

Kemikaliernes stamtræ

Alle ved, at den moderne verden er afhængig af olie som brændstof. Men olie er samtidig råstoffet, som hele den kemiske industri bygger på. Olie er således udgangspunktet for en perlerække af produkter fra kunststoffer til LCD-displays og lægemidler.

Forfatter



Amanda Sølvhøj,
erhvervspostdoc
Haldor Topsøe A/S
abis@topsoe.dk



Robert Madsen,
professor
DTU Kemi
rm@kemi.dtu.dk



Esben Taarning, program-
leder for Bio2Chem
Haldor Topsøe A/S
esta@topsoe.dk

Har du nogensinde tænkt over, hvor alle vore moderne bekvemmeligheder kommer fra? Fx emballagen rundt om dine madvarer, gødningen, som gør det muligt at gro maden, medicinen, du får, når du bliver syg, sæben, du vasker dig med, nylonen i dine strømper, malingen på væggen, stoffet på sæderne, smagen i slikket, dækene på bilerne – og skraldespanden, som du smider det hele ud i, når du er færdig med at bruge det. Alt det kommer fra olie (og naturgas), som er blevet forarbejdet af den kemiske industri. Med-

mindre produktet er lavet af metal, sten, ler eller glas eller har været levende (fx træ eller bomuld), er olie altså det råstof, som alle vore forbrugsgoder er lavet ud fra.

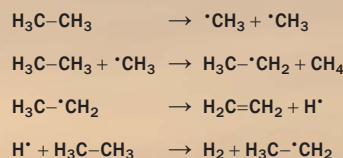
Overordnet går den kemiske industri ud på at omdanne olie til højt specialiserede molekyler. Først omdannes olien til basiskemikalier, som kan anvendes til at fremstille forskellige former for plastik og andre syntetiske materialer eller forædles videre til et væld af nye kemiske for-



Den kemiske industri omdanner samlet set råolie til over 70.000 forskellige kemikalier og produkter. Jo længere væk fra det oprindelige råstof produktet befinder sig, jo flere processer har det gennemgået og jo højere er prisen.

Damp-krakning

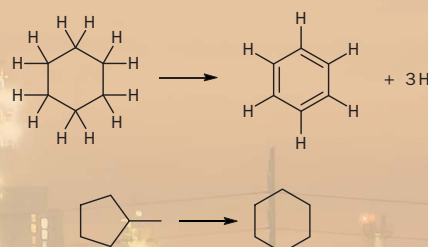
(Steam Cracking) er en proces til at behandle den petrokemiske fraktion kendt som let nafta (kulbrinter med 5-6 kulstofatomer). Naftaen varmes op til meget høje temperaturer (650-900°C) i ganske kort tid (30-100 millisekunder) ved lavt tryk. Det partielle tryk af nafta-gassen holdes lavt ved at fortynde med vanddamp, heraf navnet. Ved processen dannes frie radikaler, der fx fraspalter et brint- eller methyl-radikal under dannelse af en dobbeltbinding. De primære produkter er olefiner med 2-4 kulstofatomer.



Katalytisk omformning

(Catalytic Reforming) er en metode til at omdanne alifatiske forbindelser til aromatiske forbindelser (forbindelser, der indeholder en benzen-ring). Ved metoden ledes den tunge nafta (kulbrinter med 7-9 kulstofatomer) over en egnet katalysator, typisk platin eller rhenium, ved høj temperatur og højt tryk (400-500 °C og 25-35 bar). Herved kan der ske tre forskellige grundlæggende reaktioner:

1. Fraspaltning af brint (dehydrogenering), fx omdannelse af cyclohexan til benzen.
2. Isomerisering, dvs. omdannelse af en forbindelse til en anden med den samme sumformel, det kan fx være omlægning af methylcyclopentan til cyclohexan.
3. Hydrogenolyse, dvs. anvendelse af brint til at krakke tungere molekyler til mindre, lettere molekyler.



bindelser, der går under betegnelsen finkemikalier. Finkemikalierne udgør så at sige den værktøjskasse, man har til rådighed til kemisk forskning, og de anvendes bl.a. til at fremstille specialiserede kemikalier som fx overfladeaktive stoffer til brug i rengøringsmidler og sprøjtemidler til landbruget. Hertil kommer den farmaceutiske industri, som anvender alle de tilgængelige kemikalier til at udvikle og fremstille de meget specialiserede molekyler, der bruges som lægemidler.

Kemikaliestamtræet

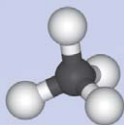
Forestil dig et stamtræ, hvor olie er stammen. Fra stammen udgår nogle hovedgrene, som hver repræsenterer et basiskemikalie. Disse kemikalier er ikke basiskemikalierne, fordi det er de eneste kemikalier, man kan lave fra olie, men fordi det er de billigste at fremstille, og derfor er det dem, der bliver lavet mest af. Man kan sige, at markeds kræfterne styrer den kemiske evolution: De billigste kemikalier udgør grundlaget for hele den kemiske industri og definerer dermed, hvilke pro-

De syv basiskemikalier

Fra de syv basiskemikalier *methan, ethylen, propylen, C₄-olefiner, benzen, toluen og xylener* kan man fremstille stort set alle kemikalier i verden.

Men basiskemikalierne anvendes også til at fremstille alle de mange forskellige syntetiske materialer og tekstiler, som vi benytter os af til daglig.

Methan



anvendes i altoverskyggende grad til at fremstille syn-gas, som er en blanding af kulmonooxid (CO) og brint og som især anvendes til fremstilling af metanol og ammoniak. Ammoniak er uundværligt for at lave kunstgødning. Methanol kan oxideres til formaldehyd og eddikesyre eller omdannes til benzin, olefiner eller aromatiske forbindelser via katalytiske processer.

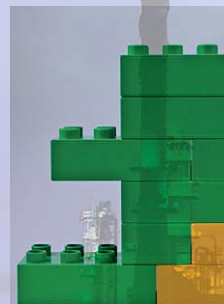
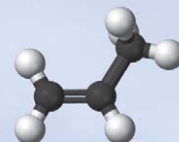


Ethylen



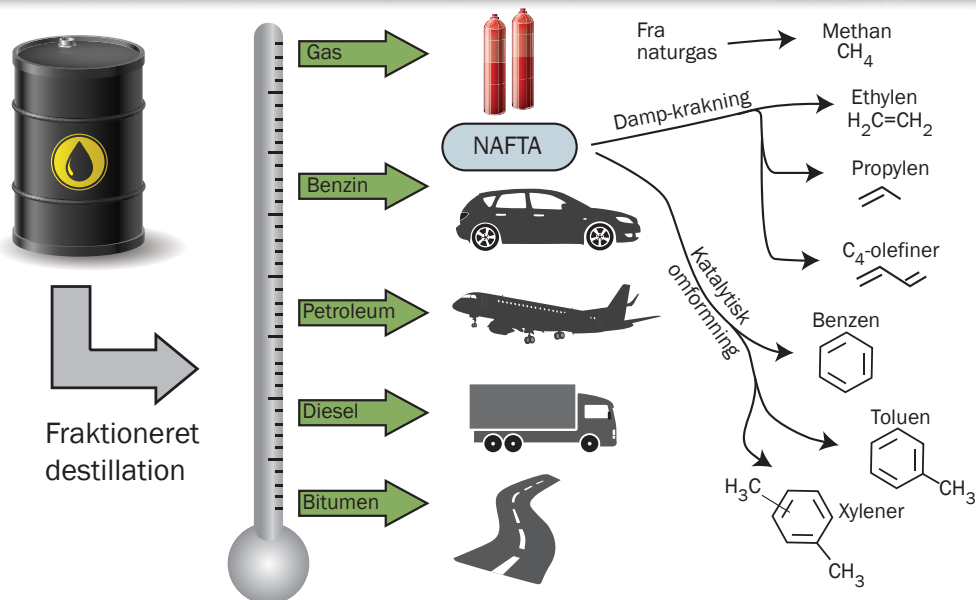
er det stof, der produceres allermost af på verdensplan: Over 140 millioner ton i 2011, hvoraf ca. 80 % anvendes til fremstilling af forskellige typer plastik. Ethylen kan polymeriseres til polyethylen (PE plast), som er den mest anvendte type af plastik. PE-plast benyttes bl.a. til at fremstille forskellige former for emballage som poser, dunke, flasker og film. Ethylen omdannes også til vinylklorid, der anvendes som monomer til at producere polyvinylklorid (PVC plast). PVC benyttes især til at fremstille vand- og kloakrør og til medicinske formål som beholdere og slanger til opbevaring og transfusion af blod. Ethylen kan oxideres til ethylenoxid, som videre omdannes til ethylenglycol (EG). Ethylenglycol kan bl.a. co-polymeriseres med stoffet terephthalsyre, hvorved man får dannet polyethylen-terephthalat (PET plast). PET anvendes både til at spinde fibre til tekstiler (polyester) og til at fremstille sodavandsflasker og anden emballage, og den årlige produktion af PET er omkring 50 millioner ton.

Propylen



kan oxideres til akrylsyre eller til akrylonitril, hvis der er ammoniak til stede. Fra akrylsyre danner man forskellige akrylater, der kan polymeriseres til polyakrylater, som anvendes til at lave akrylmaling. Langt det meste akrylonitril co-polymeriseres med fx methylakrylat for at lave fibre til strikkede tekstiler som strømper og sweatere eller med butadien og styren for at danne den utroligt brudstærke og resistente ABS-plast (Akrylonitril-Butadien-Styren), som bl.a. anvendes til at fremstille LEGO®-klodser. I lighed med ethylen kan propylen oxideres til propylenoxid. Størstedelen af propylenoxidet anvendes i fremstillingen af polyuretan (PU), som bl.a. anvendes til madrasser og polstring til møbler og bilsæder.

Den rå olie behandles på et raffinaderi, hvor den udsættes for en fraktioneret destillation, dvs. de forskellige komponenter i olien adskilles baseret på kogepunkt. Den lette nafta omdannes via damp-kraking til ethylen, propylen og C₄-olefiner. Den tunge nafta omdannes via katalytisk omformning til benzen, toluen og xylener. Sammen med methan fra naturgas udgør disse forbindelser de syv basiskemikalier, som omkring 95 % af alle organiske kemikalier er lavet ud fra.



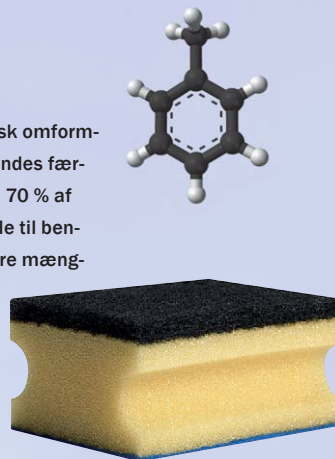
C₄-olefinerne

er en blanding af butadien, isobuten og n-butener. Langt det meste butadien (omkring 70 %) anvendes i gummiproduktion, enten som en homo-polymer af butadien eller som en co-polymer sammen med fx styren, hvorved man danner den syntetiske gummi, der bl.a. anvendes til bildæk. Butadien kan omdannes til chloropren, som polymeriseres til materialet neopren, der anvendes til fremstilling af våddragter. Butadien omdannes også til hexamethylen-diamin (HMDA), som sammen med adipinsyre bruges til at fremstille nylon.



Toluen

er det stof, der dannes mest af ved katalytisk omformning. Samtidig er det den forbindelse, der findes færrest anvendelsesmuligheder for, så op mod 70 % af det dannede toluen omdannes efterfølgende til benzen og xylener. Herudover anvendes der store mængder toluen som opløsningsmiddel, især til lak og andre former for overfladebelægninger. Toluen kan også omdannes til toluendiisocyanat, som man anvender til at fremstille polyurethan.



Benzen

Omkring halvdelen af det fremstillede benzen reageres med ethylen for at danne ethylbenzen, som efterfølgende dehydrogeneres til styren. Fra styren dannes polystyren, som nok er bedst kendt som polystyrenskum fra flamingokasser og engangskrus til kaffe.

Fra benzens reaktion med propylen får man stoffet cumen (isopropylbenzen), som kan oxideres til phenol og acetone. Phenol og acetone reageres i forholdet 2:1 under dannelse af stoffet bisphenol A, som videre omdannes til epoxyresiner eller polycarbonater. Phenol kan også omdannes til caprolactam, der anvendes til at fremstille nylon. En anden vigtig anvendelse af benzen er dets reduktion til cyclohexan, som efterfølgende oxideres til adipinsyre, der sammen med HMDA anvendes til at fremstille nylon.



Xylen

er trivialnavnet for dimethylbenzen, som findes i både en ortho-, meta- og para-isomer. Para-xylen er uden tvivl den mest interessante, fordi den kan oxideres til terephthalsyre, som anvendes til at fremstille PET-plast. Ortho-xylen omdannes primært til phthalsyreanhydrid, hvorfra man fremstiller phthalater, der anvendes som blødgørende midler i mange former for plastik. Meta-xylen omdannes primært til isophthalsyre, som har mange af de samme anvendelser som phthalsyreanhydrid eller terephthalsyre.



dukter der i dag er tilgængelige. Opfindelsen af en forbedret proces til en af omdannelserne, vil gøre netop dette kemikalie endnu billigere og dermed forøge anvendelsen af de produkter, der er afledt deraf. Fordi de indledende omdannelser af olie til basiskemikalier foretages på så umådeligt stor skala, bliver prisen for processen meget lav sammenlignet med prisen på den rå olie. Prisen for basiskemikalierne er derfor i høj grad defineret af prisen på råstoffet.

Basiskemikalierne omdannes gradvist til mere og mere komplekse molekyler. På stamtræet vil vi se det som en masse mindre grene og kviste, der går ud fra de syv hovedgrene. Grundessensen af kemi er at omdanne et molekyle til et andet, og kemi-

keren har ufatteligt mange metoder til rådighed, så i princippet kan man fremstille alle tænkelige molekyler ud fra basiskemikalierne – det er bare et spørgsmål om, hvor mange trin man skal gå igennem først. Hver enkelt proces koster – ikke kun driftsomkostningerne til fabrikkerne, men også de kemikalier, der er nødvendige for at få processen til at forløbe, de arbejdere, der skal drive værket, og ikke mindst de forskere, der skal udtænke og udvikle metoderne. For hvert trin, et kemikalie bevæger sig væk fra olien, des dyrere bliver det, og dets pris vil i højere grad være defineret af processen frem for prisen på det oprindelige råstof.

Yderst på stamtræet har vi alle bladene. Det er alle de højt specialiserede molekyler, der findes.

Fotos: Colourbox

Videre læsning
Wittcoff, Reuben & Plotkin (2013): *Industrial Organic Chemicals*, 3rd Edition, Wiley Inter-science.

Dam, Taarning, Jensen & Madsen (2007): *Industriel Organisk Kemi*, Kapitel 6 i bogen "Nye Kemiske Horisonter", DTU.

Forfatterne arbejder sammen på forskningsprojektet: Anvendelse af biprodukt til fremstilling af højværdi biokemikalier, som er et samarbejde mellem Haldor Topsøe A/S og DTU Kemi, støttet af Innovationsfonden.

Det kunne være lægemidler eller farvestoffer eller andre komplekse forbindelser, der tjener et helt bestemt formål – fx til at opfange solens energi i solceller eller som komponenter i nanoteknologi. Det er avancerede strukturer, som har været igennem mange trin. De skal udtænkes, designes og fremstilles ud fra finkemikalierne. Det er mange processer, der skal udføres, og der vil ofte være et stort spild. Værdien af disse kemikalier er enormt høj, men omvendt behøver man heller ikke fremstille dem i særligt store mængder for at tjene penge på dem.

Fra olie til kemikalier

For at forstå hele forløbet må vi starte med olien, der pumpes op fra undergrunden. Den er en tyktflydende, ildelugtende, sort substans, der består af en blanding af forskellige kulbrinter, altså molekyler der kun består af kulstof og brint. Den rå olie udsættes for en fraktioneret destillation, dvs. de forskellige komponenter i olien adskilles baseret på kogepunkt.

Den lavest kogende fraktion består af gasser, primært methan, ethan, propan og butaner, der enten anvendes som brændstof eller omdannes til andre kemikalier. I den anden ende af skalaen findes bitumen, der er en slags tjære, der bl.a. anvendes i asfalt. Midt imellem findes en del forskellige fraktioner, fx. dieselolie, petroleum og benzin, som også kaldes nafta. Nafta er en blanding af kulbrinter med fem til ni kulstofatomer og omdannes via en række trin til størstedelen af de kemikalier, industrien anvender.

Der er mange måder at omdanne naftaen på, og man skelner også mellem let og tung nafta. De to vigtigste processer kaldes *damp-krakning* og *katalytisk omformning*. Ved damp-krakning omdannes den lette nafta til umættede kulbrinter (olefiner), primært ethylen, propylen og C_4 -olefiner. Ved katalytisk omformning omdannes den tunge nafta til forskellige aromatiske forbindelser, primært benzen, toluen og xylener (samlet kaldet BTX). Sammen med methan fra naturgas udgør disse forbindelser de syv basiskemikalier, som omkring 95 % af alle organiske kemikalier er lavet ud fra.

De sidste 5 % kommer i høj grad fra kul, og i mindre udstrækning fra forskellige former for biomasse. Fra kul får man især syn-gas, som er en blanding af kulmonoxid og brint, og acetylen. Biomassen er primært naturligt forekommende fedtstoffer og olier samt kulhydrater, dvs. stivelse, cellulose og sukker.

En forsvindende lille del udgøres af naturstoffer, dvs. kemiske forbindelser, som produceres af levende organismer. Set i forhold til den samlede

kemiske industri er deres mængde og økonomiske værdi negligerbar, men de udgør en gruppe af forbindelser, som er uerstattelige som lægemidler, duft- og smagsstoffer.

Alternative råstoffer

Olie er som bekendt en begrænset ressource. Hvis vi fortsætter med at forbruge olie med samme tempo, som vi gør i dag, er de tilgængelige reserver i undergrunden estimeret til at kunne vare omkring 50 år mere. Da der ikke er tegn på, at forbruget er dalende, bliver der naturligvis spekuleret i brugen af alternative råstoffer.

En mulighed er at anvende kul. Historisk set har kul været vigtig for den kemiske industri, men brugen af kul som råmateriale til at fremstille kemikalier dalede drastisk i takt med, at olieindustrien voksede. Verdens kulreserver er dog langt større end oliereserverne, og når prisen på olie bliver høj nok, vil det blive økonomisk rentabelt at erstatte de oliebaserede processer med kulbaserede i det omfang, det er muligt.

En anden mulighed er at anvende biomasse. I dag udgør kemikalier fra biomasse som nævnt kun nogle få procent af den samlede mængde kemikalier baseret på vægt. Der er en stigende interesse i fremstilling af biobaserede kemikalier, altså organiske kemikalier fremstillet fra biomasse frem for olie, men det er svært at konkurrere prismæssigt med kemikalierne fra den konventionelle produktion – i hvert fald hvis man skal fremstille de samme produkter.

Som nævnt er den kemiske industri baseret på de syv basiskemikalier, fordi det er nemt og billigt at fremstille dem ud fra olie, og det har så defineret, hvilke produkter vi har til vores rådighed. Men skal man lave biobaserede kemikalier giver det ikke meget mening at fremstille de samme syv basiskemikalier. Ganske vist kan man i princippet fremstille et hvilket som helst kemikalie fra et hvilket som helst udgangsstof, men det kan let gå hen og blive dyrt og besværligt. I stedet bliver man nødt til at gentænke, hvad det er for nogle produkter, man vil fremstille. En biobaseret kemikaliestrøm vil have et helt andet stamtræ end den oliebaserede kemikaliestrøm. Og selv om de to træer måske filtrer grenene sammen nogle steder, vil kemikalier, som er billige og let tilgængelige fra stammen på det ene træ, givetvis ikke være det fra den anden og vice versa.

Fra biomasse vil man derfor også have adgang til nogle helt nye kemikalier, som hidtil har været svært tilgængelige i konventionel produktion og hvis potentiale derfor ikke er udforsket – endnu. ■