

Enkele aspecten der petrochemische industrie

door J. Overhoff en A. E. Schouten.

665.5

De industriële verwerking van aardgas en kraakproducten tot een groot aantal chemische verbindingen, en ook enkele elementen, is in de laatste 30 jaren ontwikkeld tot een belangrijk nevenbedrijf der olie-industrie.

Enkele technische en commerciële aspecten dezer petrochemische industrie zijn hieronder geschetst. Ter verkrijging van een systematisch overzicht is daarbij gekozen een indeling naar het aantal C-atomen van de gebruikte grondstof.

De petrochemische industrie heeft niet alleen het *aantal* der chemische marktproducten belangrijk verhoogd, maar ook de hoeveelheden, de tonnages, waarin ze op de markt worden gebracht. Dat de petrochemische bereiding van verschillende chemicaliën geleidelijk een dominerende positie krijgt, blijkt uit het feit dat in Amerika in 1950 van de volgende producten al meer dan 50 % langs petrochemische weg werd bereid: methanol (80 %), aethanol (57 %), isopropylalcohol (100 %), amylalcohol (90 %), aceton (90 %), toluen (60 %), xylene (86 %). Het aandeel van de petrochemisch bereide synthetische wasmiddelen in het zeepverbruik van Amerika bedroeg in 1952 al bijna 50 %.

De gigantische ontwikkeling der laatste jaren is nog niet tot stilstand gekomen. De economische en commerciële betekenis der petrochemische industrie is nog steeds groeiende.

I. Inleiding.

Als de redactie van het Chemisch Weekblad het gouden jubileum der Nederlandse Chemische Vereniging aangrijpt als een gelegenheid om haar lezers een globaal overzicht te bieden van een halve eeuw chemisch denken en werken, verdient in dit panorama opgetwijfeld de *chemische industrie op basis van olie-producten* een ruime plaats. Ruim, omdat zij in de ontwikkeling der chemische industrie grote betekenis heeft gekregen. En dat *ondanks haar jeugd*, want haar geschiedenis gaat niet terug tot aan het geboorte-

uur der Nederlandse Chemische Vereniging, dat in deze jubileumartikelen als historische achtergrond fungeert.

De petrochemische industrie omvat de technische verwerking van petroleum-(afval)-producten tot chemische elementen en verbindingen, die voor al of niet-industriële toepassingen op de chemicaliën-markt verhandeld kunnen worden.

Tegen het gebruik van het adjectief *petrochemisch* zijn etymologische bezwaren in te brengen, daar „petrochemie” strikt genomen „rots-chemie” of „gesteente-chemie” zou moeten betekenen. Daar echter in alle moderne talen dit woord *petro-*

chemisch wordt gebruikt ter aanduiding van de op oliebasis ontwikkelde chemische industrie, willen we ons toch ondanks deze bezwaren hierbij aansluiten.

In deze definitie moet ook van elementen gesproken worden, omdat naast honderden verbindingen eveneens de elementen. waterstof, koolstof en zwavel als producten der petrochemie op de markt zijn gebracht. Het epitheton „afval” heeft slechts in zoverre zin, dat daarmee herinnerd wordt aan het vroegere karakter, aan het minder lucratief verleden, der huidige grondstoffen van de petrochemische industrie.

Immers de belangrijkste grondstoffen dezer industrie zijn het aardgas en de gasvormige producten der kraakinstallaties, wier economisch nut vroeger hoofdzakelijk beperkt bleef tot het calorisch effect van hun verbranding. Bij gebrek aan andere toepassingen moesten zij wel als brandstof gebruikt worden en daarin droegen zij stellig min of meer het karakter van afval-product. Maar bij de, door de olie-chemie ontwikkelde, zinrijke en economisch aantrekkelijke verwerking, die hieronder geschetst zal worden, is de kwalificatie „afval-product” misplaatst.

Het bescheiden begin der petrochemische industrie voor de bereiding van aliphatische producten dateert uit de laatste jaren van de Eerste Wereldoorlog, toen in Amerika begonnen werd met de productie van isopropanol uit propeen en van glycol uit aëtheen. In de twintiger jaren startte echter de gestadige ontwikkeling, die na 1940 zó spectaculair zou worden dat de stoutste voorspellingen van vóór 1940 ver overtroffen werden.

Als C. Ellis in 1934 in het voorwoord van zijn „Chemistry of Petroleum Derivatives” schrijft: „For more than a decade some chemists interested in petroleum technology have maintained that the numerous hydrocarbons abundantly available in the product of our oil wells will ultimately provide the basis of a new organic chemical industry yielding new substances in as great variety and of as essential utility to civilization as the products of coal tar”, is daarin, blijkens het door ons gecursiveerde gedeelte, niet voorzien dat binnen 20 jaar de petrochemische industrie in omvang en importantie de koolteer-industrie zou overtreffen.

De petrochemische industrie zag in Amerika haar productie stijgen van 363 000 ton in 1939 tot 2 722 000 ton in 1948. Voor 1952 werd ze geschat op 7.7 miljoen ton¹⁾.

Overzien we een wat breder tijdsbestek²⁾ dan blijkt in Amerika in 20 jaar de productie van aliphatische chemische verbindingen verzeftigvoudigd te zijn. Zij steeg van 67 000 ton in 1925 tot 4 000 000 ton in 1945. Het aandeel der petrochemie in deze productie steeg van 0.1 % in 1925 tot 50 % in 1945. In 1952 werd 70 % van de productie van organische verbindingen uitgevoerd door de petrochemische industrie¹⁾. Het verloop van de betekenis der verschillende grondstof-bronnen in deze ontwikkeling blijkt uit Tabel I.

Tabel I.

Bronnen voor de synthese van aliphatische verbindingen in de U.S.A.

	1925	1945
Fermentatieprocessen	85 %	28 %
Kool en koolteer	1.9 „	21 „
Hout destillatie	13 „	1 „
Petroleum en aardgas	0.1 „	50 „

Neuhaus en Sommer³⁾ geven een tabel, waarin voor enkele der belangrijkste chemische producten is aangegeven:

- 1) hoe groot de productie in 1950 in Amerika was,
- 2) wat de pre-petrochemische grondstof is, en
- 3) welk percentage der huidige productie voor rekening der petrochemie komt.

Zo toont deze tabel aan in welke richting de in Tabel I gesignaleerde terreinwinst der petrochemie voor een goed deel gerealiseerd is.

Tabel II.

Aandeel der petrochemie in de Amerikaanse productie van enkele belangrijke chemicaliën.

Product	U.S.A productie in in 1950	Klassieke grondstof	Aandeel der petrochemie in productie van 1950
Ammoniak	1 800 000 ton	Kool	45 % (v. H ₂)
Methanol	150 000 000 gal.	Hout en kool	80 %
Aethanol	223 000.000 gal.	Melasse, graan	57 %
Isopropyl alcohol	886 000 000 lbs.	—	100 %
n. Butanol	147 000 000 lbs.	Melasse, zetmeel	35 %
Amylalcohol	17 000 000 lbs.	Foazel olie	90 %
Glycerine	220 000 000 lbs.	Vetten en oliën	16 %
Benzeen	180 000 000 gal.	Kool	7 %
Aceton	480 000 000 lbs.	Melasse	90 %
Acetyleen	414 000 000 lbs.	Carbid	nog gering
Tolueen	80 000 000 gal.	Kool	60 %
Xylenen	60 000 000 gal.	Kool	86 %

Deze sterke expansie der petrochemische industrie heeft niet alleen door middel van nieuwe fabricage-processen de productie van bestaande marktproducten (bijv. alcohol, aceton, azijnzuur) verveelvoudigd, maar ook honderden nieuwe producten op de markt gebracht. Volgens een schatting van Gustav Egloff⁴⁾, director of research van de Universal Oil Products Company te Chicago, zijn van 1925 tot 1950 ongeveer 6750 nieuwe chemische producten in de handel gebracht, d.w.z. gemiddeld 270 per jaar. Hierbij moet wel bedacht worden dat het merendeel van dit aantal slechts op beperkte schaal geproduceerd wordt als „research-chemical”. Een beperkt aantal wordt als „groot” artikel op de chemicaliën-markt verhandeld. De chemicaliën-productie op de basis van petroleum en aardgas schat Egloff voor 1950 op 5.4 miljoen ton. En deze enorme chemicaliën-productie verbruikt nog slechts 0.7 % der in één jaar gewonnen hoeveelheid petroleum en aardgas. Hier ondergaat een laag percentage der petroleum-productie door de verwerking in de petrochemische industrie een grotere waardevermeerdering dan de raffinage der olie-producten verschaffen kan. Zo had in 1946 in de U.S.A. van de totale omzet in dollars van de aardolie-industrie 7.5 % betrekking op de verkoop der petrochemische producten, voor wier fabricage slechts 0.7 % van de petroleumproductie nodig was⁵⁾.

Behalve productie-vermeerdering van bestaande producten heeft de petrochemie ook verdringing van vroegere procédés gebracht. Een frappant voorbeeld hiervan is de Amerikaanse productie van methanol⁶⁾. Die productie bedroeg in 1947 250 000 ton. De nodige grondstoffen (CO en H₂) werden in dat jaar nog voor 70 % bereid uit cokes + H₂O. Inmiddels verdubbelde de productie tot 500 000 ton in 1949 en de hiervoor nodige grondstoffen werden voor 70 % ver-

kregen uit $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Dit betekent dus een bijna volledige overschakeling op de petrochemie, die blijkens Tabel II in 1950 al voortgeschreden was tot 80 %. De Amerikaanse aethanolbereiding van 540 000 ton was in 1950 al voor 60 % gebaseerd op petrochemische processen ⁷⁾.

II. De grondstoffen der petrochemie.

De belangrijkste grondstoffen de petrochemische industrie zijn de aardgassen ⁸⁾ en de kraakgassen. De meeste aardgassen bestaan hoofdzakelijk uit methaan, hoewel er ook bronnen zijn, die aardgas leveren met belangrijke percentages aethaan, propaan, koolzuur, helium en in sommige gevallen ook H_2S .

De primaire technische aanleiding tot de ontwikkeling der petrochemische industrie is gelegen in de groeiende toepassing der verschillende kraakprocédé's.

De ruwe aardolie levert bij „straight run” destillatie gemiddeld slechts 30 % benzine. De huidige wereldproductie van ruim 600 miljoen ton aardolie per jaar zou bij lange na nog niet toereikend zijn om de moderne gemotoriseerde wereld van de nodige benzine te voorzien en bovendien zou voor de resterende 70 % der olieproducten geen afzet te vinden zijn. Deze stand van zaken heeft gevoerd tot ontwikkeling der kraakprocédé's, waarbij de hogere koolwaterstoffen worden afgebroken. Die afbraak resulteert echter niet voor 100 % in de beoogde vorming van benzinefracties. Onvermijdelijk is hierbij de vorming van enerzijds hoger, anderzijds lager moleculaire producten. Deze laatsten zijn dan de kraakgassen, wier hoeveelheid afhankelijk is zowel van de aard van de te kraken grondstof als van het type van het toegepaste kraakprocédé.

Tabel III ⁹⁾ geeft een indruk van de mogelijkheden die thans technisch gerealiseerd worden. Hierin wordt de gewichtshoeveelheid der gevormde kraakproducten in procenten van de hoeveelheid kraakgrondstof aangegeven.

Hoezeer, behalve in rendement, de kraakgassen

Tabel III.
Kraakprocédé's en kraakproducten.

Kraak- producten	Kraak- procédé	Thermisch onder druk	Kata- lytisch	Hoge temperatuur en lage druk
Kraakbenzine		38 %	48 %	24 %
Kraakgas bestaande uit verzadigde koolwaterstoffen $\text{C}_1 - \text{C}_4$		7 %	5 %	11 %
Kraakgas bestaande uit onverzadigde koolwaterstoffen $\text{C}_2 - \text{C}_4$		1 %	9 %	32 %
Residu (olie, teer, cokes)		54 %	38 %	33 %

ook in samenstelling sterk variëren afhankelijk van het toegepaste kraakprocédé, blijkt uit de gegevens van Tabel IV.

Zwavelhoudende petroleumfracties leveren bij het kraken H_2S , dat uit het kraakgas afgescheiden kan worden door absorptie in kaliumphosfaat of met behulp van het Girbotol-procédé, waarbij organische aminen als absorbentia dienst doen. Het H_2S -gehalte in kraakgassen varieert van 0 tot 10 %. In de zwavelwinningsinstallatie kan het H_2S volgens het Claus-procédé verwerkt worden tot zwavel.

III. De technische wegen der petrochemie.

De werkwijzen, met behulp waarvan de petrochemische industrie haar tussen- en eindproducten bereidt, zijn de volgende: hydrering, dehydrering, (partiële) oxydatie, isomerisatie, alkylering, halogenering, hydrohalogenering, chloorhydrinering, cyclisering, hydratering, dehydratering, polymerisatie, condensatie, sulfatering, sulfonering, nitratie, reactie met $\text{CO} + \text{H}_2$, reactie met $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$.

Wij zullen nu nagaan langs welke wegen de belangrijkste producten der petrochemische industrie worden bereid. Hier is beperking geboden om niet

Tabel IV.

Herkomst en samenstelling van kraakgassen die dienst doen als grondstoffen voor de petrochemische industrie.

Kraak procédé	Damp/ vloeistof	Damp/ vloeistof (Tube & Tank)	Katalytisch kraken				Dampphase kraken				
			Houdry	Fluid	Fluid	Catarole					
Kraak grondstof	Gasolie	Gasolie	Gasolie	Gasolie	Gasolie	Gasolie	Gasolie	Dezelfde gasolie bij verschillende temp.			Propaan
Temperatuur °C	500	320	450	465	540	630-680	700	600	700	800	700
Druk atm.	27	51	2-10	2-4	2-4	1	1-2				

Samenstelling van het kraakgas in volumen procenten.

H_2	}	53	}	37	7	8	11	14.5	}	35	9.5	9.5	13.5	10
CH_4					12	11	20	49			26	30	39.5	31
C_2H_4		3		4	4	10	5	13.5		25	29	32	31	34
C_2H_6		16		22	5	26	5	10.5		12	10	6.5	5.5	7
C_3H_6		9		7	19	35	20	8.5		16	17	15	10	16
C_3H_8		10		18	15	10	12	1		5	2	2	0.5	2
C_4H_8	}	8	}	4	11	—	12	2.5	}	4	6	4.5	—	—
C_4H_{10}					27	—	14	0.5			0.5	0.5	—	—

Overgenomen uit Goldstein, R. F. The Petroleum Chemicals Industry, pag. 26.

door een eindeloze opsomming van reacties en producten het oriënterend karakter van deze jubileumbijdrage geweld aan te doen. Wij zouden dan vanwege de bomen het bos niet meer zien. De lezer die prijs stelt op een volledig overzicht van de fenomenale ontwikkeling der petrochemie zij verwezen naar het boek van *R. F. Goldstein, The Petroleum Chemicals Industry*, London 1949, dat de stand van zaken op dit terrein — althans van vóór 1950 — uitstekend weergeeft.

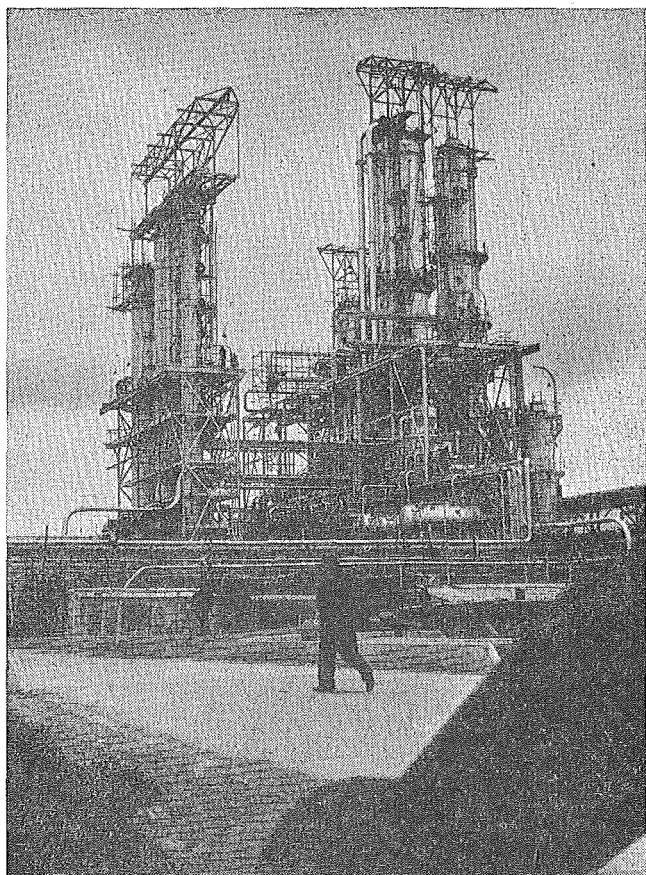


Fig. 1. Moderne petrochemische installatie. Compact complex van staal en aluminium.

En behalve beperking is hier systematisering nodig om te kunnen vergelijken en onderscheiden ter verkrijging van een meer gedifferentieerd inzicht. Dan zien wij in het bos tenminste ook nog bomen.

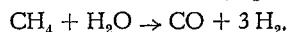
Wij geven de voorkeur aan een indeling naar het aantal C-atomen van de verwerkte grondstof boven een indeling naar reactie-type of toepassing van eindproduct.

Van elk der grondstoffen C_1 , C_2 , C_3 en C_4 geven wij dan een (uiteraard onvolledig) schema van de verwerkingsmogelijkheden, die ook *technisch gerealiseerd* zijn.

De C_1 -sector.

De enige grondstof is hier methaan, afkomstig zowel van aardgas als van kraakgas.

In de dertiger jaren is in Duitsland de katalytische reactie van methaan en stoom volgens

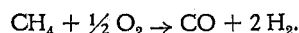


technisch uitgewerkt.

De reactie heeft plaats onder atmosferische druk bij een temperatuur van $870^\circ C$.

Ook hogere paraffinen geven op analoge wijze met water een mengsel van $CO + H_2$.

Behalve de reactie met stoom is voor CH_4 ook de partiële oxydatie ontwikkeld, waarbij $CO + H_2$ ontstaan in de verhouding van het z.g. synthese-gas $CO + 2H_2$.



In deze verhouding is het reactieproduct meteen geschikt voor de bereiding van CH_3OH en voor de Fischer-Tropsch-synthese van hogere koolwaterstoffen. Hierboven is er al op gewezen, dat tengevolge van deze ontwikkeling methanol in Amerika in 1950 al voor 80 % langs petrochemische weg wordt bereid met geleidelijke verloochening van de vroegere herkomst uit kool via $C + H_2O$.

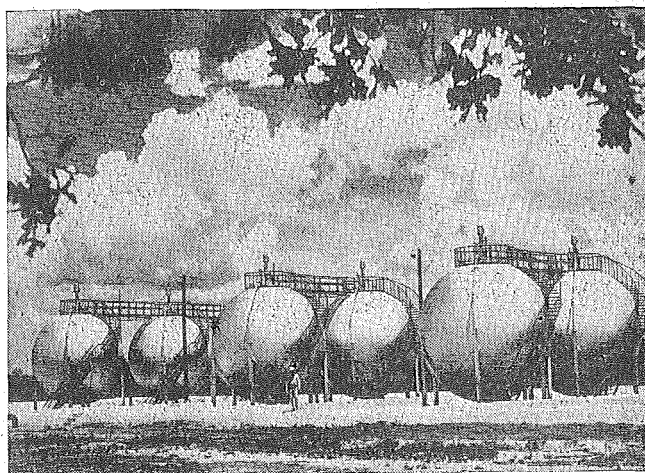


Fig. 2. Bolvormige tanks voor de opslag van de gasvormige grondstoffen der petrochemische industrie.

Een belangwekkende variant in deze sector is het Hydrocol-procédé¹⁰⁾, dat enkele jaren in Amerika is toegepast. Het betreft hier een partiële oxydatie van CH_4 onder druk (15 at), waarbij het rendement hoger is en de kosten lager zijn dan in het methaan-stoom-procédé. Het gevormde synthese-gas wordt in deze fabrieken volgens een verbeterd Fischer-Tropsch-procédé verwerkt tot benzine en dieselolie. Een uit petrochemisch oogpunt interessant gegeven is de vorming van een grote serie zuurstofhoudende bijproducten, die naast de gevormde koolwaterstoffen op de markt gebracht kunnen worden. Naast 750 ton benzine en 150 ton dieselolie wordt per dag 200 ton alcoholen, aldehyden, ketonen en zuren gewonnen.

Egloff¹¹⁾ heeft in tabel V een opsomming gegeven van wat zo'n Fischer-Tropsch-fabriek per jaar aan bijproduct-chemicaliën op de markt kan brengen. Het is een lijst van producten, die men in de C_1 -sector niet zou verwachten, maar die, dank zij de technologische perfectionnering der petrochemische industrie, toch in de C_1 -sector opgenomen moet worden.

Het belangrijkste bijproduct is hier aethanol, waarvan de opbrengst 40 % uitmaakt van de 68 000 ton der bovenvermelde producten. Als technisch probleem van dit project werd voorzien de scheiding der bijproducten in voldoende zuiverheid¹²⁾ en als economisch probleem de afzet van propionzuur en propanal, waarvoor nog geen toepassingen bekend waren toen deze fabrieken in bedrijf gesteld werden. Inmiddels is om commerciële redenen, de technische uitvoering van dit procédé gestaakt.

Tabel V.
Potentiële bijproducten der Hydrocol-fabriek.

	In tonnen per jaar
Alcoholen	
CH ₃ OH	330
C ₂ H ₅ OH	28 450
n. C ₃ H ₇ OH	6 430
n. C ₄ H ₉ OH	1 950
n. C ₅ H ₁₁ OH	470
Aldehyden	
CH ₃ C(=O)H	4 070
C ₂ H ₅ C(=O)H	860
n. C ₃ H ₇ C(=O)H	1 230
Zuren	
CH ₃ COOH	11 030
C ₂ H ₅ COOH	3 890
n. C ₃ H ₇ COOH	1 870
Ketonen	
CH ₃ CO CH ₃	5 000
CH ₃ CO C ₂ H ₅	2 130
CH ₃ CO n. C ₃ H ₇	270
CH ₃ CO n. C ₄ H ₉	110

Totaal 67 990

In tabel II staat ook acetyleen vermeld onder de producten der petrochemische industrie. Het betreft hier de bereiding van acetyleen uit CH₄ door partiële oxydatie, waarbij naast acetyleen en waterstof ook CO, CO₂, methylacetyleen en diacetyleen gevormd worden. Dit procédé wordt nog niet veelvuldig toegepast, maar Carbide & Carbon Chemical Co. en Monsanto Co. hebben toch sinds kort installaties in bedrijf, die langs deze weg acetyleen maken ten behoeve van de bereiding van o.a. vinylchloride¹³⁾. Deze ontwikkeling heeft consequenties voor het economische aspect van de verwerking van carbid tot acetyleen en van aetheen tot vinylchloride¹⁴⁾.

Belangrijker is vooralsnog de chlorering van CH₄

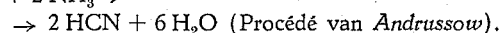
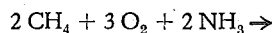
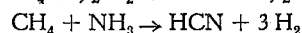
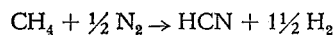
tot de 4 bekende chloreringsproducten. In tegenstelling tot de mededeling van Goldstein¹⁵⁾ betreffende de slechts geringe betekenis van de bereiding van CCl₄ langs deze weg, blijkt uit latere gegevens¹⁶⁾ dat de petrochemische bereiding van CCl₄ de productie door chlorering van CS₂ in omvang voorbij streeft. Dit geldt echter (nog) niet voor CH₃Cl en CHCl₃.

Tabel VI.
Chlorering van methaan.

Reactie-temperatuur °C	Mol. verhouding Cl ₂ /CH ₄	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
		Mol. verhoudingen			
440	1:2	0.62	0.30	0.07	0.01
440	1.1:1	0.37	0.41	0.19	0.03
440	1.68:1	0.19	0.43	0.33	0.04
440	1.98:1	0.11	0.35	0.45	0.09
440	2.28:1	0.05	0.29	0.52	0.14
440	3.02:1	0.03	0.15	0.53	0.29
440	3.31:1	—	0.06	0.43	0.51
460	3.88:1	—	—	0.04	0.96

Hoe met de condities der chloreringen de proportionele verhoudingen der chloreringsproducten variëren, blijkt uit tabel VI¹⁵⁾.

Als laatste verwerking van CH₄ noemen wij hier de katalytische reacties met resp. N₂ en NH₃, die beiden voeren tot de bereiding van HCN¹⁷⁾ volgens:

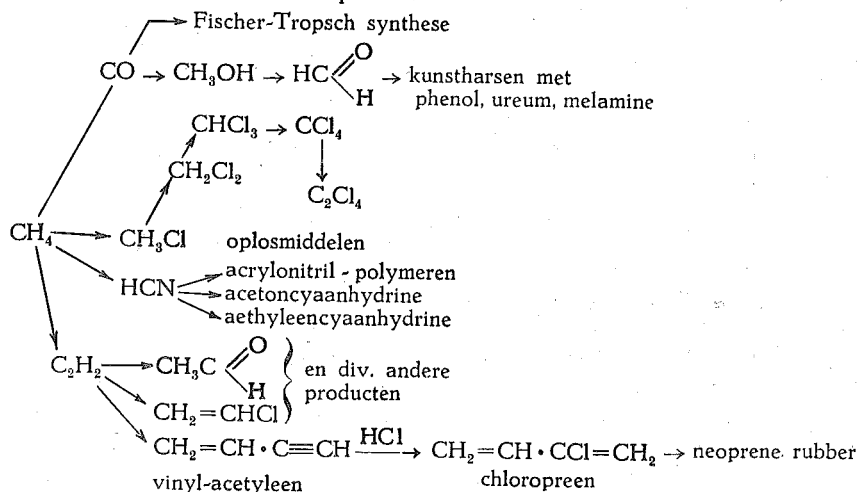


Schema I geeft een overzicht van de technische wegen der petrochemie in de C₁-sector.

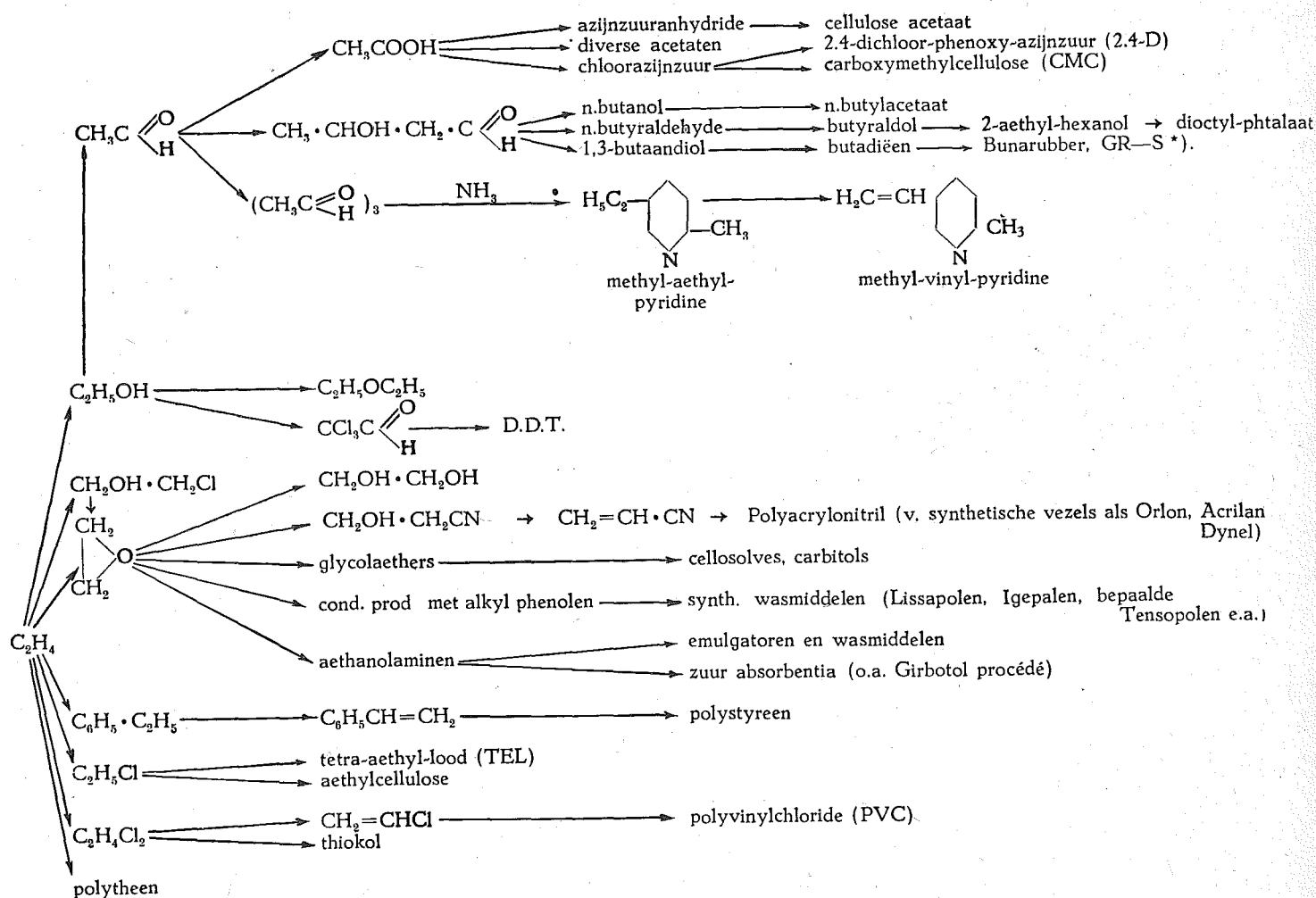
De C₂-sector.

De belangrijkste industriële wegen van deze sector liggen geprojecteerd in Schema II. Op de basis van aethaan en aetheen wordt een groot aantal verbindingen technisch bereid, veel meer nog dan in dit schema zijn vermeld.

Schema I.
Overzicht van de technische wegen der petrochemie in de C₁-sector.



Schema II.
C₂-sector.



*) GR—S = Government Rubber—Styrene, copolymeer van ca. 76 % butadiëen en ca. 24 % styreen.

In tabel II is uit deze sector alleen aethanol opgenomen.

De bereiding van glycol, aethylchloride en dichlooraethaan is ook zeer omvangrijk en specifiek petrochemisch van aard. De cijfers van 1948 zijn verzameld in tabel VII¹⁸⁾.

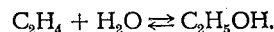
Tabel VII.

Product	Jaarproductie 1948 in 1000 ton	Aandeel der petrochemie in deze productie
Glycol	167	85 %
Aethylchloride	125	100 %
Dichlooraethaan	107	100 %
Aethyleenoxyde	152	100 %

Hieraan kan nog toegevoegd worden dat in 1947 in de U.S.A. de azijnzuurproductie van 172 000 ton al voor 75 % voo rekening der petrochemische industrie kwam¹⁹⁾. Van deze 172 000 ton diende 75 % als grondstof voor de bereiding van cellulose-acetaat.

De petrochemische bereiding van aethanol had aanvankelijk uitsluitend plaats door de reactie van aetheen met 90 %-ig H₂SO₄ en hydrolyse van het gevormde aethylzwavelzuur.

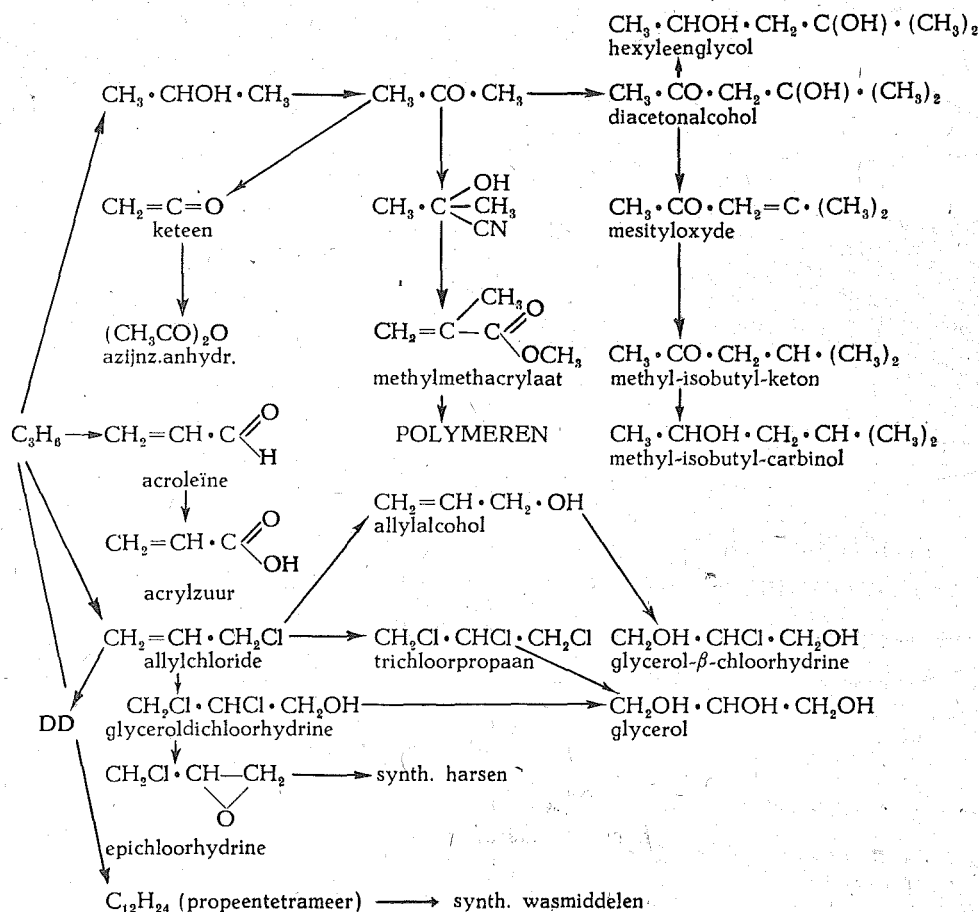
Sinds enkele jaren wordt echter alcohol óók bereid door directe aanlegging van H₂O aan aetheen⁵⁾. In Amerika is dit procédé technisch uitgewerkt en gerealiseerd. Door toepassing van een geschikte katalysator en van hoge druk is men er in geslaagd goede rendementen aethanol te krijgen ondanks de ongunstige ligging van het evenwicht der hydrateringsreactie:



Een technisch en economisch voordeel is de afwezigheid van grote hoeveelheden (uiteindelijk tot 35 % verdund) H₂SO₄. Dit betekent ook een belangrijke beperking van de corrosieproblemen.

Een opvallend reactief product in deze sector is het aethyleenoxyde, een tussenproduct, dat in vele richtingen verwerkt kan worden tot technisch en commercieel belangrijke eindproducten. De directe bereiding van aethyleenoxyde door oxydatie van aetheen over een Ag-katalysator is ook technisch gerealiseerd, maar schijnt door hoge kapitaalskosten toch moeilijk te kunnen concurreren met de bereiding uit glycolchloorhydrine, die echter meer grondstoffen vergt door het gebruik van chloor, loog en kalk²⁰⁾. Dat aethyleenoxyde in de laatste jaren van grote betekenis is geworden, mag geconcludeerd worden uit het feit

Schema III.
C₃-sector.



dat de productie, die in 1946 90 000 ton bedroeg, in 1950 al geklommen was tot ruim 200 000 ton ²¹). Dit is vooral te danken aan de snelle opkomst van acrylonitril als grondstof voor verschillende synthetische vezels ²⁰). Behalve uit aethyleenoxide wordt acrylonitril ook op grote schaal bereid door additie van HCN aan C₃H₂. Tot de enorme ontwikkeling van het terrein der plastics en synthetische rubbers door polymerisatie draagt aetheen ook bij als grondstof voor de productie van polystyreen en polytheen.

De wereldproductie van plastics — exclusief synthetische rubber en synthetische vezels — vertoont voor de na-oorlogse jaren de in tabel VIII weergegeven groei ²²).

Tabel VIII.
De wereldproductie van plastics.

Jaar	Jaarproductie in tonnen
1945	500 000
1947	870 000
1948	950 000
1949	1 050 000
1950	1 300 000
1951	1 500 000

Van de productie van 1951 leverde Amerika ruim 60 %, en Engeland en West-Duitsland ieder ca. 10 %.

De enorme groei der Amerikaanse aetheenproductie blijkt uit tabel IX, die tevens aangeeft hoe de

Tabel IX.

Jaar	Aetheen in de U.S.A. verwerkt tot							Totaal
	Aethyleen-oxide	Aethanol	Aethybenzeen (styreen)	Aethylchloride	Dichloor-aethaan	Dibroom-aethaan	Polytheen	
	× 1000 tonnen							
1940	56	68	0.5	22	9	5	—	169
1941	66	80	0.9	23	11	5	—	195
1942	80	100	1.8	23	13	5	—	235
1943	83	109	13	24	17	6	0.5	266
1944	89	120	52	27	23	7	1.5	333
1945	93	122	53	27	25	7	3	345
1946	90	140	53	29	27	8	5	370
1947	106	145	40	32	29	9	6	387
1948	152	164	51	38	34	12	8	484
1949	190	204	51	39	39	13	24	588
1950	218	218	52	42	41	14	36	654

industriële verwerking van aetheen over de „technische hoofdwegen” van Schema II was verdeeld ²³).

Een geheel nieuw procédé in de C₂-sector is de bereiding van pyridine-derivaten uit paraldehyde (of ook acetyleen) en ammoniak, thans door 5 bedrijven technisch toegepast in Amerika. Hierin worden voor het eerst pyridine-producten langs petrochemische weg bereid ter aanvulling van de niet meer toe-reikende carbochemische productie uit koolteer ²⁴).

De C₃-sector.

De grondstoffen van deze sector zijn propheen en propaan. De chemische verwerking van propaan komt hoofdzakelijk neer op kraken ter bereiding van vooral aetheen. (Zie laatste kolom van tabel IV.)

De belangrijkste, technisch gerealiseerde, chemische omzettingen van propheen zijn aangegeven in Schema III.

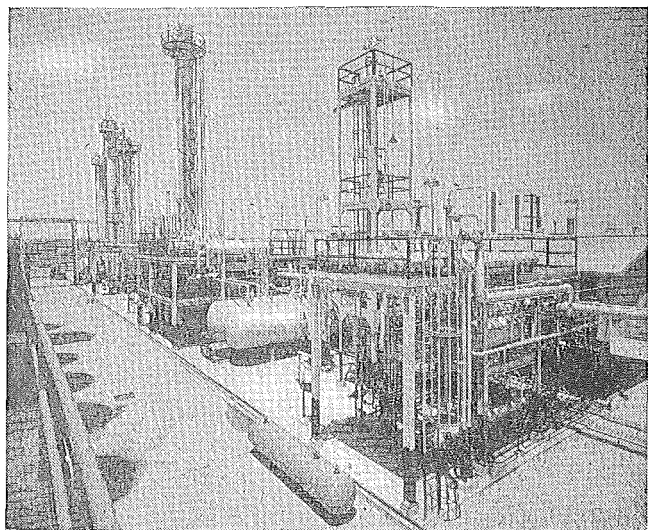


Fig. 3. Hoge destillatie-torens, onmisbare attributen der moderne petrochemische industrie.

Tegen het einde van de Eerste Wereldoorlog is men in Amerika al begonnen met de technische bereiding van isopropylalcohol uit propheen door sulfatering (90 %-ig H₂SO₄ bij 40° C) en hydrolyse van het propylsulfaat. Dit is een der oudste petrochemische procédés.

De Amerikaanse productie van deze alcohol overtreft in omvang alle petrochemische procédés. Zij steeg van 72 000 ton in 1940 tot 342 000 ton in 1950.

Propanol-2 fungeert in de eerste plaats als grondstof voor de bereiding van aceton en vindt voorts toepassing als oplosmiddel en als alcohol-component in de bereiding van verschillende esters. Ook di-isopropylaether is als petrochemisch product van deze sector op de markt gebracht.

Een zeer belangrijke technische verwerking van aceton is de productie van methacrylpolymeren, die gebruikt worden voor kunstglas (plexiglas), voor optische apparaten, voor kunstgebitten en andere toepassingen. De Amerikaanse productie van deze polymeren bedraagt de laatste jaren vrij stationnair ca. 15 000 ton per jaar²⁵⁾. Daarmee zijn zij in hun marktpositie voorbijgestreefd door het snel opkomende polytheen (zie tabel IX). Via de aldolcondensatie kan aceton verwerkt worden tot een reeks van oplosmiddelen, alcoholen en ketonen, die op de markt zijn gebracht²⁶⁾. Zowel in Houston als in Stanlow worden deze, in Schema III aangegeven, producten geproduceerd²⁷⁾.

Een geheel nieuw aspect der petrochemie is in de laatste jaren in de U.S.A. technisch ontwikkeld door de synthetische productie van glycerine te Houston²⁸⁾.

Chemisch bijzonder interessant is hier de technische toepassing van de Amerikaanse vinding²⁹⁾ dat bij chlorering van propheen bij hoge temperatuur (500° C) geen additie van chloor plaats vindt, maar

substitutie van waterstof aan de methylgroep. Uit propheen en chloor ontstaat dan dus niet 1,2-dichloorpropaan, maar allylchloride. Langs welke wegen dit verder is om te zetten in glycerine is aangegeven in Schema III.

Uit de gegevens van tabel II blijkt dat in 1950 al 16 % van de Amerikaanse glycerine-productie van petrochemische herkomst was.

Als bijproduct bij de bereiding van allylchloride ontstaat een mengsel van dichloorpropheen en dichloorpropaan, dat onder de naam DD geïntroduceerd is in de landbouwwereld als een chemisch middel ter bestrijding van aaltjes in de bouwgrond, als een *nematocide*. Dit mengsel wordt met behulp van een injector in de bouwkuin gespoten. Het wordt in Amerika al enkele jaren op grote schaal toegepast en in Europa is de belangstelling voor dit product in landbouwkringen sterk groeiende.

In de bereiding van allylalcohol wordt diallylaether als bijproduct verkregen. Deze aether is geschikt gebleken als grondstof voor de bereiding van acroleïne door pyrolyse bij 520° C en een druk van 3 at.³⁰⁾. Door technische toepassing van dit procédé is in Amerika het zeer reactieve acroleïne toegankelijk gemaakt voor verdere technische verwerking. Inmiddels is dit procédé echter vervangen door de directe oxydatie van propheen tot acroleïne, waarvoor een proefinstallatie in bedrijf is gesteld³¹⁾. Indien voor acroleïne technische toepassingen gevonden zullen zijn, kan er ook in deze richting een belangrijke industriële ontwikkeling verwacht worden.

In de laatste jaren heeft ook de tetramerisatie van propheen technisch grote betekenis gekregen nadat gebleken was, dat het daarbij gevormde „dodeceen” een zeer goede grondstof is voor de bereiding van alkyl-aryl-sulfonaten.

In de oorlogsjaren werden propheenpolymeren al toegepast als benzine-componenten, maar na de oorlog is de polymerisatie speciaal gericht op de tetrameerbereiding³²⁾.

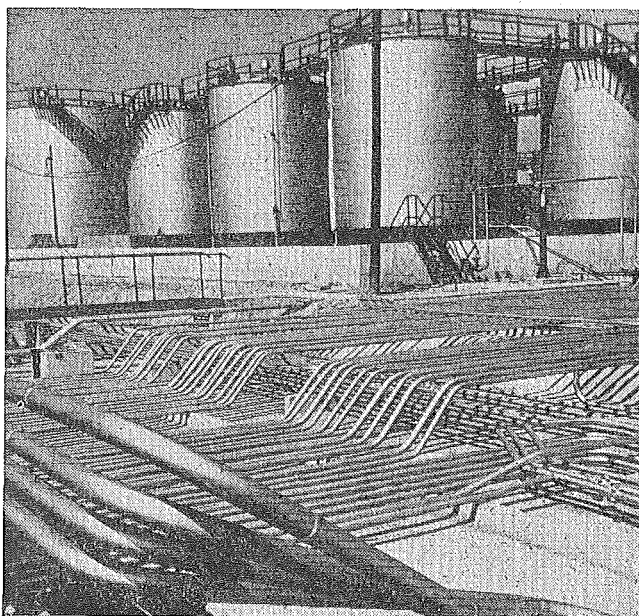


Fig. 4. Een pijpleiding-net van kilometers lengte verbindt tankpark en batterij van technische installaties.

Door de alkylering van benzeen met dit propheen-tetrameer ontstaat een alkylaar, dat na sulfonering

C_A-sector.

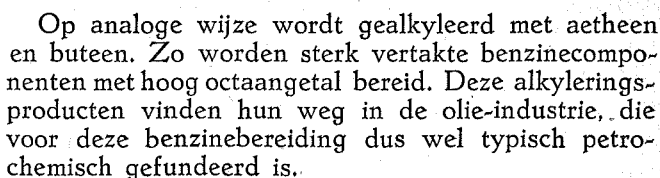


De C₄-sector.

Tabel X.

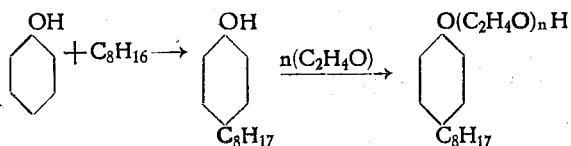
Jaar	$C_2 =$ totaal	$C_3 =$			$C_4 =$			$\text{iso}C_4 =$		
		Tot isopropyl- alcohol	Andere producten	Totaal	Synth. rubber	Sec. butyl-alcohol	Totaal	Isobutyl rubber	Tert. butyl-alcohol	Totaal
1946	370	162	33	195	287	31	318	97	1	98
1947	387	225	45	270	223	34	257	71	2	73
1948	484	277	55	332	372	46	418	60	2	62
1949	588	333	66	399	362	45	407	51	2	53
1950	654	333	66	399	362	47	409	51	2	53

In de C₄-sector stuiten wij op een chemische bewerking, die met aetheen en propheen niet uitvoerbaar is: de isomerisatie. Ten behoeve van de alkylering met olefinen tot synthetische benzine wordt namelijk butaan op technische schaal geïsomereerd tot isobutaan, dat als volgt met propheen kan reageren:



De in Schema IV aangegeven omzetting van di-isobutyleen in nonylalcohol wordt uitgevoerd met behulp van de OXO-reactie ³⁴⁾, die in de oorlog in Duitsland technisch ontwikkeld is. Technisch (vooralnog) belangrijker is de verwerking van di-isobutyleen in niet-ionogene wasmiddelen, afgeleid van

phenol. Daarbij wordt phenol gealkyleerd met di-iso-butyleen en het verkregen alkylaat behandeld met aetheenoxyde.



Commerciëel en economisch domineren in de C_4 -sector echter de verwerkingen van resp. butadiëen en iso-buteen tot synthetische rubbers, die vooral in de oorlogsjaren tot enorme ontwikkeling zijn gekomen. De oorlogseconomie heeft hier een belangrijke rol gespeeld. Dit blijkt wel zeer duidelijk uit de Amerikaanse productie-cijfers van butadiëen, die in 1950 als „Korea-effect” een tweede piek gaan vertonen met inschakeling van een in 1946 weer afgeschaft procédé: butadiënbereiding uit alcohol.

Tabel XI.

Productie van butadiëen in de U.S.A. ³⁵⁾
($\times 1000$ tonnen).

Jaar	Uit petroleum	Uit alcohol	Totaal
1940	0.18	—	0.18
1942	10.9	—	10.9
1943	44.5	118.0	162.5
1944	222.0	328.0	550.0
1945	355.0	212.0	767.0
1946	460.0	28.0	488.0
1947	316.0	—	316.0
1948	300.0	—	300.0
1949	225.0	—	225.0
1950	277.0	2.5	279.0
1951	557.0	116.0	673.0

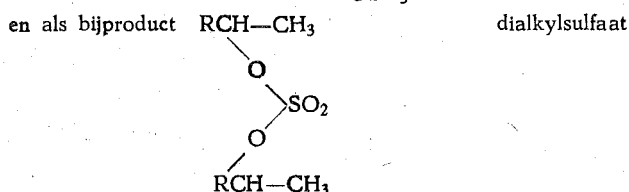
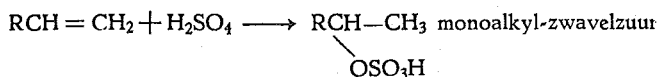
Het Amerikaanse rubberverbruik bedroeg in 1950 ruim 1.5 miljoen ton. Hiervan was 40 % natuurrubber, 34 % (530 000 ton) synthetische rubber en de rest geregenereerde rubber. Het grootste gedeelte der synthetische rubbers is op C_4 gebaseerd. Voor 1950 geeft tabel X aan een C_4 -rubbersynthese uit in totaal ruim 410 000 ton C_4 -grondstof. Het zwaartepunt der rubbersynthese valt dus in de C_4 -sector, terwijl de grondstoffen der plastic-industrie vooral afkomstig zijn uit de C_2 — C_3 -sectoren.

Petrochemie der hogere koolwaterstoffen.

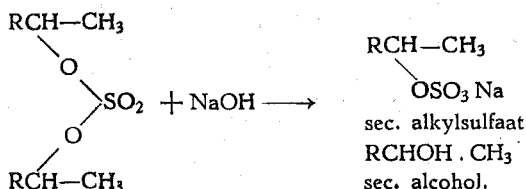
a. Sulfatering van olefinen.

Behalve de tot nu toe aangegeven reacties van lagere olefinen, en van „octeen” en „dodeceen”, moet in dit overzicht nog genoemd worden de sulfatering van een C_8 — C_{18} -olefinen-mengsel ³⁶⁾, technisch toegepast in Engeland, Nederland en Frankrijk. Het sulfateringsproduct is na neutralisatie een synthetisch wasmiddel, dat in enkele jaren een belangrijke marktpositie heeft verworven.

De olefinische grondstof voor deze sulfatering wordt verkregen door het kraken in dampphase onder vrij milde condities van de bij de ontparaffinering van smeeroliën afgescheiden paraffine koeken of „slack wax”. Het vloeibare kraakproduct bestaat grotendeels uit α -olefinen, die bij sulfatering secundaire alkylzwavelzuren geven.



De dialkylsulfaten worden met behulp van loog bij hoge temperaturen door hydrolyse omgezet in secundaire alkylsulfaten en secundaire alcoholen. Deze worden door extractie verwijderd.



b. Chlorering van hogere paraffinen.

Tot nu toe zijn hier als petrochemische grondstoffen voor de bereiding van synthetische wasmiddelen genoemd aetheenoxyde (voor condensatie met alkyl phenolen) di-iso-butyleen (voor alkylering van phenol), propeentetramer (voor alkylering van benzeen) en de C_8 — C_{18} olefinen-fractie voor de bereiding van secundaire alkylsulfaten.

Daarnaast zijn in de techniek der wasmiddelsynthese ook gechlorideerde kerosinefracties toegepast. Deze worden vooral in Amerika gebruikt voor de alkylering van benzeen volgens Friedel & Craft, waarna sulfonering van het alkylaat en neutralisering van het sulfonzuur het alkyl-arylsulfonaat levert ³⁷⁾.

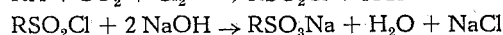
Hoezeer in Amerika de synthetische wasmiddelen de vetzure zepen verdringen, blijkt uit de volgende productiecijfers ³⁸⁾:

	Zeep	Synthetische wasmiddelen
1946	1 330 000 ton	125 000 ton
1952	840 000 ton	730 000 ton

Inmiddels is de groei van de productie der synthetische wasmiddelen nog allerm minst tot stilstand gekomen. De curve van fig. 5, die deze groei op imposante wijze demonstreert, vertoont voorshands nog geen tendenz van naderende marktverzadiging. En de zeepproductie blijkt tot beneden het niveau van 1915 gezakt te zijn.

c. Sulfochlorering van hogere paraffinen.

In Duitsland is in het autarkisch streven van de Tweede Wereldoorlog getracht de zeepvoorziening te verzorgen door de technische toepassing van de reactie van Reed, waarbij paraffinen onder invloed van ultraviolet licht in reactie worden gebracht met SO_2 en Cl_2 . Daarbij vormen zich alkylsulfochloriden, die na verzeeping met loog alkylsulfonaten geven.



Duitsland produceerde van deze „Mersolaten” in de oorlog 85 000 ton per jaar ³⁹⁾.

Griesinger en Nevison ⁴⁰⁾ noemen dit procédé economisch onaantrekkelijk. Het is daarom in Amerika niet toegepast. De hiermede verkregen sulfonaten zijn als wasmiddelen ook niet gelijkwaardig aan de alkylarylsulfonaten.

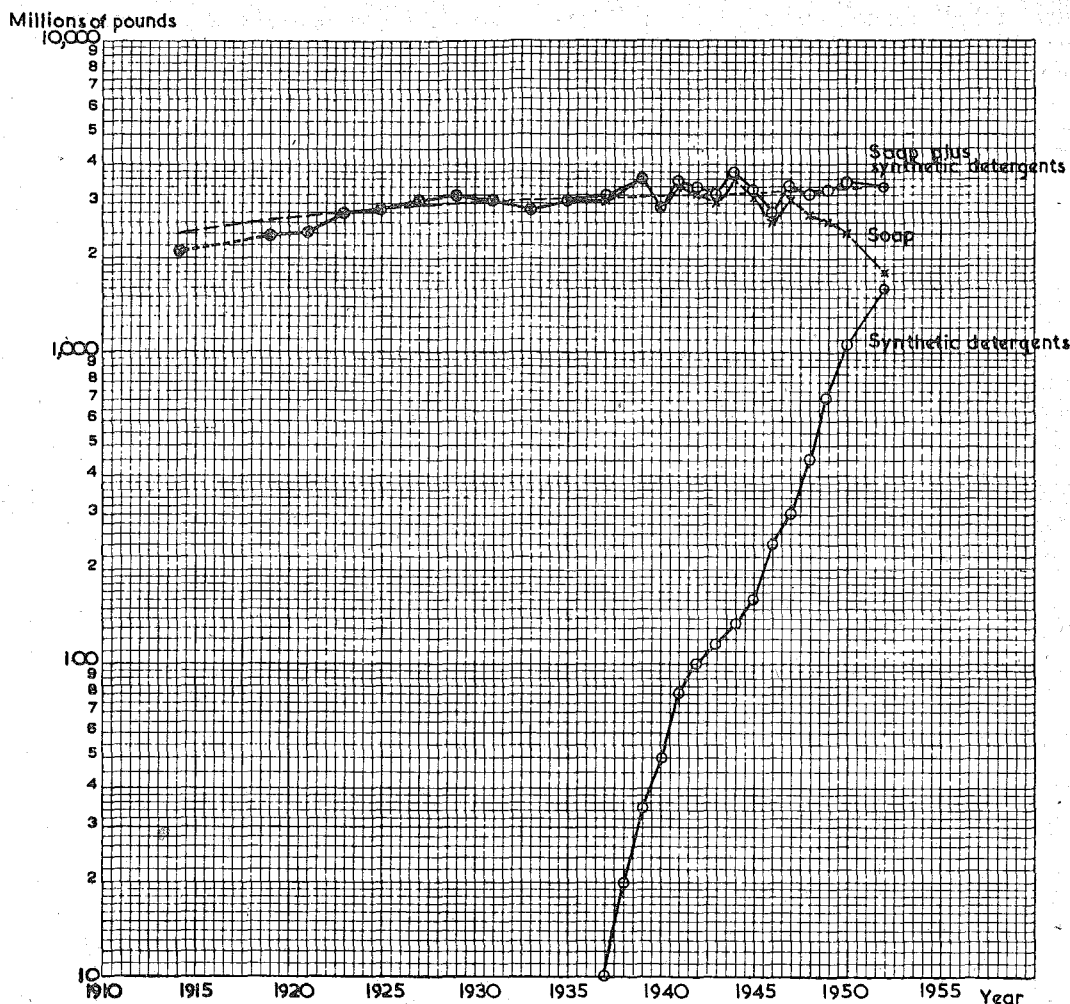


Fig. 5. Verkopen van zeep en synthetische wasmiddelen in U.S.A.

Petrochemische bereiding van aromaten.

Terwijl het voorgaande betrekking had op de verwerking van kraakproducten, komen we nu toe aan de petrochemische verwerking van in petroleum zelf aanwezige componenten.

Vóór de Tweede Wereldoorlog waren aromaten typisch koolteerproducten, producten der carbochemie. Tijdens en na de oorlog is deze situatie echter grondig gewijzigd. Grote hoeveelheden benzeen, toluen en xyleen worden thans als producten der petrochemische industrie op de markt gebracht⁴¹⁾. De chemie van deze procédé's is vooral gebaseerd op de volgende reacties: a) dehydrering van zesring-naphtenen; b) isomerisatie en dehydrering van gealkyleerde vijfkring naphtenen; c) cyclisering van paraffinen tot naphtenen, die daarna gedehydrateerd worden tot aromaten.

Van het grootste belang is bij deze procédé's de toepassing van de scherpst fractionnerende destillatietechniek, waarbij de grondstoffen in grote zuiverheid uit de petroleumfracties kunnen worden afgescheiden. Dit impliceert het opnemen van hoge fractionneerkolommen in de technische installaties der petrochemische aromaatbereiding.

De toluëenbereiding is het eerst tot ontwikkeling gebracht, zowel voor de bereiding van vliegbenzine met hoog octaangetal als voor de productie van TNT. Voor het isoleren van toluen wordt behalve van scherpe fractionnering ook op grote schaal gebruik

gemaakt van selectieve extractie en van azeotropische en extractieve destillatie.

Van de Amerikaanse productie van toluen van 82 miljoen gallon werd in 1949 al 59 % langs petrochemische weg verkregen.

Naast toluen moet in één adem genoemd worden het xyleen, waarvan de bereiding uit petroleum ook in de oorlog in Amerika is ontwikkeld, vooral ten behoeve van de productie van phtaalzuuranhydride⁴²⁾. Bij de sterk groeiende vraag naar phtalaatharsen was de naphtaline-voorziening als grondstof voor deze productie niet meer toereikend. Het is toen mogelijk gebleken de oxydatie van o-xyleen tot phtaalzuuranhydride technisch te ontwikkelen. Dit procédé wordt thans in Amerika op grote schaal toegepast. In 1949 werd 58 miljoen gallon xyleen geproduceerd, waarvan 84 % langs petrochemische weg.

De technische verwerking van p-xyleen tot terephtaalzuur voor de bereiding van terylene is door de I.C.I. uitgewerkt.

De belangrijkste procédé's zijn hier de z.g. „hydroforming” en „platforming”, katalytische processen, waarbij in tegenwoordigheid van waterstofgas zó wordt „gekraakt” dat naphtenen dehydreren tot aromaten, maar geen olefinen worden gevormd.

Het heeft wat langer geduurd aler ook benzeen als petrochemisch product op de markt verscheen. Dit lag niet aan beperkte belangstelling voor benzeen, maar aan economische bezwaren van de petrochemische productie⁴³⁾.

De belangstelling voor benzeen is enorm gegroeid door de opkomst van DDT, BHC⁴⁴⁾, styreen, phenol-condensatieproducten, nylon en alkylarylsulfonaten. Aanvankelijk kon in de hieruit voortvloeiende behoefte voorzien worden door steeds minder benzeen beschikbaar te stellen voor opmenging in benzine. Toch kon de koolteerindustrie de productie niet aanpassen aan de groeiende behoefte en zo is sinds 1950 benzeen ook een product der petrochemische industrie (zie fig. 6 en 7). De productie uit petroleum bedroeg in 1951 al 28 miljoen gallon en werd voor 1952 geschat op 45 miljoen gallon.

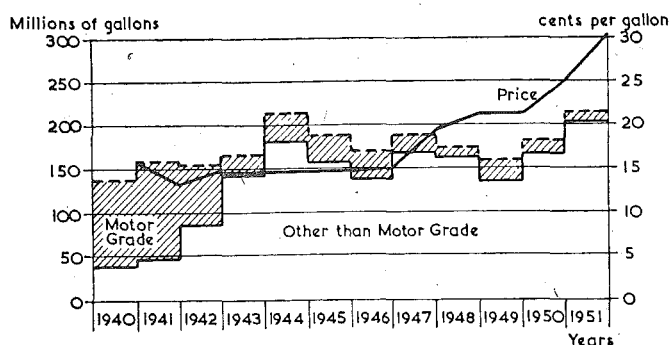


Fig. 6. U.S. benzeen productie exclusief in de U.S. geraffineerde importen.

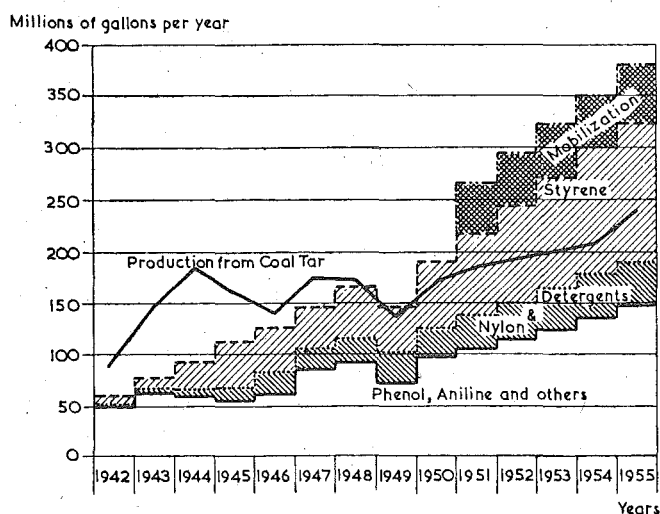


Fig. 7. Ontleend aan O. V. Tracy, Petroleum Chemicals, Chem. and Eng. News 30, 4241 (1952). Industriële bestemming van resp. carbochemische en petrochemische benzeen.

De bereiding van benzeen door dehydrering van cyclohexaan is onaantrekkelijk omdat cyclohexaan een zeer begerenswaardige benzine-component met hoog octaangetal is (octaangetal 110). Daarom is ernstig gepoogd n-hexaan te cycliseren tot cyclohexaan, want n-hexaan is juist als benzinecomponent vrij inferieur (octaangetal 24,8). De technische toepassing van deze cyclisering is echter nog niet gerealiseerd⁴⁵⁾. Wel is in de oorlogsjaren in Amerika op semi-technische schaal de cyclisering van heptaan/hepteen tot toluen volgens een in Nederland ontwikkeld procédé toegepast⁴⁶⁾.

Dank zij research-resultaten der laatste jaren mag verwacht worden dat de alkylering van benzeen met propyleen, waardoor cumeen gevormd wordt, technisch grote betekenis zal krijgen door de bereiding van phenol en aceton uit cumeen. Dit betekent dan voor de phenolproductie een zeer welkome besparing van het zeer energie-consumptieve chloor en/of van H_2SO_4 ⁴⁷⁾.

Koolstof en zwavel als petrochemische producten.

Door onvolledige verbranding van aardgas wordt in Amerika op grote schaal „gasroet” of „zwartsel” verkregen, meer bekend als „carbon black”⁴⁸⁾.

De belangrijkste toepassing van dit product is de toevoeging aan rubber (natuurlijke en synthetische) bij de fabricage van buitenbanden ter versterking van het loopvlak. Aan natuurlijke rubber wordt ca. 20 % toegevoegd, aan synthetische ca. 40 %.

Verder vindt carbon black o.a. afzet voor de bereiding van drukinkt, zwarte verf en schoencreme.

De Amerikaanse productie van carbon black uit aardgas en olieresiduen bedroeg in 1950 620 000 ton en 93 % hiervan werd verwerkt in de rubber-industrie⁴⁹⁾.

Een belangrijk groter artikel op de chemicaliënmarkt is zwavel. De wereldproductie is in 10 jaar verdubbeld van 2.6 miljoen ton in 1940 tot 5.2 miljoen ton in 1950. Van deze productie komt 95 % uit de U.S.A.

Een klein, maar steeds groeiend, percentage der zwavelproductie is van petrochemische herkomst. Dit is belangrijk in verband met de precare zwavelpositie, maar ook voor de verwerking van de enorme hoeveelheden H_2S uit kraakgassen en aardgas⁵⁰⁾. In de laatste jaren worden namelijk ook zwavelhoudende grondstoffen verwerkt.

De petrochemisch gewonnen zwavel wordt vooral verkregen door partiële oxydatie van H_2S tot SO_2 , waarna $H_2S + SO_2$ onder invloed van bauxiet bij 450° C reageren onder vorming van H_2O en S. Dit Claus-procédé wordt ook in ons land toegepast door de B.P.M. te Pernis om het H_2S uit de kraakgassen te verwerken tot S.

Besluit.

Het bovenstaande overzicht moest in verband met de beschikbaar gestelde ruimte fragmentarisch van opzet blijven. Wij hopen er niettemin in geslaagd te zijn een reële indruk te hebben gegeven van de ontwikkeling en de betekenis der petrochemische industrie.

Die betekenis ligt allereerst in de quantitative vermeerdering en de kwalitatieve verbetering van talloze producten en procédés, die op verschillende terreinen der menselijke samenleving dienst doen ter bevrediging van directe behoeften of ter verstreking van comfort en genot.

Anderzijds behoeft het niet te verwonderen dat de petroleum-industrie bereid is zich hier met investering van veel kapitaal buiten de grenzen van het typische oliebedrijf te begeven.

Dat er namelijk in deze ontwikkeling ook commer-

ciëel aantrekkelijke aspecten gelegen zijn voor de olie-industrie, wordt bijv. duidelijk uit de volgende becijfering van *Bohm-falk*⁵¹): De ruwe olie is per pound ongeveer 1 dollarcent waard; na kraken en reformeren is in de verkregen benzine de grondstof ongeveer in waarde verdubbeld. De petrochemie bewerkt een „upgrading” tot producten, die op de chemicaliënmarkt per pound in waarde variëren van 10 tot 50 ¢.

Stellig is dus de waardevermeerdering van de grondstof in de petrochemische tak van de olie-

industrie groter dan in de olieraffinage. Hierbij mogen echter twee dingen niet vergeten worden. De petrochemie heeft in verschillende procédés met meer of minder tussenproducten uiteindelijk lagere rendementen en veelal belangrijk hogere research- en proceskosten. Niettemin blijft de petrochemische industrie commercieel aantrekkelijk en aan haar economisch nut in de breedst mogelijke zin kan niemand twifelen, die de rol van haar producten in de moderne samenleving heeft opgemerkt.

- 1) Chemical Engineering 60, No. 3, 206 (1953).
- 2) Goldstein, R. F., Petroleum Chemicals Reviewed, The Petroleum Times 52, 327 (1948).
- 3) Petroleum Processing 7, 641 (1952).
- 4) The Oil and Gas Journal, Vol. 49, No. 6, 99 (1950).
- 5) Hoog, H., Petroleum als grondstof voor de Chemische Industrie, Chem. Weekblad 47, 765 (1951).
- 6) Egloff, G., Petroleum Times 53, 1011 (1949).
- 7) Progress in Petroleum Technology, J. Am. Chem. Soc. (1951), p. 292 (Tabel II geeft 57 %).
- 8) Zie Krugers Dagneaux, E. L., De verwerking van aardgas tot chemische producten, Chem. Weekblad 48, 589—96 (1952).
- 9) Chemische Industrie 2, 211 (1950).
- 10) Goldstein, R. F., The Petroleum Times 51, 892 (1947).
- 11) Goldstein, R. F., The Petroleum Chemicals Industry, p. 47.
- 12) Morrel, C. E., c.s., Products from hydrocarbon synthesis, Ind. Eng. Chem. 44, 2839 (1952).
- 13) Chem. Eng. News 29, 1799 (1951); Chemical Engineering 60, No. 3, 206 (1953).
- 14) Ruebensaal, C. F., Now acetylene joins petrochemicals, Chemical Engineering 59, No. 11, 159—62 (1952).
- 15) Petroleum Chemicals Industry, pag. 65.
- 16) Colten, O. A. en Jonnard, A., Aliphatic Chemicals, Advances in Chemistry Series No. 5, p. 289; Progress in Petroleum Technology, J. Am. Chem. Soc. (1951).
- 17) Goldstein, R. F., Petroleum Chemicals Industry, p. 376 e.v. Voor Andrussow-proces zie: Chemical Engineering, Vol. 59, No. 9, September 1952, pag. 154.
- 18) Ayres, E., Petroleum Processing 5, 726 (1950).
- 19) Miller, F. W., The Petroleum Engineer 19, No. 6, 111 (1948).
- 20) Meijer, R. E., Petroleum Products vs. Petroleum Chemicals, Chem. and Eng. News 28, 1909 (1950); Sherwood, P. W., Aliphatic Building Blocks for Petrochemical Textiles, Petroleum Processing 7, 1633—38, 1804—10 (1952); Corrigan, Th. E., New Process for Ethylene Oxide by Direct Oxidation, Petroleum Refiner 32, No. 2, p. 87—89, Febr. 1953; Pattern in Textiles, Chem. Week, Vol. 72, No. 7, 14-2-53, p. 59, 60.
- 21) Colten, O. A. en Jonnard, A., l.c. pag. 294.
- 22) Franzke, L., Kunststoffe — eine Entwicklung ohne Beispiel, Chem. Industrie 4, 205 (1952).
- 23) Aries, R. S. en Copulski, W., Chem. Engineering 57, No. 7, 117 (1950).
- 24) Folz, J. M., Mahan, J. E., White, D. H., Phillips synthesize Pyridines, Petr. Processing 7, 1802—03 (1952); Chemical Week 72, No. 5, Januari 31, 1953, p. 30, 32, 34. Synthetic Pyridine Grows Up.
- 25) Stanford Research Institute, Chemical Economics Handbook II.
- 26) Great Expansion in Petroleum-Chemicals, The Petroleum Times 51, 204—207, 218 (1947).
- 27) Petroleum, September 1949, pag. 226—229; The Chemical Plant, Stanlow, Cheshire; The Oil and Gas Journal, 23 June 1952, pag. 62—64.
- 28) Mc Caslin, L. S., World's First Synthetic Glycerine Plant, The Oil and Gas Journal 16 Sept. 1948, pag. 88—90, 128.
- 29) A.O.S. 2 130 084; 2 167 927; 2 321 472; 2 284 479; N.O.S. 44 274; E.O.S. 543 224.
- 30) Goldstein, R. F., Petroleum Chemicals Industry, pag. 302; Meijer, R. E., Petroleum Products vs. Petroleum Chemicals, Petr. and Eng. News 28, 1908 (1950).
- 31) Hoog, H., l.c. pag. 768.
- 32) Irvine, V. C., Propylene Petrochemicals, Petr. Processing 7, 46—48 (1952).
- 33) Boot, J. C. G., Erdöl als Rohstoff für die chemische Industrie, Schweizer Archiv, September 1950, p. 278.
- 34) Keulemans, A. I. M., De OXO-reactie, Chem. Weekblad 47, 500—502 (1951); Holm, M. M., Nagel, R. H., Reichl, E. H., Vaughan, W. E., The OXO-process, Fiat Final Report No. 1000; Anoniem, Alcohols above C₃ produced from olefins, CO and H₂, Chem. Industries 60, 232 (1947); Sherwood, P. W., The OXO Process in the U.S. for Petrochemicals from olefins; Petroleum Processing 8, 241—48 (1953).
- 35) Stanford Research Institute, Chemical Economics Handbook Chapter VI.
- 36) N.O.S. 42667, 46544, 46545, N.O.A. 73069, E.O.S. 459078—459081, 459117, 479137, 480904.
- 37) Voor overzicht van ontwikkeling zij verwezen naar: Proceedings 3rd World Petroleum Congress, Section V, pag. 87—137.
- 38) Chemical Week 71, No. 24, 13 Dec. 1952, p. 62—66. Detergents in Soap out.
- 39) Goldstein, R. F., The Petroleum Chemicals Industry, pag. 83.
- 40) Griesinger, W. K. en Nevison, J. A., Synthetic Detergents from Petroleum, Progress in Petroleum Technology, Advances in Chemistry Series 5 (1951), pag. 330.
- 41) Kiddoo, G., Petrochemical Processes, Chemical Engineering 59, No. 9, 167 (1952); Love, R. M. en Pfennig, R. F., Aromatics from Petroleum, Progress in Petroleum Technology, Advances in Chemistry Series 5 (1951), p. 299—309.
- 42) Meijer, R. E., Petroleum Products vs. Petroleum Chemicals Engineering News 28, 1906—10 (1950).
- 43) Tracy, O. V., Petroleum Chemicals, Chemical and Engineering News 30, 4240—43 (1952).
- 44) De insecticiden DDT en BHC bereikten in U.S.A. in 1951 al een productiecijfer van elk 55.000 ton per jaar. Chem. Week, 2 Febr. 1952, p. 48.
- 45) Love, R. M. en Pfennig, R. F., l.c. pag. 308.
- 46) Hoog, H., Verheus, J., Zuiderweg, F. J., Investigations into the cyclisation of aliphatic hydrocarbons. Transactions of the Faraday Society No. 220, Vol. 35, 993—1006 (1939); Hoog, H., Proefschrift Delft 1940. N.O.S. 56 123, 56 510; F.O.S. 883 713; A.O.S. 2 212 112, 2 271 751.
- 47) A Report to the White House (II), The Oil and Gas Journal 51, No. 18, pag. 118, 8 September 1952. Petrochem. Report: How to make phenol, The Oil and Gas Journal 51, No. 42, pag. 146—155, 23 February 1953.
- 48) Voor een beschrijving der toegepaste procédés zij verwezen naar J. F. van Os, Warenkennis en Technologie, Deel II (1949), 5e druk, pag. 140—144, of ook The Science of Petroleum, Vol. V, Part II (1953), pag. 78—88.
- 49) A Report to the White House, l.c. pag. 119, 120.
- 50) Een breedvoerig overzicht der zwavel-situatie, zwavelchemie en zwavel-industrie wordt gegeven in een serie artikelen in Industrial and Engineering Chemistry van November 1950. Zie ook: Zurcher, P., Sulfur from Industrial Gases, Petr. Processing 7, 333—38 (1952).
- 51) Bohm-falk, J. F., Petrochemicals, Chemical and Engineering News 30, 1842—47 (1950).