen per jaar niet minder dan ca. 70 000 ton water-oplosbare zuurstofhoudende verbindingen zal produceren. Hieronder zijn aethanol, n-propanol, aceton en azijnzuur de quantitatief belangrijkste vertegenwoordigers en het is geen wonder, dat men vreest, dat de markt voor sommige chemicaliën overstroomd zou worden als men tot de toepassing van de Fischer-synthese in verscheidene fabrieken zou overgaan.

IV. Korte beschrijving van een typische installatie voor de bereiding van oplosmiddelen op basis van petroleum.

Na dit overzicht van de routes welke in de petroleum-chemische industrie in het algemeen worden gevolgd, menen wij er goed aan te doen het beeld voor een bepaald geval wat nader te concretiseren, en zouden nu van het reeds eerder genoemde bedrijf in Engeland voor de productie van synthetische detergentia en van oplosmiddelen de gang van zaken in de „solvent”-sector onder de loupe willen nemen.

Terwijl het in de bedoeling ligt de procesvoering in de naaste toekomst geheel te baseren op de kraakgassen van de olieraffinaderij, welke naast de chemische fabriek in aanbouw is, is voorlopig de primaire grondstof nog een gasoliefractie, welke bij hoge temperatuur in dampfase wordt gekraakt. Door de kraking in tegenwoordigheid van stoom uit te voeren, wordt polymerisatie van de gevormde onver-

zadigden en cokesafzetting in de buizen van het kraakfornuis voorkomen.

Bij de kraking wordt de volgende reeks van producten verkregen:

- 28 % waterstof, methaan, aethaan, aetheen
- 17 % propaan, propeen
- 11 % butaan, buteen, isobuteen, butadien
- 19 % aromatisch destillaat
- 25 % stookolie.

Na afscheiding van de zware stookolie-fractie worden door een gecombineerd systeem van absorptie en van fractionatie onder druk bij relatief lage temperatuur de bovengenoemde fracties uit het totale kraakproduct afgezonderd. Terwijl de lichtste gassen als brandstof voor de fornuizen dienen, en een C₅-fractie naar de kraking gerecirculeerd wordt, dienen de propaan-propeen fractie (met een propeen-gehalte van meer dan 90 %) en de butaan-buteen fractie als grondstof voor een gehele reeks van oplosmiddelen:

a. Isopropyl-alcohol.

In de eerste plaats wordt de propaan-propeen fractie in reactie gebracht met geconcentreerd zwavelzuur, waarbij practisch al het propeen wordt geabsorbeerd, en reageert tot isopropyl-zwavelzuur en di-isopropylsulfanaat. De niet opgenomen koolwaterstof, voornamelijk propaan, wordt van de zuurlaag afgescheiden, terwijl de zuurlaag zelf wordt verdund, zodat hydrolyse tot isopropyl-alcohol en zwavelzuur optreedt, waarbij de isopropyl-alcohol met stoom wordt uitgedreven. Aangezien naast alcohol ook di-isopropyl-aether ontstaat, moet de ruwe alcohol nog door een fractionatieproces worden gezuiverd.

b. Aceton.

De op deze wijze geproduceerde zuivere isopropyl-alcohol wordt door katalytische dehydrering omgezet in aceton. Aangezien onder deze reactie-condities niet de volledige omzetting van de grondstof kan worden bewerkstelligd, is ook hier een zuivering van het aceton door rectificatie noodzakelijk.

Bij het proces wordt zeer zuivere waterstof als bijproduct verkregen.

c. Aceton-derivaten.

Het aceton is nog pas een eerste schakel in een ketting van derivaten, want door een behandeling met een geschikte condensatie-katalysator bij lage temperatuur kan het vervolgens worden omgezet in di-aceton-alcohol. Ook bij dit product blijft men nog niet staan, maar met behulp van een geschikte katalysator bewerkstelligt men weer een dehydratering tot mesityl-oxyde. Dit onverzadigde keton wordt door katalytische hydrering omgezet in het overeenkomstige verzadigde keton, methyl-isobutylketon.

Een schematisch overzicht van deze reacties is gegeven in fig. 9.

d. Secundaire butyl-alcohol.

De butaan-buteenfractie gebruikt men als grondstof voor de productie van secundaire butyl-alcohol, waarbij het nu echter door aanwezigheid van buta-

Mogelijk nog belangrijker is het geworden, om vast te kunnen stellen, of een kraakdestillaat een bevredigend gehalte aan de gewenste eindstandige olefinen met rechte koolstofketen bevat.

Hoewel een gedetailleerde analyse van een dergelijk kraakdestillaat een tijdrovende aangelegenheid is, is zij niettemin wel mogelijk. Men maakt daarbij gebruik van moderne technieken, als percolatie over silicagel om het gehalte aan niet-olefinische bestanddelen te bepalen, extractieve kristallisatie met ureum om olefinen met rechte keten van de vertakte te scheiden en van infrarood-absorptie om het gehalte aan eindstandige onverzadigheid te meten.

Maar toen op deze wijze een verfijnd inzicht in de samenstelling van het kraakdestillaat was verkregen, wilde men uiteraard ook weten in hoeverre het karakter van het kraakdestillaat afhing van de aard van de gekraakte paraffinewax en van de kraakcondities. Ook bij de wax-analyse speelt nu de percolatietechniek en de extractie met ureum een grote rol, en het is mogelijk geworden in een wax het gehalte aan normale, zwak vertakte en sterker vertakte of cyclische paraffinen en dat aan aromaten vast te stellen.

Om U althans een indruk van de uitkomsten van een dergelijk onderzoek te geven, hebben wij in fig. 10 een analyse van twee waxes en van de eruit verkregen kraakdestillaten globaal weergegeven.

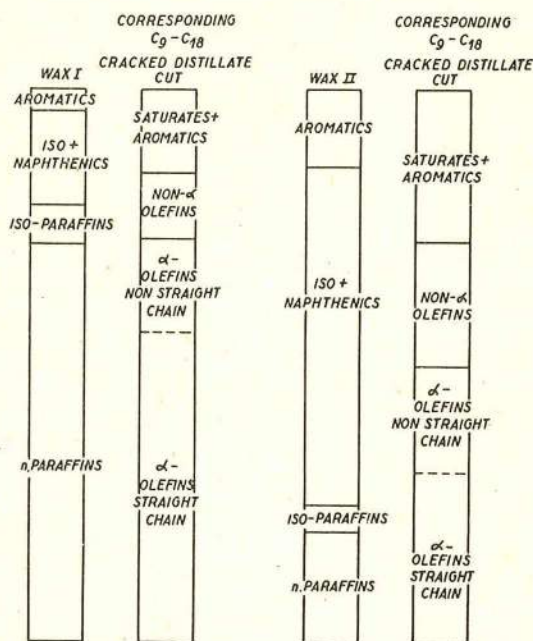
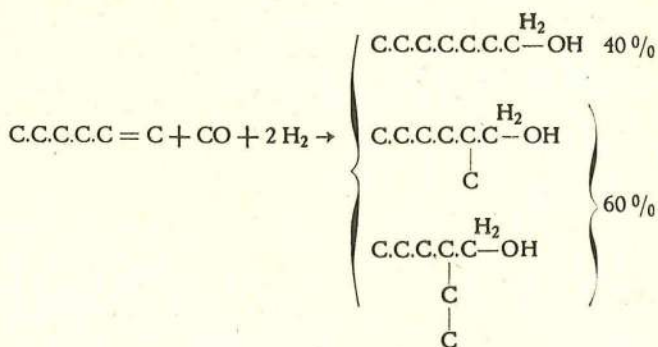


Fig. 10. Comparison of analyses of two slack waxes and their corresponding C₉-C₁₈ cracked distillates.

Terwijl voor de sulfatering tot synthetisch detergens voornamelijk de olefinen van ca. 8 tot 18 koolstofatomen worden gebruikt, bevat het vloeibare kraakdestillaat uiteraard ook nog lagere componenten. Voor deze olefinen hebben wij nu een zeer interessante toepassing gevonden, die op het terrein der hogere primaire alcoholen ligt. Zoals reeds eerder uit een studie in het Recueil heeft mogen blijken, is in ons Laboratorium een intensieve research aan de door Dr. Otto Roelen ontdekte Oxo-synthese verricht. Hiermede is het mogelijk om aan olefinen onder invloed van een cobalt-katalysator en bij hoge druk,

CO en H₂ aan te leggen onder uiteindelijke vorming van een primaire alcohol met één koolstofatoom méér dan het uitgangsmateriaal:



Er ontstaat zo uit de hexenen, heptenen en octenen een mengsel van normale en 2-alkyl vertakte heptanolen, octanolen en nonanolen. Dit mengsel bleek nu, wanneer het met phthaalzuur anhydride wordt veresterd, een phthalaat-weekmaker voor PVC van bijzonder goede kwaliteit op te leveren, die op zijn minst met het conventionele di(2 aethyl-hexanol) phthalaat op één lijn mag worden gesteld (fig. 11).

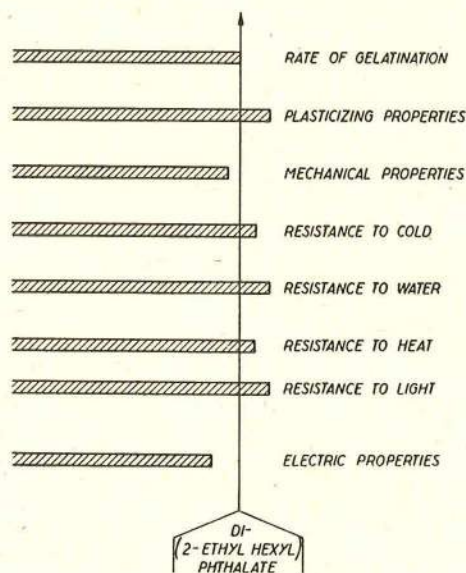
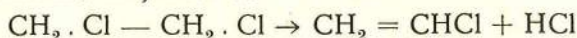


Fig. 11. Properties of compositions of PVC containing alphanol phthalate as compared with products containing the same quantity of di(2-ethylhexyl) phthalate.

Eerlang zal men in Engeland op deze basis in bedrijf gaan en West-Europa van deze grondstof voor weekmakers gaan voorzien.

Dat er tenslotte aan de bereiding van vinylchloride en de polymerisatie tot PVC veel werk is verricht mag — in het licht van de te Pernis in bedrijf gekomen installatie — wel bekend worden verondersteld. Voor een overzicht van het werk verricht aan de studie van de pyrolyse van dichlooraethaan tot het monomere vinylchloride



verwijzen wij naar een voordracht die zeer recent voor het 23e Congres voor Industriële Chemie te Milaan werd gehouden.

Vermelding verdient, dat wij hier te doen hebben met een proces, dat ondanks de relatief hoge reactie-

temperatuur van ca. 500° C zeer selectief verloopt. Het is mogelijk en ook in de commerciële installatie goed realiseerbaar gebleken uit het dichlooraethaan een nuttige opbrengst aan vinylchloride en zoutzuur te verkrijgen van meer dan 95 mol. %; ongewenste bijproduct-vorming treedt derhalve praktisch niet op. Naast het voor de polymerisatie gebruikte vinylchloride, is ook het zoutzuurgas, dat bij de splitsing ont-

staat, een belangrijk product uit het proces.

Schrijver betuigt gaarne zijn dank aan de Directie van het Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam en aan de N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij te 's-Gravenhage voor de toestemming tot het houden van deze voordracht.

Amsterdam, December 1950.

Algemeen:

- Goldstein, R. F., The Petroleum chemicals industry, London, Spon, 1949.
Kirk, R. E. and Othmer, D. F., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 5.
Sweeney, William J., Petroleum and its Products, Twenty-Fourth Annual Priestley Lectures, April 24 to 27, 1950.
Agres, Eugene, Chemicals — Their Production and Consumption by the Petroleum Industry, Petroleum Processing 5, 726—729 (1950).
Bland, William F., Petrochemicals in the Southwest, Petroleum Processing 4, 365—377 (1949).
Edgar, J. L., Ph.D., Petroleum as a source of organic chemicals, Chemistry & Industry 1950, 471.
Aries, Robert S. and Copulsky, William, Use of olefins for chemical production — 1940—1950, Oil Gas J. 49, 54—57 (1950).
Boot, J. C. G., Erdöl als Rohstoff für die chemische Industrie, Schweizer Archiv 16, 272—279 (1950).
Overhoff, J., Aardolie als grondstof voor de Chemische Industrie, K.I.v.I., Juli 1947, p. 183.
Egloff, G., Petroleum Chemicals 1950 and 2000, Oil Gas J. 49, 99—105 (1950).
Egloff, G., Chemicals from natural gas and petroleum, Oil Gas J. 49, 69—72 (1950).
Eliot, T. Q., Goddin Jr., C. S. and Space, B. S., Chemicals from Hydrocarbon Synthesis, Chem. Eng. Progress 45, 532—536 (1949).
Perry, Ch. W., Evolution of the Petrochemical Industry, Oil Gas J. 48, 66—67 (1949).
Anonym., Gulf Coast's Petrochemical Plants — Their locations and products, Oil Gas J. 49, 301—306 (1950).
Meyer, Ronald E., Petroleum Products versus Petroleum Chemicals, Chem. Eng. News 28, 1906 (1950).
Goldstein, R. F., Petroleum-Chemicals Reviewed, Petroleum Times 52, 327—329 (1948).

Goldstein, R. F., Petroleum-Chemicals Reviewed, Petroleum Times 52, 1016—1020 (1948).

Oplosmiddelen:

- Britain's New Industry, Stanlow 1949.
Edgar, J. L., Ph.D., Modern Methods of Organic Solvents Manufacture, The Royal Institute of Chemistry, Lectures, Monographs and Reports, 1950, no. 2.
Anonym., Synthetic solvents from petroleum — The new "Shell" plant at Stanlow, Chem. Trade J. and Chem. Eng. 125, 95—98 (1949).
Etheen-oxyde:
Sherwood, Peter W., Ethylene glycol by air oxidation of ethylene, Petroleum Refiner 28, 129—34 (1949).
Kirk, R. E. and Othmer, D. F., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 5, 920—921.

Acroleïne:

- Lacomble, A. E., Ontwikkeling van de synthese van acroleïne. (Voordracht, gehouden voor de afdelingen voor petroleum-techniek, voor Technisch Wetenschappelijk Onderzoek en voor Chemische Techniek, op 29 September te 's-Gravenhage.)

Glycerine:

- Anonym., World's first synthetic glycerine plant now operating, Petroleum Refiner 27, 112—4, 530—2 (1948).
Anonym., Synthetic glycerine, a milestone in petrochemical progress, Chem. Eng. 55, 100—104 (1948).

Synthetische detergentia:

- Simcox, A. K., Future of synthetic detergents in relation to the petroleum-chemical industry, Chemistry & Industry 1950, 178—182.

Aromaten:

- Weber, George, Synthetic Benzene, Oil Gas J. 48, 68 (1950).
Streiff, Anton J. and Rossini, Frederick D., Alkylbenzenes in the C₈-fraction from five different catalytic petroleum refining processes, J. Research Natl. Bur. Standards 39, 303—308 (1947).