

De wereld-benzeenpositie en de daaruit te trekken conclusie voor de toekomstige ontwikkeling van de chemische industrie *)

door D. W. van Krevelen

662.753.21 : 668.735.1 : 339.6

Inleiding.

De toekomstige benzeenvoorziening van de chemische industrie is een actueel vraagstuk geworden. Op het eerste gezicht is dit merkwaardig, want tot voor kort vonden de benzeenproducenten geen lucratieve markt voor hun product en werd het overgrote deel van de benzeen eenvoudig afgezet als motorbrandstof.

In de laatste tien jaren zijn echter radicale veranderingen ingetreden in het toepassingsgebied van benzeen. Over deze structurele verandering wil ik hier spreken en ook over de conclusies die hieruit te trekken zijn. Vooraf echter enkele grepen uit de benzeen-geschiedenis.

Merkwaardigerwijze is benzeen ontdekt in petroleum en wel in 1825, door de grote *Faraday*. Pas twintig jaar later vond *A. W. Hoffmann* dezelfde stof in steenkoolteer en het duurde nog twintig jaar eer *Kekulé* (1865) de structuur ervan formuleerde.

De opheldering van de benzeenstructuur zal altijd geboekstaafd blijven als een der belangrijkste resultaten van fundamenteel onderzoek. Een enorme stimulans ging hierin uit van de ontwikkeling van de nog zeer jonge industrie der synthetische kleurstoffen, waartoe de ontdekking van de eerste anilinekleurstof door *Perkin* (1856) de stoot had gegeven. En de behoefte aan benzeen steeg dermate dat omstreeks 1880 een periode van benzeentekort intrad — de eerste 'schaarstoperiode'! De geproduceerde steenkoolteer was ontoereikend om de behoefte aan benzeen te kunnen dekken.

Enkele jaren nadien werd de oplossing hiervoor gevonden. Op de mijn Kaiserstuhl werd door *Brunck* de eerste installatie gebouwd om benzeen uit cokesovengas te winnen en al spoedig werd deze techniek alom toegepast. Daardoor kwam benzeen in zeer grote hoeveelheden ter beschikking en dit vormde een van de drijfveren tot de ontwikkeling van de explosiemotor (*Otto*).

Tot 1941 werd overal ter wereld het merendeel van de benzeen afgezet als motorbrandstof.

In 1942 begon in de USA de ommekeer: in dat jaar begonnen de VS synthetische rubber te produceren, gevolgd door cumeen, nylon, synthetische wasmiddelen e.a. Na de oorlog bleef — tegen de verwachting — de vraag naar benzeen in de USA stijgen. In 1950 werd in de chemische industrie 5 maal zoveel benzeen gebruikt als 10 jaar tevoren en men schat dat de behoefte in de naaste toekomst nog zal verdubbelen. Met deze stormachtige

groei kon de ontwikkeling van de cokesbereiding, waarvan benzeen een bijproduct is, uiteraard geen gelijke tred houden. Terwijl het benzeenverbruik in de USA vervijfvoudigde, nam de cokesproductie slechts met 75 % toe. Het gevolg was een snelle prijsstijging. Kostte de benzeen in de USA in 1935 13 ¢ per gallon, in 1946 was deze opgelopen tot 22 ¢, in Juni 1950 tot 25 ¢ en in het begin van het vorige jaar tot 35 ¢. Voor uit Europa geïmporteerde benzeen betaalt men 45 ¢.

Het werd inmiddels evident dat, om gelijke tred te houden met de stijgende behoefte, andere wegen moesten worden ingeslagen.

Het zal duidelijk zijn dat er twee mogelijkheden zijn gegeven:

- a) fabricage van benzeen op een geheel andere manier dan door de normale carbonisatie van steenkool (cokesbereiding),
- b) vervanging van benzeen door andere chemische grondstoffen.

In Amerika werden beide wegen ingeslagen. Benzeen wordt thans reeds op grote schaal geproduceerd uit petroleumproducten; een voorbeeld van radicale vervanging van benzeen als grondstof biedt de Nylonindustrie.

De verdere ontwikkelingen zullen in het algemeen meer afhangen van economische dan van technische factoren. Een duidelijke illustratie hiervan is het feit dat de prijs van benzeen uit petroleum in de USA thans 55 ¢ per gallon bedraagt en dat men desondanks de afzet verzekerd acht.

In Europa is de situatie momenteel nog allerminst précair en wordt nog altijd veel motorbenzol als brandstof gebruikt. Wanneer Amerika doorgaat met importeren van benzeen uit Europa en ook Europa in de naaste toekomst grote hoeveelheden benzeen voor chemische massafabricage gaat toepassen, zal een analoge situatie hier ontstaan als thans in de VS aanwezig is. In het hiernavolgende zal dus de situatie in de VS als uitgangspunt worden genomen.

Allereerst zal worden nagegaan voor welke doeleinden benzeen wordt gebruikt, zowel kwalitatief als kwantitatief, vervolgens welke wegen er zijn om de benzeenpro-

*) Naar een voordracht, gehouden op de eerste Kunststoffendag te Arnhem op 9 Januari 1952.

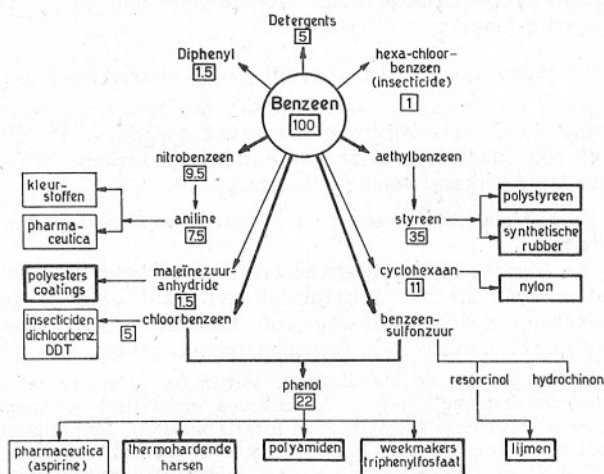
ductie op te voeren en ten slotte welke verwachtingen men mag stellen ten aanzien van de kunststoffenindustrie.

Benzeenverbruik en -productie.

In de Westeuropese landen werd in het begin van 1950 nog altijd 60 % van de geproduceerde benzol als motorbrandstof gebruikt. Wanneer wij de Verenigde Staten als voorbeeld mogen nemen kan men met vrij grote zekerheid voorspellen dat hierin een radicale wijziging zal komen. Voor de USA is de ontwikkeling als aangegeven in Tabel I.

De geraamde enorme toeneming in de komende jaren hangt samen met de plannen om de styreencapaciteit met 30 %, de phenolcapaciteit met 43 %, de anilinecapaciteit met 20 % en de productie van synthetische was- en reinigsmiddelen met 60 % uit te breiden.

Schema 1 Verbruiksdoeleinden van benzeen in de V.S.
Gegevens uit Chem. Eng. News 57, 3867 (1950)

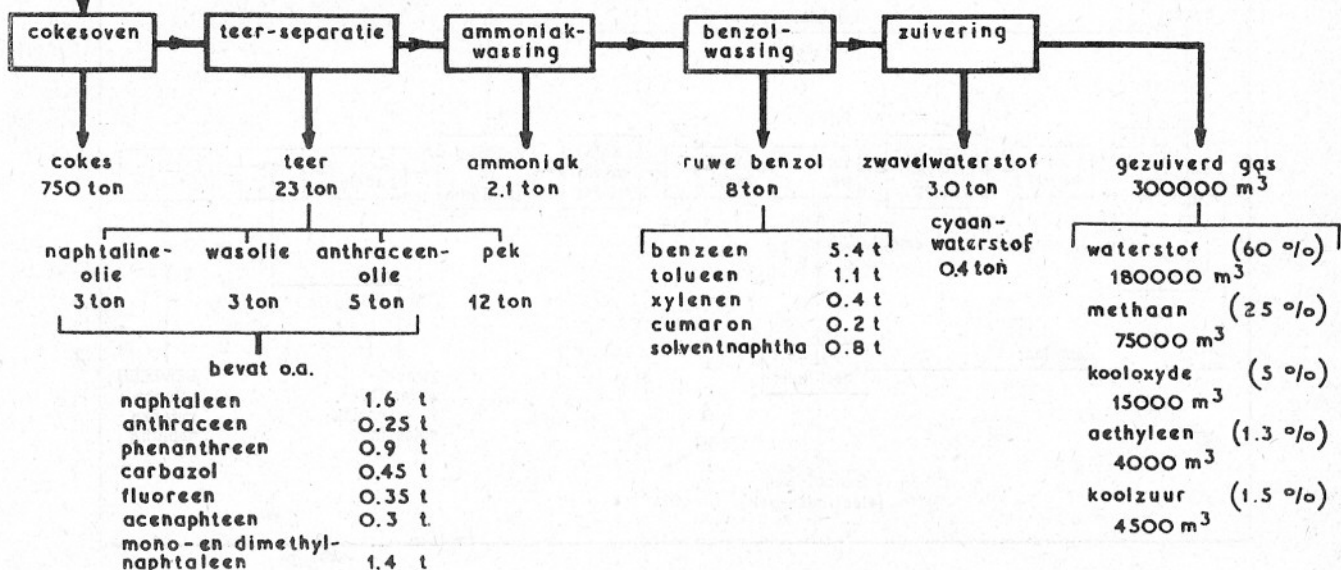


Schema 1 geeft aan voor welke chemische doeleinden benzeen in de USA wordt benut. In cijfers is weergegeven welk percentage van de benzeen naar de verschillende eindproducten vloeit. Het blijkt dat de jonge kunststoffen-industrie ca. 70 % van alle beschikbare benzeen verbruikt.

In tabel II zijn productie en verbruik van benzeen in de verschillende industriële landen weergegeven. Deze tabel geeft een sprekend bewijs hoever Amerika bij de Westeuropese landen voor is in de zware organische-chemische industrie.



vetkool
(8 % vocht)
1000 ton



Schema 2. Steenkoolcarbonisatie bij hoge temperatuur.

Tabel I.
Verbruik van benzol in de U.S.A. in miljoenen gallons.

Jaar	Verbruik als motorbenzol	Verbruik van benzeen in de chemische industrie
1941	112.5	44.8
1946	31.8	135.2
1948	9.3	161.3
1950	6.6	201
raming 1951	0	252
raming 1952	0	307
raming 1953	0	340
raming 1955	0	411

In Europa is nog altijd een zeer groot potentieel benzeen-overschot. Volgens de jongste berichten zal Duitsland echter in 1952 meer dan 100.000 ton benzeen in zijn chemische industrie verbruiken. En gezien het feit dat in de VS naar raming het benzeenverbruik zal toenemen van: 650.000 t in 1950 tot 1.100.000 t in 1955, zodat de benzeen-export naar Amerika eer zal toe- dan afnemen, moet worden verwacht dat de benzeen-situatie in Europa moeilijker zal worden.

Tabel II.

Benzeenproductie en -verbruik in de chemische industrie (in 1000 tonnen per jaar), gebaseerd op kwartaal-gemiddelden 1949/1950.

Land	Potentiële benzeenproductie (uit ruwe benzol)	Benzeenverbruik in de chemische industrie	Potentieel overschot
USA	530	650	—120
Engeland	275	25	250
W-Duitsland	200	50	150
Benelux	55	2	53
Frankrijk	80	17	63
Italië	12	12	—

De fabricage van benzeen.

Thans zal worden nagegaan op welke wijze benzeen technisch gefabriceerd kan worden. Zoals bekend wordt het leeuwendeel van de productie geleverd door de cokesovens; in de laatste tijd is het ook mogelijk geworden benzeen uit petroleum te bereiden, terwijl de steenkool-

hydrering en de praecarbonisatie van vaste brandstoffen nieuwe wegen zouden kunnen scheppen.

I. De klassieke fabricage methode van benzeen: steenkool carbonisatie.

Bij het thermisch kraken van steenkool wordt een deel van de steenkool-substantie als „vluchtige bestanddelen” afgesplitst. Uit dit ruwe gas kan na teerseparatie en ammoniakwassing de ruwe benzol worden gewonnen door wassing met olie. Schema 2 geeft van dit proces een beeld. Per 1000 ton steenkool kan dus ca. 8 ton ruwe benzol worden gewonnen en hieruit weer ca. 5½ ton benzeen.

Ik wil van de geboden gelegenheid gebruik maken om even op de nomenclatuur in te gaan. Het product dat men wint door het cokesovengas uit te wassen met wasolie, noemt men ruwe benzol. Door raffinage bereidt men hieruit motorbenzol. Dit product bevat slechts 65—70 % benzeen en voor de rest homologen. Ook de zogenaamde rein-benzol is nog geen benzeen. De naam benzeen is hier gereserveerd voor de zuiverste kwaliteit, de chemische stof C_6H_6 derhalve, met slechts sporen verontreinigingen.

De op de cokesfabrieken in eerste instantie verkregen ruwe benzol ondergaat nog een uitgebreide raffinage en scheiding.

De klassieke methode voor raffinage is die met zwavelzuur. Deze werkwijze wordt vrijwel overal toegepast, zij het ook in zeer verschillende uitvoeringsvormen. Men kan ofwel de gehele ruwe benzol eerst raffineren en daarna rectificeren, of eerst rectificeren en daarna raffineren. De laatste methode past men meestal op teerdestilleerderijen toe. Om motorbenzol te verkrijgen is een raffinage met 80 %-ige zwavelzuur voldoende, voor zuivere benzeen moet men met 98 %-ig zwavelzuur raffineren.

Op een zeer belangrijke ontwikkeling in de benzolraffinage moet hier nog worden gewezen, nl. de zogenaamde drukraffinage. Terwijl de gewone raffinage met zwavelzuur slechts benzeenrendementen van 85—88 % geeft, is het mogelijk door een katalytische, hydrogenerende raffinage een 10 % hogere opbrengst te krijgen, terwijl de kwaliteit van het product aanmerkelijk beter wordt (zwavelgehalte $< 0,03$ %).

Dit proces is reeds in 1924 door de BASF te Ludwigs-hafen uitgevonden, doch leek aanvankelijk niet economisch. Na de tweede wereldoorlog werd het door Schol-

ven-Chemie AG verder ontwikkeld en thans is een installatie met een capaciteit van 10.000 ton per maand in bedrijf.

De gang van het proces is in Schema 3 verduidelijkt. De twee belangrijke trappen zijn: geforceerde thermische harsvorming bij 200° C en katalytische afbraak (bij 350° C) van zwavel- en stikstofverbindingen tot zwavelwaterstof en ammoniak onder gelijktijdige verzadiging van olefinen en diënen. De katalysator (sulfiden van zware metalen, zoals wolfram en molybdeen) is zo selectief dat benzeen en zijn homologen zelf niet gehydeerd worden. Het is een belangrijk technisch voordeel, dat men voor de hydrogenerende raffinage gewoon cokesovengas als hydrereend agens kan gebruiken.

Tegenover de gewone zwavelzuurraffinage zijn de investeringskosten uiteraard hoog, ook is meer energie nodig; hiertegenover staat een 10 % hoger rendement en een beter eindproduct. Voor installaties groter dan 5000 t/maand is de drukraffinage voordeliger dan de zwavelzuurraffinage.

II. Fabricage van benzeen uit petroleumfracties.

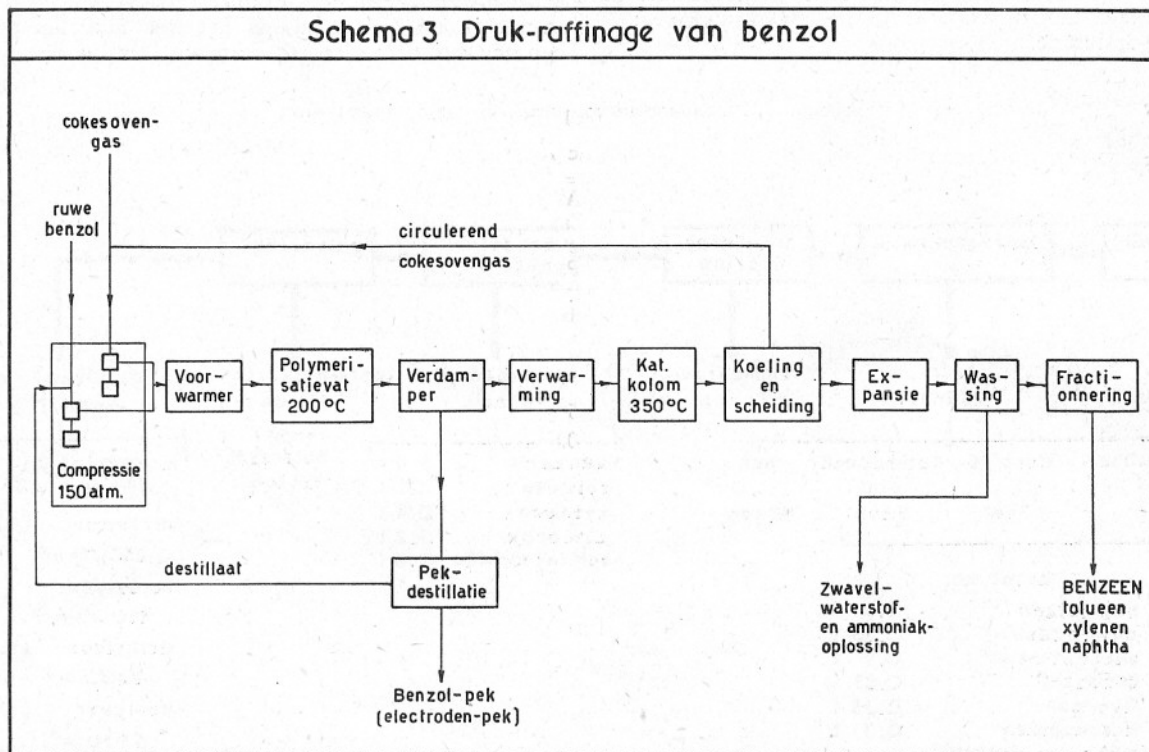
Voor de fabricage van benzeen uit petroleum worden thans twee werkwijzen in het groot toegepast: in Engeland een bijzondere wijze van katalytisch kraken, in Amerika de z.g. katalytische reforming.

A. „Cracking” van zware petroleumnaphtha (Catalrole-proces).

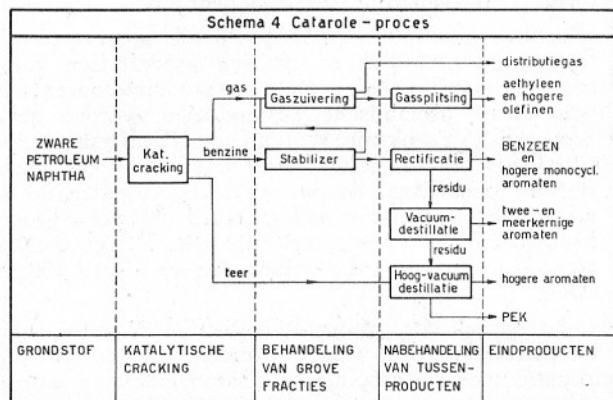
Te Partington bij Manchester in Engeland is door de Petrochemicals Ltd. een fabriek gebouwd voor de katalytisch-thermische splitsing van kerosine en petroleumnaphtha's, waarbij o.a. benzeen wordt gewonnen.

De bouw van de installatie te Partington, die tien miljoen pond sterling heeft gekost, is voor een groot deel gefinancierd door de F(inance) C(orporation for) I(ndustry). Petrochemicals Ltd. heeft verschillende bindingen aangegaan om van de afzet van haar producten verzekerd te zijn. Het gas wordt geleverd aan de North Western Gas Board, de indeen- en cumaronfracties aan de British Paints Ltd. Acetyleen en benzeen worden in het eigen bedrijf verwerkt tot styreen. Samen met Erinoid Ltd. gaat Petrochemicals polystyreen produceren; met Lewis Berger & Sons werd de Styrene Copolymers Ltd. gevormd. Ten slotte wordt aethyleen geleverd aan Oxirane Ltd., een combinatie van Petrochemicals en Lankro Chem. Co. Ltd., voor de productie van aethyleenoxide en glycol¹⁾.

Schema 3 Druk-raffinage van benzol



Schema 4 geeft een beeld van het fabricageproces, dat verder voor zichzelf spreekt. Technische details zijn nog niet gepubliceerd. De fabriek heeft een capaciteit van 75.000 t naphtha per jaar. Ongeveer 10 % van de gekraakte olie wordt als benzeen gewonnen. Deze z.g. „Catarex-benzol” is een product van zeer grote zuiverheid, waarvan het zwavelgehalte beneden 0,005 % ligt (thiofeengehalte < 25 delen per miljoen). Door de grote zuiverheid is deze benzeen als chemische grondstof uitermate geschikt. Als verdere producten worden bij dit proces hogere aromaten en (in hoofdzaak) olefinische gassen gewonnen.



B. „Catalytic reforming” van lichte petroleumnaphtha.

Terwijl het Catarole-proces in Engeland een krakings-procédé is, waarbij grote hoeveelheden gas (o.a. veel methaan) ontstaan, zijn in de USA in de laatste tien jaar procédés ontwikkeld, waarbij men in staat is met een goed rendement C_6 - C_8 -naphthenen te aromatiseren zonder ongewenste vorming van laagmoleculaire koolwaterstof-gassen.

Het procédé dat men „catalytic reforming” heeft genoemd, berust op de omzettingen die een „straight run” resp. „natural” benzine ondergaat, wanneer deze onder een bepaalde waterstofdruk over een katalysator wordt geleid bij temperaturen van ca 500° C. Een voorloper is het procédé dat door Shell Oil Co. werd toegepast. Hierbij wordt uit „straight run” en „natural” benzine eerst door fractionnering een concentraat van methylcyclopentaan en cyclohexaan gemaakt. De methylcyclopentaan wordt met behulp van aluminiumchloride (geactiveerd door zoutzuur) geïsomereerd tot cyclohexaan. Vervolgens

wordt de cyclohexaan gearomatiseerd over een katalysator die in hoofdzaak uit wolfram- en nikkel-sulfiden bestaat; deze katalysator is zeer selectief en heeft een levensduur van meer dan een jaar²⁾.

De voornaamste reacties die bij de „catalytic reforming” optreden zijn:

1. dehydrogenering van 6-ring naphthenen tot aromaten;
2. isomerisatie van 5-ring naphthenen tot 6-ring naphthenen, gevolgd door reactie 1;
3. „hydro cracking”, dit is cracking van paraffinen onder gelijktijdige isomerisatie;
4. dehydrocyclisatie, dit is gelijktijdige cyclisatie en aromatisering van paraffinen;
5. hydrogenering van olefinische bindingen;
6. ontleding van zwavelverbindingen.

Vooral de reacties 1) en 2) domineren, terwijl 5) en 6) van groot technisch belang zijn.

Het algemene fabricage-principe is afgebeeld in schema 5. Na een voorfractionnering van de naphtha volgt de katalytische omzetting. Het omloopgas bestaat voor meer dan 80 % uit waterstof. De toegepaste druk varieert van 15 tot 50 atm. Het verkregen product wordt in een „stabiliser” ontdaan van licht-kokende bestanddelen en levert het aromatische concentraat, dat nog verder verwerkt moet worden. Hierover straks.

De procédés onderscheiden zich in verschillende opzichten:

- a) Naar de uitvoeringsvorm van de reactor. Toegepast kan worden: een fixed-bed, een moving-bed, of een fluid-bed. Uiteraard zijn voor de laatste twee uitvoeringsvormen katalysatoren nodig die slijtvast zijn; vergiftiging van de katalysator door afzetting van cokes is minder ernstig, omdat de katalysator voortdurend met lucht wordt geregenereerd (afgebrand). Bij het fixed-bed gebruikt men uiteraard vergiftigings- en thermostabiele katalysatoren, die daardoor meestal duurder zijn. Regeneratie moet hier als periodieke bewerking worden toegepast.
- b) naar de aard van de katalysator; deze varieert van platina (platforming) tot geactiveerd aluminiumoxyde (geactiveerd met chroomoxyde of molybdeenoxyde).

Schema 5 geeft nadere toelichting over de uitvoeringsvormen, tabel III geeft enkele verdere bijzonderheden.

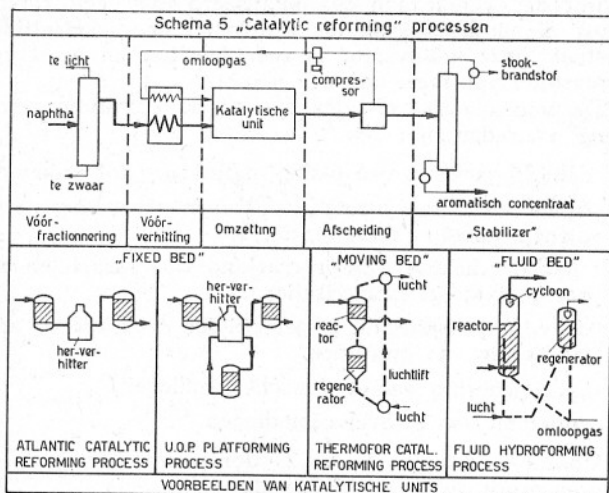
De cijfers in tabel IV geven een idee over wat te bereiken valt.

Tabel III.
Gegevens over Catalytic Refining-processen *).

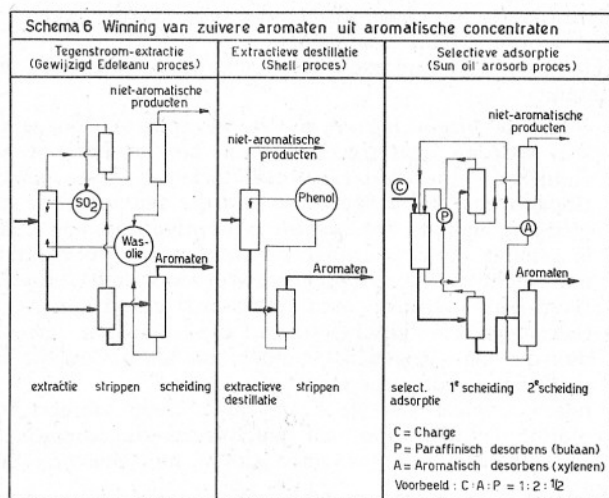
	UOP Platformig Process	Houdri- forming Process	Atlantic Catalytic Reforming Process	Thermoform Catalytic Reforming Process	Hydro forming Process	Fluid Hydro forming Process
Type proces	Fixed-bed	Fixed-bed	Fixed-bed	Moving-bed	Fixed-bed Al_2O_3 + 10 % MoO_3	Fluid-bed
Katalysator	Pt	?	?	$Cr_2O_3 + Al_2O_3$	geact. Al_2O_3	
Temperatuur (°F)	890	ca 900	850—1000	ca 900	900—1050	ca 900
Druk (p.s.)	700—780	—	300—700	—	150—300	200
% H_2 in recycle gas	85	97	95	ca 90	60—80	ca 90
Efficiency	95	85—90	ca 90	ca 90	89	ca 90
Bijzonderheden	—	kat. 30—50 dg in gebr. voor regeneratie	—	—	periodieke, re- generatie, 4 reactoren met reheaters in serie, cokes- afbr. n- 4 h. bed 3 ft hoog	—

*) Naar gegevens uit Petroleum Refiner 30, 183—193 (1951).

+) Onlangs is nog een nieuw tegenstroom-extractieproces bekend geworden: het Udex-proces (samenwerking van U.O.P. en Dow), waarbij (waterige) diaethyleenglycol als extractiemiddel gebruikt wordt (Chem. Eng. 58, 242 (1951)).



De kosten (arbeid, energie, katalysator, onderhoud) van een dergelijke omzetting zijn van de orde van 40 ¢ per barrel reactor-belasting (fl. 11.—/t). De investeringskosten bedragen van een installatie van 10.000 barrel/dag (= 1400 t/d) ca 2,5 miljoen dollar.



Met deze katalytische omzetting is men echter nog niet klaar. Het verkregen aromatische concentraat moet nog in zijn zuivere bestanddelen worden gesplitst. De volgende drie procédés treden hierbij op de voorgrond (zie schema 6).

- tegenstroomextractie. Het reformaat wordt behandeld met twee extractiemiddelen in tegenstroom, nl. vloeibaar zwaveldioxyde en paraffinische wasolie. Men krijgt hierdoor een scheiding in aromaten en niet-aromaten. +)
- extractieve destillatie. Als extractiemiddelen worden phenol, cresolen of sulfolanen gebruikt;
- selectieve adsorptie, het zogenaamde arosorb-proces. Dit is een periodiek of cyclisch proces. Een kolom silicagel wordt beladen met het aromaat-concentraat, waarna de aromatische bestanddelen worden geadsorbeerd. Vervolgens worden de paraffinische bestanddelen uit de kolom verdrongen door een paraffinisch „desorbens” (butaan); daarna worden de geadsorbeerde aromaten gedesorbeerd door een aromatisch desorbens, nl. een xyleenfractie. Hierna herhaalt zich de cyclus. In totaal duurt een cyclus ca 100 minuten.

Nadat op een der genoemde methoden de aromaten in geconcentreerde vorm zijn gewonnen, moeten zij door rectificatie worden gesplitst in componenten en worden nagewassen met zwavelzuur (eind-raffinage).

Het volgende overzicht (tabel V) geeft een idee van

Tabel IV.
Resultaten van catalytic reforming (platforming als illustratie **).

Samenstelling	Charge	Gestabiliseerde platformate	Rendement van de omzetting
0/0 paraffinen	62	61	95 0/0
0/0 olefinen	0	1	
0/0 naphtheen	33	1	
0/0 aromaten	5	37	
zwavel	0.1	0.003	97 0/0

**) Petroleum Refiner 29, 131—135 (1950).

Tabel V.
Petrobenzeen-industrie in de V.S. *).

	Maatschappij	Plaats	Type procédé	Capaciteit in mill. gallons per jaar)
In bedrijf	Continental Oil Co.	Ponca City, Okla.	Hydro forming	1
	Pan American Petroleum and Transport Co.	Texac City, Texas	Hydro forming	5
	Shell Oil Co.	Dominguez, Calif.	Eigen proces	12
In constructie	Pan American P. & T. Co.	Texas City, Texas	Hydro forming	7
	Standard Oil Co. of Calif.	El Segundo, Calif.	Platforming	13
	Standard Oil Co. of Ind.	Whiting, Ind.	Hydro forming	10
	Atlantic Refining Co.	Philadelphia, Pa.	Atl. Cat. Ref.	7
	Esso Standard Oil Co.	Baton Rouge, La.	Hydro forming	10
	Shell Oil Co.	Houston, Texas	Platforming	19
	Sun Oil Co.	Marcus Hook, Pa.	Houdrifforming	13
	Atlas Processing Co.	Shreveport, La.	Platforming	6
	Cosden Petroleum Co.	Big Spring, Texas	Platforming	1,5
	Roosevelt Oil & Ref. Co.	Mt. Pleasant, Mich.	Platforming	3
In planning	Aromatic Refining Co.	Baton Rouge, La.	Platforming	{ 10
	Continental Oil Co.	Lake Charles, La.		
	Totaal			120
	= 400 000 ton			

*) Chemical Ind. Week 68, 13 (1951); Chem. Eng. 58, 232 (1951).

de huidige ontwikkeling van de Petrobenzeen-industrie in de VS.

Wanneer alle potentiële C_6 -naphthenen zouden worden gearomatiseerd, zou dit 700 miljoen gallon benzeen (2.300.000 t) per jaar opleveren. Men zou hierbij automatisch ook 1600 miljoen gallon toluen en 2000 miljoen gallon xylenen en aethylbenzeen winnen. Alles bij elkaar zou hierdoor minder dan 2% van de „straight-run” en „natural” benzine worden verbruikt.

Men dient hierbij echter te bedenken, dat men niet ongestraft alle C_6 - C_8 -naphthenen uit de benzine kan verwijderen. Hierdoor zou de antiknock-waarde op ontoelaatbare wijze worden verlaagd. Ook de vliegtuigbenzine wordt voor een deel door katalytische reforming gemaakt. En reeds de economische basis van deze laatste fabricage is enigszins dubieus. Een Amerikaans petroleum-expert berekende dat katalytische reforming voor de productie van kloppaste benzine economisch zou worden als de prijs van tetra-aethyllood met 25% zou dalen.

Wanneer een bepaalde stof in casu benzeen, uit het „reformate” wordt afgezonderd en de rest gaat geheel of ten dele terug in de benzine (en brengt dus slechts benzine-prijs op), gaan alle kosten van de scheidingsprocessen op die bewuste component drukken.

Het is dus niet geheel onbegrijpelijk dat de grote petroleummaatschappijen die benzeen uit petroleum bereiden of gaan bereiden, van de regering een garantie voor prijs en afzet gedurende vijf jaar hebben bedongen.

III. Andere mogelijkheden om benzeen uit steenkool te winnen.

Naast de carbonisatie bij hoge temperatuur (cokesbereiding) bestaan er in principe nog twee andere procédés die de mogelijkheid geven om benzeen te produceren uit steenkool, nl. hydrogenering en een geheel nieuwe techniek van steenkool-carbonisatie.

A. Steenkoolhydrogenering.

Zoals bekend is de hydrogenering een proces dat in Duitsland reeds op zeer grote schaal is toegepast. Tijdens de tweede wereldoorlog bedroeg de hydreercapaciteit in Duitsland ruim 4 miljoen ton per jaar, waarvan de helft voor hydrogeneren van steenkool, de andere helft voor

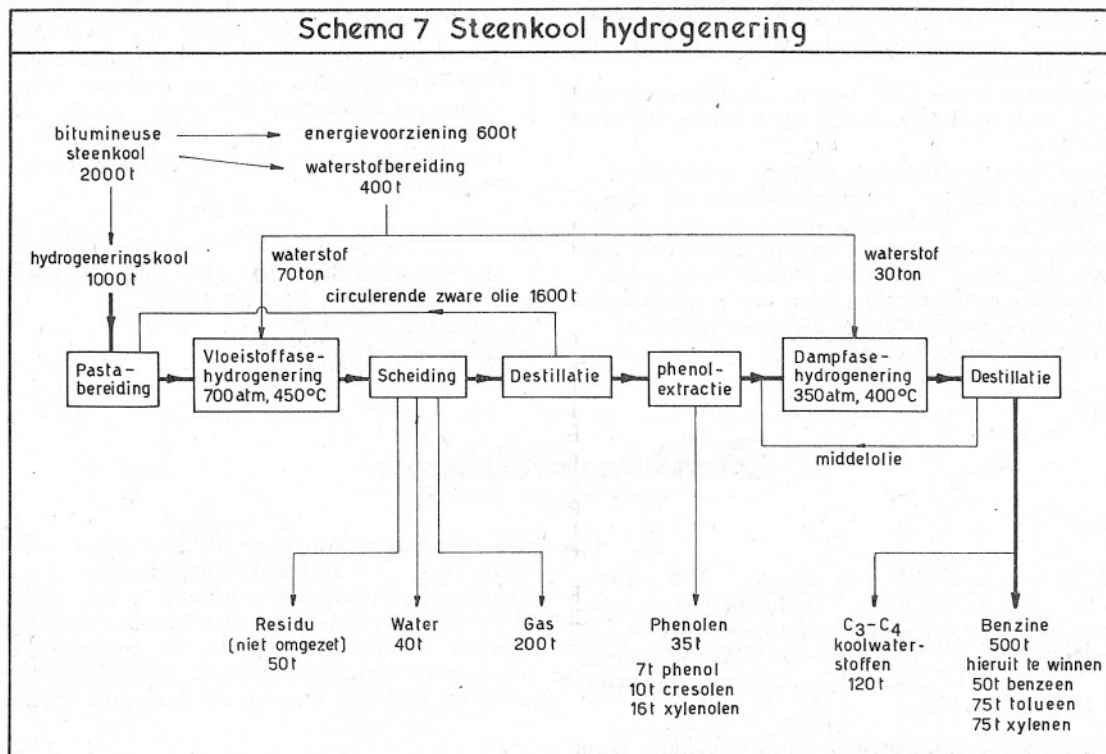
hydrogenering van teer, pek en petroleum-residu's. Ook in Engeland heeft men ervaring op technische schaal (ICI). In de laatste tien jaar is de belangstelling in Amerika sterk toegenomen en is door het Bureau of Mines te Louisiana, Mo., een proeffabriek gebouwd met een capaciteit van ruim 25.000 ton per jaar. Ook de Union Carbide and Carbon Corp. heeft een proefinstallatie voor steenkoolhydrogenering gebouwd. De gang van het procédé is in schema 7 afgebeeld. Steenkool wordt met een zware olie tot een pasta vermengd, waarna deze onder een druk van 700 atm reageert met waterstof. Het vloeibare reactieproduct wordt gescheiden in lichte en zware olie. De lichte olie wordt in dampfase verder gehydrogeneerd. Volgens recente onderzoeken krijgt men daarbij een benzine, die voor 58% uit C_6 - C_8 -koolwaterstoffen bestaat. Hierin zijn 13% paraffinen, 29% C_6 - C_8 -naphthenen en 16% C_6 - C_8 -aromaten, waaronder 3,5% benzeen. Naast benzeen bevat de benzine een ruim dubbel zo grote hoeveelheid cyclohexaan en methylcyclopentaan, die zich laten omzetten in benzeen. Uiteindelijk zou men bij de steenkoolhydrogenering ca tienmaal zoveel benzeen kunnen winnen als bij de cokesbereiding. Deze mogelijke productie van benzeen en andere aromatische producten is een belangrijk argument van de voorstanders van de steenkoolhydrogenering in de VS. Naast aromatische koolwaterstoffen krijgt men ook vrij grote hoeveelheden phenolen.

In de V.S. is een organisatie Colchem³⁾ opgericht, gefinancierd door de investeringsbank F. Eberstadt & Co. Colchem propageert steenkoolhydrogenering op grote schaal en tracht een kapitaal van \$ 400 miljoen bijeen te brengen uit particuliere fondsen. Colchem wenst echter een regeringsgarantie voor de afzet van de producten tegen de huidige marktprijs als minimumprijs. Hoewel er in het Amerikaanse Congres talrijke voorstanders van dit plan zijn, schijnt het toch voorlopig van de baan.

Men mag concluderen dat, zolang steenkoolhydrogenering als zodanig niet economisch is, ook de productie van benzeen langs deze weg niet zal kunnen concurreren met de bereiding van deze stof uit petroleum.

B. Nieuwe methode voor steenkoolcarbonisatie.

Tot dusverre is de productie van stadsgas, steenkool-



teer en benzeen uit steenkool onverbrekkelijk gekoppeld aan die van cokes. En terwijl de markt voor benzeen en gas zich snel uitbreidt, is die van cokes vrij star; het is zelfs mogelijk dat door verbetering van de hoogoven-techniek de markt voor cokes op den duur zal afnemen.

Nu bestaat ca 80 % van de wereldvoorraad van steenkool uit kolen met meer dan 30 % vluchtige bestanddelen. Het overgrote deel hiervan wordt momenteel als zodanig verbrand. Carbonisatie vóór verbranding zou hier een enorme potentiële bron van stadsgas en aromatische chemicaliën kunnen verschaffen.

Tot dusverre is een dergelijke handelwijze niet economisch, omdat men als hoofdproduct niet een waardevolle metallurgische cokes zou krijgen, maar een minderwaardige fijnkorrelige cokes. Deze zou men echter kunnen veredelen door deze brandstof via totale vergassing om te zetten in synthesesgas. In Amerika is dan ook reeds gespeeld met de gedachte van een zeer grote benzine-industrie volgens het Fischer-Tropsch-proces, uitgaande van steenkool, die eerst wordt gecarboniseerd⁴⁾. In een dergelijke Fischer-Tropsch-fabriek met een capaciteit van 15.000 t/dag (5 miljoen ton per jaar) zou men door praecarbonisatie ca 75.000 ton benzeen naast 300.000 ton teer per jaar kunnen winnen. Door hydrogenering van de teer zou men weer een zeer grote extra-hoeveelheid benzeen kunnen bereiden.

Voorwaarden voor het slagen van een dergelijke opzet zijn:

1. een goedkoop carbonisatieproces met zeer grote capaciteit; de gewone cokesoven resp. het normale gasretort is hiervoor veel te duur;
2. een goedkoop procédé voor totale vergassing van fijnkorrelige brandstof met laag gehalte aan vluchtige bestanddelen.

De huidige stand van de techniek is nog niet zo ver, dat hier een economische oplossing gegeven is. Toch voorzie ik, dat in de komende decennia zeer belangrijke nieuwe ontwikkelingen op dit terrein te verwachten zijn.

Vervanging van benzeen als grondstof.

Tot dusverre zagen wij, dat men momenteel naar wegen zoekt om de benzeenschaarste op te heffen door nieuwe vormen van benzeenproductie.

Een andere mogelijkheid ligt in de vervanging van benzeen als grondstof door andere gelijkwaardige grondstoffen. En juist voor de kunststoffenindustrie ligt hier een belangrijke mogelijkheid.

De Nylonindustrie heeft hier het voorbeeld reeds gegeven; hier is benzeen als grondstof grotendeels vervangen door furfural.

Voor andere kunststoffen zijn analoge mogelijkheden aanwezig. Wanneer nl. de benzeenproductie uit petroleum in de USA grote afmetingen aanneemt, zal de beschikbare hoeveelheid toluen en xyleen toenemen. Het is mij bekend, dat thans reeds een aantal styreen-fabrikanten uitgebreide proefnemingen doen om in plaats van styreen methyl- en dimethylstyreen als grondstof voor de styreenhars-industrie te gebruiken.

In de vergroting van de elasticiteit van de grondstoffenbasis ligt voor de kunststoffenindustrie een belangrijke taak.

Conclusies.

Het is duidelijk, dat benzeen in de organisch-chemische industrie momenteel dezelfde sleutelpositie inneemt als zwavelzuur en ammoniak dat reeds deden in de anorganisch-chemische industrie.

Voor de vergelijking met de stikstofindustrie is treffend. In 1914 werd totaal 700.000 ton N verbruikt, waarvan 10 % synthetisch bereid. In 1952 zal het wereldstikstofverbruik ca 4.000.000 ton bedragen, waarvan 85 % synthetisch bereid, d.w.z. een 50-voudige vergroting van het verbruik van synthetische stikstof in 40 jaar. De ontwikkeling van het benzeenverbruik in de USA geeft reeds een verviervoudiging te zien in 10 jaar.

Hoe de benzeenbereiding zich verder zal ontwikkelen is uiteraard moeilijk te voorspellen; de voorwaarden voor een snelle stijging lijken aanwezig, hoewel de huidige bewapeningsinspanning een geforceerde situatie heeft doen ontstaan.

Onze conclusies zijn als volgt:

1. Het benzeenverbruik in de VS zal zich in de komende vijf jaar waarschijnlijk verdubbelen, nl. van 650.000 ton tot ca 1.300.000 ton per jaar.
2. Uit petroleum zal in de toekomst ca 400.000 t/j worden bereid. Het gevolg zal zijn dat Amerika zijn importen uit Europa wel zal blijven voortzetten.
3. In Europa is nog een potentieel overschot van ca 600.000 ton aanwezig. Wil men dit beschikbaar maken voor chemische doeleinden en export, dan zal deze benzeen van de motorbrandstoffenmarkt verdwijnen, zodat men daar op import wordt aangewezen.
4. De prijs van benzeen uit petroleum ligt $1\frac{1}{2}$ à $2 \times$ zo hoog als die van het bijproduct benzeen uit de cokesfabricage. Het gevolg van benzeenschaarste zal echter zijn, dat (althans in de USA) het hele prijsniveau wel zal worden opgetrokken, tot dat van petrobenzeen.
5. In de toekomst bieden steenkoolhydrogenering en praecarbonisatie van vaste brandstoffen nieuwe mogelijkheden voor vergroting van de benzeenproductie. Momenteel zijn deze beide processen nog niet economisch verantwoord.
6. Voor de kunststoffenindustrie liggen er nog belangrijke mogelijkheden in de vervanging van benzeen door andere grondstoffen. Enerzijds wordt daardoor de elasticiteit van de grondstoffenbasis verhoogd, anderzijds zal dit weer prijs-regulerend werken op de benzeenmarkt.

¹⁾ The Economist Sept. 1951, Gas Times 61, 189—199 (1949).

²⁾ Chem. Eng. News 28, 3868 (1950).

³⁾ Chem. Eng. News 29, 3781 (1951).

⁴⁾ Chem. Eng. News 27, 972—974 (1949).