

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen	589	Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	602
Dr. E. L. Krugers Dagneaux, De verwerking van aardgas tot chemische producten.		Personalia.	602
Laboratoriummededelingen.	597	Verenigingsnieuws	602
A. van der Wiel, Een snelle bereidingswijze van osmaat- en ruthenaatoplossingen uit de resp. metalen.		Mededelingen van het Secretariaat. — Van 't Hoff herdenking. — Examens voor Analyst. — Secties.	
Dr. F. Th. van Voorst, Over alcoholbepaling in genever.		Mededelingen van verwante verenigingen	603
Uit Wetenschap en Techniek	598	Mededelingen van verschillende aard	603
Rubber: Colloquium over de vorderingen op het gebied van het industrieel rubberonderzoek.		Wij ontvingen.	603
Medaille uitreiking: Uitreiking van de Bondsmedaille aan Dr. Ir. P. H. Hermans.		Vraag en aanbod	604
Boekbesprekingen	600	Aangeboden betrekkingen	604
		Gevraagde betrekkingen	604
		Agenda van vergaderingen	604

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

De verwerking van aardgas tot chemische producten

door E. L. Krugers Dagneaux.

665.511 : 661.002

In some places in the Netherlands natural gas has been found in the soil. The yield is at present estimated at 200,000 cubic metres a day at a maximum. It seems very attractive to convert this gas wholly or partly into chemical products. The conversion into acetylene, carbon black and Fischer Tropsch synthetic gas is not interesting for this country. Ammonia and cyanic acid may possibly become of importance in future for the manufacture of ammonium sulphate and plastics.

The manufacture of methanol, formaldehyde and carbon bisulphide is very important just now, because these are indispensable raw materials for several Dutch-made plastics and synthetic fibres. It will then also be possible to start making pentaerythritol and hexamethylene-tetramine.

By chlorination, finally, natural gas may be converted into various solvents, refrigerants, dispersion and fire-extinguishers agents and intermediates.

Er zijn in ons land momenteel gasvelden gevonden bij Tubbergen, Wanneperveen, Denekamp, Coevorden, de Wijk, Ruinerwold, Gramsbergen en Staphorst. Het onderzoek naar het voorkomen van meer vindplaatsen wordt door de Nederlandse Aardolie Maatschappij met onverminderde kracht voortgezet. Tot begin 1952 is reeds f 17 miljoen voor dit onderzoek uitgegeven en voor de eerstkomende jaren heeft men een bedrag van f 10 miljoen per jaar uitgetrokken.

De opbrengsten van het veld te Tubbergen worden geschat op 30 000 m³, dat te Wanneperveen op circa 100 000 m³, mogelijk zelfs 170 000 m³ per dag, gedurende ten minste 10 jaren.

De samenstelling van het gevonden aardgas in volume percentages is aangegeven in de volgende tabel:

	Tubbergen	Gramsbergen	Wanneperveen
methaan	84.8	91.2	89.15
aethaan	1.76	1.45	2.74
propaan	0.78	0.28	0.73
butaan	0.52	} 0.18	} 0.38
pentaan	0.28		
hogere koolw.	0.11		
koolzuur	3.4	3.2	0.1
zuurstof	0	0	0.1
stikstof	8.4	3.7	6.8
zwavelwaterstof	280 mg S/m ³	0	0
mercaptanen	170 mg S/m ³	0	0
dichtheid ca.	0.65	0.63	0.62
cal. boven-			
waarde ca.	8206 kcal	8430 kcal	8360 kcal

Van de gasputten de Wijk en Denekamp is de

samenstelling nog niet voldoende bekend, het gehalte aan koolwaterstoffen is resp. 89 en 82 %, aan stikstof resp. 8 en 10 %.

Voor het nuttig gebruik van dit aardgas zijn er verschillende mogelijkheden. In principe kunnen we het gebruiken als brandstof, wat hier niet nader zal worden behandeld, of verwerken tot verschillende chemische producten.

Voor ons land is dit laatste zeer aantrekkelijk en hier is nog de mogelijkheid open voor een belangrijk initiatief. Doordat de raffinage van de aardolie te Pernis plaats vindt, waarbij reeds aanzienlijke hoeveelheden onverzadigde kraakgassen beschikbaar komen, zoals aethyleen, propyleen en butyleen, is de chemische verwerking van deze kraakgassen in de Noordelijke provincies niet meer mogelijk, deze zal uiteraard in het Westen, bij Pernis, plaats vinden. Anders is het met het aardgas.

Men dient echter wel in het oog te houden, dat bij vergelijking met andere landen, zoals Amerika, Italië, Frankrijk, de beschikbare hoeveelheden nog zeer klein zijn. De productie van de gasbronnen in de Povlakte is circa 3.3 miljoen m³ per dag, in de U.S.A. circa 700 miljoen m³. De productie in West-Duitsland is daarentegen ook gering nl. ca. 200 000 m³ per dag, waarvan in Bentheim 150 000 m³.

De prijs van aardgas in Texas wordt aangenomen op \$ 1.40 per 1000 m³ aan de bron (Wellhead), in West-Europa zal deze uiteraard veel hoger zijn.

In het algemeen is een verwerking tot de meeste chemische producten alleen mogelijk, indien dit op zeer grote schaal gebeurt, waarbij, zoals in Texas, haast onbeperkte hoeveelheden aardgas beschikbaar moeten zijn.

De producten, welke eventueel in aanmerking komen, zijn:

1. acetyleen
2. carbon black
3. Fischer-Tropsch synthesesgas
4. ammoniak
5. methanol
6. zwavelkoolstof
7. blauwzuur
8. gechloreerde methaan- en aethaanderivaten.

1. Acetyleen.

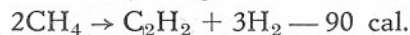
De Duitsers hebben te Hüls een groot bedrijf gesticht op basis van het aardgas van Bentheim, dat zij daar kraken tot *acetyleen*. Deze bereiding valt niet mede, men krijgt zeer veel bijproducten, welke alle stuk voor stuk weer moeten worden verwerkt, zodat er wel een 60-tal kleine fabriekjes nodig zijn.

Door de politiek van de jaren omstreeks 1936 en door het genie van Dr. Reppe zijn de Duitsers er niettemin in geslaagd om hier een bedrijf op te bouwen, dat overal de grootste bewondering afdwingt.

Men leidt het aardgas door een elektrische licht-boog, waardoor het tot 1500° C wordt verwarmd en koelt het daarna weer snel af, daar het gevormde acetyleen anders weer zou ontleden. De reiniging en afscheiding van het acetyleen is moeilijk; eerst worden de reactiegassen gecentrifugeerd en gefiltreerd door doeken, dan gewassen met olie en met water en geconcentreerd door water onder druk. Dan koelt men af, waardoor de acetyleen vloeibaar

wordt, waarna men door destillatie het product kan zuiveren.

De reactie verloopt ongeveer aldus:



Volgens de laatste berichten zal men echter voor de hernieuwde bereiding van butadieën niet meer van acetyleen uitgaan, doch van een ruwe aardolie.

Andere procédés zijn: het Schoch-proces (Amerikaans) en het Sachse-proces, dat in Oppau door de Duitsers is toegepast in 1944. Hydrocarbon research Ltd. is in Amerika met dit proces bezig. Men verbrandt een gedeelte van de methaan met onzuivere zuurstof en kraakt met de warmte, welke hierbij vrijkomt, andere methaanmoleculen.

Het Wulff-proces van Ruhrchemie werkt bij verlaagde druk, men leidt het gas hier door een buis bij 1500° C.

Nadelen van al deze procédés zijn de lage concentratie van het acetyleen in de gekraakte gassen en de moeilijkheden om alle gevormde producten te verwerken, zodat men een zeer uitgebreid fabrieks-complex krijgt.

Als voorbeeld, hoe een aardgas met 85 % methaan van samenstelling verandert, geeft men na kraken op: bij het Sachse-proces: 50 % waterstof, 6 % kool-dioxyde, 26 % koolmonoxyde, 9 % acetyleen en verder tiende procenten van vele andere verbindingen; rest 6 % CH₄.

bij het Schoch-proces: 42 % waterstof, 1 % kool-dioxyde, 2 % koolmonoxyde, 10 % acetyleen, 6 % aethaan en aetheen en wat carbon black; rest 40 % CH₄.

bij het Wulff-proces: 61 % waterstof, 2 % kool-dioxyde, 4 % koolmonoxyde, 9 % acetyleen, rest 23 % CH₄.

Hiernaast worden nog beschreven een regeneratief kraakprocédé, waarbij het neergeslagen roet op de aluminiumoxyde katalysator intermitterend wordt weggebrand en een procédé, waarbij de conversie bij gloeitemperatuur (150° C) plaats vindt.

In vergelijking met het carbid-proces, zijn de kosten van deze procédés over het algemeen lager bij een capaciteit van 9000 ton acetyleen per jaar. (Dit is volgens Zwitserse opgave ongeveer de capaciteit van de Nederlandse carbidindustrie). Hiervoor is echter ten minste 185 000 m³ aardgas per dag nodig. (9280 ton acetyleen = 8.3 miljoen m³ = 29 000 ton carbid). Hierom en mede omdat wij reeds een zeer goede carbidfabriek bezitten, welke voldoende acetyleen bereidt en reeds een begin heeft gemaakt met de verwerking tot chemicaliën, lijkt de omzetting van aardgas tot acetyleen in eerste instantie niet aantrekkelijk.

2. Carbon black.

In de Verenigde Staten van Amerika maakt men uit aardgas door onvolledige verbranding een gas-roet, meer bekend als carbon black, in dit geval channel black of furnace black, dat de grootste toepassing vindt bij de fabricage van autobanden; een toevoeging van circa 30 % carbon black geeft een aanzienlijke kwaliteitsverbetering, vooral bij de banden van kunstrubber.

Deze bereiding is echter alleen mogelijk indien het aardgas, zoals in Texas, in zeer grote hoeveelheden, ver van de bewoonde wereld, beschikbaar is.

Deze bereidingswijze is voor ons land volkomen buitengesloten; alleen de fabricage van oil black uit aardolieresiduen is hier ons inziens mogelijk.

Ook de bereiding van zg. acetyleenroet is economisch niet uitvoerbaar.

3. Fischer-Tropsch synthese-gas.

Het procédé is tijdens de oorlog uitgewerkt om synthetische benzine en andere belangrijke chemicaliën te winnen uit koolmonoxyde en waterstof.

Meestal gaat men uit van steenkool of bruinkool, waaruit met stoom watergas wordt gemaakt.



Door deze gasmengsels van CO en H₂ over bepaalde katalysatoren (Co, Fe, MgO, Ni, ThO₂) te leiden bij 200°—300° C, ontstaan mengsels van koolwaterstoffen, welke bijv. voor de helft uit benzine, voor 20 % uit dieselolie, voor 20 % uit paraffine en voor 20 % uit propaan-butaanmengsels bestaan.

Nu is het ook mogelijk en veel eenvoudiger om in plaats van kolen uit te gaan van methaan.

Thermisch kan men methaan met stoom omzetten in CO en H₂ bij 1400° C.



Het proces verbruikt warmte en dus moet men energie toevoeren, welke men bijv. kan verkrijgen door een gedeelte methaan te verbranden.

Indien men een nikkelkatalysator gebruikt, is het mogelijk om de reactietemperatuur aanmerkelijk te verlagen, nl. tot circa 870° C.

In de practijk werkt men met nikkelkatalysatoren bij 800—1000° C, waardoor men mengsels van CO, CO₂ en H₂ verkrijgt.

De verwerking van aardgas tot benzine, alcohol en andere chemische producten, door middel van de Fischer-Tropsch synthese met een fluidized ijzerkatalysator, vindt in Brownsville in Texas plaats. Men gaat hier uit van 2.8 miljoen m³ aardgas per dag, waaruit men circa 1000 ton benzine, 1600 ton dieselolie en 270 ton andere chemische producten per dag maakt.

Zoals bij al deze processen, welke vooral tijdens de oorlog in Duitsland op grote schaal zijn toegepast, moet men hierbij voor een economische bedrijfsvoering van zeer grote hoeveelheden uitgaan, zodat dit voor ons land vooreerst niet in aanmerking komt.

4. Ammoniak.

Voor de bereiding gaat men uit van waterstofstikstofmengsels in de verhouding 3 op 1, welke bij zeer hoge druk (350 atm) en bij 525° C, met behulp van een katalysator in ammoniak worden omgezet.

De waterstof wordt in ons land verkregen uit watergas of hoogovengas. In Amerika gaat men op grote schaal van aardgas uit. Wederom moet dit weer eerst worden omgezet met behulp van stoom in koolmonoxyde en waterstof.

Men leidt het hiertoe met 50 % overmaat stoom over een nikkel- of cobaltkatalysator bij 900° C. Men verwarmt meest uitwendig. Met meer stoom koelt men het mengsel af tot 300° C en men leidt het over een andere katalysator om het koolmonoxyde om te zetten in het dioxyde. Het gas bevat dan nog slechts circa 2 % methaan.

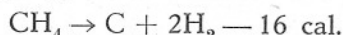
De reacties, welke plaats hebben, zijn:



Men kan zoveel lucht toevoegen, dat er voldoende stikstof aanwezig is en de zuurstof net wordt verbruikt bij de verbranding van een deel van het methaan om de reactie op temperatuur te houden. Het koolzuur verwijdt men door het uit te wassen met water onder druk bij 17 atm, met loog of met een oplossing van mono-aethanolamine, het koolmonoxyde, dat nog is overgebleven, door verder comprimeren tot 128 atm en uitwassen met een koperoplossing.

Het gasmengsel is dan voldoende zuiver. Men comprimeert het tot 350 atm en voert het over in ammoniak.

Bij een ander, veel minder toegepast procédé wordt het aardgas gekraakt tot koolstof en waterstof bij 1100° C.

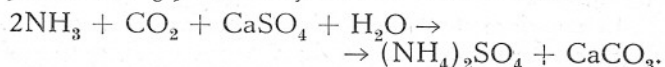


Men heeft hierbij veel last van de afgescheiden koolstof, het beste is om deze met lucht te verbranden, waarbij genoeg warmte ontstaat om de oven weer op temperatuur te brengen.

De eerste fabriek is in 1934 door de Shell in Amerika gebouwd. Thans verkrijgt aldaar circa 50 % van de fabrieken de waterstof op de een of andere wijze uit methaan. In Canada is onlangs een fabriek gebouwd met een capaciteit van 15 ton per dag voor 1 miljoen dollar.

De gevormde ammoniak dient in de eerste plaats als stikstofmest voor bemestingsdoeleinden. Te dien einde moet men deze in een strooibare vorm brengen, bijv. als ammoniumnitraat, waartoe een gedeelte van de ammoniak in salpeterzuur moet worden omgezet.

Een andere mogelijkheid, welke, in verband met de voorgenomen exploitatie van de anhydriet en gips, juist thans zeer interessant is, geeft de productie van zwavelzure ammoniak. Men krijgt dit door een mengsel van ammoniak en koolzuurgas in een suspensie van gips of anhydriet in water te leiden:



Het calciumcarbonaat slaat als krijt neer en vindt toepassing als landbouwkrijt.

Uit koolzuur en ammoniak kan men ook langs katalytische weg ureum bereiden.



Ureum is een grondstof voor kunststoffen, verder kan men het als stikstofmeststof of als veevoeder gebruiken. Een fabriek voor de bereiding van ureum is in aanbouw bij de Staatsmijnen.

5. Methanol en formaldehyde.

Methanol (methylalcohol) en formaldehyde (formaline) behoren tot die chemicaliën, welke voor de chemische industrie als grondstoffen van zeer veel belang zijn, doch welke in ons land nog niet worden bereid. De oorzaak hiervan is waarschijnlijk, dat men met nagenoeg dezelfde apparatuur momenteel voordeliger ammoniak kan bereiden en men de methanol en formaldehyde uit het buitenland kan importeren.

Van Nederlands standpunt uit gezien is de fabricage in ons land van methanol, waaruit door een eenvoudige oxydatie formaldehyde kan worden ver-

kregen, zeker hoogst gewenst. Formaldehyde, dat voornamelijk in de kunststoffenindustrie wordt gebruikt, dient, mede om strategische redenen, te allen tijde en onder alle omstandigheden in ruime hoeveelheden ter beschikking te staan van de, veelal kleinere, verbruikers. Uit formaldehyde bereidt men verder penta-erythritol, en hexamethyleentetramine, welke beide in de kunststoffenindustrie onmisbare grondstoffen zijn en toepassing vinden bij de fabricage van explosiva.

Om deze redenen menen wij, dat de bereiding van methanol en formaldehyde in ons land van groot belang is en dat wij er naar zullen moeten streven, dat deze plannen binnen de korst mogelijke tijd worden verwezenlijkt.

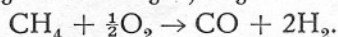
Methanol.

Bereiding.

Voor de bereiding uit aardgas moet men dit eerst verwarmen en over zinkoxyde leiden om de eventueel aanwezige zwavel te binden. Vermengd met stoom leidt men het gas dan in een „reformer furnace”, dat met aardgas wordt verwarmd, over een nikkelkatalysator. Hierbij vormen zich koolmonoxyde en waterstof:



Men kan het methaan ook partieel verbranden met zuurstof, volgens de vergelijking:



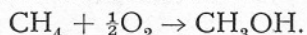
Na afkoeling, zuivering en samenstelling van het juiste gasmengsel, comprimeert men dit tot 315 atm en zet men het bij 300° C met een katalysator, bestaande uit gemengde metaaloxiden of uit koper, om in methanol.



De warmte, welke hierbij vrijkomt, is voldoende om de reactie op gang te houden.

Het reactiemengsel wordt afgekoeld, men isoleert de methanol, zuivert dit door destillatie tot een product met 99 % CH_3OH en voert de restgassen weer terug.

Een andere methode is de directe oxydatie, waarbij het voorverwarmde aardgas onder druk, gemengd met lucht of onzuivere zuurstof (95 % O_2) over een koperoxyde katalysator wordt geleid. Naast vele andere producten vormt zich methanol:



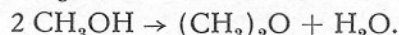
Door gebruik te maken van andere katalysatoren, bijv. mengsels van aluminiumfosfaten en metaaloxiden, ontstaan bij circa 450° C en 7 tot 20 atm druk mengsels van circa 35 % methanol, 22 % formaldehyde, 6 % acetaldehyde en wisselende hoeveelheden van hogere alcoholen, aldehyden, ketonen en water. De scheiding is bij de directe oxydatie echter zeer gecompliceerd, zodat deze procédé's voor kleinere fabrieken zeker niet in aanmerking komen.

In Oppau ging men voor de synthese van methanol uit van mengsels van waterstof en max. 20 % koolmonoxyde, welke bij 250—260 atm druk en bij temperaturen tussen 360 en 390° C met behulp van een geactiveerde zinkchromiet katalysator werden omgezet met een opbrengst van ca. 62 %, berekend op het koolmonoxyde. De ruwe methanol had ongeveer de volgende samenstelling:

methanol	90 %
hogere alcoholen en ketonen	0.8—1.0 %

dimethylaether	1—2 %
water	6—8 %

De dimethylaether ontstaat uit methanol door waterafsplitsing:



Men kan door rectificatie dimethylaether krijgen met een zuiverheid van 98 %, welke kan worden gebruikt voor de bereiding van dimethylsulfaat en dimethylaniline.

De destillatierest bevat naast methanol een product, aangeduid als 95 % methanol; dat 5 % methyl isobutylaether, dimethoxymethaan, methylformiaat en andere verbindingen bevat en dat verder wordt gezuiverd, zodat het bruikbaar is ter bereiding van formaldehyde.

De opbrengst uit een ton ruwe methanol is ongeveer:

zuivere methanol	780—830 kg
95 %-methanol	30—100 kg
dimethylaether	20 kg
hogere alcoholen	0.2—0.3 kg

Men kan aannemen, dat de totale opbrengst aan methanol 89 % bedraagt.

Van de 13 grote methanolfabrieken in de U.S.A. gaat er één uit van cokes (Solvay Process Div. te South Point, Ohio), 9 gaan uit van aardgas volgens het eerste procédé, 2 van aardgas door directe oxydatie en één van propaanbutaanmengsels.

De fabricage van methanol geschiedt bij voorkeur op grote schaal, de meeste bedrijven in Amerika hebben een capaciteit van 30 000—200 000 ton per jaar; de investering is dan te schatten op ca. f 750.— per ton/jaar. Voor een kleine fabriek wordt dit bedrag uiteraard veel hoger.

Eigenschappen.

Methanol is een heldere, kleurloze, vluchtige, zeer bewegelijke vloeistof, het sg is 0.792 (20/4° C), het kookpunt 64.7° C, het gewicht per gallon (U.S.) 6.59 lb of 3 kg. Het is in alle verhoudingen mengbaar met water, aethanol en aether.

Productie.

Betrouwbare gegevens over de productie zijn alleen voor de U.S.A. te krijgen; een beeld van de grote stijging van de productie geeft de volgende tabel:

Productie van methanol in de U.S.A.

1928	. .	30 000 ton
1933	. .	36 000 „
1938	. .	102 000 „
1943	. .	210 000 „
1947	. .	258 000 „
1948	. .	456 000 „
1949	. .	383 000 „
1950	. .	424 000 „
1951	. .	480 000 „
1952	. .	540 000 „
1953	. .	600 000 „

De productie van natuurlijke methanol (houtgeest) bedraagt circa 2 miljoen gallons per jaar, de productiecapaciteit van de 13 grotere fabrieken bedraagt te samen 248 miljoen gallons per jaar; de capaciteit van de kleinste fabriek is 6000 ton per jaar.

Van de andere landen bedroeg de productie in Engeland in 1941: 28 000 ton, in 1944: 54 500 ton, in 1948: 59 400 ton en in 1950 reeds 72 200 ton.

Het verbruik is slechts iets minder, ca. 90 % wordt voor de bereiding van formaldehyde gebruikt.

Duitsland produceerde in 1936: 90 300 ton (waarvan 27 200 ton in het Westen), in 1943: 244 800 ton (dus meer dan de U.S.A.). In 1949 was de productie in de westelijke zone 52.500 ton, in 1950 naar schatting 75 000 ton.

De Franse productie bedroeg in 1951: 25 000 ton, het plan Monnet voorziet in een productie van 62 000 ton in 1952.

De productie bedroeg in:

1938 . .	7 920 ton
1948 . .	16 267 "
1949 . .	13 932 "
1950 . .	13 980 "

In Oostenrijk zal men een fabriek van 5000 ton oprichten. Spanje bezit reeds een fabriek ter bereiding van methanol.

Op grond van deze cijfers kunnen wij de totale productie van de landen buiten het ijzeren gordijn op circa 750 000 ton per jaar aannemen.

Gebruik.

Het belangrijkste gebruik van methanol is voor de verdere oxydatie tot formaldehyde. Circa 40 % van de Amerikaanse productie wordt zo verder verwerkt. Als anti-vries vindt methanol verder uitgebreide toepassing (30 % van de productie). De rest wordt omgezet in dimethylamine en dimethylaniline of gebruikt als denatureermiddel of voor oplosmiddel.

Tot 1926 werd alle methanol in Amerika als bijproduct van de houtdestillatie verkregen. In dat jaar wierp Duitsland echter grote hoeveelheden synthetische methanol tegen de halve prijs op de markt. Sedert dat jaar is de synthetische methanol-industrie ook in Amerika snel vooruitgegaan.

Men ziet deze ontwikkeling met vertrouwen tegemoet en verwacht nog een geregelde uitbreiding van de productie. Een nieuw gebruik is als brandstof in jets en rockets.

De import van methanol over de laatste jaren in ons land was:

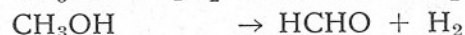
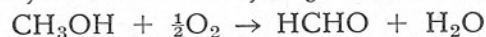
1948 . .	498 ton à f 655,— per ton
1949 . .	517 ton à f 605,— per ton
1950 . .	724 ton à f 550,— per ton
1951 . .	968 ton à f 600,— per ton

De behoefte neemt voortdurend toe, voor 1952 zal deze zeker ten minste 1000 ton bedragen.

Formaldehyde.

Bereiding.

Voor de bereiding van formaldehyde gaat men vrijwel uitsluitend uit van methanol of aardgas. Door een voorverwarmd mengsel van circa 40 vol % methanol en lucht bij 450 tot 600° C gedurende zeer korte tijd (0.01 sec) over een katalysator te leiden, krijgt men een opbrengst van 85—90 % aan formaldehyde. Nadat men de formaldehyde en de methanol heeft afgescheiden door condensatie met water, bevat het reactiemengsel nog circa 20 % waterstof en 75 % stikstof, zodat men naast elkaar een oxydatie en een dehydrogenatie aanneemt:



De gasen bevatten bovendien 4—5 % kool-

dioxyde en sporen koolmonoxyde, zuurstof en methaan. Het condensaat heeft nog een methanolgehalte van circa 15 %, dat door fractionneren tot het gewenste gehalte wordt verlaagd. Het formaldehyde komt in de handel als een 37 % oplossing in water met enige percenten methanol als stabilisator.

Men gebruikt gaas van koper of zilver als katalysator of mengsels van metaaloxiden, van molybdeen, ijzer of vanadium.

Voor ons land is dit procédé zeer aantrekkelijk; bij het absorberen van het formaldehyde in water wordt 20 % moeilijk opgenomen. Dit is met voordeel te verwerken tot hexamethyleentetramine.

Door directe oxydatie van methaan en de hogere homologen is het ook mogelijk om formaldehyde te krijgen, evenwel steeds naast vele andere reactieproducten en als een slappe oplossing. Uitgaande van methaan kan men werken bij 430—480° C en drukken van 7 tot 20 atm, met katalysatoren van aluminiumfosfaten en metaaloxiden.

Het reactiemengsel bevat naast water circa 35 % methanol, 20 % formaldehyde, 5 % acetaldehyde en wisselende hoeveelheden mierenzuur, hogere alcoholen, aldehyden en ketonen.

Eigenschappen.

Formaldehyde is bij kamertemperatuur in zuivere toestand een kleurloos, brandbaar gas, dat snel polymeriseert. Het wordt bij —118° C vast, kookt bij —19° C en lost op in water en in alcohol.

De 37 % oplossing in water, waarin als stabilisator tevens 6—15 % methanol is opgelost, is de meest gangbare handelsvorm. Het is ook practisch methanolvrij (circa 0.4 %) te verkrijgen of als paraformaldehyde, een wit poeder met een smelttraject van 120—160° C en een HCHO-gehalte van 95—97 % of als trioxane (HCHO)₃, kleurloze kristallen, welke bij 61—62° C smelten en in water, alcohol, aether oplossen. Gesmolten trioxane lost o.a. fenol, naftaleen en ureum op.

Productie.

De productie van formaldehyde in 37 % oplossing, welke in de U.S.A. tot 1938 onder de 50 000 ton per jaar was gebleven, is daarna zeer snel gestegen tot circa 250 000 ton per jaar in 1943 en 1944.

Na een lichte daling is de productie in 1948 weer toegenomen tot 280 000 ton en in 1951 tot meer dan 500 000 ton.

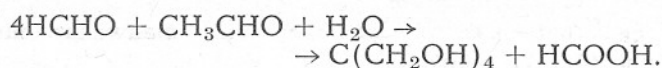
Gebruik.

Het gebruik van formaldehyde neemt in Amerika en in de rest van de wereld steeds toe. De grotere vraag komt voornamelijk voor de bereiding van ureum-formaldehydharsen, welke met 30 % is toegevoegd sedert verleden jaar. Ook dit jaar verwacht men wederom een stijging van 20 %. De vraag naar ureumlijmen en naar harsen, waarin houtspaanders zijn verwerkt, neemt eveneens geregeld toe.

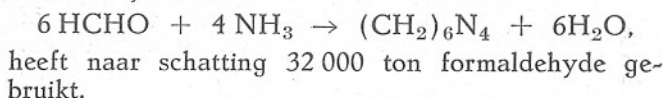
De productie van melamine-formaldehydharsen bedroeg in 1951 circa 25 000 ton formaldehyde.

Indien er voldoende fenol beschikbaar is, schat men, dat voor de bereiding van fenol-formaldehydharsen wederom 200 000 ton formaldehyd nodig zal zijn.

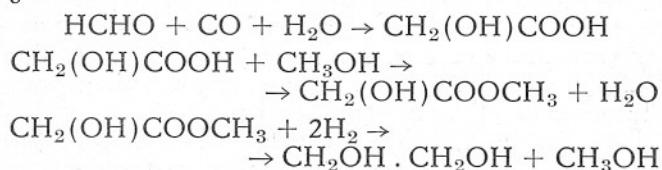
Voor penta-erythritol rekent men op een vraag van 90 000 ton formaldehyde; men bereidt deze stof uit formaldehyde en acetaldehyde met kalk:



Hexamethyleentetramine, dat men vervaardigt uit formaldehyde en ammoniak



Tenslotte rest nog een verbruik van 45 000 ton voor een minder gebruikelijk bereidingswijze van aethyleenglycol. Hierbij laat men formaldehyde reageren onder hoge druk en met een passende katalysator met koolmonoxyde en water. Het gevormde hydroxyazijnzuur wordt veresterd met methanol en dan wederom onder hoge druk katalytisch gehydrogeneerd:



Bij het verbruik komen nog circa 9000 ton voor omzetting tot paraformaldehyde en 9000 ton voor verschillende andere doeleinden, zodat men het totale gebruik schat op 521 000 ton 37 %-formaldehyde.

Het verbruik voor 1951 aan 37 %-formaldehyde heeft dus naar schatting in de U.S.A. bedragen voor:

ureumformaldehydharsen	113 000 ton
melamineformaldehydharsen	23 000 "
fenolformaldehydharsen	200 000 "
penta-erythritol	90 000 "
hexamethyleen-tetramine	32 000 "
aethyleenglycol	45 000 "
paraformaldehyd	9 000 "
overige toepassingen	9 000 "
	521 000 ton

De invoer in ons land bedroeg gedurende de laatste jaren:

1948	3 115 ton à f 440,— per ton
1949	3 058 " à " 364,— " "
1950	4 488 " à " 305,— " "
1951	4 585 " à " 350,— " "

Op grond van deze cijfers is de behoefte op circa 5000 ton per jaar te stellen.

Penta-erythritol is een belangrijke grondstof voor kunstharsen. Tijdens de oorlog is het tetranitraat, het PETN, op grote schaal als explosiemiddel toegepast.

Men bereidt het PE uit aceetaldehyde en formaldehyde. Men werkt in een alkalische oplossing bij een nauwkeurig gecontroleerde temperatuur, daar zich anders te veel polymeren vormen. Na de reactie neutraliseert men, filtreert en dampst men de oplossing in. Bij afkoeling kristalliseert het PE uit; het handelsproduct bevat circa 10 % dipenta-erythritol. Als bijproduct vormt zich natrium- of calciumformiaat. De prijs van PE in de U.S.A. is nu 34 d.c. per lb voor wagonladingen; in kleinere hoeveelheden loopt de prijs tot 70 d.c. per lb op.

Men verwacht een sterke toeneming van het gebruik, vooral voor de harsen, welke ontstaan door inwerking van maleïnezuuranhydride op PE, de daarmee bereide ureum- en fenolharsen en de gemodificeerde harsen van lijnzaadolie, soja-olie, ge-

hydreerde castorolie en andere oliën en vetzuren.

De productie was in de U.S.A. in:

1940	practisch nihil
1944	9 500 ton
1948	9 500 "
1949	11 300 "
1950	13 600 "
1951	18 000 " (geschat)

De import in ons land heeft bedragen over:

1950	472 ton à f 2.400,— per ton
1951	526 " à " 3.350,— " "

Het gebruik neemt geregeld toe.

Hexamethyleentetramine (hexamine) is eveneens een grondstof voor kunstharsen, verder vindt het toepassing in de pharmaceutische industrie. Bij het nitreren ontstaat cycloniet of RDX, een explosiemiddel, dat tijdens het einde van de oorlog groten-deels het trotyl in vliegtuigbommen verving.

Bij de bereiding leidt men ammoniak in een 30 % formaldehyde-oplossing. Bij deze reactie komt zeer veel warmte vrij; door indampen in vacuüm verkrijgt men de hexamethyleentetramine kristallijn afgescheiden. Volgens een nieuw Duits procédé werkt men direct met de formaldehydhoudende dampen, welke uit de reactie van methanol met lucht ontstaan, waardoor de warmte-economie van deze reacties aanmerkelijk verbetert.

De productie in de U.S.A. was in 1943 zeer groot, nl. circa 11 000 ton, in 1946 evenwel nog geen 4000 ton. Sedertdien is de productie weer toegenomen tot circa 9000 ton per jaar.

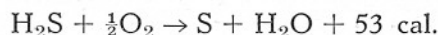
De import in ons land heeft bedragen in:

1948	146 ton à f 1.600,— per ton
1949	187 " à " 1.525,— " "
1950	291 " à " 1.360,— " "
1951	171 " à " 1.840,— " "

Het verbruik is thans voor ons land op 200 ton per jaar te schatten, doch zal zeker toenemen.

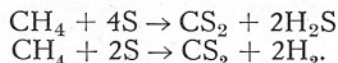
6. Zwavelkoolstof.

Bij de verwerking van aardolie komen grote hoeveelheden zwavelwaterstof vrij, welke in Clausovens met zuurstof worden geoxydeerd tot zwavel en water:



Volgens dit procédé werken reeds vele installaties; het vrijkomende zwavel kan verder worden verbrand tot zwaveldioxyde en zo verder tot zwavelzuur. Ook kan men de zwavelwaterstof direct verwerken tot zwavelzuur, een procédé, dat o.a. te Pernis wordt toegepast (3000 ton S per jaar).

Meer en meer van belang wordt nu ook de reactie van zwavel met methaan, waarbij zwavelkoolstof wordt gevormd, naast waterstof of zwavelwaterstof:



Bij temperaturen beneden 700° C is de eerste reactie op thermodynamische gronden te verkiezen, bij hogere temperaturen kunnen beide reacties plaats vinden. In de praktijk werkt men bij 500°—600° C, waarbij men als katalysator silicagel gebruikt. Van grote invloed blijken verder de snelheid, waarmee en de verhouding waarin men de reagerende bestanddelen toevoert. Men krijgt bij deze reacties geen bijproducten, zodat een zuivering van de gevormde

zwavelkoolstof achterwege kan blijven.

De overmaat zwavel, welke niet heeft gereageerd, kan men verwijderen door het reactiemengsel uit te wassen met vloeibare zwavel bij maximaal 160° C. De gevormde zwavelwaterstof absorbeert men in een alkalische vloeistof, waarna het gas in de Claus-oven weer tot zwavel wordt geoxydeerd, methaan en waterstof kunnen voor een deel weer worden teruggevoerd, voor een ander deel dient het mengsel als brandstof.

Bij een ander procédé maakt men gebruik van een katalysator, bestaande uit geactiveerd aluminiumoxyde met een weinig chroomoxyde, waarbij men 90 % opbrengst aan zwavelkoolstof, berekend op methaan, verkrijgt bij 700° C.

Zwavelkoolstof is een kleurloze, zeer brandbare vloeistof, welke in zuivere toestand haast reukeloos is, doch in de handelskwaliteiten zeer sterk reukt.

Over de productiecapaciteit in de meeste landen is niet veel bekend, Frankrijk produceerde in 1949 circa 24 000 ton, Spanje circa 7000 ton. In 1950 bedroeg de productie in de U.S.A. 165 000 ton en de vraag neemt nog geregeld toe.

Het wordt vooral gebruikt in de kunstzijde-industrie, in Amerika circa 2/3 deel van de productie, ter bereiding van tetrachloorkoolstof 1/6 deel van de productie en de rest voor de vervaardiging van cellofaan, kleurstoffen en insecticiden. Ook als oplosmiddel voor rubber, fosforus, zwavel, vernis, vetten en oliën, vindt zwavelkoolstof toepassing.

In ons land wordt het niet gemaakt, wij betrekken het grotendeels uit België, voor een deel uit West- en Oost-Duitsland en uit Tsjecho-Slowakije.

De invoer over de laatste jaren heeft bedragen:

1948 . . .	6 022 ton	à f 432,—	per ton
1949 . . .	7 434 „	à „ 408,—	„ „
1950 . . .	9 567 „	à „ 392,—	„ „
1951 . . .	11 766 „	à „ 557,—	„ „

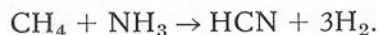
De Nederlandse behoefte, welke in de buurt van 12 000 ton ligt, ter waarde van f 7 miljoen, moet geheel door import worden gedekt. In verband met de grote belangen, welke de kunstzijde-industrie in deze heeft, is de productie in eigen land van groot nationaal belang.

7. Blauwzuur.

De vraag naar blauwzuur (HCN) en cyaniden is de laatste jaren zeer toegenomen voor de synthese van adiponitril voor nylon en door de ontwikkeling van polyacrylnitrilvezels, zoals orlon. Daarnaast is er een groot verbruik voor kunststoffen (acrylaten en methacrylaten) en elastomeren (GR—N rubber).

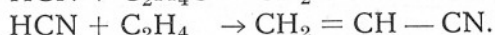
De productie in grote hoeveelheden is pas mogelijk

geworden door de synthese van blauwzuur uit methaan en ammoniak.



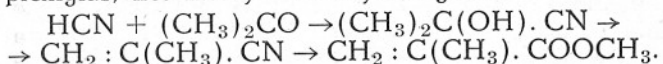
De eerste fabriek, welke op deze wijze ging werken, was die van Röhm and Haas in Houston. Thans heeft ook Dupont een grote fabriek in Memphis (Tenn.) in werking.

Men voert de reactie, met of zonder katalysatoren, uit bij 1000° C, de reactie is endotherm en men voegt daarom wat zuurstof of lucht toe om deze op gang te houden. Met natroonloog zet men het blauwzuur in het gemakkelijk hanteerbare cyaanatrium om. Ook is het blauwzuur met aethyleenoxyde of met acetyleen direct om te zetten in acrylnitril:



Van acrylnitril wordt 55 % verwerkt in nitrilrubber, 30 % in synthetische vezels en de rest o.a. in kunststoffen.

Met aceton zet cyaanwaterstof zich om in acetoncyaanhydrin, dat met methanol de grondstof voor plexiglas, het methylmethacrylaat geeft:



De productie aan blauwzuur bedroeg in de U.S.A. in 1950 ruim 25 000 ton; het is moeilijk om een indruk te krijgen van de behoefte in ons land.

8. Gechloreerde methaan- en aethaanderivaten.

Het blijkt mogelijk om door directe chlorering van aardgas een reeks chloreringsproducten te maken. Vooral in Duitsland heeft men hierover vele proeven genomen. Directe vereniging van methaan met overmaat chloor bij 500° C geeft tetrachloorkoolstof, CCl₄, naast enig perchlooraethyleen.

Als men de reactie laat plaats vinden in torens, gevuld met aardewerk, kan men de temperatuur verlagen tot 250°—400° C. In dit geval ontstaan tevens methylchloride (CH₃Cl) en methyleendichloride (CH₂Cl₂) en wat chloroform (CHCl₃). Door fractionnering kan men deze stoffen voor het grootste deel scheiden.

Stauffer Ltd. zal te Louisville (Ky) op deze wijze tetrachloorkoolstof en perchlooraethyleen gaan maken. Een overzicht van de chloreringsproducten geeft onderstaande tabel.

Al deze stoffen zijn tamelijk stabiel, zij kunnen ontleden door oxydatie (wat door geringe hoeveelheden inhibitoren tegen is te gaan), door hydrolyse onder invloed van water of door pyrolyse bij hoge temperaturen (400—500° C), waarbij o.a. het giftige fosgeen kan ontstaan.

Product	Formule	Kookp. °	Vriesp. °	Mol. gew.	sg 20/4	verd.w. cal/g.	sw	brandbaarheid
Methaan	CH ₄	—162	—184	16				+
Methylchloride	CH ₃ Cl	—24	—98	50.5	1.00	102	0.382	±
Methyleenchloride	CH ₂ Cl ₂	40	—97	85	1.34	75	0.289	—
Chloroform	CHCl ₃	61	—63	119.5	1.49	59	0.234	—
Tetrachloorkoolstof	CCl ₄	77	—23	154	1.59	47	0.201	—
Aetheen(aethyleen)	C ₂ H ₄	—104	—169	28				+
Trichloor-aethyleen	C ₂ HCl ₃	87	—88	131.5	1.47	57	0.223	—
Perchloor-aethyleen	C ₂ Cl ₄	121	—22	166	1.62	50	0.216	—
Aethaan	C ₂ H ₆	—88	—172	30				+
Aethyleen-dichloride	C ₂ H ₄ Cl ₂	84	—35	99	1.26	77	0.301	±
Tetrachloor-aethyleen	C ₂ H ₂ Cl ₄	146	—44	168	1.60	55	0.269	—

Bereiding.

In het algemeen kan men deze verbindingen bereiden door directe chlorering van koolwaterstoffen. Indien men 10 delen methaan met 1 deel chloor bij 450° C over een geschikte katalysator (bijv. Cu_2Cl_2) leidt, kan methylchloride in een opbrengst van 80 % worden gevormd. Als bijproducten ontstaan methyleendichloride, chloroform en tetrachloorkoolstof.

Daarnaast zijn nog enige andere bereidingswijzen in gebruik; door inwerking van chloorwaterstof op methanol ontstaat eveneens methylchloride; chloroform is ook te maken door reductie van tetrachloorkoolstof of met bleekwater uit aceton of alcohol.

Door inwerking van chloor op zwavelkoolstof ontstaat ook tetrachloorkoolstof. Deze bereidingswijze wordt echter meer en meer vervangen door de directe chlorering van methaan.

Tri-, per- en tetrachlooraethyleen worden bij voorkeur gemaakt uit acetyleen en chloor, aethyleendichloride uit aethyleen en chloor.

Gebruik.

Methylchloride is zeer stabiel bij afwezigheid van lucht en water; het wordt gebruikt als koelmiddel, in aerosolen, in de synthetische chemie om te methyleren (vooral bij Grignard-reacties) en bij de bereiding van synthetische rubber.

Methyleenchloride is te gebruiken in tegenwoordigheid van water en lucht; het tast de meest gebruikte metalen niet aan. Het wordt gebruikt in koelmachines, in aerosolen en in middelen om verf op te lossen; verder als oplosmiddel voor celluloseacetaat.

Chloroform is bruikbaar tot 130° C mits er geen water aanwezig is. Het corodeert gewone metalen gemakkelijk, behalve nikkel en monel. Men past het toe voor het chemisch reinigen van kledingstukken voor ontvetten, in brandblusmiddelen en voor de bereiding van freon.

Tetrachloorkoolstof kan met de meeste metalen, welke voor de bouw van chemische apparaten worden toegepast, tot 130° C worden gebruikt, mits water afwezig is. Anders neemt men monel of nikkel. Het wordt als grondstof voor vele belangrijke chemicaliën gebruikt, vooral voor Freon (CCl_2F_2), dat wordt gebruikt in ijskasten en als dispergeermiddel voor insecticiden.

Verder gebruikt men tetra als oplosmiddel voor vetten en in brandblusapparaten en voor het chemisch reinigen van klederen.

Trichlooraethyleen is het meest ideale oplosmiddel, dat er bestaat, het is bruikbaar tot 120° C; men past het vooral toe als ontvettingsmiddel van machine-delen, voor het chemisch reinigen en naast tetrachloorkoolstof als brandblusmiddel.

Perchlooraethyleen kan men tot 140° C gebruiken voor dezelfde toepassingen als tri. Bovendien vindt het gebruik als een wormverdrijvend geneesmiddel en als intermediaat bij de synthese.

Aethyleendichloride is de olie der Hollandse scheikundigen („Dutch oil”). In tegenwoordigheid van water verzeep het reeds bij 80° C. Men gebruikt het als oplosmiddel, voor het reinigen van textiel en als intermediaat.

Tetrachlooraethaan ontleedt snel met water, men

past het toe als intermediaat en als onkruidbestrijdingsmiddel.

Conclusie.

Uit dit overzicht blijkt, dat vooreerst de bereiding van ammoniak, van methanol en van zwavelkoolstof op basis van aardgas voor verwezenlijking in aanmerking komen. Voor blauwzuur is nog geen grote afzet te verwachten, doch bij een verdere ontwikkeling van de kunststoffenindustrie liggen hier nog grote mogelijkheden.

Minder interessant is de bereiding van acetyleen en synthesesegas voor de Fischer-Tropsch-synthese; de vervaardiging van channel carbon black komt in het geheel niet in aanmerking.

Ammoniak.

Bij verwezenlijking van de plannen om uit gips of anhydriet 120 000 ton zwavelzure ammoniak per jaar te bereiden, zal men circa 30 000 ton ammoniak nodig hebben. Theoretisch is hiervoor nodig 10 600 ton methaan of 16 300 000 m³ aardgas per jaar, dat is 45 000 m³ per dag.

Deze hoeveelheid is van een orde van grootte, welke in aanmerking kan komen.

Het koolzuur, dat nodig is, wordt voor meer dan 75 % uit het methaan verkregen; men kan aannemen, dat door het gebruik van 50 000 m³ aardgas per dag de behoefte aan waterstof en koolzuur volledig wordt gedekt.

De kosten van een dergelijke fabriek zullen circa 20 miljoen gulden bedragen.

Methanol.

De bereiding hiervan in ons land vindt nog niet plaats. Naar onze mening zal aardgas als grondstof zeer aantrekkelijk zijn voor de fabricage van methanol en hieruit van formaldehyde, hexamethyleentetramine en penta-erythritol.

Bij verwerking van 10 000 m³ aardgas per dag (6,5 ton methaan) krijgt men 6 ton methanol, waaruit 3,84 ton formaldehyde (100 %) en 0,725 ton hexamine kan worden gemaakt; per jaar is dit: 2190 ton methanol of 3800 ton formaldehyde (37 %) plus 265 ton hexamine.

Indien men een fabriek opricht met een capaciteit welke twee keer zo groot is, zal de investering voor de methanolfabriek naar schatting f 5 miljoen bedragen, voor de formaldehydefabriek f 1,5 miljoen.

Zwavelkoolstof.

Voor de rayonindustrie is dit een onontbeerlijke grondstof, welke geheel moet worden geïmporteerd. Behalve methaan is zwavel nodig, welke in ons land in voldoende hoeveelheden uit aardolie en steenkolen kan worden gewonnen.

Voor de bereiding van 10 00 ton zwavelkoolstof is theoretisch 2110 ton methaan of 3,2 miljoen m³ aardgas per jaar, dus ca. 10 000 m³ per dag nodig.

De investeringskosten zullen ca. f 2,5 miljoen bedragen, zodat de uitvoering van dit procédé alleszins de nodige aandacht verdient.

April 1952.