



Van zwavelzuur tot

Marius van Doorn



Ir. M.C.H. van Doorn is lid van de redactie van NPT Procestechnologie

Onder deze titel organiseerde NPT, samen met de Chemie Historische groep van de KNCV een symposium en excursie naar Albemarle Catalysts B.V. in Amsterdam op dinsdag 12 oktober 2011. Deze excursie paste uitstekend in het thema Geschiedenis van de Procestechnologie, aangezien dit bedrijf, de voormalige Ketjen zwavelzuurfabriek, meer dan 175 jaar geleden in Amsterdam werd opgericht.

Prof. Ernst Homburg (Universiteit Maastricht) vertelde over de geschiedenis met de lezing: 'Van het Leidseplein naar Amsterdam-Noord: een overzicht van de geschiedenis van Ketjen tot circa 1945'.

Sinds de 16de eeuw werd in Europa al 'aqua fortis' = salpeterzuur en 'vitriool olie' = zwavelzuur gemaakt ten behoeve van de textielindustrie, metallurgie en andere bedrijfstakken.

De eerst grootschalige productie ging uit van roosting van pyriet (ZnS) als grondstof met retorten in een oven.

Een andere methode werkte met een klok, die over brandende zwavel werd gehangen en waarop de SO₃ condenseerde.

Joshua Ward introduceerde in 1740 grote glazen bollen (230 liter) waarin dan de verbrande zwaveldamp condenseerde. Dit maakte een verhoging van de productiecapaciteit en daardoor een kostprijsverlaging mogelijk.

Niet lang daarna, in 1756, vervingen Roebuck en Garnett de bollen door loden kamers. De zwaveloxide-dampen werden hier in water geabsorbeerd. Concentrering tot 60 °Baumé (78%) gebeurde door indamping in loden pannen. Verdere indamping in platina ketels gaf Oleum van 66 °Be (98%). Door meerdere loden kamers naast elkaar te plaatsen (tot 300 toe) kon de productie worden opgevoerd. Salpeter, KNO₃ is nodig om de verbranding van zwavel goed te laten verlopen. In 1806 werd ontdekt dat salpeter niet diende als O₂ leverancier, maar dat het als katalysator werkte. Door toediening van extra



zuurstof kon de toevoeging van salpeter worden verminderd, hetgeen leidde tot een lagere kostprijs en een zuiverder product. Nieuwe technologische ontwikkelingen werden toegevoegd – Gay-Lussac toren en Glover torens.

In de 18de eeuw zijn er diverse zwavelzuurfabrieken in Nederland, maar in de Napoleontische tijd moeten die allemaal hun deuren sluiten.

Na 1830 wordt door koning Willem I de industrie in Noord-Nederland krachtig gestimuleerd.

Willem Spindel bouwde in 1833 in Amsterdam een zwavel-

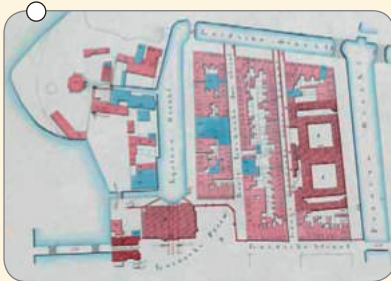
zuur fabriek. Hij overleed echter al in 1834, waarna de fabriek werd gesloten.

In 1835 richtte G.T. Ketjen op het Sloten Bolwerk, aan de Marnixstraat in Amsterdam, een fabriek op ter vervaardiging van 'vitriool olie'. Ook in Utrecht werd in 1835 een zwavelzuur fabriek gebouwd door Visser & Smit. Deze heeft tot de jaren 1880 bestaan, maar is toen door Ketjen overgenomen.

In de 19de eeuw is de omvang van de productie van sterke zuren een goede indicatie voor de totale chemische bedrijvigheid. Immers, voor praktisch elk proces in die dagen was zwavelzuur nodig: textielblekerij, -ververij en -drukkerij, kaarsen- en zeepfabricage, fosfaatproductie, kunstmest (ammoniumsulfaat), enz.

Vanaf 1860 liep de economie terug als gevolg van de Amerikaanse burgeroorlog. De zwavelzuur-fabrieken schakelden over naar sodafabricage. Rond 1870 was er een algemene economische crisis, waardoor alle sodafabrieken moesten sluiten. Maar Ketjen bouwde in dat jaar een nieuwe zwavelzuurfabriek met loden kamers aan de Kostverlorenvaart bij de Overtoom. Productie 4000 ton/jaar.

Het Sloten Bolwerk met middenonder de Stadsschouwburg aan het Leidseplein



De huidige Albemarle fabrieken aan het IJ



katalysatorproductie



Klachten van de omwonenden maakten dat de fabriek uiteindelijk in 1900 verhuisde naar de Nieuwenhamer in Amsterdam-Noord.

De nieuwe fabriek maakte gebruik van het contactproces, dat rond 1880 door BASF in Duitsland was ontwikkeld. Hierbij wordt SO_2 katalytisch geoxideerd tot SO_3 over een platina/vanadium katalysator. De kwaliteit van het zuur werd hierdoor verbeterd.

Tijdens de eerste wereldoorlog viel de buitenlandse concurrentie weg en werd de productie uitgebreid.

De afzet ging vooral naar de kunstmestindustrie - superfosfaat en ammoniumsulfaat. Maar deze gingen in de jaren '30 steeds meer zelf voorzien in hun behoefte aan zwavelzuur. Ketjen gaat zich daarom ook toeleggen op de handel in chemische producten.

Tijdens de tweede wereldoorlog werd ook saccharine, als suikervervanging geproduceerd. Bij een bombardement van de fabriek door de geallieerden in 1943, liepen honderden tonnen zwavelzuur in het IJ. Door gebrek aan grondstof en electriciteit kwam in 1944 de fabriek stil te liggen en werd een deel van de installaties naar Duitsland verscheept. In de naoorlogse jaren volgde de wederopbouw en werd de productie steeds verder opgevoerd tot wel 300.000 t/j in 1970.

Conclusie: Ketjen was niet de eerste zwavelzuurfabriek in Nederland maar wel de langst bestaande. Door het actief volgen van nieuwe ontwikkelingen en flexibel aanpassen aan veranderende omstandigheden, wist men steeds te overleven.

De heer Dr. Eelco Vogt, Directeur Research bij Albemarle vertelde wat meer over de: 'Ketjen locatie Amsterdam-Noord: groei & naoorlogse ontwikkelingen'.

De oprichter van de Ketjen zwavelzuurfabrieken Gerard Tilmann Ketjen werd na zijn overlijden in 1865 opgevolgd door zijn zoon Lammert. Onder diens leiding verhuisde het bedrijf eerst naar de Overtoom en later, na ernstige klachten, naar Amsterdam-Noord.

Op dit terrein werden spoorwagens gevuld met zwavelzuur, die vervolgens per boot over het IJ werden vervoerd naar het spoor bij het Centraal Station. Alle boten die de firma vele jaren gebruikte droegen de naam Elisabeth, naar de dochter van Lammert. De Elisabeth 15 heeft nog tot 1978 dienst gedaan. Zijn zoon Johannes nam in 1904 het roer over. Johannes was geen gemakkelijk mens voor zijn personeel. Als gevolg daarvan had zijn zoon Gerard Theodoor die in 1933 bij het bedrijf kwam, het erg lastig. Hij zou uiteindelijk nooit directeur



Het productieschema voor de FCC

worden, maar bleef tot zeer hoge leeftijd bij het bedrijf betrokken.

In 1953 werd een samenwerkings-overeenkomst met de Amerikaanse firma Cyanamid gesloten, die leidde tot de bouw van een katalysatorfabriek, ten behoeve van de olieindustrie. In 1962 fuseerde Ketjen met de Koninklijke Zout Industrie tot Koninklijke Zout Ketjen, wat door verdere fusies later AKZONobel is geworden. Albemarle Catalysts Company nam in 2004 de katalysator fabrieken over.

Albemarle, opgericht in 1887 in de USA als een papierfabriek, verwierf in 1962 Ethyl Corporation, dat de productie van Tetraethyllood (TEL), het antiklop middel voor de autoindustrie, in handen had. Sindsdien heeft het zich voornamelijk gericht op de productie en verkoop van specialty chemicals en katalysatoren over de gehele wereld.

In 2006 werd de laatste zwavelzuurfabriek in Amsterdam gesloten en afgebroken.

Op de Amsterdamse locatie staan nu drie fabrieken; de FCC plant, die sinds 1953 Fluidized Cracking Catalysts produceert, voor het kraken van zware oliefracties, een HPC plant, die Hydro Processing Catalysts maakt (sinds 1956) en een multi-purpose plant, voor de productie van Isomerisatie-, Methyl Chloride-, Methyl Amine-, Melamine- en Oxychlorineringskatalysatoren. Bovendien zijn er op het Amsterdamse fabrieksterrein nog een Research Center en verschillende ondersteunende afdelingen gevestigd.



Enkele deelnemers tijdens de rondgang door de fabriek



Op de loopbrug bij de houten koeltorens

Dr. Erik LaHeij (Albemarle) 'Geschiedenis van de FCC katalysatorproductie'.

De 'fluid cracking catalyst', FCC wordt sinds de fusie met Cyanamid in 1953 in Amsterdam geproduceerd. De afnemers zijn de grote olieproducenten, die hiermee de zware oliefracties kraken tot lichtere producten.

Het thermisch kraken van olie gebeurt al sinds 1913, toen het Dubbs proces bij UOP werd toegepast. Hierbij treedt ook veel degradatie op zodat de introductie van het katalytisch kraken met behulp van een Friedel & Crafts, $AlCl_3$ katalysator door Gulf Oil in 1915, een welkome verbetering was.

Gebruik van geactiveerde klei voor de omzetting van bruinkool naar benzine (Houdry-proces) wordt sinds 1930 toegepast. De eerste Houdry-unit voor olie kraken (200 brl/dy) is in 1933 door Socony Vacuum in gebruik genomen.

In de loop der jaren werd dit proces op steeds groter schaal gebouwd. In 1943 waren er al 24 Houdry-units met een capaciteit van 330.000 b/d. Thans leveren de units gemakkelijk 1.000.000 b/d. Overigens was Eugene Houdry een liefhebber van zeer snelle auto's.

De katalysator bestaat uit heel kleine deeltjes Si/Al zeolieten met een doorsnee van circa $65 \mu m$.

De zeoliet heeft een silicastructuur waarvan de poriegrootte gestuurd kan worden ten behoeve van de selectiviteit. Speciale kleisoorten, (kaolien), leveren de Al-atomen, die met een binder aan de zeolieten worden gehecht. Diverse toevoegingen zijn verder nodig om aan de specifieke klanteneisen te voldoen.

In het productieproces zijn verschillende was-, filtratie- en droogstappen voorzien om het product de juiste kwaliteit en fijnheid te geven. Vervolgens gaat het in bulk of in zakken naar de gebruiker. Cyclonen en gaswassers zorgen ervoor dat de uitstoot van fijne deeltjes naar het milieu wordt geminimaliseerd. Deze productie is in wezen nanotechnologie avant la lettre.

Prof. em. John Geus (Universiteit Utrecht) haalde herinneringen op, van een toeschouwer aan de 'Ketjen katalysatorfabricage in voorbije tijden'.

Prof. Geus was indertijd in dienst bij DSM, maar werkte op katalysegebied veel samen met Ketjen. Daarom wist hij een aantal aardige anecdotes uit de geschiedenis van Ketjen op te rakelen. Zoals het toevallige contact op een toilet in Parijs met Cyanamid, dat tot de fusie in 1953 leidde, de overnames door KZO en AKU onder het motto: 'Diversificatie' en later de afstoting van het bedrijf met de motivatie dat men terug moest naar de 'Core Business'.

Hij vertelde ook over de fijne kneepjes van de zeoliet bereiding uit waterglas en de verbetering van het product door de vinding van thermostabiele zeolieten. Al voor de tweede Wereldoorlog werd in Duitsland door IG Farben gewerkt aan de kolen-hydrogenering. Hiervoor was een ontzwavelingskatalysator nodig. Deze kennis werd na de oorlog door de geallieerden geconfiscieerd.

De productie van katalysatoren voor ontzwaveling was een belangrijke reden voor AKZO om Ketjen over te nemen. Dit is dan ook voor hen heel profijtelijk geweest.

Nadat de deelnemers aan de excursie waren voorzien van helm en veiligheidsbril en zich in blauwe overalls hadden gehesen, werd een rondgang door de fabriek gehouden.

Hierbij kreeg men een goed inzicht in de diverse productiestappen die nodig zijn om het eindproduct aan alle klanten eisen te laten voldoen.

Een gezellig samenzijn met een frisdrankje en een saucijzenbroodje besloot deze geslaagde dag. Hierbij werden ook de gastheren en gastvrouw hartelijk bedankt door Rob van Veen, voorzitter van de CHG. ●