

11. Jg. **1/2006**

Merseburger Beiträge

*zur Geschichte der
chemischen Industrie
Mitteldeutschlands*



SCI

SACHZEUGEN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE E.V.



deutsches chemie-museum merseburg

Das **Deutsche Chemie-Museum Merseburg** befindet sich auf dem Campus der Fachhochschule Merseburg.

Es befasst sich mit der Geschichte der chemischen Technik und der chemischen Industrie, bevorzugt im Mitteldeutschen Raum.

Es soll im Endausbau drei Bestandteile besitzen:

- 1. Technikpark,
- 2. Science-Center,
- 3. Ausstellungshalle.

The **Deutsches Chemie-Museum Merseburg**

is located on the campus of the Merseburg University of Applied Sciences.

It deals with the history of chemical engineering and the chemical industry, preferably in the Central German area.

When complete, it will consist of three parts:

- 1. technology park,
- 2. science center,
- 3. indoor section.



*Blick auf den Technikpark
View of the technology park*

▶ Siehe auch Gesamtanlageplan Umschlagseite hinten innen

Propylenoxid

INHALT:

Vorwort	3
Dieter Schnurpfeil Zur Geschichte der Ethylenoxid-/Propylenoxid-Anlage in Schkopau	5
Autorenvorstellung	52
Rita Horeis Zur Geschichte der Propylenoxid-/Propylenglykol-Anlage der Dow in Stade	53
Autorenvorstellung	70
Ursula Decker Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur chlorfreien Herstellung von Propylenoxid im Zeitraum von 1972-1996	71
Autorenvorstellung	100
Rudolf Lamm und Martine Stolk Propylenoxid – ein grundlegendes chemisches Zwischenprodukt	101
Autorenvorstellung	115
Mitteilungen aus der chemischen Industrie	117
Mitteilungen aus dem Verein	121
Quellenverzeichnis	130

Impressum

Herausgeber:

Förderverein „Sachzeugen der chemischen Industrie e.V.“, Merseburg

c/o Hochschule Merseburg (FH)

Geusaer Straße 88

06217 Merseburg

Telefon: (03461) 46 22 63

Telefax: (03461) 46 22 75

E-Mail: rudolf.kind@sci.hs-merseburg.de

Internet: www.dchm.de

Dow Olefinverbund GmbH

06258 Schkopau

Telefon: (03461) 49-0

Telefax: (03461) 49-23 52

E-Mail: amolder@dow.com

Internet: www.dow.de

Redaktionskommission:

Prof. Dr. sc. Klaus Krug

Prof. Dr. habil. Hans-Joachim Hörig

Dr. habil. Dieter Schnurpfeil (Federführung)

Gestaltung:

ROESCH WERBUNG, Halle (Saale)

www.roesch-werbung-halle.de

Titelfoto:

Jochen Ehmke, Merseburg

Industriefotos/Titelseite:

Horst Fechner, Halle (Saale)

Dow (1)

Foto Freigelände DCM Merseburg:

Martin Thoß

Dr. Wolfgang Späthe

Umschlaginnenseiten:

vorn: Dr. Wolfgang Späthe

hinten: Designer Ronald Kobe, Halle

Redaktionsschluss:

November 2006



Manfred AUMANN

Propylenoxid ist eines der interessantesten und wirtschaftlich bedeutendsten organischen Zwischenprodukte der chemischen Industrie. Dow gehört zu den führenden Produzenten dieses wichtigen und stetig wachsenden Ausgangsproduktes für die Herstellung vieler Güter des täglichen Lebens. Es ist begehrter und inzwischen unverzichtbarer Rohstoff für die Möbel- und Autoindustrie. Es begegnet uns im Alltag in vielen Produkten für Sport und Freizeit, für die Hygiene und Gesundheitspflege sowie in der Hauswirtschaft.

In meinem bisherigen Berufsleben war die Fortentwicklung der Propylenoxid-Technologie eine der spannendsten und wichtigsten Themen, mit denen ich mich beschäftigen durfte. Als ich Ende der 80er/Anfang der 90er Jahre als Bereichsleiter in Stade auch für die Propylenoxid/Propylenglykol-Anlage mit verantwortlich war, standen die Fragen der Weiterentwicklung des Chlorhydrinierungsreaktors, der Wasserreinigung und des Wasserrecyclings sowie die Verwertung des zwangsweise anfallenden Propylen dichlorids zu Wertprodukten (im konkreten Falle zu Propylenglykol) auf der Agenda. Die Ergebnisse manifestieren sich in der Kapazitätsentwicklung von 360 kt/a

Ende der 80er Jahre, über 480 kt/a Ende der 90er Jahre bis auf 600 kt/a heute. Am Dow-Standort Stade spielte und spielt die Propylenoxid-Erzeugung als Kernstück der Polyurethan-Herstellung schon immer eine herausragende Rolle. Mit großem Interesse habe ich deshalb den zweiten Beitrag im vorliegenden Heft durchgesehen. Rita HOREIS, eine langjährige und engagierte Dow-Mitarbeiterin in der Stader Anlagenmannschaft, stellt die seit 1972 in Stade nach dem Chlorhydrin-Verfahren produzierende Propylenoxid/Propylenglykol-Anlage mit eindrucksvollen Bildern vor.

Als Dow Mitte 1995 die wirtschaftliche Verantwortung für den mitteldeutschen Olefinverbund übernahm, lief in Schkopau noch eine 50 kt/a Propylenoxid-Anlage. Auf Grund der zu geringen Kapazität und Wirtschaftlichkeit, der Zukunftsrisiken eines Salz ausstoßenden Prozesses im Binnenland und neuer Propylen-Verwertungsanlagen an den Standorten Böhlen (Acrylsäure-Anlage) und Schkopau (Polypropylen-Anlage) wurde von Dow die Schließung der Propylenoxid-Produktion in Schkopau beschlossen.

Im ersten Beitrag dieses Heftes stellt Dieter SCHNURPFEIL, der fast 25 Jahre lang in Merseburg und Schkopau auf diesem Gebiet geforscht und insbesondere die letzten andert-halb Jahrzehnte ihres Bestehens diese Anlage aktiv begleitet hat, die fast 60jährige Ge-schichte dieser Chlorhydrin-Anlage geschlos-sen dar.

Alle Propylenoxid-Produzenten bemühten sich in der Vergangenheit ernsthaft um die Ablö-sung des Chlor benötigenden und Salz aussto-ßenden Chlorhydrin-Verfahrens. Ich selbst ha-be Anfang der 90er Jahre alle Propylenoxid-Anlagen Europas besucht und Alternativen ge-prüft. Dabei habe ich schon 1990 Gespräche mit Frau Dr. DECKER und den Nizhnekams-ker Kollegen geführt. Es ist deshalb interes-sant, im dritten Beitrag der Darstellung von Ursula DECKER, langjähriger Forschungslei-terin in der Buna GmbH und der Dow Olefin-verbund GmbH, zu folgen, wenn sie einen Ein-blick in die von ihr geleiteten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Entwicklung eines Direktoxidations-Verfahrens zur Herstellung von Propylenoxid in den 80er Jahren gibt und die möglichen Alternativen diskutiert.

Der vierte Beitrag ist sehr aktuell und stellt die Verbindung von der geschichtlichen Entwick-lung zur Gegenwart her. Die heute im Chlor-hydrin-Geschäft von Dow verantwortlichen Rudolf LAMM und Martine STOLK stellen die gemeinsam mit der BASF in den zurücklie-genden Jahren betriebene Entwicklung eines neuen, innovativen und umweltfreundlichen Wasserstoffperoxid-Propylenoxid-Prozesses im Kontext möglicher Alternativen vor. Die Grundsteinlegung für die erste Anlage auf die-ser Basis erfolgte am 27. September 2006 in Antwerpen. Die kurze Notiz von Amy AH-LICH und Thomas SERBE am Ende der Bei-träge beschreiben diesen Moment. Neben den Autoren seien an dieser Stelle Astrid

MOLDER (Dow Olefinverbund GmbH, Schkopau), Joachim SELNER (Dow Stade) und Dieter SCHNURPFEIL für ihre praktische Unterstützung und ihr Engagement für das Zu-standekommen dieses Heftes gedankt.

Manfred AUMANN
Vorsitzender der Geschäftsführung
Dow Olefinverbund GmbH

ZUR GESCHICHTE DER ETHYLENOXID-/PROPYLENOXID-ANLAGE IN SCHKOPAU

von Dieter Schnurpfeil

Einleitung

Olefinoxide (auch: Oxirane, Epoxide, Epoxyalkane) gehören auf Grund der Reaktionsfähigkeit des Epoxidringes und der Vielfalt der aus ihnen herstellbaren chemischen Verbindungen zu den interessantesten und begehrten Zwischenprodukten der organischen technischen Chemie. Insbesondere Ethylenoxid (EO) und Propylenoxid (PO) sind Grundchemikalien, die seit Mitte des 20. Jahrhunderts eine rasante Entwicklung erfahren und stetig an Bedeutung gewonnen haben. Heute werden weltweit pro Jahr 14-16 Mio. t EO und 4-5 Mio. t PO hergestellt und verbraucht. (Für das Jahr 2002 wurden der weltweite Bedarf für EO mit 14,7 Mio. t [1] und für PO mit 4,8 Mio. t [2], die installierte Kapazität für EO mit 16,5 Mio. t [1] und für PO mit 5,8 Mio. t angegeben [2]).

EO ist ein farbloses Gas mit einem Siedepunkt von 11°C. Es tötet Bakterien, Schimmel und Pilze ab und wird deshalb in großem Umfang als Sterilisationsmittel eingesetzt. EO ist ein Krebs erzeugender Gefahrstoff, dessen Technische Richtkonzentration (TRK) bei 1 ppm liegt. PO ist eine glasklare, leicht bewegliche und ätherisch riechende Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 34°C. PO ist auf Grund seiner zusätzlichen Methylgruppe deutlich weniger toxisch als EO und neigt auch nicht zur Selbstexplosion. PO kann ebenfalls Krebs erzeugen. Der TRK-Wert liegt bei 2,5 ppm bzw. 5 mg/m³ [2].

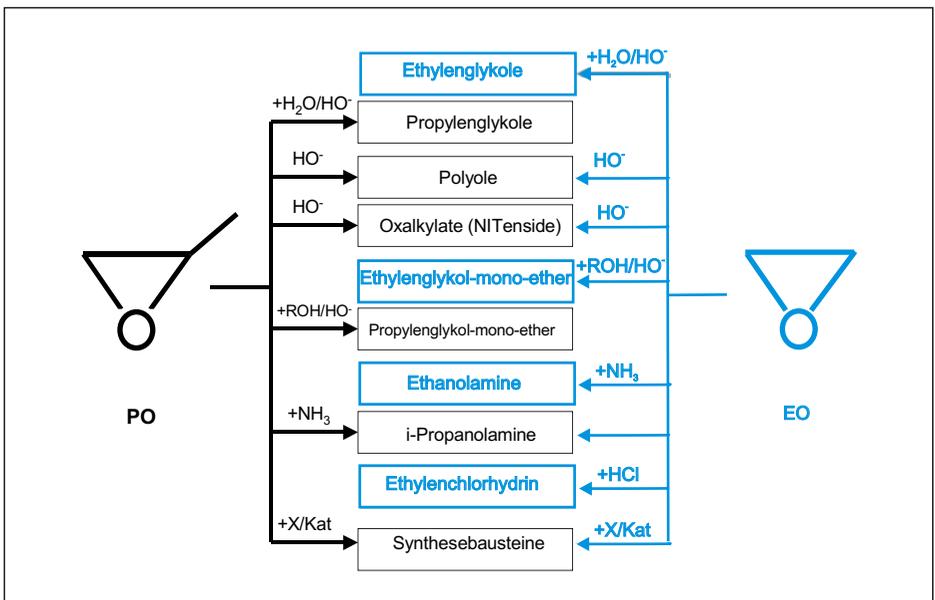


Bild 1 Die Reaktionsmöglichkeiten der niederen Olefinoxide (EO- und PO-Stammbäume)

Bis in die 40er und 50er Jahre des 20. Jahrhunderts wurde vor allem das EO für viele Syntheserouten benutzt. Erst dann begann man, das PO großtechnisch zu erzeugen. Seitdem hat das PO als Zwischenprodukt eine immer größere Bedeutung erlangt. Der Übergang von den EO- zu den PO-Folgeprodukten wurde in den 80er und 90er Jahren noch beschleunigt, als infolge gestiegenen Umweltbewusstseins die deutlich geringere und teilweise gar nicht mehr vorhandene Toxizität der PO- gegenüber den EO-Derivaten wahrgenommen wurde.

Bild 1 verdeutlicht an Hand der EO- und PO-Stammbäume, dass sich die Verarbeitungsrouten beider großtechnisch produzierten Olefinoxide sehr ähnlich sind. Aber schon bei den Mengen der hergestellten EO- und PO-Folgeprodukten treten deutliche Unterschiede auf. Während ausgehend vom EO das Monoethylenglykol (MEG) das bedeutendste Folgeprodukt ist, liegen beim PO die Polyole an erster Stelle. Als Alkanolamine werden noch immer die Ethanolamine in den größeren Tonnagen erzeugt und angewendet. Auch in die Herstellung der nichtionischen Tenside geht vor allem das EO ein.

Die Glykole werden durch Umsetzung der Olefinoxide mit einem großen Überschuss an Wasser in Gegenwart von Basen hergestellt. Dabei entstehen auf Grund der konkurrierenden Folgereaktionen neben den Mono- auch immer die Di-, Tri- und Tetraglykole (im abgestuften Verhältnis, Nachfolger jeweils zu einem Sechstel). Das MEG hat sowohl als Gefrierschutzmittel/Kühlerfrostschutzmittel wie auch als Rohstoff für die Herstellung von Polyesterfasern eine große Bedeutung. Seit den 90er Jahren geht es in steigendem Maße in die Herstellung der Polyethylenterephthalat (PET)-Kunststoffe ein, die uns als technische Kunststoffe, Folien und als PET-Getränkeflaschen täglich begegnen. MEG ist ein Fischgift und darf nicht ins Grundwasser gelangen. Demgegenüber ist Monopropylenglykol (MPG) unbedenklich. Deshalb findet es in vielfältiger Art und Weise in der Kosmetik-, Feinchemikalien- und Pharmaindustrie Verwen-

dung. Es geht ebenso wie seine gleichzeitig entstehenden Folgeprodukte Di- und Tripropylenglykol (DPG/TPG) in Frostschutz- und Enteisungsmittel ein, wird als Wärmeträgermedium und Bremsflüssigkeitszusatz gebraucht und ist ein Baustein für Polyesterharze. Heute werden weltweit ca. 300 kt/a MPG erzeugt.

Bei der Umsetzung der Olefinoxide mit einem Überschuss von Alkoholen in Gegenwart von Basen werden die Monoether der Glykole gebildet, die als „Cellosolves“ große Bedeutung als Lösungsmittel vor allem im Lacksektor erlangt haben. Auch hier verdrängten in den letzten Jahrzehnten die Propylenglykolether auf Grund ihrer geringen Toxizität und guten Verträglichkeit die Ethylenglykolether nahezu vollständig vom Markt.

Die auf PO basierenden Polyole (auch: Polyetherpolyole) haben eine große Bedeutung bei der Herstellung von Polyurethan (PUR)-Kunststoffen erlangt. Im alltäglichen Leben treffen wir PUR-Hart- und Weichschäume in vielfältiger Form: in Sitz- und Polstermöbeln, Auto-Innenausrüstungen, Kühlschränken und anderen Haushaltsgegenständen, Bodenbelägen, Schuhsohlen, Sportbooten und anderen Freizeitutensilien.

PO ist darüber hinaus ein begehrter Baustein für organische Synthesen. Es ragt heraus sein Einsatz zur Herstellung von Methylcellulose, die uns im Alltag unter anderem als Tapetenkleber begegnet.

EO wird heute fast ausschließlich durch Direktoxidation von Ethylen mit Sauerstoff an Silberkatalysatoren bei ca. 250°C in der Gasphase hergestellt. Auf Grund der sich beim radikalischen Angriff des Sauerstoffs auf das Propylen bildenden stabilen Allylisomeren ist es nicht möglich, nach diesem für die EO-Erzeugung etablierten Gasphasenverfahren auch PO zu erhalten. Es gab viele Versuche zur chlorfreien Herstellung von PO (siehe Beiträge Ursula DECKER und Rudolf LAMM/Martine STOLK). Großtechnisch durchgesetzt haben sich bisher neben dem Chlorhydrinver-

fahren nur die durch Molybdänverbindungen katalysierten Epoxidationsreaktionen des Propylens mit Hydroperoxiden. Es spricht für die ungebrochene Wettbewerbsfähigkeit des Chlorhydrinprozesses, dass weltweit bis heute immer noch die knappe Hälfte des PO nach diesem Verfahren erzeugt wird.

Die Chlorhydrinierung der niederen Olefine ist das älteste Verfahren zur Herstellung von Olefinoxiden. Nach ihm können sowohl EO wie auch PO erzeugt werden. So verwundert es nicht, dass die Schkopauer Chlorhydrinierungs-Anlage in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts von EO auf PO umgerüstet werden konnte. Das Besondere und Interessante

daran ist, dass in Schkopau über fast 60 Jahre hinweg in derselben Anlage zuerst von 1938 bis 1971 vorwiegend EO, dann von 1971 bis 1976 parallel zueinander EO und PO und ab 1977 ausschließlich PO hergestellt worden sind. Die Produktionsmenge hat sich dabei von 500 t/m EO im März 1939 (=6 kt/a) im Wesentlichen über Rationalisierungsmaßnahmen und Ersatzinvestitionen bis auf 48 kt/a PO im Jahre 1984 steigern lassen [3]. Ganz entscheidend waren dabei aber auch das Geschick und das Engagement seiner Betreiber. Die 1984 erzielte Leistung ist im Jahr der Abstellung 1997 fast noch einmal erreicht worden [4] (Bild 2).

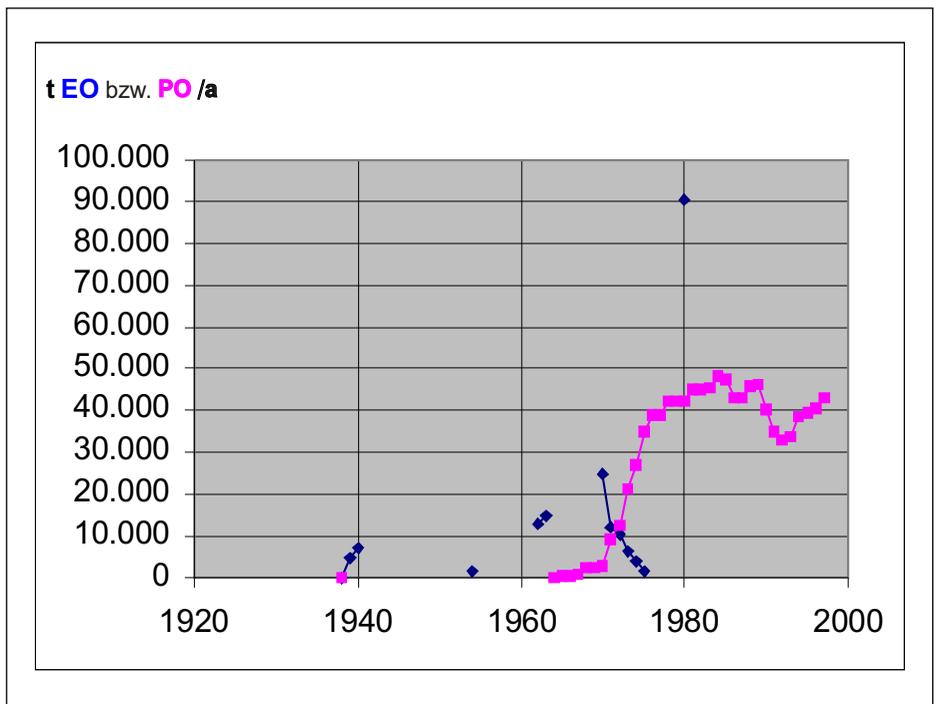


Bild 2 Die EO- und PO-Produktionsmengen der Schkopauer Chlorhydrinierungs-Anlage von 1939-1997 (der EO-Punkt 1980 ist der neuen EO-Anlage nach dem Direktoxidationsverfahren zuzuordnen und nur zum Vergleich aufgenommen)

**Chemie und Technologie
der EO-/PO-Herstellung nach dem
Chlorhydrinverfahren**

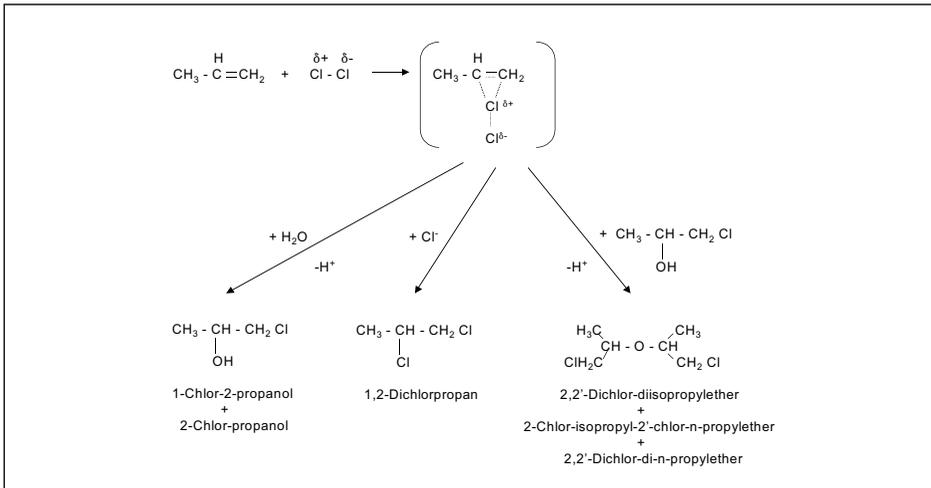
Die Chemie des Chlorhydrinverfahrens

1859 stellt WURTZ erstmalig Ethylenchlorhydrin (ECH) durch Einwirkung von HCl auf MEG her und gewinnt daraus durch Umsetzung mit Kalilauge das EO [5]. 1861 entdeckt OSER das PO, als er Propylenchlorhydrin (PCH) mit Kalilauge behandelt [6]. 1863 gelingt CARIUS die direkte Synthese von ECH durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Ethylen [7]. In analoger Weise stellt MARKOWNIKOFF 1870 erstmals das PCH her [8]. Nach ihm wird die Regel benannt, dass sich bei elektrophilen Olefinadditionen ebenso wie bei der Chlorhydrinierung des Propylens vor allem das eine der beiden möglichen Isomeren bildet (1-Chlor-2-propanol:2-Chlor-propanol = 9 : 1, Formelschema 1).

1917 beschreiben READ und WILLIAMS erstmals die Herstellung von ECH durch Umsetzung von Ethylen mit Chlor in Wasser [9]. Aber erst die parallel von GOMBERG in den USA durchgeführten und 1919 publizierten Arbeiten, die Chlorhydrinierungsreaktion durch gleichzeitiges Einleiten von Ethylen und Chlor in Wasser zu vollziehen, geben den Anstoß für die Entwicklung eines technischen Verfahrens [10]. 1929 gelingt SCHRADER auf gleiche Weise die Chlorhydrinierung des Propylens [11].

Chlorhydrinierung

Bei der Chlorhydrinierung addiert sich das Chlor unter intermediärer Bildung eines Chloronium- σ -Komplexes an die olefinische Doppelbindung. Das instabile, nur kurzzeitig auftretende und nicht isolierbare Chloroniumion reagiert mit den in der Lösung reichlich vorhandenen Nucleophilen sofort unter Bildung der primären Reaktionsprodukte (Formelschema 1).



Formelschema 1 Reaktionsmechanismus der Chlorhydrinierung (Bildung der primären Reaktionsprodukte)

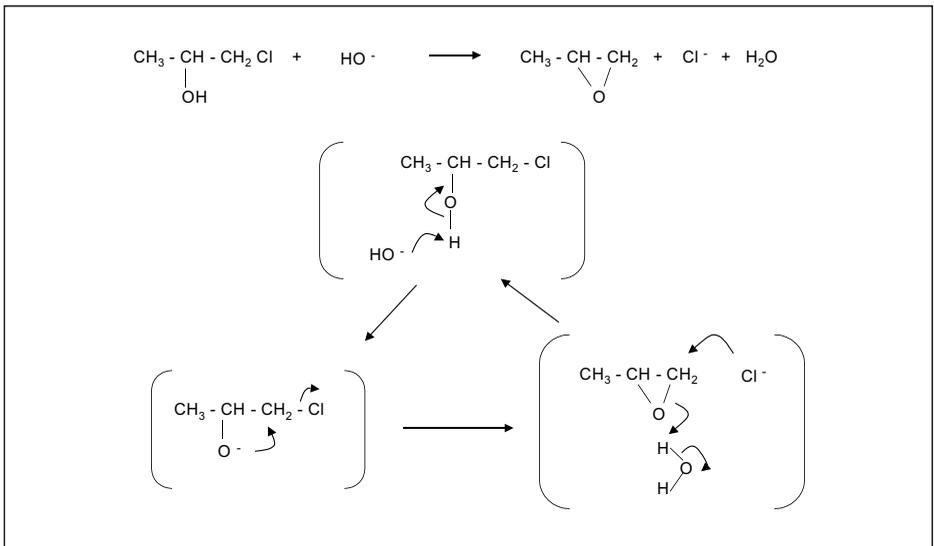
Der Reaktionsmechanismus verdeutlicht, warum die Chlorhydrinierung in stark verdünntem wässrigem Medium stattfinden muss (Chlorhydrinkonzentration max. 3-4%). Je höher die Konzentrationen an Chlorhydrin und Chlorid sind, umso stärker beeinträchtigt die unerwünschte Nebenproduktbildung der 1,2-Dichloralkane und 2,2'-Dichlordialkylether die Chlorhydrinausbeute. (Bei der PO-Synthese fallen normalerweise 0,125 t/t PO 1,2-Dichlorpropan (DCP) und 0,025 t/t PO Dichlordiisopropylether an). Die Chlorhydrinierung ist eine sehr schnelle Reaktion des Olefins mit dem Chlor in wässrigem Medium und führt nicht über die sich viel langsamer bildende Zwischenstufe der unterchlorigen Säure [12].

Verseifung

Die Verseifung der wässrigen Chlorhydrinlösung mit Hydroxiden führt zu den Olefinoxi-

den als Zielprodukten. Mechanistisch gesehen attackiert das Hydroxylanion die HO-Gruppe des Chlorhydrins und entzieht ihm unter Bildung von Wasser das Proton. Das intermediär gebildete Carboxylanion reagiert sehr schnell intramolekular mit dem benachbarten C-Atom unter Schließung des Epoxidringes und Eliminierung des Chloridions (Formelschema 2).

Aus dem Reaktionsmechanismus ist abzuleiten, dass bei einem Überschuss an Nucleophilen (Cl^- , HO^-) und zu langer Verweilzeit des Epoxids in der basischen und chloridhaltigen Lösung durch Angriff auf den reaktionsfreudigen Epoxidring sowohl die Rückreaktion zum Chlorhydrin wie auch die unerwünschte Folgereaktion zum Glykol die Ausbeute an Zielprodukt vermindern.



Formelschema 2 Reaktionsmechanismus der Epoxidbildung (Bildung der Zielprodukte)

Die Technologie des Chlorhydrinverfahrens

Ausgehend von GOMBERGs Arbeiten [10] wurde das Chlorhydrinverfahren in den 20er und 30er Jahren in den USA ausgearbeitet und in die industrielle Praxis eingeführt. In Deutschland nahm man in den 30er Jahren in Ludwigshafen mit einem modifizierten amerikanischen Verfahren die Produktion auf [13].

Gasförmiges Chlor und Olefin werden mit großen Mengen Wasser über spezielle Mischdüsen entweder in hohe, schlanke Türme (Blasenreaktor, Schkopau) oder in ein langes Rohr (Rohrreaktor, Stade, siehe Beitrag Rita HOREIS) eingeleitet. Die aus den Chlorhydrinierungs-Reaktoren abgehende Hydrinlösung wird zusammen mit Kalkmilch (Schkopau, Ludwigshafen, Dormagen) oder Natronlauge (Stade) in Verseiferapparaten zur Umsetzung gebracht, die als Rundbehälter (Schkopau) oder Kolonnenverseifer (Stade) ausgelegt sein können. Durch Einblasen von Dampf wird das dabei entstehende, reaktionsfreudige Olefinoxid so schnell wie möglich ausgetrieben und in einer (Schkopau) oder mehreren Destillationskolonnen (Stade) über Kopf als verkaufsfähiges Reinprodukt gewonnen. Die chlorhaltigen, in Wasser schwer löslichen organischen Nebenprodukte werden in einer Scheideflasche abgetrennt und separat aufgearbeitet (Stade, Schkopau. Ab 1984 wurde das in Schkopau anfallende DCP in einer Salzkaverne in Schönebeck bis zur Weiterverarbeitung zwischengelagert. Die Entleerung der Kaverne fand in den Jahren 1996-2001 statt, die Verarbeitung erfolgte in Stade). Bild 3 zeigt das technologische Schema der Chlorhydrinanlage in Schkopau.

Besondere Schwierigkeiten macht das Arbeiten mit Kalkmilch aus dem Carbidprozess infolge der durch das Ferrosilizium (Fesi) auftre-

tenden Schleif- und Verkrustungseffekte. Eine Kalk-Rückgewinnung ist unter diesen Bedingungen auszuschließen, so dass der nicht genutzte Kalk auf einer Schlammdeponie abgesetzt werden muss. Die Besonderheit der Verseifung mit Kalkmilch besteht darin, dass es sich hierbei um eine sehr milde Hydrolyse handelt, weil infolge der geringen Löslichkeit des Kalkes die Nachlösung des Ca(OH)_2 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Das ist auch der Grund, weshalb im Gegensatz zum Arbeiten mit Natronlauge ein sehr großer Überschuss an Kalkmilch angewendet werden muss.

Bei der Vorbereitung einer neuen PO-Anlage in Schkopau 1993/94 kamen deshalb der Installation einer Kalkabtrennung und eines Kalkrecycling sowie den damit verbundenen Maßnahmen zur Reduzierung der Abwassermengen und des AOX-Gehaltes im Abwasser große Bedeutung zu. Daneben mussten Maßnahmen zur Verbrennung der kanzerogenen und chlorhaltigen Abgase realisiert und sollten die an und für sich bekannten Entwicklungen eines Rohrreaktors für die Chlorhydrinierung und eines Kolonnenverseifers für die Epoxidbildung umgesetzt werden (Bild 4).

Bemühungen um eine direkte Kreislaufführung zwischen Chlorhydrinierung und Chloralkalielektrolyse schlugen weltweit fehl, weil bereits geringste Spuren von Chlororganika im Elektrolyten die Stromausbeute extrem verschlechtern. Das erbrachten auch eigene Versuche in Schkopau und Vertragforschungsarbeiten bei Professor L. FRANKE an der TU Dresden in den 80er Jahren.

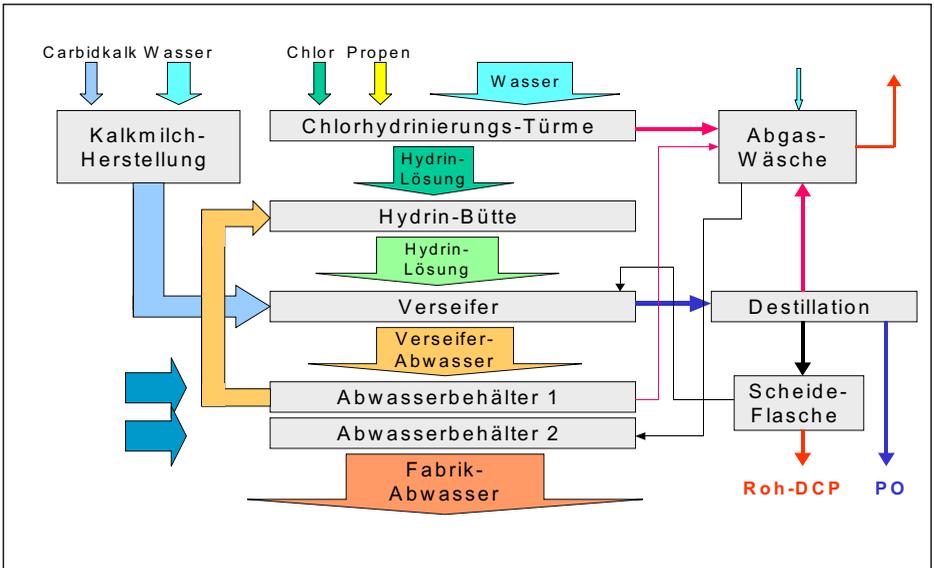


Bild 3 Technologisches Schema des Chlorhydrinverfahrens (Schkopau)

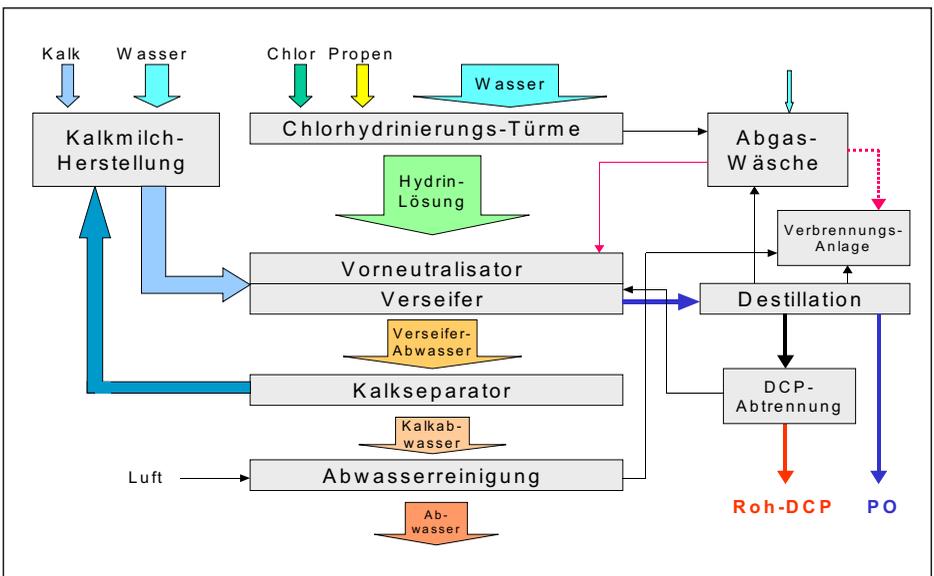


Bild 4 Vorgesehene Veränderungen der Technologie für die Rekonstruktion der Schkopauer PO-Anlage ab 1995 (vgl. mit Bild 3)

Der Standort der Chlorhydrinanlage in Schkopau

Die Schkopauer Chlorhydrinierungs-Anlage H 51 wurde ursprünglich am Westrand des nach 1936 neu entstehenden Buna-Werkes Schkopau erbaut. Sie wurde auf dem Areal zwischen den in Nordost-Südwest-Richtung verlaufenden Straßen F und G sowie den in Nordwest-Südost-Richtung verlaufenden Straßen 4 und 5 (Bild 5) direkt neben der am 15.9.1938 in Betrieb gegangenen Chloranlage H 56 angelegt [14]. 1942 entsteht eine weitere Chloralkalielektrolyse in I 54. In einer Zeichnung aus dem Jahre 1946 sind die Gebäude der EO-Anlage sehr gut zu erkennen (Bild 6). Mit der Ausweitung der Chlorchemie Ende der 50er, Anfang der 60er Jahre steigt der Chlorbedarf so stark an, dass eine neue Chloranlage in L 66 erbaut und am 23.2.1964 in Betrieb genommen wird. Auf Grund der Erweiterungen in den 50er und 60er Jahren liegt die EO-/PO-Anlage nunmehr inmitten des Gesamtareals der Chemischen Werke Buna Schkopau (Bild 7).

Im März 1979 geht eine neue Chloralkalielektrolyse nach dem Amalgamverfahren im Chlor-Vinylchlorid-PVC (CVP)-Komplex in P 159 in Betrieb [14]. Nach wie vor erhält die PO-Anlage das Chlor aus H 48, wo sich die Chlorverdichtung, -verflüssigung und -aufarbeitung befinden. Erst nach der Einstellung der Chlorerzeugung in H 56 und L 66 im Jahre 1990 (I 54 war bereits 1986 außer Betrieb gegangen) musste das Chlor über eine ca. 1,5 km lange Rohrleitung von P 159 bis zur PO-Anlage H 51 transportiert werden (Bild 5), ein Zustand, der auf Grund des wachsenden Sicherheits- und Umweltbewusstseins in immer stärkerem Maße zu einem technologischen und ökologischen Risiko wird. Bild 8 zeigt die über 60 Jahre gewachsene Anordnung der EO-/PO-Anlage und verdeutlicht die

dadurch bedingte Zersplitterung in einzelne Produktionsabschnitte, die auf mehrere Gebäude und auf verschiedene Baufelder verteilt sind.

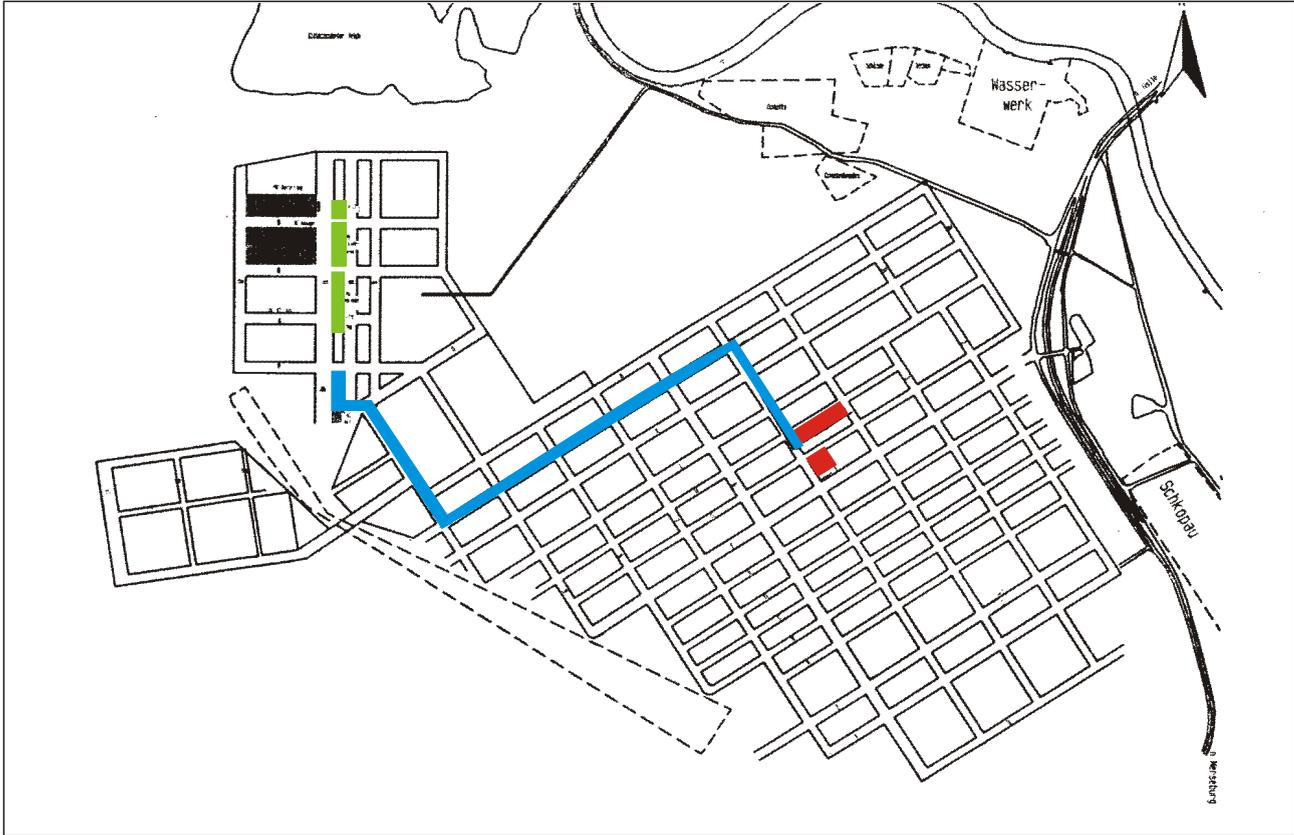


Bild 5 Lageplan der Chemischen Werke Buna Schkopau mit Kennzeichnung des Standortes der alten EO-/PO-Anlage auf den Baufeldern zwischen den Straßen F-G/4-5 (rote Kennzeichnung), der Chloranlage P 159 mit der Chlorleitung zur PO-Anlage H 51 (blaue Kennzeichnung) und dem vorgesehenen Standort der im Jahre 1994 geplanten 120 kt/a PO-Neuanlage im VCP-Komplex (grüne Kennzeichnung)

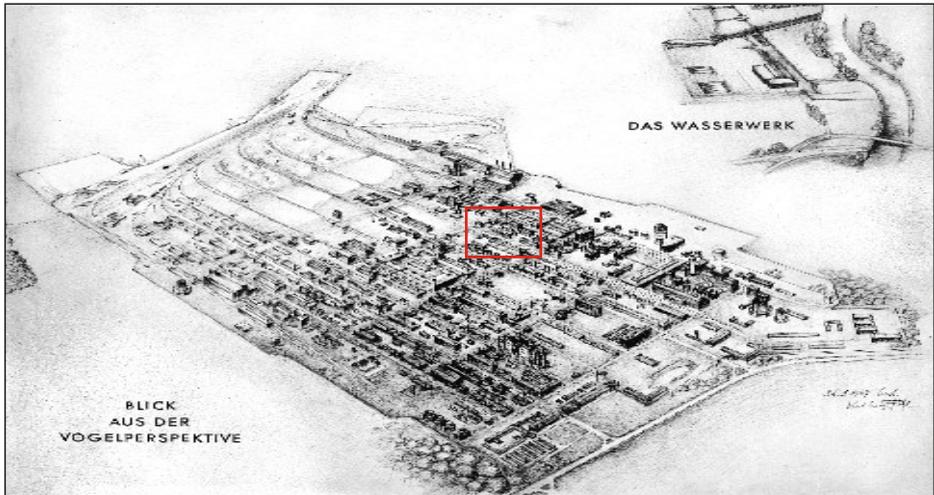


Bild 6 Zeichnung: Blick auf das Buna-Werk Schkopau von Osten nach Westen im Jahre 1946 (Eingrenzung: EO-Anlage)



Bild 7 Blick von Südwesten auf die Chemischen Werke Buna-Schkopau im Jahre 1994, mit Eingrenzung des EO-/PO-Anlagenareals (im Hintergrund die Stadt Halle/Saale)

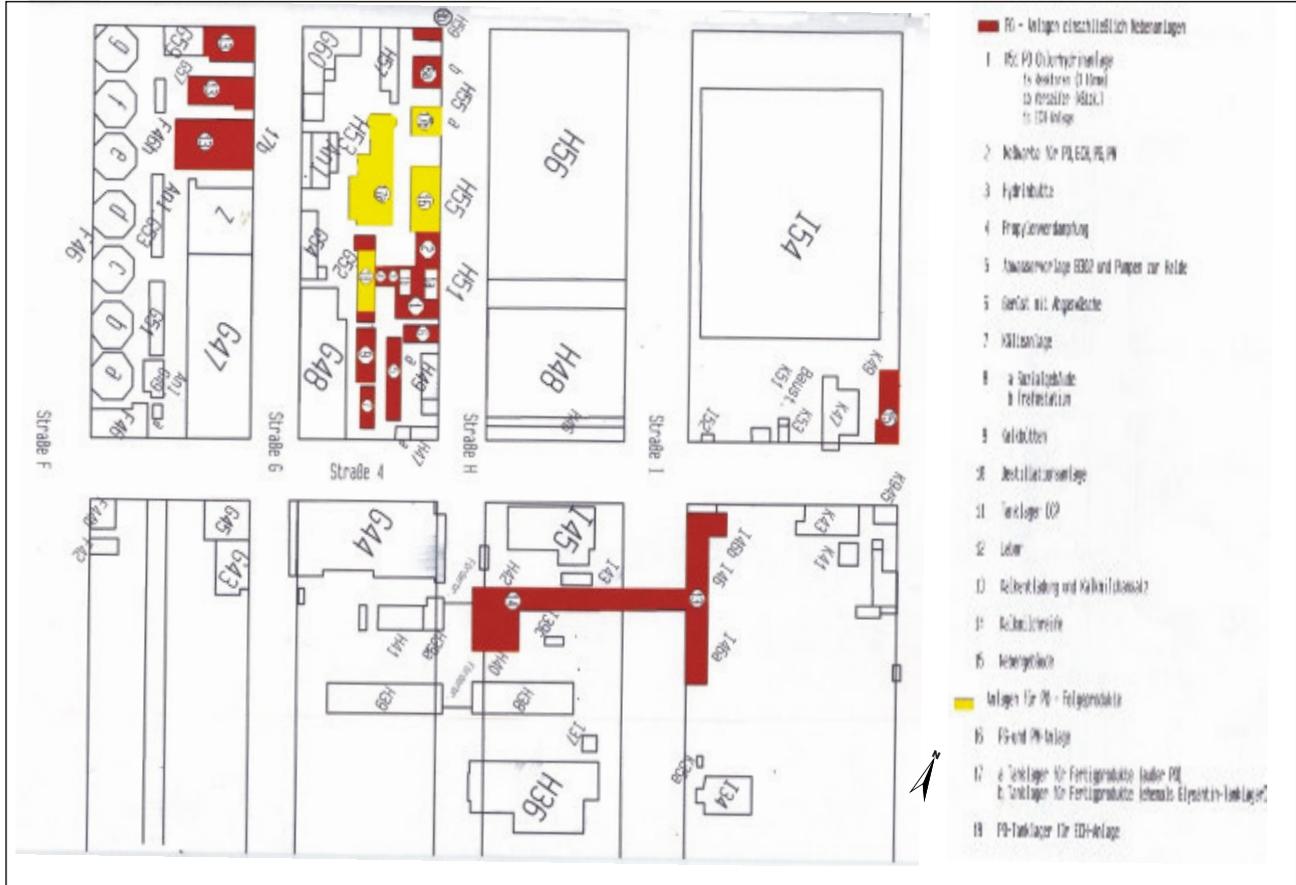


Bild 8 Lageplan der EO-/PO-Anlage H 51/G 55 in den Chemischen Werken Buna-Schkopau 1994

Kürzel für Stoffbezeichnungen (Chemische Verbindungen):

CVP	Chlor-Vinylchlorid-Polyvinylchlorid
DCP	1,2-Dichlorpropan, Propylendichlorid
DEG	Diethylenglykol
DPG	Dipropylenglykol
ECH	Ethylenchlorhydrin, 1-Chlor-2-hydroxyethan, 1-Chlor-2-ethanol
EDC	Ethylendichlorid, 1,2-Dichlorethan
EO	Ethylenoxid, 1,2-Epoxyethan, Oxiran
ESA	Essigsäureanhydrid
Fesi	Ferrosilizium
GWM	Gefrierschutzmittel-Wasser-Mischung
MEG	Monoethylenglykol, 1,2-Ethandiol
MPG	Monopropylenglykol, 1,2-Propandiol
MTBE	Methyl-tert-butylether
OSP	Organische Spezialprodukte
PCH	Propylenchlorhydrin, Isomerengemisch: 1-Chlor-2-propanol und 2-Chlorpropanol
PET	Polyethylenterephthalat
PG	Propylenglykol (hier: MPG mit den natürlichen Anteilen an DPG und TPG)
PM	Propylenglykol-mono-methylether, Isomerengemisch: 1-Methoxy-2-propanol und 2-Methoxy-propanol
PMA	Propylenglykol-mono-methylether-acetat
PO	Propylenoxid, 1,2-Epoxypropan, Methyloxiran
PUR	Polyurethane
PVC	Polyvinylchlorid
TEG	Triethylenglykol
TPG	Tripropylenglykol

Die Phase der vorzugswweisen Herstellung von EO 1938-1970

Die Aufbau- und Anfangsphase 1937-1940

Schon bei Gründung des Buna-Werkes in Schkopau im Jahre 1936 [15] waren sich die Fachleute darüber im Klaren, dass die Herstellung von Synthesekautschuk durch weitere Produktionsstätten flankiert und gestützt werden muss. Im "Buna-Vertrag" vom 17.12.1937 sind die grundlegenden Gesichtspunkte für die Gründung des Werkes Schkopau festgelegt, in denen es unter Punkt 1 heißt: *"Unser Verlangen, den Buna-Preis so billig wie möglich zu gestalten, verwies uns daher auf den einzig möglichen Weg der Schaffung einer Verbundwirtschaft zwischen Buna-Betrieb und weiteren Fabrikationsbetrieben. Nicht der Gedanke einer Erleichterung der Schaffung weiterer Fabrikations-Anlagen in Anlehnung an die Buna-Fabriken ist für uns maßgebend, sondern das Bestreben einer Entlastung der Buna-Fabrik von unter den gegebenen Umständen unvermeidbaren Überinvestitionen. Daneben werden sich durch die Errichtung weiterer Fabriken in Schkopau die sonst der Buna-Fabrik alleine zur Last fallenden allgemeinen Unkosten (Geländeerschließung, Siedlungen, Büros, Soziale Anliegen etc.) verbilligen"* [16].

Da kam das Interesse des Militärs am 1930 gemeinsam von der Union Carbide Corporation und Linde entwickelten, inhibierten Gefrierschutz-/Kühlerfrostschutzmittel auf Glykolbasis gerade recht. Bereits im Frühjahr 1937 verhandelte das Oberkommando des Heeres (OKH) mit der IG Farbenindustrie AG Ludwigshafen über die Erstellung einer weiteren Produktionsstätte zur Erzeugung von EO und "Glycerin D" in Mitteldeutschland [17]. "Glycerin D" steht hier offenbar für Diethylenglykol (DEG), tatsächlich aber für MEG, denn vor allem dieses wurde später für die Herstellung

des Gefrierschutzmittels "Glystantin" verwendet (siehe Kasten auf Seite 23: "Glystantin" - ein Produktname wird zum Gattungsbegriff).

Geplant wurde eine EO-Fabrik nach dem Ludwigshafener Verfahren mit 500 t/m=6 kt/a EO und in zweiter Stufe mit 600 t/m=7,2 kt/a MEG. Das Ethylen sollte aus Leuna geliefert, der Bauplatz der neuen Anlage sinnvoller Weise gleich neben der Chlorfabrik H 56 auf dem Areal zwischen den Straßen 4 und 5 sowie F und G angelegt werden. Die Montage der EO-Anlage begann im Herbst 1937 [17].

Der offizielle Vorbescheid des OKH zur Erstellung von "Mobilen Bereitschaftsanlagen für Zwecke der Landesverteidigung" vom 25.6.1938 ging am 5.7.1938 im Büro von Dr. ECARIUS in Ludwigshafen ein [18]. Danach sollten umgehend gebaut werden:

- Ethylenfabrik (1 Mio. RM),
- Konzentrationsanlage für Hydrierethylen,
- Kälteanlage zur Erzeugung von Sole für Betriebe und Lindeanlage,
- Ethylenoxidanlage (2 Mio. RM)
- Diglykol-Anlage (auf dem Plan als Glystantin-Anlage bezeichnet - 1,5 Mio. RM),
- Tanklager und Trafostation.

Erstellung und Finanzierung erfolgten durch das OKH unter der Voraussetzung, dass es die alleinige Erbberechtigung erhielt. Umzäunung, Kostenvoranschläge, Ermittlung des Eisen- und Stahlbedarfes wurden sofort eingeleitet. Der Bau der Ethylenfabrik wurde bis September zurückgestellt, um die laufenden Ver-

suche zur Acetylenhydrierung abzuwarten und dann entscheiden zu können, ob Ethylen auf Basis von Sprit (Ethanol) oder Acetylen hergestellt wird [18].

Die im Herbst 1937 begonnene Errichtung der EO-Anlage wurde auf Hochtouren fortgeführt. Ende September 1938 war die EO-Anlage anfahrbereit, aber das Leuna-Ethylen war nun anderweitig, nämlich für die Schmieröl-Fabrikation in Leuna vergeben. Dr. Eugen DORRER,

Abteilungsleiter der Zwischenprodukte (Z)-Abteilung, zu der die EO- und Glykol-Fabrik gehörte, führt in seinem Bericht über den Betrieb der "Reichsanlage Schkopau" vom 13.11.1940 sehr anschaulich vor Augen, wie es im Anfahrprozess Schlag auf Schlag ging [17]:

21.-23.9.1938	Startphase, ab 23.9.1938 wird EO fabriziert
27.9.1938	Erste Abstellung wegen einer Ethylen-Störung in Leuna
6.10.1938	Die EO-Produktion wird wieder aufgenommen. Es stellen sich erste Schwierigkeiten ein. Durch das Fesi aus dem Carbidkalk stellen sich in Pumpen- und Rohrleitungen Schleifwirkungen ein. Erstes EO wird in Kesselwagen nach Ludwigshafen und Wolfen geliefert.
März 1939	500 t/m sind erreicht, 10 Tage lang wird ein 550 t/m-Tempo gefahren.
Frühjahr 1939	Bau einer eigenen Ethylen-Anlage als 3. Ausbaustufe auf der Basis des Carbidsprit-Anfalles im eigenen Werk.
April 1939	Versuchsanlage für die Acetylenhydrierung zur Herstellung von Ethylen geht in Betrieb.
Mai 1939	Die ersten 60 t Ethylen kommen aus der Acetylenhydrierungs-Anlage.
Juni 1939	8 Tage lang wird ein 600 t/m-Tempo gefahren.
Sommer 1939	Montagen der Sprit-Ethylen- und Glykol-Anlage werden vorangetrieben.
23.1.1940	Die Sprit-Ethylen-Anlage geht in Betrieb.
Februar 1940	Die Glykol-Anlage wird in Betrieb genommen.
März 1940	Die EO-Erzeugung kommt erstmals über 600 t/m, Tages-Einzelleistungen liegen bei über 800 t/m. Der dritte Kontaktofen der Acetylen-Hydrierung wird angefahren. Erste Belastungsversuche der Glykol-Anlage.

11.4.1940	Aus dem in der Glykol-Fabrik anfallenden Triethylenglykol (TEG) soll in größerem Umfang Bremsflüssigkeit hergestellt werden. Hierzu sind die Vergrößerung der Fabrikation und des vorhandenen Tanklagers erforderlich [19].
April 1940	Der vierte Kontaktofen der Acetylen-Hydrierung geht in Betrieb.
Mai 1940	Inbetriebnahme der Glykol-Anlage.
Juni 1940	Stabile Erzeugung von 600 t/m EO und 550 t/m MEG.
Sommer 1940	Erhöhter Bedarf an Glykol und Glysantin erfordern Umbauten und weiteren Stapelraum. Der Kesselwagenumlauf muss verbessert werden.

Im gesamten Zeitraum von 1938-1944 belegen Aktennotizen über das Baugeschehen, wie mühsam es war, Hartbleiarmaturen und Material für die Verbleiung der EO- und PO-Kühler, -Abscheider und -Leitungen (Begründung: EO, PO, freie Salzsäure) sowie Kupfer für den Destillationsturm (Begründung: Polymerisationsgefahr, Kunststoffe quellen) zu erhalten [20, 21]. Der dafür notwendige Sonderausweis Nr. 3790-262 für den OKW-Spezialbetrieb wurde am 12.7.1941 ausgestellt (Bild 9) [22].

1939/1940: Das erste PO wird produziert

Im Herbst 1939 taucht im Zusammenhang mit der Chlorhydrinierungs-Anlage in Schkopau erstmals das PO auf. Der Grund: Eine vorrangliche Steigerung des Bedarfs an PO ist aufgetreten, Propylen fällt als Nebenprodukt

im Buna-Werk Schkopau an und zeitgleich herrscht Ethylenmangel. Es wird überlegt, PO anstelle von EO oder zusätzlich zu erzeugen. Es werden folgende Aktivitäten eingeleitet:

12.9.1939	Ein Programm für eine Apparatur zur Herstellung von PO wird erstellt.
Dezember 1939	Die PO-Produktion beginnt. Als Probleme sind zu bewältigen: die gleichzeitige Fahrweise zweier Produkte in der Chlorhydrinierungsanlage, Lagerengpässe und die Verwendung des zwangsweise anfallenden Propylendichlorids (1,2-Dichlorpropan, DCP). Zudem behindert die abnorme Kälte 1939/40 den Abtransport der Produkte.
März 1940	Es gibt Schwierigkeiten bei der PO-Bildung und ein erneutes Ansteigen des EO-Bedarfs. Die PO-Produktion wird wieder eingestellt.
Herbst 1940	Die Erstellung und Inbetriebnahme eines zusätzlichen Apparatesystems für die PO-Erzeugung wird beschlossen und genehmigt.
4.11.1940	Auflistung der Apparate, die für die PO-Anlage bestellt sind. Nach einer Besprechung der zuständigen Herren aus Ludwigshafen mit den Herren Dr. EHRMANN und Dr. HOLL in Hüls besteht die Möglichkeit, in dieser Anlage auch EO zu fahren, was wegen der angespannten Lage dringend erforderlich ist [23].
11.4.1940	In einem Nachtrag des am 12.9.1939 aufgestellten Programms für eine Apparatur zur Herstellung von PO und der Bau- und Maschineneisen-Bestellung vom 2.3.1940 werden ein neuer Verseifungsapparat für 20 m ³ /h Chlorhydrin 3 %ig gefordert und 3500 kg Kupfer für Rückflusskühler beantragt [24].

Die EO-Explosion am 10.11.1940

In den ersten beiden Jahren ist der Aufbau der EO-Anlage im Buna-Werk Schkopau und deren steigende Produktion nahezu problemlos und in einer beeindruckend kurzen Zeit vorstatten gegangen. Da kommt es am Sonntag, dem 10.11.1940 um 14.21 Uhr zu einer Explosion im EO-Tanklager G 52. Ausgangspunkt war eine Wärmeexplosion des EO im Tank 2, von der alle 5 Tanks betroffen waren (Bild 10). Zwei Mitarbeiter waren kurz vor dem Zerknall zum Tanklager geeilt. Sie kamen bei dem Unfall ums Leben. Als Folge der Explosion kam es zu erheblichen Zerstörungen im Umfeld (Bilder 11 und 12).

Die Ursache bestand darin, dass es am 8.11.1940 auf Grund einer Störung in der Abwasserförderung zu einem Überlaufen von etwa 100-200 l alkalischer Verseiferbrühe in die Destillation und schließlich in den als Destillationsvorlage dienenden Tank 2 gekommen war. Die nur maximal 1,5 % des Tankinhaltes betragende wässrige EO-Lösung schied bei einer Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein eisartiges "Äthylenoxidhydrat" ab, das zur Verstopfung führte und ein Entleeren unmöglich machte.

Bei dem über 2 Tage andauernden, vorsichtigen Auftauen des Eisbreies war es dann durch die einsetzenden Polymerisationsprozesse zu erheblicher Wärmeentwicklung gekommen, die ihrerseits wieder zu einer Beschleunigung der ablaufenden Reaktionen geführt hat [25]. Daran erkennt man, wie sich in unverdünntem EO bei Anwesenheit basischer Katalysatoren und Spuren Wassers die Reaktion explosionsartig aufschaukeln kann. Trotz aller Tragik:

"Die Lehren aus diesem Unfall haben Generationen von Chemikern geholfen, derartige Vorkommnisse zu vermeiden."



Bild 10 Blick auf die zerstörten EO-Tanks



Bild 11 Blick auf die zerstörte Rohrbrücke und Kalkbütte



Bild 12 Blick von West nach Ost auf die zerstörten Tanklager und Rohrbrücken. Links die Chlorhydrinierung im Bau H 51, im Hintergrund der Schornstein der Carbidfabrik

Die Intensivierung der EO-Fabrikation und Pilotversuche zur PO-Herstellung von 1957-1970

Anfang der 50er Jahre ist die zur Z-Abteilung (Leiter: Dr. MÜLLER) gehörige EO- und Glykol-Fabrik H 51/H 55 mit 38 Arbeitskräften besetzt und wird von Dr. LÖFFLER geleitet [26]. In den Jahren 1957-1968 werden zusätzlich zur EO-Anlage H 51 sowie der Glykol- und Ethanolamin-Anlage H 55 Pilotanlagen zur Herstellung von Epichlorhydrin und PO in H 48, G 47 und G 55 unter maßgeblicher Mitwirkung und Leitung von Diplomchemiker Harald JAHN (ab 1973 Dr. rer. nat.) aufgebaut. 1965 geht die PO-Pilotanlage in G 47 mit ca. 20 t/m (ca. 240 t/a) und 2 Jahre später die in G 55 mit einer geplanten Kapazität von ca. 150 t/m (ca. 1,8 kt/a) in Betrieb [27]. Die PO-Pilotanlagen funktionieren so gut, dass im Jahre 1968 eine PO-Produktion von 2,3 kt/a und 1970 sogar eine von 2,9 kt/a realisiert werden kann (Bilder 2 und 13). Während der Entwicklungsarbeiten und dem Betreiben der Pilotanlagen sind Durchschnittsverbräuche von 1300 kg Propylen/t PO realisiert, kurzzeitig werden sogar Spitzenwerte von 1150 kg/t erreicht [28].

Im März 1966 wurde von LANGE und MÖGLING ein Abschlussbericht zur Verfahrensverbesserung EO vorgelegt [29]. Im Ergebnis der in den Pilotanlagen durchgeführten Forschungsarbeiten konnte von JAHN und BANKOWSKY im April 1966 eine Konzeption für

die Erhöhung der EO-Produktion in H 51 um 5 kt/a von 17 auf 22 kt/a erarbeitet werden. Für 5,8 Mio. MDN wurden ein Hydrinturm, 2 Verseifer und Dephlegmatoren, ein 140 m³ Tank und ein Windkessel in der Behälterwerkstatt B 89 angefertigt sowie ein Kolonnensystem und 6 Kreislumpen fremd bezogen. Die Fertigstellung war bis zum Tag des Chemiearbeiters am 13.11.1967 geplant. Im Ergebnis dieser Maßnahme erreichte die EO-Produktion in der Chlorhydrinierungs-Anlage in Schkopau 1970 mit 25 kt/a ihr Maximum (Bild 2). Die Konzeption sah gleichzeitig eine Erhöhung der Kapazität von PG in G 55 um 1,2 kt/a von 0,24 auf 1,44 kt/a vor. Dazu wurden ein Druckturm und ein Wärmeaustauscher in der Behälterwerkstatt angefertigt sowie eine Füllkörperkolonne, drei 10 m³ Tanks und 10 Kreislumpen durch Fremdbezug besorgt [30].

In den 60er Jahren leitet Dr. Heino JOHN die EO-Fabrik. Wir können heute noch nachlesen, wie und in welcher Art und Weise in jener Zeit gearbeitet wurde. Seit Mitte der 60er Jahre war es in den Chemischen Werken Buna Schkopau nämlich üblich, "Betriebskundliche Lehrbücher" zu erstellen, die den Mitarbeitern helfen sollten, ihre Anlage besser zu verstehen und zu beherrschen [31-33]. Das betriebskundliche Lehrbuch "Äthylenoxidfabrik" erweist sich bis heute fachlich kompetent und ist pädagogisch geschickt aufgebaut [31].

"Glystantin" - ein Produktname wird zum Gattungsbegriff

Das in Schkopau seit 1940 hergestellte Gefrierschutzmittel "Glystantin" auf Basis von MEG, zeitweise auch mit Anteilen von DEG, war wie in den 40er Jahren üblich, mit einem Inhibitorsystem aus Triethanolamin (ebenfalls in H 55 in einer kleinen Anlage hergestellt), Phosphorsäure und Natrium-mercaptobenzthiazol aus Bitterfeld ausgerüstet. Dieses Gefrierschutzmittel wurde in den Chemischen Werken Buna Schkopau bis in die späten 80er Jahre hinein produziert.

weiteres nächste Seite

“Glystantin” – ein Produktname wird zum Gattungsbegriff (Fortsetzung von Seite 23)

Da es über Jahre hinweg in der ehemaligen DDR das einzige zu erhaltende Kühlerfrostschutzmittel war, wurde der Produktname “Glystantin” zum Gattungsbegriff für Gefrierschutzmittel im Allgemeinen.

LKW's und Autobusse führten im Herbst und Winter ein Kärtchen an der Windschutzscheibe mit der Aufschrift: “Glystantin aufgefüllt”. Obwohl die in Leipzig auf Flaschen abgefüllten Kleinstmengen des Schkopauer Gefrierschutzmittels als “Karipol” in den Handel kamen, setzte sich dieser Name nicht durch. Im täglichen Sprachgebrauch kamen die Bezeichnungen Gefrierschutzmittel, Kühlerfrostschutzmittel und “Karipol” kaum vor, man sprach einfach von Glystantin.



Auch das 1970 von R. A. O. ROESCH entworfene und von der Werbeabteilung der Chemischen Werke Buna-Schkopau herausgegebene Falblatt sorgte für die Verbreitung des Produktnamens.

Der Vorteil des Inhibitorsystems auf Basis von Triethanolamin, Phosphorsäure und Mercapto-benzthiazol war seine Einfachheit. Es vereinigte in seiner Wirkung den Schutz durch Alkalien und Phosphatierung mit dem Einsatz einer einzigen schwach dissozzierenden salzartigen organischen Verbindung. Der Nachteil lag in seiner Unbeständigkeit gegenüber höheren Temperaturen und der Bildung von Erdalkaliphosphaten bei Einsatz von hartem Wasser, was sich durch Absetzen von Schlamm im Kühlersystem unangenehm bemerkbar machte. Solange es jedoch üblich war, die Gefrierschutzmischung nur in der Winterperiode zu befüllen und im Sommer mit blankem Wasser zu fahren, hielt sich dieser Nachteil in Grenzen.

Die weitere Entwicklung im Motorenbau, zuerst im PKW- später auch im LKW-Sektor, war gekennzeichnet durch den Übergang zu geschlossenen Kühlkreisläufen und zur Metallleichtbauweise von Motoren und Kühlsystemen. Das erforderte eine völlig neue Konzeption der Inhibierung [34]. Lediglich der Magdeburger Betrieb Härtol stellte in begrenztem Umfang ein modernes Kühlerfrostschutzmittel auf Basis von Schkopauer MEG mit einem nitrithaltigen Natriumbenzoat-Inhibitorsystem her. Dieses Mittel wurde aber vor allem für den Volkswagen-Konzern hergestellt und exportiert. Die Kraftfahrzeugbetriebe der DDR und auch die Nationale Volksarmee (NVA) lösten das Problem, indem sie ihre Fahrzeuge jährlich mit neuem Gefrierschutzmittel befüllten. Die Gefrierschutzmittel-Produktion in den Chemischen Werken Buna-Schkopau stieg aus diesem Grund in den 80er Jahren bis auf 10 kt/a. Das MEG fehlte dann in der Faserindustrie. Deshalb erhielten die Chemischen Werke Buna-Schkopau den Auftrag, ein Recycling gebrauchter Gefrierschutzmittel-Wasser-Mischungen (GWM) zu entwickeln und zu organisieren. Auf Weisung wurden die GWM-Rückläufe aus der NVA in H 55 in einer der beiden PG-Destillationskolonnen aufgearbeitet - ein äußerst unökonomisches Verfahren. Für die Kraftfahrzeugbetriebe wurde 1982 eine Recycling-Vorschrift erarbeitet [35] und in der DDR-Volkswirtschaft umgesetzt. Erst Ende der 80er Jahre entwickelten die Chemischen Werke Buna-Schkopau gemeinsam mit Härtol ein neues Gefrierschutzmittel auf Basis eines aminfreien, Nitrit- und Benzoat-haltigen Inhibitorkonzentrates, von dem 1989 erstmals 1000 t erzeugt und unter dem Namen “SCONATIN” an die NVA und andere Großkunden ausgeliefert wurden. Trotz einer erfolgreichen Kooperation mit dem “GENANTIN”-Hersteller in Burghausen wurde die Gefrierschutzmittel-Produktion in Schkopau Anfang der 90er Jahre eingestellt.

Die Phase der Umstellung von EO auf PO und der Intensivierung der PO-Produktion 1971-1989

Die Umstellung von EO auf PO 1971

Anfang der 70er Jahre machte die durch französische Firmen in Schwarzheide neu errichtete Polyurethan-Anlage eine eigene PO-Basis zur Herstellung der für die PUR-Chemie notwendigen Polyole erforderlich. Ohne den Vorlauf einer neuen EO-Anlage abzuwarten, erging am 8.4.1969 durch das Ministerium für

Chemische Industrie (MfC) der Auftrag zur Stilllegung der EO-Anlage und zur Umstellung auf PO an die Chemischen Werke Buna Schkopau. Es setzte recht schnell eine intensive konzeptionelle Arbeit ein, die in folgenden Schritten ablief:

12.5.1969	Dokumentation Chemische Werke Buna-Schkopau
10.6.1969	Grundsatzentscheidung des MfC zum Investitionsvorhaben PO [36]: Die Herstellung von PO erfolgt nach dem Chlorhydrinverfahren. Abstellung EO-Fabrikation: 15.3.1971, Inbetriebnahme PO-Anlage: 1.4.1971. Kapazität: 28 kt/a, Ziel ab 1972: 33 kt/a. Investkosten insgesamt: 30 Mio. M (siehe Nachtrag 11.6.1970). Selbstkosten dürfen bei Inbetriebnahme 1.345 M/t PO nicht übersteigen. Anlage ist nach Umstellung mit gleicher Anzahl an Arbeitskräften zu betreiben (30 AK).
Dezember 1969	Besichtigung der EO- und PO-Anlagen H 51 und G 55 durch Vertreter der Firma Speichim/Paris und Naphthachimie/Lavers zwecks Errichtung einer Feinreinigungsanlage, um die für Schwarzheide geforderte PO-Qualität für die Polyol-Herstellung zu erreichen. Der Amingehalt im PO kann nicht garantiert werden, weil bei den Franzosen keine Erfahrungen beim Einsatz von Carbidkalkhydrat vorliegen. Es wurden Verseiferproben übergeben [37].
13.5.1970	Kurzdokumentation zur Vorbereitung Grundsatzentscheidung: Investaufwand: 56 Mio. M, davon 16,2 Mio. M Bau, 31,2 Mio. M Ausrüstungen, 48 VBE, Bauzeit 15 Monate [38].
11.6.1970	Im Nachtrag zur Grundsatzentscheidung vom 10.6.1969 belaufen sich die Investitionskosten auf 85,4 Mio. M infolge zusätzlichen Baus eines Propylentanklagers, eines Flüssigchlortanklagers, einer zusätzlichen Straße, einer Feuerlöschleitung und erhöhter Kosten für Importanteil und Montage [38].

Im Jahre 1971 erfolgt die Umstellung von EO auf PO bei gleichzeitiger Rationalisierung der Technologie nach komplexer Anlagenkonstruktion in H 51. Der Destillationsteil G 55 wird nach einer französischen Lizenz neu errichtet.

Der Kooperationsvertrag Polyurethane regelt die Beziehungen zwischen Herstellern, Zulieferern und Verbrauchern [38]. Die Umstellung läuft entsprechend des U 1-Programmes in folgenden Schritten ab:

15.3.1971	Abstellung der EO-Fabrikation
1.4.1971	Inbetriebnahme der PO-Fabrikation
1.6.1971	Fertigstellung der PO-Feinreinigung

Die Aufgabe gestaltet sich unter den Bedingungen der sozialistischen Mangelwirtschaft in mehrfacher Hinsicht zu einer Herausforderung. Es gilt, die relative NSW*-Import-Unabhängigkeit für EO und MEG zu erhalten, die Faser- und Sprengstoffindustrie mit MEG, den Kraftfahrzeugsektor und die Nationale Volksarmee mit Glysantin und die Filmindustrie mit dem EO-Zwanganfallprodukt Ethylendichlorid (EDC) zu versorgen. In der Filmindustrie musste die normale Produktion gesichert und eine gleitende Umstellung auf EDC anderer Herkunft innerhalb von 2-3 Jahren ermöglicht werden. Als Lösung erfolgte der Vorschlag zur Fahrstraßentrennung innerhalb der Anlage als Voraussetzung zur gleichzeitigen Produktion von EO und PO. Es ist jedoch klar, dass man auf Dauer um einen Neubau einer EO-Anlage nicht herumkommt.

doch vor allem darin begründet liegen, dass die PUR-Produktion in Schwarzheide nicht termingerecht angelaufen ist [40]. In diesem Zeitabschnitt leitet der Ingenieurchemiker Lutz MÖGLING die EO-/PO-/Glykole-Abteilung, Abschnittsleiter ist Hans SCHUMANN.

Die Umstellung gelingt mit Bravour. Im Jahr der Umstellung 1971 werden 12 kt/a EO und 9 kt/a PO hergestellt (Bild 13). Ein 13er Kollektiv wird am 23.6.1971 mit dem Orden "Banner der Arbeit" ausgezeichnet [39]. Aus dem Geschäftsbericht für das Jahr 1971 vom 13.3.1972 geht hervor, dass es Verkaufsschwierigkeiten bei PO und PG gibt, die je-

*) NSW steht für Nichtsozialistisches Wirtschaftsgebiet

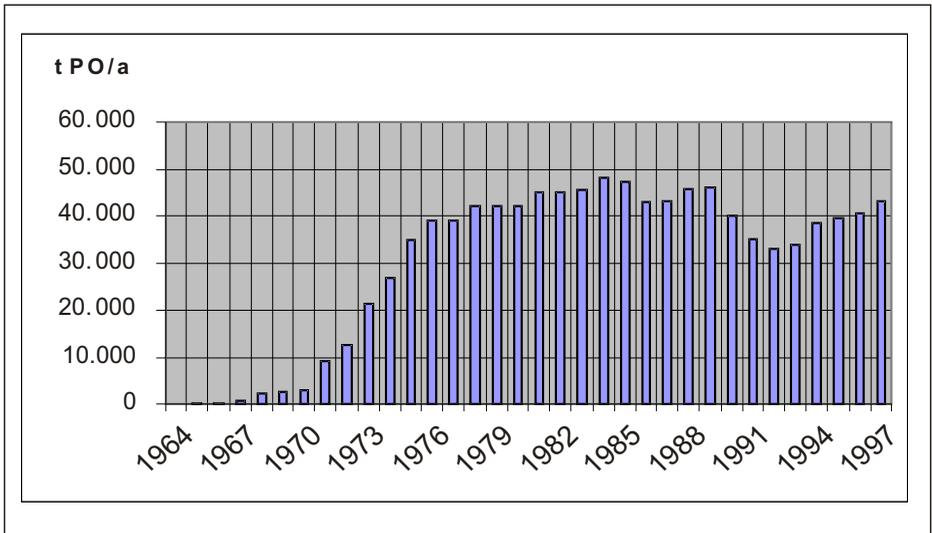


Bild 13 PO-Produktionsmengen 1964-1997

Der Neubau einer EO-/Glykol-Anlage 1975-1977

Bereits vor der Umstellung von EO auf PO wird der Neubau einer EO-Anlage gefordert. Erste Vorstellungen gehen von einer Inbetriebnahme 1972 aus [38]. Am 21.6.1971 liegt dann endlich eine Verhandlungsdirektive für den Anlagenimport des Investitionsobjektes "Ethylenoxid und Glykole" vor. Geplant ist eine Neuanlage mit 80 kt/a EO, 60 kt/a MEG, 8,5 kt/a Mono-Ethylglykolether, 1,5 kt/a Mono-Butylglykolether und dem Inbetriebnahme-Ziel 1.1.1975 [41]. In der neuen Anlage soll das EO nicht nach dem für die EO-Herstellung veralteten Chlorhydrinverfahren, sondern nach dem Direktoxidationsverfahren aus Ethylen und Sauerstoff an Silberkatalysatoren in der Gasphase hergestellt werden.

Zeitgleich wird eine Dokumentation zur Herstellung von MEG in einer Freianlage mit einer Kapazität von 50 kt/a MEG und dem Inbe-

triebnahme-Termin 1.1.1976 im eigenen Hause in Auftrag gegeben (siehe Kasten Seite 28: Dokumentation zur Herstellung von MEG). In die Erstellung der Dokumentation für die neue Glykolanlage ist auch Lutz MÖGLING maßgeblich involviert. Später ist er am Aufbau der neuen EO-Anlage beteiligt, übernimmt die Leitung der Anlage, diplomiert und promoviert nebenbei Anfang der 80er Jahre an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg (THLM) auf dem Gebiet der Silberkatalyse für das heterogen katalysierte EO-Gasphaseverfahren.

Außerdem werden Maßnahmen für eine Rekonstruktion der bestehenden Glykolether-Anlage in H 55 für eine Produktion von 4 kt/a Ethylglykol-mono-ethylether und 1,5 kt/a Ethylenglykol-mono-butylether erarbeitet [42].

Dokumentation zur Herstellung von MEG [42]

Verfahren:

EO wird mit einem Druck von 20 atü in einem Düsenmischer mit Kondensat gemischt, in einem Wärmetauscher auf 150 °C aufgeheizt und in einem Schlangenreaktor zur Umsetzung gebracht.

Aufarbeitung:

Eindampfen der 10-15 %igen Glykollösung in einem Mehrkörperverdampfersystem auf 70-80 %iges Glykolgemisch, Entwässerungskolonnen, Reindestillationskolonnen für MEG in Faserqualität (6,5 t/h), Trennung des im Sumpf verbliebenen Gemisches über eine Umlaufkolonne und zwei weitere Kolonnen zur Abdestillation von DEG und TEG, Abpumpen des im Sumpf verbliebenen Polyethylenglykols.

Ausrüstungen:

Die Anlage ist als komplett automatisierte Anlage zu installieren, so dass allein von der Messwarte aus der Betrieb möglich ist (Schätzpreis 4-5 Mio. M, davon 500 TM Bau), Freianlage als Stahlskeletengerüst mit Bedienungsetagen aus Beton, Aufenthaltsraum, Bäder und Sanitäreanlagen für 40 Männer und 70 Frauen, einschließlich Schwarz-Weiß-Spinden, Versandbüro, Meisterzimmer und Betriebsleitungszimmer (Kosten ca. 250 TM).

Es vergehen noch weitere drei Jahre, ehe der Ministerrat der DDR am 27.6.1974 das "Investitionsvorhaben Ethylenoxid" endgültig beschließt [43]. Am 28.10.1974 findet eine Beratung über den kompletten Import einer Anlage zur Herstellung von EO nach einem Verfahren der Scientific Design Corporation/USA (SDC) zwischen dem Außenhandelsbetrieb Industrieanlagen-Import und Voest-Alpine/Österreich

statt. Für die Glykolherstellung wird eine Freianlage nach eigenem Verfahren erbaut. Als Ecktermine werden vereinbart [44]:

Juli 1975	Beginn der Bauarbeiten
1.10.1975	Baubeginn
31.3.1977	Montageende
1.4.-1.8.1977	Probetrieb
8.8.1977	Übergabe der Anlage

Auf Grund verschiedener Schwierigkeiten verzögert sich die Inbetriebnahme der neuen EO-Anlage (siehe Kasten Seite 29: Schwierigkei-

ten bei der Inbetriebnahme des EO-/Glykolkomplexes L 123/L 130) [44].

Schwierigkeiten bei der Inbetriebnahme des EO-/Glykol-Komplexes L123/L130 [44]

EO-Anlage:

Durch ungenügende Koordinationsarbeit und unzureichende Kontrolle seitens der Bauleitung der Voest-Alpine Linz sind Rückstände von 2,5 Monaten zu verzeichnen.

- Infolge der intensiven Auslandskontrolle bei den Zulieferfirmen der Voest ist eine geringe Fehlerquote an den Maschinen und Apparaten zu verzeichnen.
- Von den DDR-seitigen Unterlieferanten der Voest zeichnet sich SAL durch eine echte Wertarbeit aus, während von der Arbeit anderer Abstriche gemacht werden müssen.
- Die größte Gefahr für die schnellstmögliche Aufnahme des Probetriebes ist durch die verzögerte Fertigstellung der Sauerstoffleitung von Leuna gegeben.

Glykolanlage:

- Der Probetrieb mit EO wurde am 21.5.1977 aufgenommen. Das bedeutet eine Verschiebung gegenüber den offiziellen Dokumenten von ca. 20 Tagen. Ein Grund für die Verzögerung sind die vielen Fehler in der MSR-Technik.
- Die Versorgung der Glykolanlage mit EO ist für die Monate Mai und Juni aus Importen gesichert. Mitte Juni bis Mitte Oktober 1977 soll der Probetrieb der eigenen EO-Produktion anlaufen.

Der Probetrieb für die neue EO-Anlage beginnt am 10.7.1977. Eine 14tägige technische Leistungsfahrt wird ohne Qualitätsmängel bestanden. Am 29.8.1977 beginnt eine 5 Tage-Leistungsfahrt. Die Anlage wird am 9.9.1977 übernommen. Die Glykolanlage nimmt den Dauerbetrieb am 12.8.1977 auf (Bild 14). Die Abfüllanlagen sind am 1.6.1977 übergeben und gehen ohne Schwierigkeiten in Dauerbetrieb [45].

Damit waren die Voraussetzungen gegeben, die Übergangszeit der parallelen Herstellung von EO und PO in H 51 zu beenden und zur weiteren Rationalisierung der PO-Fabrikation in H 51/G 55 überzugehen.

Im Jahre 1980 produziert die neue EO-Anlage in Schkopau 90,5 kt EO (Einzelpunkt in Bild 2). Bis zur Außerbetriebnahme im Jahre 2001 werden Leistungsspitzen von mehr als 102 kt/a erreicht.



Bild 14 EO-Gasphasenanlage L 130 (vorn) und Glykolanlage L 123 (hinten)

Intensivierung der PO-Fabrikation 1971-1984

Im September 1971 schlägt Dr. Lothar WEBER vor, ein Laborverfahren zur Herstellung von EO in 23 %iger wässriger Salzsäure mit dem Ziel der Rückführung des in den Chlorhydrin-Prozess eingebrachten Chlors zu entwickeln [46, 47]. In den darauf folgenden Jahren 1972-1974 werden sowohl in einer Arbeitsgruppe in den Chemischen Werken Buna-Schkopau, wie auch in Vertragsforschung an der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg entsprechende Untersuchungen der Ethylen- und Propylenchlorhydrinierung durchgeführt [48, 49]. Das Ergebnis war niederschmetternd: die EDC- bzw. DCP-Bildung war so hoch und die EO- bzw. PO-Ausbeute so niedrig, dass an eine technische Umsetzung dieser Idee nicht gedacht werden konnte.

In der EO-/PO-Anlage werden 1973-1975 eine Reihe technischer Maßnahmen zur Intensivierung der PO-Fabrikation durchgeführt [28]:

- Verbesserung der Fahrweise durch den Bau einer neuen Messwarte,
- Verbesserung des Verseiferkomplexes,
- Verbesserung der Chloreinleitung in die Chlorhydrintürme,
- Einsatz von Titan für die Gasverteilung in den Chlorhydrintürmen,
- Abbau der Stillstandszeiten durch Einbau von PTFE-Dichtungen.

Im Ergebnis dessen werden mehrere Produktivitätssprünge erzielt. 1973 steigt die PO-Produktion auf mehr als 21 kt/a und der Propylenverbrauch sinkt insbesondere durch die vorgenommenen Verbesserungen im Verseiferkom-

plex von 1300 auf 1170-1200 kg/t PO. 1975 werden 34.750 t/a PO und letztmalig 1.483 t/a EO hergestellt (Bilder 2 und 12). Der Propylenverbrauch sinkt durch die Verbesserungen an den Chlorhydrintürmen auf 1070-1100 kg/t PO. Als Vergleichs- und Orientierungszahlen dienen die Angaben aus Polen mit 920-950 kg/t und aus Novaky/ČSSR mit 1060 kg/t PO [28].

Diese Ergebnisse werden erreicht, obwohl die Umfeldbedingungen nicht optimal sind. Anfang des Jahres 1974 wird die EO-/PO-Anlage als Pufferbetrieb gefahren. Je nach Ethylen- und Chlorangebot musste die Anlage sehr beweglich sein. Die Untererfüllung des Planes bei PO geht allerdings nicht auf das ständige An- und Abfahren, sondern auf den Mangel an Propylen im 1. Halbjahr zurück [50].

Am 6.1.1978 wird erneut eine Konzeption zur Erweiterung der PO-Kapazität nach dem Chlorhydrinverfahren von planwirksamen 42,75 kt/a auf mögliche 45 kt/a (später auf 70-80 kt/a und 100 kt/a) vorgelegt [51] (weiter siehe Kasten Seite 31).

45 kt/a	Warmwassernetz erneuern, neue Kalkabwasserleitung verlegen, Störanfälligkeit durch Titaneinbauten weiter senken.
50 kt/a	Aufstellung eines 5. Chlorhydrinturmes einschließlich Nebenanlagen, Umrüstung Destillationsanlage von Ventil- auf Performkontakt-Böden (15 Mio. M).
70-80 kt/a	Unspezifiziert 132 Mio. M
100 kt/a	weder durch Intensivierung noch durch lineare Erweiterung auf dem Baufeld möglich, 9 Hydrintürme, 11 Verseifer.

Von diesen Vorschlägen werden die Maßnahmen zum Erreichen der 45 kt/a PO sofort umgesetzt. Die 45 kt/a Grenze wird 1981 nahezu erreicht und 1983 erstmals überschritten (Bild 13). Die anderen Steigerungsstufen wurden so nie realisiert, aber in anderer Form später wieder aufgegriffen. Mit dem nächsten Rationalisierungsschritt soll die 50 kt/a-Marke erreicht werden [52]. Auf der Intensivierungskonferenz am 15.2.1983 berichtet die Betriebsdirektion Organische Spezialprodukte (OSP) mit dem Beitrag "Erfahrungen bei der Vorbereitung einer investarmen Lösung am Beispiel der PO-Erweiterung" über die geplante Steigerung um 5 kt/a auf 50 kt/a [53]. Tatsächlich ist im Jahre 1984 mit 48,1 kt/a PO der höchste, jemals erzielte Ausstoß der Schkopauer Chlorhydrinierungs-Anlage erreicht worden. In dieser Zeit leitet der Diplomchemiker Johannes MENNIG die PO-/Glykol-Anlage. Abschnittsleiter PO ist Hans BÜHLOW, Abschnittsleiter Glykole Konrad HAGEN. Beide leiten in späteren Jahren ebenfalls die PO-Anlage (BÜHLOW 1987-1990 und 1995/96, HAGEN vom 1.11.1990-8.3.1995).

Der Bedarf des Synthesewerkes Schwarzheide (heute BASF) an PO wächst ständig. Die Chemischen Werke Buna-Schkopau können die

Anforderungen nicht erfüllen. Deshalb wird Schwarzheide parallel immer noch von Dow Stade mit PO beliefert. Es gibt unter dem Werkleiter Dr. Siegfried LÖSCHAU ernsthafte Anstrengungen in Schwarzheide eine eigene, große PO-Anlage nach dem Chlorhydrinverfahren zu bauen.

Die Phase technischer und ökologischer Schwierigkeiten 1985-1989

Schon seit Anfang der 80er Jahre machen sich in der ständig durch Intensivierungsmaßnahmen erweiterten Anlage Engpässe bemerkbar. Durch die zu klein gewordene Feindestillationskolonne G 55 sind Qualitätsschwankungen in Abhängigkeit von der Belastung insbesondere beim Acetaldehyd- und Wassergehalt nicht zu vermeiden [54]. Auf Grund ihrer Flexibilität und Robustheit wird die PO-Anlage bei Engpässen in der Dampfversorgung besonders im Winter von der Kombinatleitstelle gern als Pufferbetrieb genutzt. Ständiges Hoch- und Herunterfahren der Anlage wirken sich natürlich negativ auf Qualitätskonstanz und Produktionshöhe aus.

1986/87 führen andauernde technische Probleme in der Kalkabwasserleitung zu Produk-

tionseinschränkungen. Der Jahresausstoß an PO sinkt unter 43 kt/a (Bild 13). Auch noch im 1. Halbjahr 1988 wird die PO-Fabrikation wegen zu hoher Abwasserbelastung beeinträchtigt (z.B. März: statt 4851 nur 4442 t/m, Juli: statt 4030 nur 3380 t/m PO). Montage-Ende der neuen Kalkwasserleitung ist am 6.5.1988. In den Probeversuchen kann keine stabile Fahrweise erreicht werden. Erst die Generalinstandhaltungsmaßnahme vom 5.-11.6.1988 bringt den gewünschten Erfolg [55]. 1989 werden wieder 46 kt/a PO in der Chlorhydrinierungsanlage in Schkopau erzeugt.

Ab 1.7.1984 muss gemäß einer Auflage der Staatlichen Gewässeraufsicht das zwangsweise anfallende DCP schadlos und selektiv in der Kaverne Schönebeck zwischengelagert werden. Dadurch wird eine deutliche Senkung der Schadstoffbelastung in Saale und Elbe erreicht, was u.a. auch eine wesentliche Rolle bei den Verhandlungen DDR-BRD zur unteren Elbe spielte [56].

In dieser Zeit wird eine Verwertung des zwangsweise anfallenden DCPs (Formelschema 1) immer dringlicher. Der Verbrauch chlorierter Lösungsmittel geht in Europa und den USA auf Grund wachsender gesundheitlicher und ökologischer Sensibilität der Kunden drastisch zurück. DCP kann nicht mehr als Lösungsmittel verkauft werden. Dadurch wird die mit der Reinigung des Roh-DCPs gekoppelte destillative Aufarbeitung des von Fahlberg List in Magdeburg für eine Herbizidproduktion nachgefragten 2,2'-Dichlor-diisopropylethers unökonomisch und muss ebenfalls eingestellt werden.

Es werden umfangreiche Forschungs- und Entwicklungs(F/E)-Arbeiten aufgenommen, die eine energetische oder stoffwirtschaftliche Verwertung des DCP ermöglichen sollen. Formelschema 3 zeigt die untersuchten, alternativen

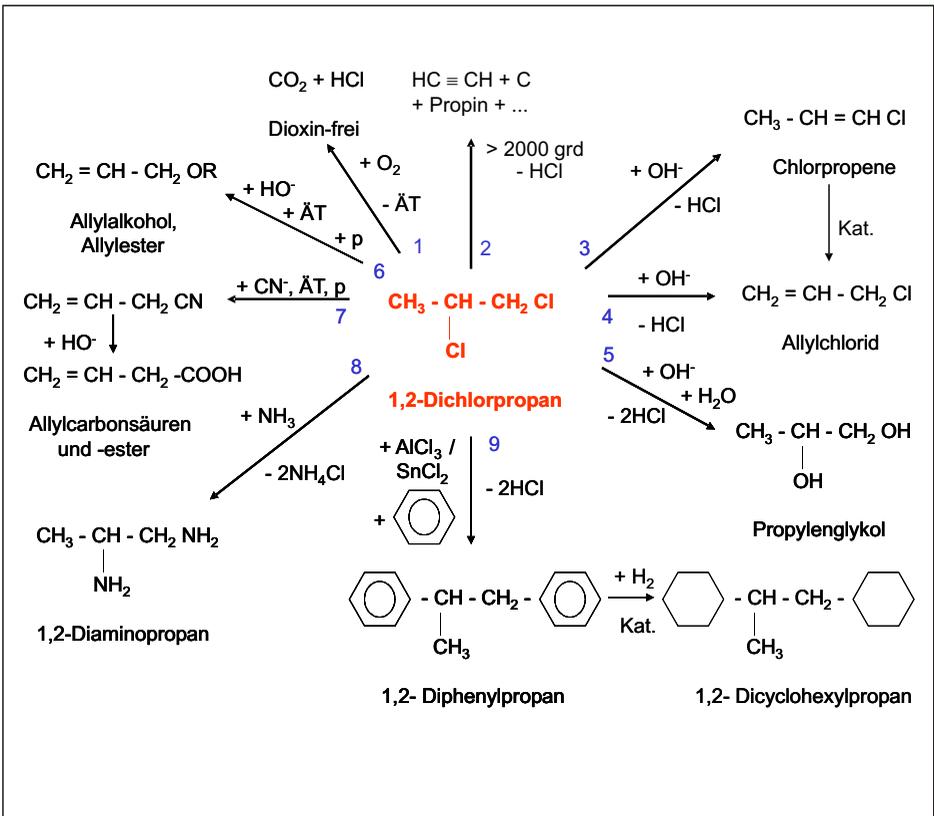
Verwertungsmöglichkeiten des DCP, von denen die Verbrennung des Roh-DCP die einfachste und am schnellsten zu realisierende ist (Pfeil 1). Für den Acetylenverarbeiter Chemische Werke Buna-Schkopau bietet sich die plasmachemische Spaltung zu einem acetylenhaltigen Gasgemisch geradezu an (Pfeil 2). Der Autor selbst prüfte im Februar 1987 in einer Versuchsanlage in Sterlitamak (Baschkirien/Russland) die Möglichkeit einer solchen Variante. Das Gasgemisch war sehr breit gefächert und nicht kompatibel mit der Reinacetylenchemie in Schkopau. Eine thermische Aufarbeitung des Acetylen-Gasgemisches wäre zu aufwändig geworden.

Die chemische Umsetzung des DCP mit Basen liefert einfach und schnell die Chlorpropene (Formelschema 3, Pfeil 3). Leider wird dabei der Weg zum begehrten Allylchlorid nur untergeordnet beschränkt (Pfeil 4). Dow hat Anfang der 90er Jahre in den USA einen Prozess zur Allylchloridherstellung aus DCP realisiert, der aber auf Grund des hohen Aufwandes nicht mit der Heißchlorierung des Propylens konkurrieren konnte. Obwohl es Hinweise durch entsprechende Patente gab, ließen sich die Reaktionen vom DCP zum PG (Pfeil 5), zum Allylalkohol und seinen Estern (Pfeil 6), zu den entsprechenden Nitrilen und seinen Folgeprodukten (Pfeil 7) sowie zu den begehrten Diaminen (Pfeil 8) nicht annähernd so gestalten, dass eine technische Umsetzung in Erwägung gezogen werden konnte. Diplomchemiker Jens Peter WIEGNER, der in den 80er Jahren alle diese Untersuchungen mit Initiative und hohem experimentellen Geschick durchführte, erschloss mit der FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung von Aromaten mit DCP eine interessante und umsetzbare stoffwirtschaftliche Verwertungsmöglichkeit. In Gegenwart von $\text{AlCl}_3/\text{SnCl}_2$ -Katalysatoren und bei >5fachem Aromatenüberschuss erzielte er Ausbeuten von 65 bis 90 % an 1,2-Diphenylpropanen

(DPhP) [57]. Auf Basis von DPhP und dem daraus durch Hydrierung gewonnenen 1,2-Dicyclohexylpropan wurde bis 1992 eine Palette von synthetischen Ölen entwickelt, die unter dem Namen SCOPATHERM als Isolieröle, Korrosionsschutzzusatz, Weichmacher für Po-

lymere, Lacke, Harze und als Textilhilfsmittel erfolgreich getestet wurden, aber auf dem stark umworbenen Markt der synthetischen Öle nicht Fuß fassen konnten.

Bis 1995/96 waren ca. 60 kt DCP in der Kaverne Schönebeck zwischenzeitlich, mit der Auflage einer späteren Verwertung, eingelagert. Was zu DDR-Zeiten keiner so richtig glauben konnte: Die geplante Entleerung der Kaverne fand tatsächlich statt. In den Jahren 1996-2001 wurde das in Schönebeck zwischengelagerte DCP restlos aus der Kaverne wieder ans Tageslicht gebracht und auf Wertprodukte weiter verarbeitet.



Formelschema 3 Reaktionsmöglichkeiten des 1,2-Dichloropropan (DCP)

Die Phase der Fortführung der PO-Produktion in Schkopau 1990-1997

Die Anpassung der PO-Produktion an die Marktwirtschaft 1990-1992

1990 beträgt die Produktionsmenge an PO weltweit 3.585 kt. In Deutschland werden 705 kt/a erzeugt, davon 40 kt/a in Schkopau [58]. Bis 1993 sinkt der jährliche PO-Ausstoß in Schkopau weiter bis auf 33 kt/a (Bild 13). Das Absinken der Jahresleistung wird verursacht durch die eingeleiteten organisatorischen Maßnahmen zur Einhaltung der neuen Qualitätsanforderungen und Umweltnormen. Insbesondere die Qualitätsanforderungen bezüglich des Acetaldehyd- und Wassergehaltes im PO können durch das Herunterfahren der Belastung der einzigen Destillationskolonne kurzfristig erreicht und stabilisiert werden.

Bis 1991 wird die Chlorhydrinverseifung noch mit Kalkmilch aus dem Carbid-Kalkhydrat durchgeführt. Nach Einstellung der Carbidproduktion und Abstellen der Carbidöfen werden die Anlagenteile I 46 und H 40 der PO-Anlage zugeordnet und die Kalkmilch-Herstellung wird auf Branntkalk umgestellt. Die Vereinfachungen in der Reaktionsführung und die Einsparungseffekte sind auf Grund des Wegfalls der negativen Einflüsse der Fesi haltigen Carbid-Kalkmilch erheblich [59].

1992 werden an Polyol-Kunden 24,3 kt PO (Preis: 1587 DM/t) und an Tensid-Kunden 1,1 kt PO (Preis: 1850 DM/t) verkauft. Der Marktanteil des kleinsten deutschen PO-Erzeugers von 6,7 % PO in Westeuropa kann problemlos gehalten werden. 4-5 %ige Steigerungsraten pro Jahr erscheinen realistisch. Von großem Vorteil für die Wirtschaftlichkeit der PO-Herstellung ist es, dass sich Propylen- und PO-Preis über Jahre hinweg konjunkturunabhängig und ziemlich konstant mit einer Diffe-

renz von 1000 DM/t bewegen. Aus einem internationalen Vergleich wird deutlich, dass nach dem Chlorhydrinverfahren auch Kapazitäten unterhalb 100 kt/a Anlagengröße wirtschaftlich betrieben werden können. Bis ins Jahr 2000 gibt es für das Chlorhydrinverfahren im Chlorverbund am Standort Schkopau keine Alternative [58].

Ein Fünftel der Gesamtmenge des in Schkopau produzierten PO wird in eigenen Anlagen weiter verarbeitet. 1992 verarbeitet die Tensidfabrikation in F 45 1,4 kt/a PO, die in 13 kt Tenside unterschiedlichster Typen eingehen. In der PG-Anlage H 55 werden 3,3 kt PO zu 4,2 kt PG umgesetzt. Die Buna AG beliefert einen umfangreichen Kundenstamm auch mit Klein- und Kleinstmengen. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass die Anzahl der PG-Kunden der Buna AG wesentlich größer ist als die des mächtigen Konkurrenten Dow. Es wird auch MPG der Qualitätsstufe Tabak mit höchsten Anforderungen an die Geruchsqualität in einer Größenordnung von 50 t/m hergestellt. Nach Wegfall des ostdeutschen Tabakproduzenten in Dresden bemüht sich die Buna AG sogar um die Freigabe des amerikanischen Tabakriesen Philipp Morris. Entwicklung und Verhandlungen verlaufen erfolgreich, kommen aber 1994 im Vorfeld der Übernahme durch Dow zum Erliegen.

Gleichzeitig werden kurzfristig die beiden Stränge der PG-Anlage getrennt und der zweite Strang wird zur Propylenglykol-monomethylether (PM)-Anlage umgerüstet. 1992 werden 1,4 kt PO zu 2,2 kt PM verarbeitet. Diese Fabrikation wird in den Folgejahren dem steigenden Bedarf entsprechend ebenso wie die PG-Produktion bis an die Kapazitätsgrenze von jeweils ca. 5 kt/a ausgefahren. Es gelingt in sehr kurzer Zeit mit Unterstützung des F/E-Personals den auf Grund erhöhten Umweltbewusstseins geforderten Qualitätsstan-

dard bezüglich der Isomerenreinheit des PM zu erreichen.

In den Folgejahren bis 1994 wird versucht, die Veredlungskette vom PO über das PM bis zum Propylenglykol-mono-methylether-acetat (PMA) auszugestalten. Das PMA ist ein begehrtes und im Bedarf stark ansteigendes, umweltfreundliches Lösungsmittel für Lacke. In enger Zusammenarbeit mit dem Essigsäureanhydrid (ESA)-Betrieb erarbeiten die F/E-Mitarbeiter in kurzer Zeit ein Verfahren, PMA qualitätsgerecht und konkurrenzfähig in der auslaufenden ESA-Anlage auf dem unkonventionellen und kurzen Weg über das Keten herzustellen [60].

Die Chlorchemie auf dem Prüfstand 1993

Die traditionelle Großchemie ist unter anderem gekennzeichnet durch große Chlorverbunde, wie einer auch in den Chemischen Werken Buna-Schkopau realisiert ist [14]. Chlor ist Reaktand und findet sich in gebundener Form als ungefährlicher Bestandteil im Endprodukt wieder. Stellvertretend sei das PVC genannt, das in der ehemaligen DDR noch vor dem Polyethylen als Massenplast an erster Stelle rangierte [61, 62]. Das außerordentlich reaktive Chlor kann andererseits wie ein Generator wirken, der Reaktionen in Gang setzt und beschleunigt, nach Vollendung der Reaktion als unbedenkliches Chlorid aus dem Prozess ausscheidet und im Endprodukt nicht mehr enthalten ist. Herausragendes Beispiel dafür ist die Chlorhydrinsynthese zur Herstellung von Olefinoxiden. Insbesondere die Folgeprodukte des PO gelangen als unbedenkliche, umweltfreundliche sauerstoffhaltige Lösungsmittel in den Wirtschaftskreislauf.

Es spricht für die ungebrochene Wettbewerbsfähigkeit des Chlorhydrinprozesses, dass bis heute immer noch die knappe Hälfte des weltweit erzeugten PO nach diesem Verfahren her-

gestellt wird. In Deutschland sind es sogar 100 %, denn die Anlagen bei der BASF in Ludwigshafen, bei der Erdölchemie in Köln/Dor-magen und bei der Dow in Stade werden ebenso wie die Anlage in Schkopau in einem Chlorverbund am jeweiligen Standort nach dem Chlorhydrinverfahren betrieben.

1992 wird eine Kampagne gegen die Chlorchemie vom Zaun gebrochen. Zeitungen titeln: „Chlor ist ein Werkzeug des Teufels“ und ziehen gegen die Chlorchemie vom Leder. Es wird gefordert, die Herstellung des PO über die Chlorhydrinierungs-Route umgehend ein- und auf das zweite großtechnisch etablierte Verfahren, die Epoxidation mit Hydroperoxiden, umzustellen.

Der Deutsche Bundestag bildet eine Enquete-Kommission „Schutz des Menschen und der Umwelt“, die vom SPD-Politiker Ernst SCHWANHOLD geleitet wird. Am 18.3.1993 wird von dieser Kommission ein offizieller Fragenkatalog erstellt, der durch die gebildete Projektgruppe PO zu beantworten ist. In der zweiten Beratung dieser Projektgruppe am 21.4.1993 wird auch die Buna AG als vierter und kleinster PO-Erzeuger Deutschlands in die Arbeit mit einbezogen.

Prekär wird die Lage dadurch, dass es gerade in diesem Zeitraum zu einer Störfallserie bei Höchst kommt. SCHWANHOLD verspricht in einem Interview in der Frankfurter Rundschau am 18.3.1993 eine kritische Durchleuchtung der umstrittenen Chlorchemie: „Die Chlorchemie soll auf den Prüfstand“, fordert andererseits aber auch ein neues Risikobewusstsein ein [63].

Weiter verschärft wird die öffentliche Debatte durch die im April 1993 von der Umweltschutzorganisation Greenpeace publizierte Studie „Dioxine Factories“, die sich gegen das PVC als potentielle Dioxinquelle richtet.

Unter der an einen bekannten Filmtitel angelehnten Losung „*Spiel mir das Lied vom Chlor*“ demonstriert Greenpeace auch in Halle/Saale gegen PVC-Produkte und Chlorchemie. Die traditionell eng mit der benachbarten Chemieindustrie verbundene Bevölkerung Halles reagiert ablehnend auf die Arbeitsplätze zerstörende Aktion von Greenpeace [64a].

Bis zur Anhörung der Enquete-Kommission am 3./4.6.1993 werden die gestellten Fragen zum PO von der Projektgruppe umfassend beantwortet. Sowohl die Chlorhydrinierung als auch die Epoxidation mit Hydroperoxiden werden letztendlich als ökonomisch gleichwertig (auf Basis des BUA*-Berichtes) und ihre unterschiedlichen ökologischen Nachteile als beherrschbar angesehen (Chlorhydrinverfahren: Salzbelastung der Vorfluter, Epoxidation: Platzbedarf). Ansonsten wird akzeptiert, dass es bei professionellem Arbeiten gelingt, die Risiken des chemieinternen Umgangs mit Chlor bzw. mit Hydroperoxiden gering zu halten bzw. gegen Null gehen zu lassen. Es gelingt letztendlich, dass die beiden alternativen, großtechnisch betriebenen Verfahren zur Herstellung von PO nicht gegeneinander ausgespielt werden und der deutschen Chemieindustrie eine kaum realisierbare Umstellung der PO-Herstellung in Deutschland erspart bleibt.

* BUA - Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe

Die Aktivitäten zur Weiterführung der PO-Fabrikation in Schkopau 1993/94

- 13.1.1993 Lothar STEIN, Direktor der Sparte Organika der Buna AG, startet die Erarbeitung einer Entscheidungsvorlage zur Strategie der PO-Produktion in Schkopau. Er setzt eine Arbeitsgruppe unter Leitung von Dr. Ursula DECKER ein, in der auch der Autor maßgeblich mitwirkt .
- Jan. 1993 Die Buna AG fragt offiziell bei Dow um technische Unterstützung beim Ausbau des Chlorhydrinierungs-Prozesses in Schkopau an. Dieser Anfrage liegt der Gedanke zu Grunde, den bei Dow in Stade ungenutzt liegenden Rohrreaktor zu kaufen und in Schkopau aufzustellen. Auch am Know-how des Kolonnenverseifers ist die Buna AG interessiert.
- April 1993 Auf Einladung der Buna AG besucht eine repräsentative Dow-Delegation unter Leitung von Frank SCHOLLEMANN Schkopau, besichtigt die PO-Anlage und führt eine konstruktive Beratung mit der PO-Arbeitsgruppe. Die Buna-Seite erläutert das Vorhaben zum Ausbau der PO-Kapazitäten in Schkopau und berichtet vom Stand der eigenen Entwicklungen eines Rohrreaktors, eines Kolonnenverseifers, der Kalkabtrennung und der Lösung des AOX-Problems. Von der Dow-Seite gibt es hinsichtlich des Reaktors eine positive Reaktion. Eine verbindliche Antwort wird innerhalb von 14 Tagen zugesagt (siehe nächster Abschnitt).
- 15.5.1993 Eine interne Diskussionsgrundlage „PO-Produktion in der Buna AG nach 1995“ wird von der PO-Arbeitsgruppe vorgelegt.
- 24.9.1993 Konzept und Entscheidungsvorschlag für die PO-Produktion in der Buna AG werden im Ergebnis halbjähriger Tätigkeit gemeinsam von den Sparten Organika (Direktor Lothar STEIN) und PVC (Direktor Dr. Rolf HOCHHAUS) sowie den Bereichen Technik (Direktor Dr. Roland ADLER), Unternehmensentwicklung (Wolfgang PETERSEN) und Umweltschutz (Günter SCHOLZ) in den Vorstand eingebracht. Als Vorzugsvariante wird die schrittweise Modernisierung am Standort H-G/4-5 auf eine Kapazität von 90 kt/a im Verlauf von 4 Jahren bis Mitte/Ende 1997 vorgeschlagen.
- 5.10.1993 Der Vorstand der Buna AG entscheidet:
- Die PO-Produktion wird auf Basis des Chlorhydrinverfahrens am Standort H 51/ G 55 erhalten und in erster Stufe auf eine Kapazität von 60 kt/a ausgebaut.
 - Als Sofortmaßnahme ist die Verbrennung der beauftragten, kanzerogenen Abgase so vorzubereiten und zu realisieren, dass sie noch 1994 wirksam wird.

- Die stoffliche und energetische Verwertung der Chlororganika-haltigen, gasförmigen und flüssigen Zwangsanfallprodukte der Chlorhydrinsynthese ist durch Vertragsänderung zur Errichtung der Oxychlorierungs-Anlage mit Lurgi sicherzustellen.
- Die notwendigen F/E-Arbeiten zur Lösung der Umweltprobleme und der technologischen Maßnahmen (Rohrreaktor, Kolonnenverseifer) sowie deren Erprobung sind verstärkt zu bearbeiten und die dazu notwendigen Mittel bereitzustellen (F/E-Aufwand 1994-97: ca. 3,5 Mio. DM).
- Investitionsmittel in Höhe von ca. 40 Mio. DM für die 1. und 2. Stufe des Modernisierungsprogrammes und ca. 2,5 Mio. DM für die Sofortmaßnahmen werden bereitgestellt.

In einem 45minütigen, abendlichen Gespräch mit der PO-Arbeitsgruppe in G 59 regt der für zwei Monate an die Treuhandanstalt ausgeliehene Dow-Manager und ehemalige, langjährige Werkleiter von Stade Bernhard H. BRÜMMER an, auf Grund eigener „Break Even“-Berechnungen das Kapazitätsminimum einer neuen PO-Anlage bei 120 kt/a anzusetzen und die dafür notwendige höhere Salzfracht für die Saale umgehend genehmigen zu lassen.

15.3.1994 Bernhard H. BRÜMMER, inzwischen Geschäftsführer der Buna GmbH, erteilt den Auftrag zur Anfertigung einer Studie zum Ausbau der Chlorchemie in Schkopau an Dr. Roland ADLER (federführender Bearbeiter ist Diplomingenieur Helmut ELSNER) unter den Rahmenbedingungen:

- Umsatz des Chlorkomplexes muss mindestens 500 Mio. DM erreichen,
- Chlorproduktion von 220 kt/a:
 - Sicherung: 125 kt/a PVC-Produktion,
 - Option: Neubau 80 kt/a mit PVC-Recycling (86 kt/a),
 - eine zentrale Messwarte für den neuen Komplex unter Integration von Oxychlorierungs-, PO-, PO-Folgeprodukte- und Ethylenchlorhydrin-Anlage,
 - Versorgung von Bitterfeld mit Chlor.
- Errichtung einer PO-Neuanlage mit einer Kapazität von 120 kt/a:
 - Einleitung aller erforderlichen Schritte zur Genehmigung der Salzlast,
 - Entsorgung des DCP über Verbrennung (Option: stoffwirtschaftliche Nutzung nach Lizenzverfahren der Dow zu Propylenglykol).
- Errichtung einer PO-Folgeprodukte-Anlage mit ca. 35 kt/a.
- Ethylenchlorhydrin (ECH)-Neuanlage mit 6,5 kt/a.

- 20.5.1994 Die Studie zum Ausbau der Chlorchemie wird vorgelegt. Die Investitionsanträge werden gestellt:
- Investitionsantrag „PO-Erweiterung und Sanierung“
 - Kapazität: 120 kt/a PO,
 - Technologie: Einstrang-Anlage mit Kalkmilch-Einsatz,
 - Kapital: 169,3 Mio. DM,
 - DCF-Rate: 24%, Rückflussdauer: 4,5 Jahre,
 - Geplante Fertigstellung / Inbetriebnahme: 03/1997.
 - Investitionsantrag „PO-Folgeprodukte Erweiterung und Sanierung“
 - Kapazität: 54 kt/a, davon 20 kt/a PGs und 34 kt/a PG-Ether,
 - Technologie: Multipurpose-Anlage incl. Infrastruktur und Reststoffverwertung,
 - Kapital: 70 Mio. DM,
 - DCF-Rate: 21%, Rückflussdauer: 5 Jahre,
 - Inbetriebnahme: 03/1997.
- 4.7.1994 Die vom Unternehmen am 14.3.1994 beantragte Salzlast wird vom Regierungspräsidium Halle/Saale genehmigt: *„Der ... Chloridkonzentration von 6190 mg/l entsprechend einer Fracht von 26 t/h (23,62 t/h belegt, davon 20,4 t/h aus neuer PO-Anlage, 1,2 t/h aus der Vorbelastung der Saale) zur Sicherung der Steigerung der PO-Produktion auf 120 kt/a wird langfristig unter dem Vorbehalt von Gesetzesveränderungen zugestimmt“* [65]. (Um diese Entscheidung richtig einordnen zu können, sollte man wissen, dass sich zu dieser Zeit die Salzbelastung der Elbe aus dem Chlorhydrin-Prozess der Buna GmbH auf 1,97 % der Gesamt-Salzlast nach Einmündung der Saale in die Elbe beläuft. Die übrige Salzlast wird wie auch heute noch von der Kaliindustrie verursacht.)
- 28.11.1994 Beratung der Arbeitsgruppe Chlorchemie (Sparten Organika und PVC, Unternehmensentwicklung, Umweltschutz) in O 160 zur Präzisierung der PO-Folgeprodukt-Neuanlage verbunden mit neuer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (Tabelle 1). Durch die PO-Herstellung und seine Weiterverarbeitung wird gesichert, dass nahezu die Hälfte der das Werk Schkopau verlassenden Produkte der Chlorchemie selbst chlorfrei sind.

Fahrstraße	Produkte	Mengen (kt/a)	Investkosten (Mio. DM)
1	Mono-, Di- Tri-propylenglykol (MPG, DPG, TPG)	20	23
2	Propylenglykol-mono-methylether (PM), Dipropylenglykol-mono-methylether (DPM)	26	25
3	Propylenglykol-mono-butyl- und -ethylether (PB, PE), analoge Dipropylenglykolether (DPB, DPE)	10	22
4	Propylencarbonat (PC), Ethylencarbonat (EC)	10	12

Tabelle 1 Produkte, Mengen und Investitionskosten für die neue PO-Folgeprodukt-Anlage

Die Aktivitäten zwischen Treuhandanstalt, Buna AG/GmbH und Dow 1990-1995

- 1990 Bereits im Frühjahr gibt es erste Kontakte zwischen den Chemischen Werken Buna Schkopau und Dow. Dr. Konrad HAGEN, Dr. Maryke MÜHLENBRUCH und Dr. Ursula DECKER besuchen die PO-Anlage in Stade, diskutieren Fragen zum Chlorhydrinverfahren und stellen das Schkopauer Know-how zur Direktoxidation vor (siehe Beitrag Ursula DECKER). Dow zeigte Bereitschaft zur Zusammenarbeit bei Fragen des Umweltschutzes und der Qualität, war aber zu diesem Zeitpunkt nicht bereit, bei reaktionstechnischen Fragen (Rohrreaktor) zu unterstützen.
- 1990-93 Die PO-Anlage in Schkopau steht auf der Liste der nicht weiter zu betreibenden Anlagen der Treuhandanstalt (THA). Es werden mehrere Prüfungen der Wirtschaftlichkeit der PO-/PG-Anlage H 51/H 55/G 55 in Schkopau durchgeführt. Trotz positiver Ergebnisse laufen alle Prüfungen der Treuhandvertreter auf sofortige Abstellung hinaus, die PO-Anlage bleibt auf der Treuhand-Liste der nicht fortführungswürdigen, einzustellenden Produktionsanlagen stehen. Die Buna AG entschließt sich auf der Grundlage des im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Konzeptes, die PO-Fabrikation in Schkopau trotzdem fortzuführen und auszubauen.
- Jan. 1993 Die Buna AG fragt offiziell bei Dow um technische Unterstützung beim Ausbau des Chlorhydrinierungs-Prozesses in Schkopau an (siehe vorstehenden Abschnitt).
- April 1993 Auf Einladung der Buna AG besucht eine repräsentative Dow-Delegation Schkopau (siehe vorstehenden Abschnitt).
- Aug.-Okt. 93 Der ehemalige, langjährige Werkleiter von Stade und seit Februar 1993 in Texas

und Louisiana an der USA-Golfküste als Technologie-Direktor der Dow tätige Bernhard H. BRÜMMER wird für zwei Monate an die Treuhandanstalt ausgeliehen. Mit einer kleinen Arbeitsgruppe erarbeitet er ein „Integriertes Polyolefinkonzept“ für die durchgehende Sanierung der Unternehmen der Olefinchemie im Verbund als Vorstufe einer späteren Privatisierung [66a].

- 5.10.1993 Bei einem Kurzbesuch in Schkopau informiert sich Bernhard H. BRÜMMER in seiner Eigenschaft als Treuhandmanager über die Aktivitäten zur Fortführung der Chlor- und PO-Chemie in Schkopau (siehe vorstehenden Abschnitt).
- 3.11.1993 Bernhard H. BRÜMMER präsentiert im Dow-Center in Midland/Michigan (USA) seinen Bericht über die mitteldeutsche Chemie, die daraus resultierenden geschäftlichen Möglichkeiten und das Konzept, in Mitteldeutschland einen wettbewerbsfähigen Verbund für einen Cracker und eine Chloranlage mit der entsprechenden Weiterverarbeitung entstehen zu lassen [66b].
- 1.3.1994 Bernhard H. BRÜMMER wird Vorsitzender der Geschäftsführungen der Buna GmbH in Schkopau und der Sächsische Olefinwerke GmbH (SOW) in Böhlen [66c].
- 25.4.1994 Die Buna GmbH präsentiert der Dow Europe in Horgen die Geschäftsfelder PO, Kohlenwasserstoffe, Latices und Grundchemikalien. Zwei Tage später bekundet Dow der THA ein allgemeines Interesse an einer Kooperation. Gemeinsame Interessen gibt es vor allem auf dem Gebiete PO: Stade 420 kt, Schkopau: 50 kt, geplante Erweiterung auf 120 kt. Außerdem besitzt die Buna GmbH für Dow interessante Fachkenntnisse und eine Technologie auf dem Gebiet der Direktoxidation von Propylen zu PO [64b, 67].
- 20.5.1994 Die THA begrüßt eine Kooperation zwischen beiden Firmen im Geschäftsfeld PO ausdrücklich [64c, 68].
- 27.5.1994 Dow denkt bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht an eine Übernahme des gesamten Olefinverbundes. Es geht in dieser Zeit lediglich um einzelne Geschäftsfelder, hauptsächlich um PO und EDC [64c, 69].
- 22.6.1994 Zwischen Buna GmbH und Dow wird eine Vereinbarung über die Durchführung einer Untersuchung über Zusammenarbeit im Bereich PO unterzeichnet [64c].
- 28./
29.6.1994 Die Aufsichtsräte der Buna GmbH und der SOW Böhlen GmbH genehmigen das „stand alone“-Konzept, das als ein wesentliches Element die Fortführung und den Ausbau der PO-Herstellung im Rahmen der Chlorchemie in Schkopau enthält [64d].

- 21.7.1994 Ein reichliches Jahr nach der Beratung vom April 1993 in Schkopau übermittelt Dow der Buna GmbH einen „Letter of Intent“ zu einem Joint Venture zwischen Dow Deutschland, Stade und Buna GmbH zur Errichtung einer 120 kt/a PO-Anlage in Schkopau, einschließlich der Lieferung des in Stade vorhandenen Rohrreaktors:
- Paragraph 1: Joint-Venture
 - Paragraph 2: Dow liefert Technologie als Sachkapital
 - Paragraph 13: Ziel der Absichtserklärung besteht darin, die Verhandlungen zu beschleunigen.
- 18.8.1994 Das Präsidium der THA stimmt nach kontroverser Diskussion dem „stand alone“-Konzept der Buna GmbH mit dessen wichtigsten Vorhaben zu: Chlorkomplex (60 Mio. DM), PO-Erweiterung (169), PO-Folgeprodukte (90), Reststoffverwertungsanlage (140) in Schkopau und PO-Styrol-Komplex (590) in Böhlen [64d].
- 14.9.1994 Die Landesregierung Sachsen-Anhalts gibt ein eindeutiges Bekenntnis zu einem ökonomisch und ökologisch sinnvollen Chlorchemieverbund ab [64e, 70].
- 21.9.1994 Elmar DEUTSCH und Edward WILSON legen dem Executive Committee von Dow in Midland/Michigan (USA) ihre Überlegungen für eine Gesamtübernahme des Olefinverbundes vor. Dow Deutschland erhält „grünes Licht“ für Verhandlungen mit der THA [64c].
- 28.9.1994 Dow bekundet offiziell das Interesse am Olefinverbund mit einer Absichtserklärung, das Restrukturierungspotential mit dem Ziel einer Beteiligung am Unternehmen zu untersuchen („Letter of Intent“) [64e,f].
- 5.12.1994 Das Dow-Team präsentiert der THA einen Geschäftsplan, der in einigen Punkten deutlich vom „Letter of Intent“ abweicht. Acht Geschäftsfelder fallen ganz heraus, darunter die EO- und PO-Fabrikation sowie ihre Folgeprodukte [64e, 66d].
- 22.12.1994 Das Präsidium der THA stimmt der Übernahme des Olefinverbundes durch Dow zu. Zeitgleich finden in Berlin eine Pressekonferenz und in Schkopau eine Belegschaftsversammlung statt. Die Stilllegungen der EO-, PO- und HDPE-Anlagen sind beschlossen und werden verkündet [64e].
- Frühjahr 95 Nach erneuter interner Prüfung entscheidet sich das bereits vor Ort agierende Dow-Integrationsteam endgültig gegen die Fortführung von EO und PO am Standort Schkopau. Trotz der aktuell gegebenen guten Voraussetzungen besitzt aus Sicht des Dow-Integrationsteams auf längere Sicht die Herstellung von PO nur an einem Küstenstandort eine nachhaltige Perspektive [64g, 71].

Die Übernahme durch Dow 1995 und die Aktivitäten bis zur Schließung der Schkopauer PO-Anlage 1997

Im Januar 1995 werden infolge der Kälteeinwirkung und auf Grund technischer Schwierigkeiten in der PO-Anlage die AOX-Werte im Abwasser erneut und wiederholt überschritten. Das Problem besteht darin, dass ein AOX-Wert von <1mg/l im Zulauf zur Saale garantiert eingehalten werden muss. Die laufenden, eng mit dem Betrieb abgestimmten F/E-Arbeiten zur Senkung der AOX-Werte werden beschleunigt, die Empfehlungen zur Einhaltung der AOX-Werte werden sofort umgesetzt [72]:

- In den Chlorhyrinierungstürmen wird ein bestimmter, niedriger Pegel an Sauerstoff gehalten und die Rückführung PO- und Aceton-haltiger Wässer in die Chlorhydrinierungsstufe wird vermieden, um die Bildung von Chloracetonen (CA) zu verhindern.
- In der Verseiferstufe werden hohe Temperaturen realisiert, um AOX-Verbindungen weitgehend auszutreiben.
- Von Hydrinbütte und Abwasserbehälter B 302 werden in kurzen Abständen Proben gezogen, im PO-Labor mit konventioneller GC-Analytik untersucht und daraus der Gesamt-AOX-Gehalt nach der empirisch ermittelten Formel berechnet:

$$\text{Gesamt-AOX} = 1,51 \text{ DCP} + 170 (1\text{-CA}) + 2,035$$

Durch Anlagen- und Fahrweiseoptimierung sowie Ausdehnung und Qualifizierung der AOX-Analytik vor Ort gelingt es der PO-Mannschaft unter Leitung von Hans BÜHLOW (PO-Anlage) und Dr. Marlies HELBING (PO-Laborleiterin seit 1991), die organische Abwasserbelastung zu reduzieren und die AOX-Werte wieder einzuhalten. Im Mai 1995 liegen die AOX-Werte im Zulauf zur Saale bei 0,52 mg/l (im Jahresdurchschnitt 1994 bei 0,62 mg/l).

Am 1.6.1995 übernimmt Dow die wirtschaftliche Verantwortung für die Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH (BSL). Die Stilllegung der PO-Anlage bleibt beschlossene Sache. Jedoch wird die Anlage zur Verarbeitung des im Böhleiner Cracker [73a] anfallenden Propylens noch solange betrieben, bis die in Schkopau neu zu errichtende Polypropylen-Anlage [73b] die frei werdenden Propylen-Mengen aufnehmen kann.

Am gleichen Tage geht die am 5.10.1993 beschlossene Thermische Abgasreinigungsanlage „TAR Propox“ in Betrieb. Die von „KEUCITEX Energie & Umwelttechnik“ Krefeld erbaute, relativ kleine Verbrennungsanlage versetzt den Betreiber erstmals in die Lage, die Emissionsgrenzwerte bei kanzerogenen Stoffen in den Schkopauer PO-, PG- und ECH-Anlagen in H 51/H 55/G 55 einzuhalten (Bild 15) [74].

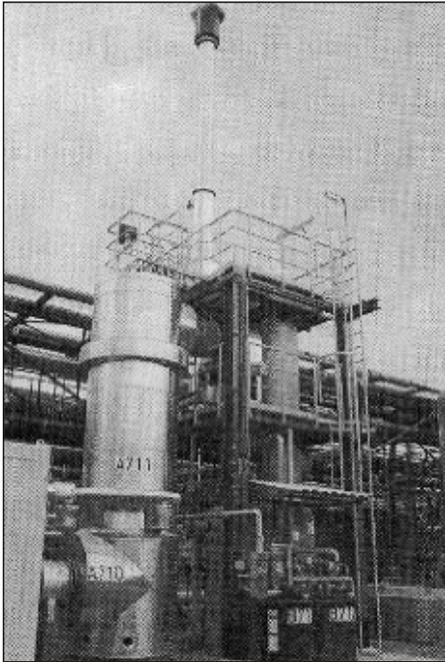


Bild 15 Neu errichtete „TAR Propox“ zur Verbrennung der kanzerogenen Abgase der PO-, PG- und ECH-Anlage

Die PO-Anlage H 51 ist mittlerweile die älteste Anlage im Werk Schkopau. Sie wird mit neuesten Pumpen bestückt, die wichtigsten Ausrüstungen werden dem modernen Stand der Technik angepasst und ein umfassender Korrosionsschutz wird vorgenommen. Am 18.11.1995 wird ein Prozessleitsystem zur Fernsteuerung der Destillationsanlage (Bild 16) in G 55 von der Messwarte H 51 aus in Betrieb genommen [75]. Innerhalb von 14 Tagen ist es von der Rösberg Engineering Ingenieurgesellschaft für Automation geplant, programmiert und montiert worden (Bild 17). Die finanziellen Aufwendungen von knapp einer halben Million DM haben sich innerhalb von fünf Monaten amortisiert.

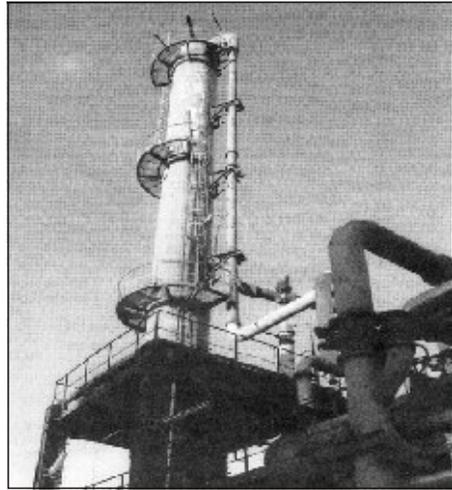


Bild 16 Destillationskolonne zur PO-Feinreinigung in G 55



Bild 17 Die Steuerung der PO-Destillationsanlage in G 55 mittels der neuen Prozessleittechnik von der Messwarte H 51 aus

Diese Maßnahme ermöglichte es, die bis dahin in H 51, H 55 und G 55 vorhandenen drei Schichtmeisterbereiche zusammen zu führen. Die Anlagenbesetzung konnte erneut reduziert werden (im Zeitraum von 1990 bis 1995 verringerte sich die Mitarbeiterzahl der PO-/PG-Abteilung von mehr als 110 auf weniger als 40 Mitarbeiter). Im Ergebnis aller dieser Maßnahmen zur Anlagenertüchtigung konnten die Produktionskosten um 30 % gesenkt werden.

Als letzte Aktivität zur Ertüchtigung der PO-Anlage und zur Erfüllung behördlicher Auflagen wurde im Juni 1996 nach einer Rekordbauzeit von vier Monaten eine zweite Abgasverbrennungsanlage „TAR 2 Propox“ in Betrieb genommen (Bild 18), die nunmehr alle Abgase des PO-Komplexes verbrennen kann (Bild 4). Nachdem die kanzerogenen Abgase der PO-Anlage während einer Großabstellung im Dezember 1996 auf die neuere und größere „TAR 2 Propox“ aufgeschaltet worden sind, geht die „TAR 1 Propox“ wieder außer Betrieb [76].

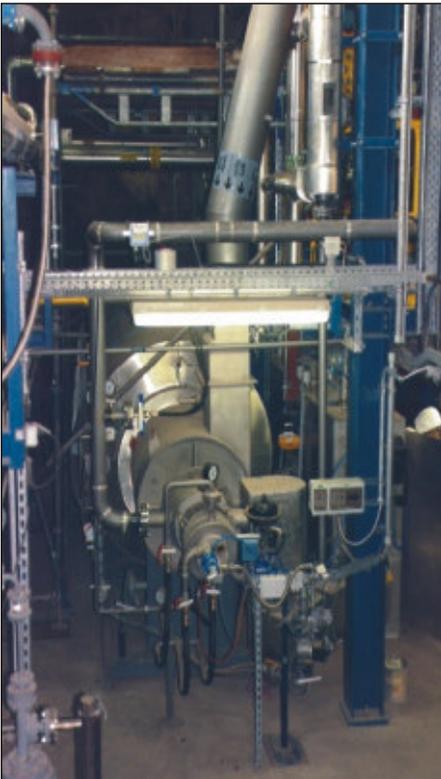


Bild 18 Brennkammer der Abgasverbrennungsanlage „TAR 2 Propox“

Bild 19 zeigt Abteilungsleiterin Dr. Marlies HELBING (seit Februar 1996 bis zur Abstellung) bei einer Vor-Ort-Beratung über letzte Maßnahmen zur Inbetriebnahme der neuen Verbrennungsanlage gemeinsam mit den KEUCITEX-Spezialisten Dieter GERARDS und Stefan SLONSKI sowie den Schichtleitern Lothar REICHINNEK, Heinz BASUS und der Betriebschemikerin Birgit ZIELER. Die PO-Anlage ist nunmehr insgesamt emissionsfrei betreibbar, alle Auflagen des Umweltschutzes sind erfüllt.



Bild 19 Abteilungsleiterin Dr. Marlies HELBING (rechts) bei einer Vor-Ort-Beratung über letzte Maßnahmen zur Inbetriebnahme der „TAR 2 Propox“

Obwohl den Mitarbeitern bekannt war, dass die PO-Anlage zur Schließung vorgesehen ist, steckten sie den Kopf nicht in den Sand, sondern engagierten sich bei der Umsetzung der technischen Maßnahmen, der Verbesserung der Anlagenfahrweise und -stabilität sowie der Arbeitssicherheit. Bereits während der letzten Arbeitsperiode übernahmen 12 Mitarbeiter der Anlage Aufgaben in anderen Bereichen des Unternehmens. Frau Dr. HELBING leitete neben der PO-/PG-Abteilung den Aufbau des neuen Schkopauer Zentrallabors und übernahm die Funktion der Qualitätsbeauftragten des Unternehmens. Durch den aktiven Einsatz aller Mitarbeiter, die bis zur Außerbe-

triebnahme in der Anlage verblieben sind, konnte der Weggang des Fachpersonals ohne Beeinträchtigungen kompensiert und der Anlagenbetrieb erfolgreich bewältigt werden. Auf Grund ihrer Qualifikation und ihres Engagements konnten die meisten der Mitarbeiter nach der Abstellung der PO-Anlage in den neu errichteten und in dieser Zeit gerade anlaufenden Neuanlagen Polypropylen [73b], Polystyrol und Syndiotaktisches Polystyrol (SPS) [73c] bzw. im Zentrallabor [73d] eine neue Tätigkeit aufnehmen.



Bild 20 Die letzte Schicht in der PO-Anlage H 51 am 28. November 1997

In den Vormittagsstunden des 28.11.1997 geht die PO-Anlage für immer außer Betrieb [4]. Bild 20 zeigt die Abschaltung der Anlage durch Frau Dr. Marlies HELBING in Anwesenheit der Mitarbeiter und der letzten Schichtbesetzung. Das letzte Jahr war sehr erfolgreich, denn mit weniger Personal und der Einsparung der Hälfte des Reparaturfonds wurden bis zum Zeitpunkt der Abstellung 43 kt PO erzeugt (Bild 13), hochgerechnet auf die Jahresscheibe ist das ein Spitzenwert von 47,3 kt/a.

Zusammenfassung

In der Chlorhydrinierungs-Anlage in Schkopau werden über fast 60 Jahre hinweg zuerst von 1938 bis 1971 vorwiegend EO, dann von 1971 bis 1976 parallel zueinander EO und PO und ab 1977 ausschließlich PO hergestellt. Den höchsten Ausstoß erreicht die Anlage mit 48 kt/a PO im Jahr 1984. Die Bedingungen und die Entwicklung in den einzelnen Phasen werden beschrieben. Das Ringen um den Fortbestand der Schkopauer PO-Anlage in den Jahren nach der Wende wird an Hand einer Chronologie nacherlebbar. Im November 1997 geht die PO-Anlage außer Betrieb. Chemie und Technologie des Chlorhydrinverfahrens zur PO-Herstellung werden erläutert. Die Verwendung und Nützlichkeit von EO und PO werden aufgezeigt

Literaturverzeichnis

- [1] SRI International, Ethylene Oxide Market Report 2003
- [2] Internet//de.Wikipeda.org/wiki.PO
- [3] Landeshauptarchiv Sachsen-Anhalt (LHASA), Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 3749
- [4] „Propylenoxid-Anlage: Eine der ältesten Anlagen ging in den Ruhestand“, BSL aktuell, 17.12.1997, S. 5
- [5] C. A. v. WURTZ: Liebigs Ann. Chem. 110 (1859),125
- [6] OSER: Liebigs Ann. Chem. Spl. 1 (1861), 255
- [7] L. v. CARIUS: Liebigs Ann Chem. 126 (1863), 195
- [8] W. MARKOWNIKOW: Liebigs Ann. Chem. 153 (1870), 251
- [9] J. READ, M. M. WILLIAMS: J. chem. Soc. (London) 111 (1917), 240
- [10] M. GOMBERG: J. Amer. Chem. Soc. 41 (1919), 1414
- [11] H. SCHRADER: Angew. Chem. 42 (1929), 541
- [12] E. BUSS, A. ROCKSTUHL, D. SCHNURPFEIL: J. Prakt. Chem. 324 (1982), 197
- [13] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 3, Urban und Schwarzenberg, München Berlin, 1953, S. 130
- [14] R. HOCHHAUS, R. FALKE, S. HECHT, T. KÖRNER, W. STEINAU: „Zur Geschichte der Chlorchemie im Buna-Werk Schkopau“, Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie Mitteldeutschlands, Heft 2/1997, S. 4
- [15] H. REHMANN: „Zur Geschichte des ersten deutschen Buna-Synthesekautschukwerkes in Schkopau“, Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie Mitteldeutschlands Heft 1/1996, S. 4
- [16] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 894
- [17] E. DORRER: „Bericht über den Betrieb der Reichsanlage Schkopau bis 1. November 1940“, 13.11.1940, LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 1190, Blätter 2-17

- [18] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 1082, Blätter 1-3
- [19] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 839, Blatt 205
- [20] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 839, Blätter 40, 190 und 261
- [21] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 1085
- [22] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 839, Blatt 10
- [23] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 839, Blatt 53
- [24] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 839, Blätter 62, 95
- [25] W. MÜLLER, E. DORRER: „Bericht. Betriebsunfall in der Äthylenoxydfabrik am 10. November 1940“, LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 898, Blätter 5-27
- [26] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II/1 496
- [27] Interview des Autors mit Dr. H. JAHN am 26.7.2006
- [28] J. MENNIG: „Handschriftliche Zuarbeit an DC GEIPEL als Zuarbeit an Gen. Dir. BÄRWINKEL“, 12.2.1976, LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 4015
- [29] LANGE, L. MÖGLING: „Abschlussbericht: Verfahrensverbesserung EO“, Unternehmensarchiv Dow Olefinverbund GmbH, Schkopau, Rep. III/1 3090
- [30] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II/2 1273
- [31] H. JOHN: Betriebskundliches Lehrbuch „Äthylenoxydfabrik“, 1963, LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II/2 1464
- [32] NAUMANN: Betriebskundliches Lehrbuch „Glykolfabrik“, 1964, LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, B107
- [33] HÄLSCHKE: Betriebskundliches Lehrbuch „Hydrieräthylenfabrik“, LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, B133
- [34] D. SCHNURPFEIL: „Inhibierung wässriger Kühl- und Wärmeübertragungsmittel“, in G. REINHARD: „Aktiver Korrosionsschutz in wässrigen Medien“, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1996, S. 76

- [35] Regeniervorschrift für gebrauchte Gefrierschutzmittel-Wasser-Mischungen (GWM) Kombinat VEB Chemische Werke Buna, Schkopau, 29.12.1982
- [36] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 3342
- [37] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II/2-369
- [38] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 3957
- [39] LHASA, Abt. Merseburg, SED BL Halle IV/B-2/3/178
- [40] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 3315
- [41] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 3346
- [42] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 3332
- [43] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 4304
- [44] LHASA, Abt. Merseburg, SED KL Buna, IV/D-4/05/023
- [45] LHASA, Abt. Merseburg, SED KL Buna, IV/D-4/05/029
- [46] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 3253
- [47] L. WEBER: „Kurzbericht: Laborverfahren zur Herstellung von EO nach dem Chlorhydrinverfahren“, 1971, Unternehmensarchiv Dow Olefinverbund GmbH, Schkopau, Rep.III/1-5141
- [48] G. HEIDECKE: „Untersuchungen zur Äthylenchlorhydrin-Synthese“, Diplomarbeit, Betreuer: Dr. D. SCHNURPFEIL, Sektion Verfahrenschemeie, TH Leuna-Merseburg, 1972
- [49] M. BELLMANN: „Untersuchungen zur Propylenchlorhydrin-Synthese“, Diplomarbeit, Betreuer: Dr. D. SCHNURPFEIL, Sektion Verfahrenschemeie, TH Leuna-Merseburg, 1973
- [50] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 2918
- [51] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 5907
- [52] J. MENNIG: „Bericht: Rationalisierung des Chlorhydrinverfahrens zur Absicherung einer PO-Kapazität von 50 kt/a“, November 1984, Unternehmensarchiv Dow Olefinverbund GmbH, Schkopau, Rep. III/1 - 7659

- [53] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, B203
- [54] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 2961
- [55] LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 3758/3759
- [56] KOZYK: Schreiben des GD v. 27.4.1984 an GD Kombinat Gasanlagen QUECK zur Klärung eines Problems, LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. II 5794
- [57] J. P. WIEGNER, D. HERRMANN, D. SCHNURPFEIL, H. KRÜGER, M. PARTHEY: DD 285 092, 5.12.1990
- [58] L. STEIN, R. HOCHHAUS, R. ADLER, W. PETERSEN, G. SCHOLZ (Federführung: D. SCHNURPFEIL): „Konzept und Entscheidungsvorschlag für die Propylenoxid-Produktion in der Buna AG“, Schkopau, 24.8.1993
- [59] D. SCHNURPFEIL, R. WAGNER: „Umstellung der PCH-Verseifung von Carbidkalk-auf Frischkalk-Milch“, Interner F/E-Bericht, Sparte Organika der Buna AG, 19.12.1991
- [60] J. P. WIEGNER, J. HILLMANN, D. SCHNURPFEIL: „Verfahren zur Herstellung hoch reiner Glykoletheracetate“, DE-Patent 1995
- [61] R. HOCHHAUS, W. STEINAU: „Zur Geschichte der Polyvinylchlorid-Produktion im Buna-Werk Schkopau“, Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie Mitteldeutschlands, Heft 3/1997, S. 4
- [62] U. PFANNMÖLLER, K.-D. WEISSENBORN: „Zur Geschichte der PVC-S Produktion im Buna-Werk Schkopau (1956-1996)“, Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie Mitteldeutschlands, Heft 4/1997, S. 4
- [63] „Die Chlorchemie soll auf den Prüfstand“, Frankfurter Rundschau, Jahrgang 49, Nr. 65/11, 18.3.1993, S. 1 und 14
- [64] R. KARLSCH, R. STOKES: „Die Chemie muss stimmen Bilanz des Wandels“, Edition Leipzig 2000, a) S. 110, b) S. 131, c) S. 132, d) S. 127, e) S.133, f) S. 130, g) S.140
- [65] Regierungspräsidium Halle an Buna GmbH: Nachtrag vom 4.7.1994 zur wasserrechtlichen Nutzungsgenehmigung vom 1.3.1973
- [66] B. H. BRÜMMER: „Das Kanzlerversprechen“, Mitteldeutscher Verlag, Halle (Saale), 2002, a) S. 9 und 36, b) S. 41, c) S. 43, d) S. 88, e) S. 25

- [67] E. DEUTSCH: Schreiben des Vorstandes Dow Deutschland Inc. an die Präsidentin der THA, B. BREUEL, 27.4.1994
- [68] K. SCHUCHT: Schreiben des Vorstandes der THA an E. DEUTSCH, Vorsitzender Dow Deutschland Inc., 20.5.1994
- [69] E. DEUTSCH: Schreiben an B. H. BRÜMMER, 27.5.1994, BSL Unternehmensarchiv, Rep. X 1027
- [70] R. HÖPNER, J. GRAMKE: Brief des Ministerpräsidenten und des Wirtschaftsministers des Landes Sachsen Anhalt an die Präsidentin der THA, B. BREUEL, 14.9.1994
- [71] R. KARLSCH: Interview mit Bart GROOT am 10.9.1999 in Schkopau (58g)
- [72] D. SCHNURPFEIL, V. VOERCKEL, L. MIKOLAJZYK, R. WAGNER, I. KOCH, D. RICHTER, A. NEIDHARDT: „Bericht zur Lösung der AOX-Probleme des Chlorhydrinierungsprozesses“, Interner F/E-Bericht Sparte Organika, Buna GmbH, Schkopau, 15.2.1995
- [73] Dow Olefinverbund GmbH: „10 Jahre Dow in Mitteldeutschland“, Gehrig Verlagsgesellschaft mbH, Merseburg 2005, a) S. 42, b) S.47, c) S. 56, d) S. 28
- [74] „TAR Propox in Funktionsprobe“, aufwärts Buna, 28.6.1995, S. 6
- [75] „Propylenoxid/glykole: Älteste Anlage nun prozessgesteuert“, BSL aktuell, 6.12.1995, S.3
- [76] „Propylenoxid-Anlage: Neue Verbrennungsanlage für Abgase geht in Betrieb“, BSL aktuell, 11.12.1996, S. 3

Autorenvorstellung



Dieter SCHNURPFEIL

- 1941-1962 in Dessau geboren und zur Schule gegangen, Abitur 1960, Armeedienst in Halle/Saale
- 1962-1967 Studium der Stoffwirtschaft an der TH Leuna-Merseburg (Dipl. Chemiker: „Umlagerungen bei elektrophilen Olefinadditionen“)
- 1967/1968 Mitarbeiter der Forschungsabteilung Petrolchemie im Leuna-Werk II beim späteren Professor Dr. G. ZIMMERMANN („Cyclopentadien-Analytik“)
- 1968-1972 wissenschaftlicher Assistent bei Professor Dr. W. PRITZKOW am Institut für Organische Grund- und Zwischenprodukte der TH Leuna-Merseburg (Dr. rer. nat.: „Katalyse der Diels-Alder Reaktionen des Cyclopentadiens mit Acrylmonomeren“)
- 1972-1982 wissenschaftlicher Oberassistent bei Professor Dr. W. PRITZKOW am Wissenschaftsbereich Petrolchemie der TH Merseburg (Dr. habil.: „Katalysierte Flüssigphasenoxidation von Olefinkohlenwasserstoffen“)
- 1982-1990 Mitarbeiter und Leiter des Forschungsbereiches der Betriebsdirektion Organische Spezialprodukte der Chemischen Werke Buna Schkopau (u.a. „Acrylnitril“, „Propylenoxid“ und „Gefrierschutzmittel“)
- 1990-1995 Leiter der Forschungsgruppe „Ethylenoxid, Propylenoxid und Folgeprodukte“ in der Sparte Organika der Buna AG/GmbH
- 1996-2003 Mitarbeiter und Teilprojektleiter im „Change Management“-Bereich der BSL Olefinverbund GmbH (heute: Dow Olefinverbund GmbH)
- 1.3.2003 in „passiver Phase“ Altersteilzeit
- 15.4.2004 Vortrag „Propylenoxid“ beim SCI e.V. in Merseburg
- 1.10.2005 Ruhestand

ZUR GESCHICHTE DER PROPYLENOXID-/ PROPYLENGLYKOL-ANLAGE DER DOW IN STADE

von Rita Horeis

The Dow Chemical Company und die Stadt Stade

Eine geniale Idee

Alles begann mit einer genialen Idee des amerikanischen Forschers und Chemikers Herbert Henry DOW (1866-1930). Gegen Ende des 19. Jahrhunderts war Herbert Henry DOW (Bild 1) überzeugt davon, Brom kostengünstig durch die Elektrolyse von Salzsole herstellen zu können. Nach Jahren des Forschens und Experimentierens gelang dem Erfinder im Jahr 1897 der Durchbruch. In Midland/Michigan (USA) gründete er jenes Unternehmen (Bilder 2 und 3), das bis heute seinen Namen führt, die The Dow Chemical Company (Dow) [1].

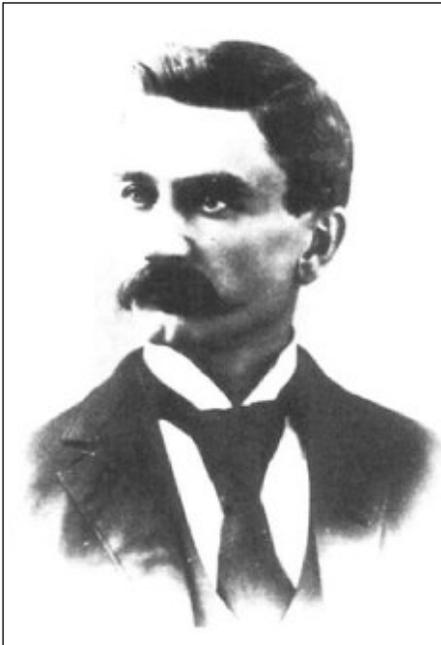


Bild 1 Herbert Henry DOW (1866-1930)
Forscher und Erfinder

Den innovativen Geist ihres Gründers weiterführend hat sich die Firma in den nun mehr als hundert Jahren ihrer Geschichte kontinuierlich fortentwickelt und stellt heute eine breite Palette von mehr als 3.300 Produkten (Basischemikalien, Agrarchemikalien, Konsumprodukte und Pharmazeutika) her. Mit mehr als 42.000 Mitarbeitern in 165 Produktionsstätten und 37 Ländern erwirtschaftete Dow im Jahre 2005 46 Milliarden Dollar Umsatz [2].



Bild 2 Die erste Produktionsstätte von H. H. DOW 1890

Dow Europa

Auf Grund des weltweit steigenden Bedarfs an chemischen Produkten gründete die Dow nach dem zweiten Weltkrieg zahlreiche neue Produktionsstätten außerhalb der Vereinigten Staaten. 1952 wurde die erste Niederlassung des Konzerns in Europa etabliert und seit 1974 befindet sich der Sitz der Europazentrale in Horgen bei Zürich (Schweiz). Mit 13.000 Mitarbeitern in 13 Ländern verfügt der europäische Zweig des Unternehmens über 9 Forschungs- und Entwicklungszentren und über 33 Produktionsstätten. Anlagenkomplexe von internationaler Bedeutung befinden sich in



Bild 3 Das Gelände in Midland 1902

Terneuzen (Niederlande) und Tarragona (Spanien), sowie in Stade, Schkopau und Böhlen (Deutschland). Ein Drittel des weltweiten Umsatzes des Dow Konzerns wird heute in Europa erzielt [1].

Dow Stade, Deutschland

Im Jahr 1965 wurden im europäischen Verwaltungszentrum des Dow Konzerns erste Überlegungen angestellt, in Europa künftig auch die klassischen Dow Produkte Chlor und Chlorderivate herzustellen. Als mögliche Standorte hierfür wurden Delfzijl in den Niederlanden, Bayonne in Südfrankreich und der nordwestdeutsche Küstenraum in die nähere Auswahl einbezogen. Hauptauswahlkriterien für die Standortwahl waren hierbei:

- ein erschlossenes Industriegelände,
- günstige Verkehrsanbindungen,
- ausreichende Wasser- und Energieversorgung,
- Salzgewinnung durch Aussolung.

1967 wurden erste Kontaktgespräche mit den zuständigen Ministerien der Niedersächsischen Landesregierung in Hannover aufgenommen, die durch Bereitstellung großer Industrieflächen und finanzieller Hilfen die Ansiedlung großer Industrieunternehmen in der strukturschwachen Elbe-Weser-Region fördern wollte. Auf Grund der hier vorhandenen Steinsalzlager und der Lage am Weltseeschiffahrtsweg Elbe rückte bei den Verhandlungen schon bald der Stader Raum als möglicher Standort ins Blickfeld. Im Juni 1968 wurden die ersten Versuchsbohrungen in den Moorwiesen zwischen dem Pulverweg und der Gemeinde Schölisch durchgeführt, um die für die geplante Anlage unabdingbaren Salzvorkommen zu erkunden. Nach erfolgreichem Abschluss der umfangreichen Bohrprogramme und der Verhandlungen mit den Behörden wurde im Herbst 1968 Stade-Bützfleth als Standort für den Beginn der Chlorproduktion in Europa ausgewählt (Bild 4). Die wichtigsten Kriterien für diese Entscheidung waren:

- die umfangreichen Steinsalzvorkommen guter Qualität in diesem Gebiet (Bild 4),
- günstige Energieversorgung mit Erdgas und Anschluss an das vorhandene Stromverbundsystem,
- ein geeignetes Betriebsgelände ausreichender Größe in verkehrsgünstiger Lage,
- Infrastrukturhilfen der öffentlichen Hand wie z.B. der Bau eines Schiffsanlegers, Geländeaufspülung, Schutzdeich, Bahngleisanbindung u.a.,
- relative günstige Entfernungen zu den Schwerpunkten der europäischen Industrie und damit zu den Großabnehmern der Produkte sowie zum Hauptlieferanten des Werkes, dem Dow-Schwesterwerk Terneuzen (Niederlande),
- die Möglichkeit, Rohmaterialien und Produkte mit Seeschiffen an- und abzutransportieren.

Seit Baubeginn im Jahre 1969 (Bild 5) ist der Anlagen-Komplex der Dow in Stade auf dem Bützflether Sand zu einem der größten und bedeutendsten Industriebetriebe in Niedersachsen gewachsen (Bild 6). Auf einem Gelände von 550 Hektar werden Basis- und Endprodukte produziert, die weltweit vertrieben werden (Bild 7). In dem Werk sind heute 1.500 Mitarbeiter beschäftigt und mit einer Produktion von 185.000 t/Monat nimmt das Werk Stade einen wichtigen Platz innerhalb des Gesamtkonzerns ein [1].

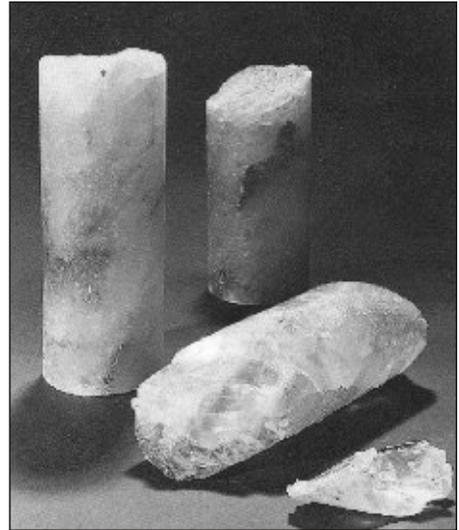


Bild 4 Bohrkerne aus dem Salzstock Ohrensen

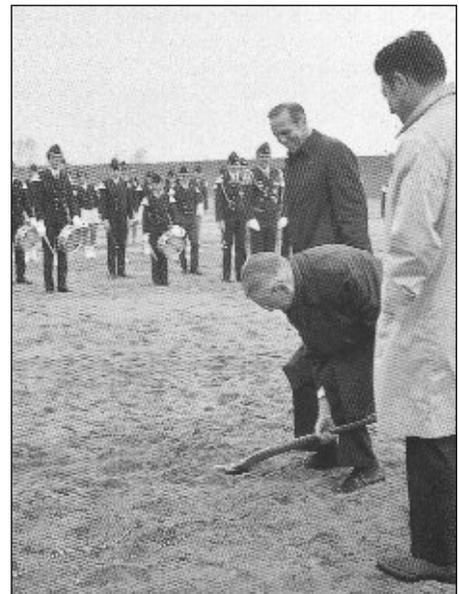


Bild 5 Der offizielle "Erste Spatenstich"



Bild 6 Dow Deutschland Anlagengesellschaft mbH: Blick auf den elbseitigen Teil des 550 Hektar großen Werksgeländes in Stade-Bützfleth

PROPYLENOXID
ANLAGE

PROPYLENOXID (PO)

Dient unseren Kunden zur Herstellung von:

- Schmierölzusätzen
- Fotofilmen, Kinofilmen
- Polyurethan (PU)

PU findet Anwendung in der Fertigung von:

- Matratzen, Autositzen
- Winterbekleidung
- Teppichböden, Tartanbahnen
- Schuhsohlen
- Kühlschranksisolierungen usw.

PROPYLENGLYKOL (PG)

Dient unseren Kunden zur Herstellung von:

- Frostschutzmitteln
- Zusätzen für Bremsflüssigkeiten
- Polyesterharzen

Polyesterharz findet Anwendung in der Fertigung von:

- Karosserie-Reparatur-Sets
- Sportbooten
- Surfboards usw.

Bild 8 Aus der Dow-Werbung: Anwendungsgebiete der Produkte Propylenoxid und Propylenglykol

Die Stadt Stade damals und heute

Stade, die mehr als 1000jährige Hafen- und Handelsstadt an der Schwinge, ist das historische Zentrum zwischen Elbe und Weser. Als aufblühendes mittelalterliches Stadtwesen erreichte Stade ab 1250 den Höhepunkt mit weit reichenden Handelsverbindungen und einer eigenen Verfassung von 1279, die im „Silbernen Kodes“ niedergelegt wurde.

- 1645-1712 Unter schwedischer Herrschaft wurde Stade Landfestung, Garnisons- und Verwaltungsstadt.
- 1659 Großer Stadtbrand: Über zwei Drittel der Stadt sank in Schutt und Asche (ca. 500 Häuser).
- 1712 Die Dänen eroberten Stade.
- 1715 Die Landesherrschaft über Stade und die Herzogtümer Bremen-Verden ging an das Kurfürstentum Hannover über.
- 1866 Die Preußen kommen. Die Herzogtümer wurden preußische Provinz mit Sitz in Stade.
- 1972 Die vorbildliche Restaurierung der historischen Altstadt begann (Bild 8).
- 1978 Der Regierungsbezirk Stade wurde mit dem Regierungsbezirk Lüneburg (mit Sitz in Lüneburg) zusammengelegt. Eine über 300jährige Verwaltungskontinuität ging damit zu Ende.

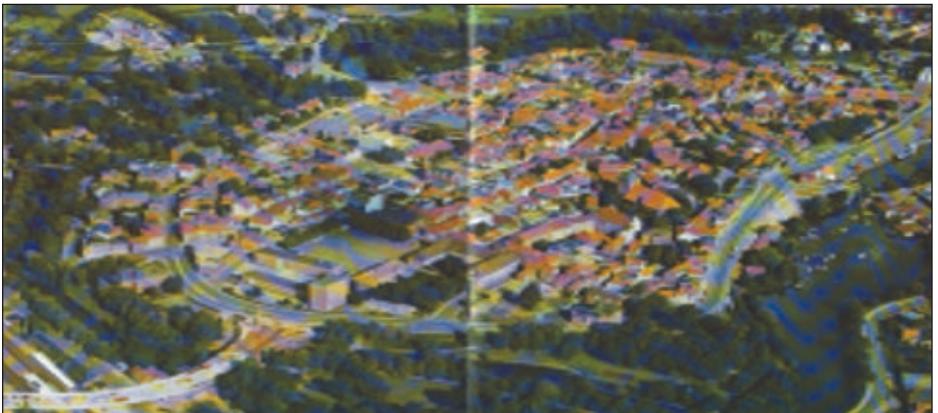


Bild 8 Stader Altstadt

ZUR GESCHICHTE DER PROPYLENOXID-/PROPYLENGLYKOL-ANLAGE DER DOW IN STADE

Straßenführung und Hausgrundrisse entstammen weitgehend dem Spätmittelalter. Bis auf wenige vom Großen Stadtbrand 1659 verschont gebliebene Schmuckstücke der bürgerlichen Häuserarchitektur, wie z.B. Hökerhus und Traufenhaus, stammen die meisten Häuser aus der Wiederaufbauperiode nach 1659. Repräsentative Bauten aus der Schwedenzeit prägen das heutige Stadtbild:

- das Zeughaus von 1698,
- der Schwedenspeicher von 1705 (Bild 9),
- das 1667 wieder aufgebaute Rathaus.



Bild 9 Alter Hafen mit Kunsthaus und Schwedenspeicher

65.000 BRT sowie eines Flugzeugwerkes an der B 73. Heute leben 46.000 Einwohner in Stade [3].



Bild 10 Industrie an der Elbe bei Stade am Bützflethersand: Blick auf die biologische Kläranlage der Dow



Bild 11 Industrie an der Elbe bei Stade am Bützflethersand: Blick auf das Aluminium-Werk

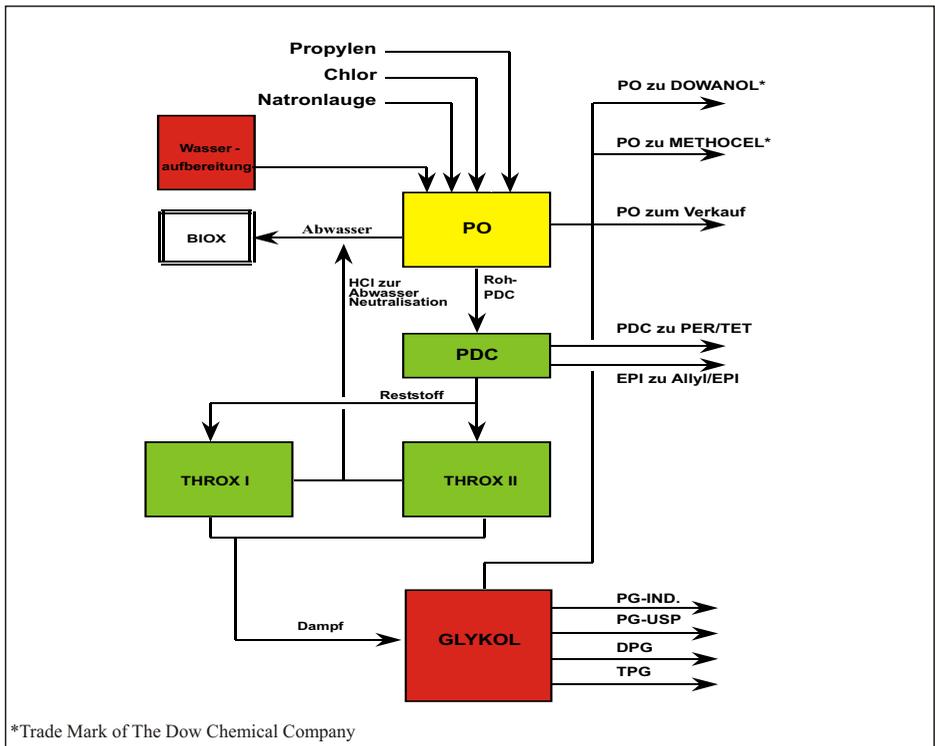
Häfen, Schiffbau und Ziegeleien kennzeichneten ehemals die Wirtschaft in und um Stade. Die Stadt ist auch heute wirtschaftlicher und kultureller Mittelpunkt der Region. In den 60er Jahren siedelte sich Großindustrie am Elbufer an: Saline, Kraftwerk, chemische Industrie, Aluminium-Produktion (Bilder 10 und 11), Bau eines Überseehafens für Schiffe bis zu

Die Propylenoxid- und Propylen- glykol-Produktion in Stade

Die Technologie

Die Herstellung des Propylenoxids (PO) kann mit verschiedenen Techniken auf mehrere Arten erfolgen. Stade hat sich für den Weg über das Propylenchlorhydrin entschieden. Aus den Ausgangsprodukten Propylen, Chlor, Wasser und Lauge werden das PO und einige Nebenprodukte hergestellt, die im Werksverbund Stade weiterverarbeitet werden. Die Lage an der Elbe und die Nähe zum Salzstock in Ohrensen, von wo das Salz für die Chlorpro-

duktion kommt, sind entscheidende Faktoren für die Standortwahl des Werkes Stade. Ebenso wie beim PO gibt es auch in der Herstellung des Propylen glykols (PG) mehrere Herstellungswege. In Stade werden PO und Wasser unter hohem Druck und bei hohen Temperaturen zu Propylen glykolen umgesetzt. Schema 1 zeigt den Reaktionsfluss als Blockschaltbild und gibt einen Überblick über die verwendete Technologie.



Schema 1 Schaubild vom Produktionsablauf der PO- und PG-Herstellung der Dow in Stade

Die PO/PG-Anlage besteht aus drei PO-Zügen, der Nebenproduktreinigung, der Glykolanlage, der Wasseraufbereitung und zwei Thermischen Oxidationsanlagen (THROX). Zur Herstellung von PO werden im A-, B- und C-Zug die Rohmaterialien Propylen, Chlor, Natronlauge und Wasser eingesetzt. Das so gewonnene PO wird zum Verkaufstanklager gepumpt und als Einsatzprodukt für die Herstellung von Glykol, Methocel* und Dowanol* benötigt.

Die Nebenprodukte Propyldichlorid (PDC), Dichlordiisopropylether (DCIPE), und Epichlorhydrin (EPI) werden in diesem Verfahrensabschnitt destillativ getrennt und der jeweiligen Verwendung zugeführt.

Wasseraufbereitung

Das für die PO-Herstellung benötigte Wasser wird durch Aufbereitung von Elbwasser gewonnen, das von Feststoffen befreit, enthärtet und erwärmt wird. Die PG-Anlage stellt Mono- (PG-Ind., PG-USP), Di- (DPG) und Tripropylenglykol (TPG) aus PO und Wasser her. Die aufgetrennten und gereinigten Propylenglykole werden in die Produktionsstanks der Site Logistics Anlage gepumpt und gelangen von dort in den Verkauf.

Thermische Oxidationsanlagen

Die flüssigen und gasförmigen Produktionsrückstände der PO-Anlage und anderer Anlagen dienen der Rückgewinnung von Wärmeenergie. Die Ströme werden in zwei Dampferzeugern thermisch oxidiert.

1970-1973: Bauphase

Im Jahre 1973 ist die PO-Anlage in Stade in Betrieb gegangen und hat die Produktion mit zwei „Reaktionszügen“ und der Glykol-Anlage aufgenommen. Anfang der 80er Jahre ist ein dritter Zug hinzugekommen.

In den Jahren 1970 bis 1973 wurden im Stader Werk umfangreiche Bauarbeiten durchgeführt. Die Bilder 12 bis 14 vermitteln einen kleinen Eindruck von dieser Bauphase. Bild 15 zeigt die Anlage zur Produktion von PO und PG im Jahr 1972.



Bild 12 Bauphase 1972



Bild 13 Bauphase 1972

* Trade Mark of The Dow Chemical Company



Bild 14 Aufbau der Destillationskolonne DT-31 in der Bauphase 1972

Auf dem Bild 16 kann man den Weg des Hydrolyzers (Hydrolysator/Verseifer und Propylenoxid-Wasser-Trennkolonne) von der Bereitstellung zu ebener Erde bis ins Apparategüst mitverfolgen.

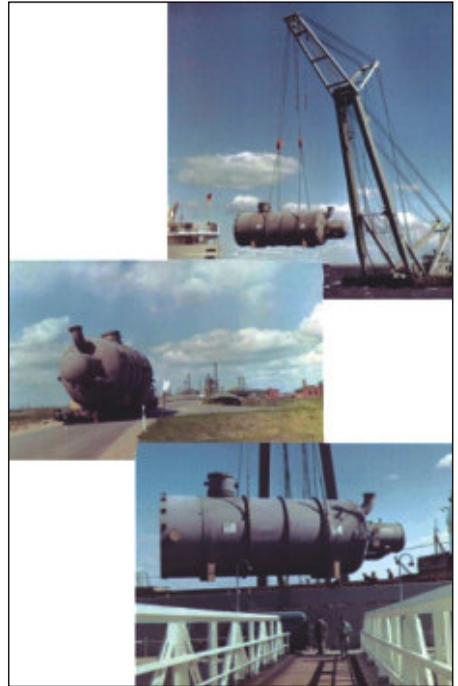


Bild 16 Der Hydrolyzer wird per Schwimmkran vom Schiff gehievt, an Land gesetzt, und zum Bauplatz abtransportiert



Bild 15 PO/PG-Anlage 1972

Schon beim Aufbau dieser Anlage wurden Rekorde erzielt: als die großen Kolonnen für die PO-Erzeugung aufgestellt wurden, benötigte man hierfür den größten Mobilkran der Welt.

1973-1979: Vom Anfahren bis zur einmillionsten Tonne PO

Was sich im Schichtbuch des Novembers 1973 wie ein Routine-Eintrag liest, markiert einen neuen Meilenstein in der Geschichte des Dow Werkes in Stade: Das Anfahren der neuen Anlage zur Produktion von PO und PG, in die

ZUR GESCHICHTE DER PROPYLENOXID-/PROPYLENGLYKOL - ANLAGE DER DOW IN STADE

eine Nebenproduktreinigungsanlage, zwei thermische Reststoffbehandlungen und eine Wasseraufbereitung integriert sind.

Bild 17 zeigt das Projektteam der Aufbau- und Anfahrphase.



Bild 17 Projektteam von links: H. W. KRAUSE, J. KIGGENS, Ed. RAINWATER, L. TOUSSANT, B. HAREN, G. SCHLECHTWEG, F. SCHOLLEMANN

1979 war es dann soweit: gespannt verfolgt das Anlagenteam im Kontrollraum die Anzeigetafel, bis eine Million Tonnen erreicht sind (Bilder 18 und 19).



Bild 18 1.000.000 t PO



Bild 19 Das Anlagenteam verfolgt die Produktion der millionsten Tonne PO

1980: Kapazitätserweiterung und Energiesparprogramm

Auf Grund des steigenden PO-Bedarfs wurde es Ende der 70er Jahre erforderlich, die Kapazität um 50 % zu erweitern. Dies wurde mit der Inbetriebnahme des dritten Reaktors, dem „C-Zug“ (Bild 20), 1980 erreicht. Mit dieser neuen Anlage erzielten die Stader Ingenieure bereits zu einer Zeit, in der Energiesparen in der öffentlichen Meinung noch kein Thema war, erhebliche Einsparungen durch technische Verbesserungen wie den „Hydrolyser Flash“ und Nutzung der „Economiser“ beim Kraftwerk und durch Wärmerückgewinnung.



Bild 20 C-Zug 1997

Zur PO-Herstellung werden große Wassermengen gebraucht, in Stade etwa 2500-3000 m³/h. Hierzu wird das Wasser aus der Elbe verwendet. Es wird entsprechend aufbereitet in einem Flockulator mit einer Kapazität von 5000 m³/h. Hier werden die Schlämme und Feststoffe abgeschieden, bis zu einem klaren, trinkwasserähnlichen Zustand. Dieses Wasser kommt in den neuen Sandfilter mit einer Betthöhe von 1,5 Meter (Bild 21). Durch diese Filterung erreicht man eine sehr gute Qualität, die im gesamten Werk als Hilfsstoff- und Prozesswasser verwendet wird.



Bild 21 Sandfilter 1997

1986: High Tech an der Elbe

Bild 22 zeigt uns einen Blick in die Messwarte vor dem Umbau im Jahr 1986. Seit 1986 wurden in 6 Jahren in einer Million Arbeitsstunden u.a. 12 Millionen Zeichen programmiert und über 75.000 Meter Kabel verlegt, um die Anlage auf den neuesten Stand der Technik zu bringen. Heute erfolgt die Kontrolle sowie das An- und Abfahren vollständig computergesteuert und automatisch (Bild 23).



Bild 22 Messwarte vor dem Umbau (1986)

ZUR GESCHICHTE DER PROPYLENOXID-/PROPYLENGLYKOL-ANLAGE DER DOW IN STADE



Bild 23 Messwarte nach dem Umbau (1991)

Am 15. April 1988 wurde das 15jährige Jubiläum der PO/PG-Anlage gefeiert. Alle Mitarbeiter der Anlage sowie ehemalige Kollegen und Vertreter des Managements kamen zu einer Feierstunde zusammen. Ort der Feier war die neue Werkstatt (Bilder 24 und 25), die gleichzeitig zu diesem Anlass eingeweiht wurde. Projekt-Manager Klaus SCHUMACHER übergab symbolisch den Schlüssel [4].



Bild 24 PO/PG-Werkstatt 1973

Vom 7. bis 11. Oktober 1991 fand im „von Stemmenhof“ in Stade eine sonst nur in Amerika durchgeführte Technologie-Konferenz statt. Anlagenleiter sämtlicher Dow PO/PG-Anlagen, zusammen mit Leitern des “Technology Centers” aus Freeport und Midland nahmen an dieser Konferenz in Stade teil (Bild 26).



Bild 25 PO/PG-Werkstatt 1997



Bild 26 Teilnehmer der COG Technology Konferenz im „von Stemmenhof“ in Stade (Anlagenleiter von den Dow-Standorten Freeport, Midland, Ningbo, Plaquemine, Aratu und Stade)

Bei diesen Treffen findet ein wichtiger Erfahrungsaustausch statt, der ermöglicht, dass alle Dow-Anlagen weltweit auf dem neuesten Stand der Technik gehalten werden können. Drei Tage lang wurde intensiv über Ausnutzung von Rohmaterialien, Energieverbrauch, Umweltschutz und Betriebssicherheit gesprochen. Während einer Besichtigung der PO/PG-Anlage fanden die Gäste die Anordnung dieser Anlage, deren Sauberkeit und Ordnung als

vorbildlich. Besonderes Interesse galt den getroffenen Maßnahmen zur Energieeinsparung und der speziell in Stade eingebauten Instrumentierung [4].

1996 -1998: Inkrementelle Erweiterung

Im Jahre 1996 wurde die PO-Anlage nochmals um 20 % ihrer Kapazität erweitert. In diesem Rahmen wurde die Kühlung der PO-Anlage von Flusswasser auf Kühlturmwasser umgestellt (Bild 27).

Für die Wasserversorgung des Kühlturms wurde eine Anlage zur Herstellung von demineralisiertem Wasser installiert. Um die Stromversorgung dieser neuen Anlagenteile zu gewährleisten, war es auch erforderlich, ein neues Motorenkontrollzentrum zu errichten. Zur Verarbeitung des zusätzlichen Roh-POs wurde unter anderem eine weitere große Destillationskolonne errichtet. Da diese Installationen nicht mehr in den ursprünglichen Anlagenblock B 5 passten, wurden sie in dem benachbarten Block B 4 errichtet (Bild 28).



Bild 27 Kühlturm



Bild 28 Destillationskolonne DT-37

Mitte Februar 1998 wurde die Destillationskolonne HAT-310 in der Chlormethan-Anlage ausgetauscht. Die Kranfahrer leisteten zusammen mit rund 15 Kontraktoren und den beteiligten Dow Mitarbeitern Präzisionsarbeit. Einer der größten Teleskopkräne hievte zusammen mit einem kleineren Partnerkran die fast 100 Tonnen schwere und 39 Meter hohe Destillationskolonne HAT-310 aus der Produktionsanlage (Bild 29). Anschließend wurde die Kolonne mit einem Spezialfahrzeug zu ihrem neuen Einsatzort, der PO/PG-Anlage transportiert (Bild 30). Dort wurde sie dann im Mai aufgestellt und ist Ende Juni für die Erweiterung des PDC-Aufarbeitungsprozesses in Betrieb gegangen. Mit der Umstellung der Chlorethylen-Produktion auf Trichlorethylen war die Kolonne nutzlos geworden. Jetzt spart sie Investitionskosten: Eine neue Kolonne würde rund 1 Millionen Euro kosten. Der Umzug dagegen kostete lediglich etwa 50 000 Euro [5].



Bild 29 Der Teleskopkran hievt die Kolonne HAT-310 aus der Produktionsanlage



Bild 30 Umzug der Destillationskolonne

2006: Weltmeister Dow Stade

Seit Beginn der Produktion von PO und PG im Jahr 1973 in Stade hat sich die Produktion um das Siebenfache erhöht. Heute liegt die Produktion von PO bei ca. 580.000 t/a (Bild 31) und die für PG bei ca. 180.000 t/a (Bild 32).

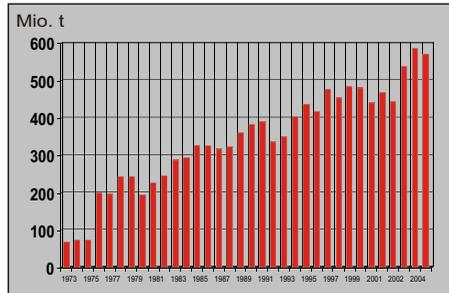


Bild 31 Produktionsentwicklung von PO

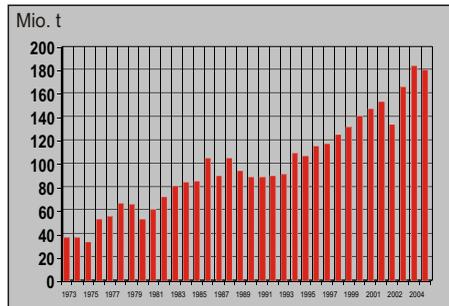


Bild 32 Produktionsentwicklung von PG

Insgesamt werden in der PO/PG-Anlage heute mehr als 750.000 t/a erzeugt. Damit ist die PO/PG-Anlage ein äußerst wichtiger Bestandteil im Integrationsverbund der Werke der The Dow Chemical Company. Stade ist damit heute der zweitgrößte Erzeuger von PO und der größte von PG in der Welt. In diesem Zeitraum wurden in die Anlage mehr als 100 Millionen Euro investiert.

Nach eineinhalb Jahren Planung begann im Mai 2006 die größte Anlagenrevision im Werk Stade. Die Anlagen Chlor 2, PO/PG und die Biox Anlage gingen parallel, fein aufeinander abgestimmt, vom Netz. In den drei Wochen Stillstand in der PO-Anlage waren zusätzlich 350 Mitarbeiter von Fremdfirmen und das eigene Personal rund um die Uhr im Einsatz.

Bei dieser Anlagenrevision standen umfangreiche Arbeiten an: von den Inspektionen der Behälter durch den Sachverständigen bis zum Austausch von Kolonnen, Behältern und Prozesshilfsmitteln. Seit Monaten arbeiteten Mitarbeiter in den Anlagen die Arbeitspläne für jeden einzelnen Tag aus. Für die Sicherheitsanalyse wurden die Arbeitsabläufe minutiös und unter Zuhilfenahme der SCC-Richtlinien 2004/04 betrachtet, vom Lösen einer Schraube über das Reinigen eines Behälters oder einer Kolonne bis zum Anziehen der Schraube (Bild 33) [5].



Bild 33 Wo die Mobilkräne aus dem Chemiekonzern hervorragen, wird mit Hochdruck an der fast abgeschlossenen Runderneuerung der PO-Anlage gearbeitet

Die Anlagenleiter der PO/PG-Anlage

Mit den Bildern 34-44 werden die über die Jahrzehnte hinweg in der PO/PG-Anlage tätigen Anlagenleiter vorgestellt. Die PO/PG-Anlage wird oft als Sprungbrett für eine spätere Position im Management durchlaufen. Daher haben die Anlagenleiter in der Regel nur eine 3-5 jährige Dienstzeit in der PO/PG-Anlage.



Bild 34
W. KRAUSE
(1.11.1971-30.9.1974)



Bild 35
G. SCHLECHTWEG
(1.10.1974-31.3.1979)



Bild 36
W. KÖPKE
(1.4.1979-30.9.1981)



Bild 37
B. HAREN
(1.10.1981-30.6.1986)



Bild38
J. LISCHKE
(1.7.1986-31.6.1988)



Bild 39
U. WIECHERN
(1.6.1988-31.5.1992)



Bild 40
H. BOLTEN
(1.6.1992-Juni 1995)



Bild 41
P. HOLICKI
(Juni 1995-Feb 1997)



Bild 42
B. PIJSKE
(Feb. 1997-April 2002)



Bild 43
E. SPITZEN-DEELEN
(April 2002-Juni 2006)



Bild 44
T. SERBE
(seit Juni 2006)

Literaturverzeichnis

- [1] "20 Jahre Dow Stade GmbH", Firmenchronik, Ausgabe 1989, Herausgeber: Dow Stade GmbH, Verlag Manfred Werkmeister, Mainz, Druckhaus Darmstadt GmbH, Darmstadt
- [2] Internet: www.dow.com
- [3] Info-Broschüre Stade
- [4] "Pipeline" hausinternes Mitteilungsblatt der Dow Chemical GmbH, verantwortlich: STADE COMMUNICATION BOARD, Druck: Krause-Druck, Stade
- [5] Around Dow, Mitarbeiterzeitung der Dow Deutschland Anlagengesellschaft mbH, Am Kronberger Hang 4, Schwalbach und der Dow Olefinverbund GmbH, Schkopau, Redaktion: Anke GIESE, Volker SCHAUFLER, Natalie WICHMANN

Autorenvorstellung



Rita HOREIS

Jahrgang 1954

1970-1973

Ausbildung zur Großhandelskauffrau

1974

Großhandelskauffrau in einem Stader Großhandel

ab 1975

Office Professional bei der Dow Deutschland in der PO/PG-Anlage in Stade

2006

Durch meine langjährige Tätigkeit und Erfahrung in der PO/PG-Anlage wurde ich mit der Aufgabe betraut, die Geschichte dieser Anlage aufzuschreiben.

FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSARBEITEN ZUR CHLORFREIEN HERSTELLUNG VON PROPYLENOXID IM ZEITRAUM 1972-1996

von Ursula Decker

Einleitung

Die Forschungsfelder werden die Industrielandschaft bestimmen.

H.-J. QUADBECK-SEEGER

Wer sollte die Forschung mit all ihren Besonderheiten besser kennen und charakterisieren als Professor Dr. Hans-Jürgen QUADBECK-SEEGER. Er war lange Jahre im Vorstand der BASF AG für Forschung verantwortlich, über 50 Patente tragen seinen Namen und er ist Autor vieler Bücher.

In seinem Buch "Wechsel allein ist das Beständige" lässt Matthias SEEFELDER einen Unternehmensberater zu Wort kommen, der das Verhältnis von Forschung und Management in der Parabel "Jäger und Hund" treffend beschrieben hat: "Die Forschung, wie sie in wissenschaftlichen Instituten betrieben wird, hat es gut. Das Publikum steht ihr mit völliger Verständnislosigkeit, aber mit ungeheurer Bewunderung gegenüber. Gegen Obrigkeit schützt sie der Vorwand Lehre. Nach dem Nutzen fragt keiner, denn allzu viel Neugier in dieser Frage könnte, so was müsste man fürchten, Überprüfungen des Etwas heraus fordern. Lassen wir sie also in Ruhe, verzeihen wir ihnen, denn wir wissen nicht, was sie tun.

Die Industrieforschung muss nach Brot gehen. Sie ist Unternehmertum im Geistigen. Sie ist verantwortlich für die Zukunft, natürlich auch für die Gegenwart und die Vergangenheit. Deshalb wird sie viel getadelt, selten gelobt. Im eisernen Käfig der Zweckentsprechung hat sie regelmäßig ihre Eier zu legen wie ein Huhn. Jedes Nachlassen bringt es gefährlich nahe an jenen Break-even-point, hinter dem es als Suppenhuhn ertragsmäßig höher bewertet wird als eine Eierlegerin. Eine bedrohliche Alternative! Daraus könnte man eine Klage gegen je-

ne herleiten, die die Herren der Industrieforschung sind, vielleicht sogar eine Anklage. Jedoch auch das Management muss gehört werden, denn auch seine geistige Situation ist schwierig: hoher Forschungsaufwand, nicht berechenbares Risiko, nicht kalkulierbarer Nutzeffekt. Das Unternehmenselement Forschung ist unheimlich, ein intellektueller Klotz, unlöslich im Königswasser der betrieblichen Rechnung" [1].

Wer von den Forschern und Managern erkennt Wahres in diesen Ausführungen. Ich kann aus meiner jahrzehntelangen Erfahrung in den unterschiedlichen Bereichen der Forschung das Gesagte im Wesentlichen bestätigen. Aber ich hatte das Glück, neben vielen kreativen und zielorientierten Mitarbeitern und Partnern im Unternehmen, Partner an Akademieinstituten, Universitäten und Hochschulen zu haben, die wissenschaftliche Aufgabenstellung sehr gut mit wirtschaftlicher Zielstellung verbinden konnten. Und ich lernte auch Manager im Unternehmen kennen, die den Forschern mit viel Verständnis, Respekt und Vertrauen begegneten. Es ist mir ein Anliegen, ihnen allen herzlich zu danken.

Forschungsgegenstand und Ziel

Wo Ziele fehlen, irrt der Wille umher.

H.-J. QUADBECK-SEEGER

Anfang der 70er zwang der weltweit steigende Bedarf an Propylenoxid (PO) und seinen Folgeprodukten auch die chemische Industrie der DDR nach neuen Wegen zu seiner Herstellung zu suchen. Eine Vielzahl der Patentanmeldungen und Veröffentlichungen zeigten großes Interesse an der Chemie und Technologie zur PO-Herstellung. Alle Produzenten von PO arbeiteten intensiv neben der Verbesserung ihrer Technologie auch an neuen Verfahren. Insbesondere die Nutzer des klassischen Chlorhydrinverfahrens standen wegen der Vorurteile gegenüber der Chlorchemie und seiner Abprodukte, der sich abzeichnenden Verschärfung der Umweltgesetzgebung sowie aus Gründen des Patentschutzes und der Lizenzverweigerung, vor der Aufgabe zur Entwicklung eigener alternativer Verfahren.

Eine deutliche Steigerung der PO-Kapazität (>100 kt/a) nach dem Chlorhydrinverfahren wurde am Standort Schkopau wegen des hohen Chlorbedarfs, der durch das anfallende Calciumchlorid steigenden Salzlast der Saale und der bis dahin nicht gelösten stoffwirtschaftlichen Verwertung der chlorierten organischen Verbindungen, insbesondere des Dichlorpropans, nicht gesehen und deshalb suchte auch das Kombinat VEB Chemische Werke Buna (KCWB) nach Alternativen.

Bild 1 zeigt eine Übersicht über die möglichen Varianten zur Herstellung von PO, die in diesem Zeitraum Gegenstand von Veröffentlichungen bzw. technisch realisiert waren.

Die Frage war: *„Welche der möglichen Varianten könnte das geeignete Verfahren für die DDR und für das KCWB werden?“* 1972 wurden von Mitarbeitern des Großforschungszentrums (GFZ) Leuna unter Einbeziehung von Spezialisten der Akademie der Wissenschaften (AdW) der DDR Machbarkeitsstudien erarbei-

tet und die Verfahrensvarianten technisch-ökonomisch bewertet. Neben den Investitions- und Produktionskosten wurden insbesondere auch die Marktsituation für Ausrüstungen, Rohstoffe und anfallende Nebenprodukte, die Vor- und Nachteile der Standorte, der Grad der Vor- und Rückwärtsintegration, die Schutzrechtssituation, die Möglichkeiten der Lizenznahme und der Aufwand für eigene Entwicklungsarbeiten berücksichtigt. Betrachtet wurden auch die Arbeiten zur gleichen Problematik in den sozialistischen Ländern und die Möglichkeiten der Zusammenarbeit. All diese Daten sollten helfen, die geeignete Lösung für ein Verfahren zur Herstellung von mindestens 100 kt/a PO in der DDR zu finden.

Folgende Varianten wurden zuerst geprüft:

- Elektrochemische Verfahren
- Oxidation mit Percarbonsäuren
- Oxidation mit Wasserstoffperoxid
- Oxidation mit Hydroperoxiden (Halcon-Verfahrensvarianten)
- Direktoxidation mit Sauerstoff/Luft in Gas- und Flüssigphase
- Sauerstoffcarrier für die Epoxidation von Olefinen.

In den nachfolgenden Jahren wurden die Entwicklungen auf diesen Arbeitsgebieten verfolgt und die Studien ständig aktualisiert, sowie durch weitere ergänzt. So z. B. wurden Untersuchungen zur biochemischen Epoxidation und zur thermischen Spaltung von Propylen glykolestern zu PO durchgeführt. Die Auswertung aller vorliegenden Ergebnisse führte dazu, dass als aussichtsreichste Variante die Direktoxidation von Propylen mit Sauerstoff und daneben eine Variante des Halcon-Verfahrens ausgewählt wurden, wobei letztere im Gegensatz zu den bekannten technischen Lösungen nicht mit einem homogen gelösten, son-

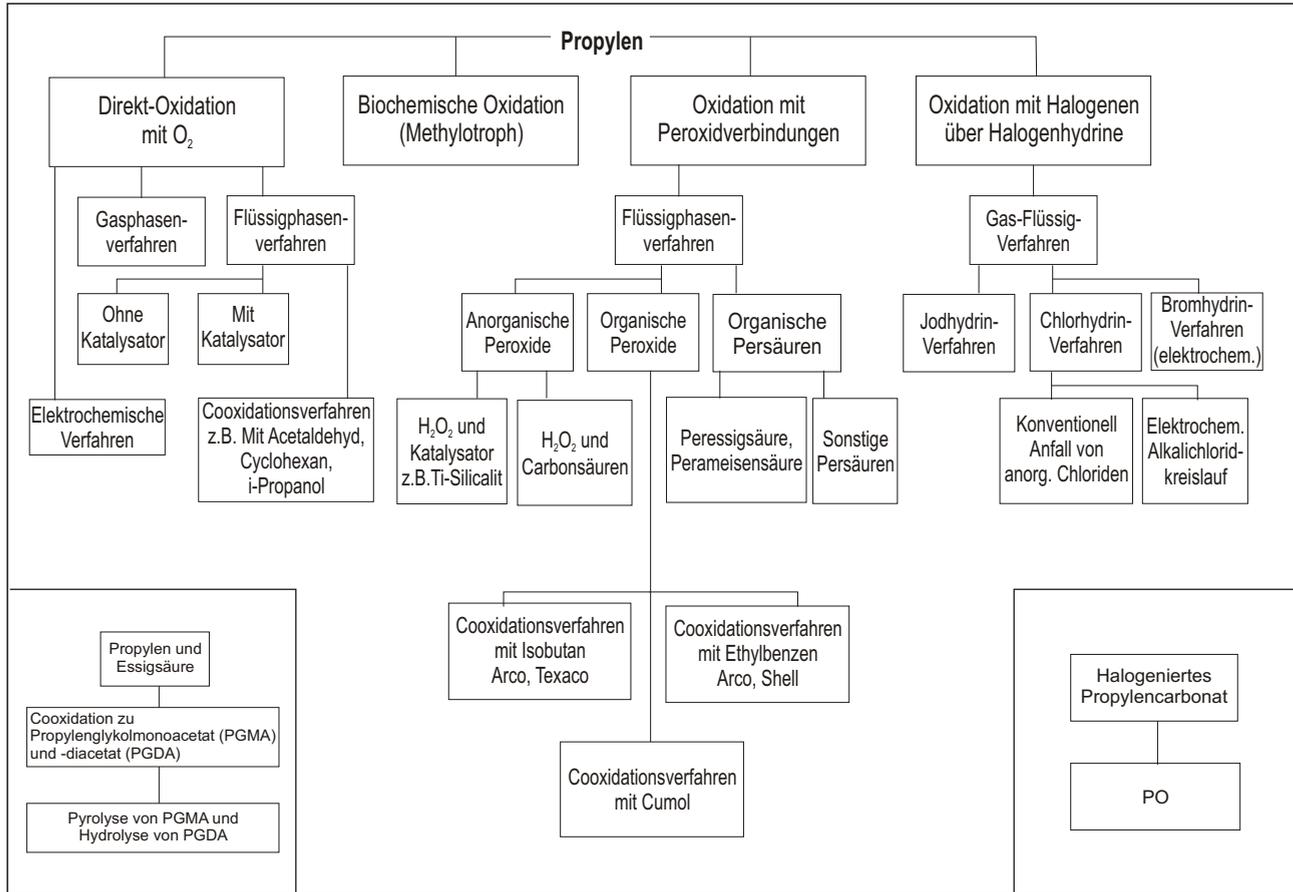


Bild 1 Übersicht über Verfahrensvarianten zur Herstellung von PO

dem mit einem heterogen wirksamen Katalysator arbeitet. Die anzustrebenden Lösungen sollten dabei ohne Einsatz von Chlor arbeiten und frei von Styrol als Nebenprodukt sein.

ne Realisierung in der DDR, die bei der Auswahl berücksichtigt wurden, sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Wegen des großen Risikos wurden jährlich Entscheidungsstufen vorgesehen. Von den möglichen Forschungspartnern wurden das Forschungsinstitut für Petrolchemie (VUP) Novaky/ČSSR, die AdW der DDR und das Institut für Chemische Physik der Akademie der Wissenschaften der UdSSR ausgewählt.

Im VUP Novaky, einem Institut des Kombina-tes Slovchemia, Bratislava, arbeitete eine Gruppe unter der Leitung von Professor Dipl.-Ing. E. J. MISTRİK an einer technischen Lösung für ein an die ČSSR-Verhältnisse angepasstes Halcon-Verfahren. Die AdW der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie (ZIOC) Berlin, entwickelte im Rahmen der Auftragsforschung 1970/71 Katalysatoren für die Epoxidation von mittelständigen Olefinen mit tert-Butylhydroperoxid. Die Kenntnisse der Arbeitsgruppe von Professor J. DAHLMANN sollten für die Propylenoxidation weiter genutzt werden. Am Institut für Chemische Physik Moskau wurde die Olefinoxidation von einem Arbeitskreis um Frau Professor A. BLJUMBERG intensiv bearbeitet, wobei bemerkenswerte Ergebnisse erzielt werden konnten. Sehr aufschlussreich waren die Untersuchungen zum Einfluss von Ausrüstungsmaterialien. Es war eines der wenigen Institute weltweit, das die Epoxidation des Propylens unter Druck untersuchte. Als Vertragspartner kamen später noch die TH Leuna-Merseburg (THLM), Sektion Verfahrenstechnik, Professor S. WEISS und die Martin-Luther-Universität (MLU) Halle, Sektion Technische Chemie, Professor K.-H. BERGK dazu.

Die möglichen Verfahrensvarianten zur Herstellung von PO, ihre Vor- und Nachteile für ei-

Verfahrensvarianten zur Herstellung von PO

Elektrochemische Oxidation

Die elektrochemischen Verfahren bieten keine ökonomischen Vorteile. Neben zu hohen Energiekosten, ungelösten Materialproblemen für Elektroden und Membranen erfordern die zu geringen Umsätze und die Bildung von Nebenprodukten eine Vielzahl von Zellen, Aufarbeitungsanlagen und damit einen zu hohen Flächenbedarf und Bauaufwand sowie einen unvertretbar hohen Instandhaltungsaufwand [2].

Das Lizenzangebot der Firma Dr. Reuter, ein elektrochemisches Verfahren mit Membraneinsatz auf Basis von Laborversuchen zu erstellen, wurde als technisch nicht realisierbar eingeschätzt und ein Kauf des Know-how abgelehnt. Die Verhandlungen wurden von den Mitarbeitern des GFZ Leuna, Dr. G. HAUTHAL und Dr. VOIGT und den KCWB-Mitarbeitern Dr. DEMUTH, Dr. Ch. MÜHLHAUS und Dr. G. HOPF im September 1972 geführt [2].

Elektrochemische Varianten für die PO-Herstellung wurden in den 80er Jahren erneut in Zusammenarbeit mit der MLU Halle, Professor MATSCHINER, und der TU Dresden, Sektion Chemie, Professor L. FRANKE geprüft, ohne technisch zu realisierbaren Ergebnissen zu kommen.

Biochemische Oxidation

Die biochemischen Oxidationsverfahren erlangten auf Grund der sehr geringen Produktivität (ca. 0,4 mol PO/Tag) sowie dem damit verbundenen Platzbedarf und Investitionsaufwand keine kommerzielle Bedeutung.

1980/81 wurden gemeinsam mit der AdW der

DDR, Institut für Technische Chemie Leipzig, neuere Literaturangaben überprüft und eigene orientierende Arbeiten durchgeführt, die aber nicht zu einer Verfahrensentwicklung führen konnten, wegen der immer noch zu geringen Ausbeuten mit den zur Verfügung stehenden Mikroorganismen.

Mit dem Aufbau der Biotechnologie in der DDR und der biotechnologischen Forschung im KCBW wurde von Dr. I. RAPTHEL in Zusammenarbeit mit der MLU Halle/Biotechnikum im Zeitraum 1987/89 die biochemische Oxidation zu chiralen Epoxiden bearbeitet und auch die Epoxidation des Propylens als alternatives Verfahren erneut betrachtet. Eine Verfahrensentwicklung zu PO musste weiterhin ausgeschlossen werden.

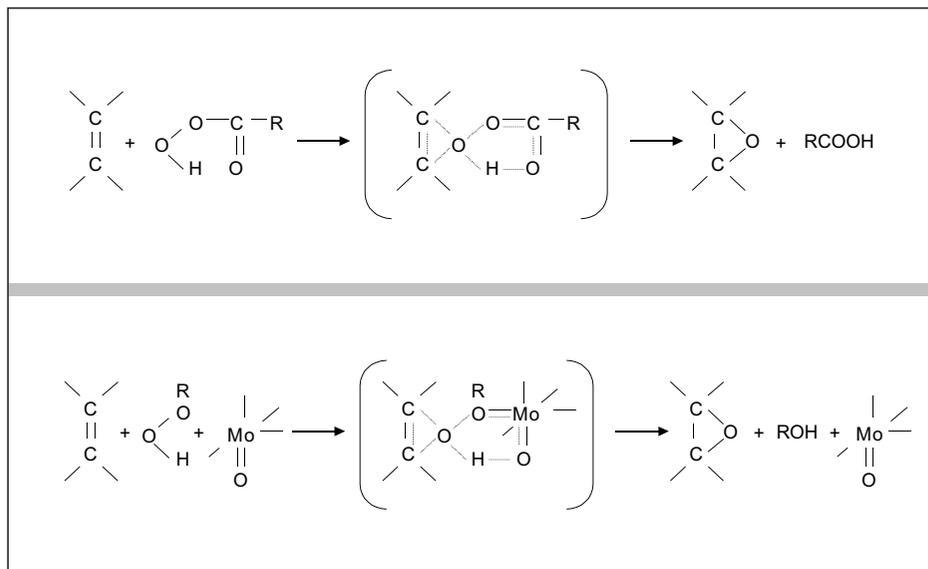
Oxidation mit Percarbonsäure

1909 entdeckte PRILEZHAEV die Epoxidation von Olefinen mit Percarbonsäuren [4]. Diese Reaktion verläuft bereits bei Temperaturen von 0-20 °C recht schnell und sehr selektiv.

Der von BARTLETT vorgeschlagene Reaktionsmechanismus [5] erklärt die polare Epoxidation mit Percarbonsäuren plausibel (Formelschema 1, oben) und kann auf Grund seiner Allgemeingültigkeit nach SCHNURPFEIL [6] auch auf die Reaktionen mit organischen Hydroperoxiden (Formelschema 1, unten) und H_2O_2 angewendet werden.

Die Epoxidation mit Peressigsäure ist eine exzellente Methode zur Herstellung kleinerer Mengen von Epoxiden im Labormaßstab. In der Pharma- und Riechstoffindustrie wird dieser Prozess im Pilotmaßstab zur Herstellung epoxidischer Zwischenprodukte genutzt.

Während das Bayer-Degussa-Verfahren (Wasserstoffperoxid und Propionsäure) aus Kosten-



Formelschema 1 Reaktionsmechanismen der Epoxidation von Olefinen mit Percarbonsäuren (PRILEZ-HAEV-Reaktion, oben) und mit Hydroperoxiden in Gegenwart von Molybdänkatalysatoren (Halcon-Reaktion, unten) im Vergleich

gründen nicht realisiert wurde, arbeitete man zwischen 1969 und 1980 in einer kleinen Anlage (ca. 13 kt/a) der Fa. Daicel in Japan mit Peressigsäure, das vom Acetaldehyd ausging. Es wurden hohe PO-Selektivitäten erreicht (>90 %). Dagegen fallen große Mengen Essigsäure an (ca. 1,3 t/PO). Die Trennung der Produkte erwies sich als schwierig.

KCBW schloss damals eine Verfahrensentwicklung auf Basis von Peressigsäure wegen unzureichender Ökonomie und aus sicherheitstechnischen Gründen beim Umgang mit Percarbonsäuren aus.

Oxidation mit Wasserstoffperoxid

Ende der 50er Jahre wurde die Wirksamkeit von Wolframverbindungen bei der Epoxidation mit H_2O_2 entdeckt [7-9]. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass als Neben- oder Koppelprodukt nur Wasser entsteht. Dagegen führten Nachfolgereaktionen zu Glykolen und Glykolestern und damit zu Trennproblemen [10-15].

Eine Verfahrensentwicklung für die Herstellung von PO auf der Basis der H_2O_2 -Epoxidation wurde 1972 vom KCBW ausgeschlossen, da ausreichende Wasserstoffperoxidmengen nicht zur Verfügung standen und die großtechnische Herstellung zu diesem Zeitpunkt aus Kosten- und sicherheitstechnischen Gründen nicht realisierbar schien. Darüber hinaus bestanden für die DDR Restriktionen bei der

Herstellung von konzentrierten H_2O_2 -Lösungen (Potsdamer Abkommen).

Ausgangs der 70er, Anfang der 80er Jahre arbeitete Professor H. G. HAUTHAL quasi neben seiner Industrietätigkeit im Leuna-Werk mit Doktoranden an der H_2O_2 -Epoxidation von Olefinen in Gegenwart von Harnstoff.

Enichem berichtet über PO-Selektivitäten von 75-97 % bei Einsatz von Titansilicaliten als Katalysator für die Epoxidation mit H_2O_2 [16]. Eine technische Umsetzung fand dieser Prozess bisher immer nur bei der Herstellung spezieller Epoxide für die Pharma- und Riechstoffindustrie. Als wesentlicher Grund wurden das relativ hohe Gefahrenpotential beim Umgang mit konzentrierten H_2O_2 -Lösungen und die hohen Produktionskosten genannt.

In jüngster Zeit wird von BASF und Dow gemeinsam an einem großtechnischen Prozess zur PO-Herstellung über die H_2O_2 -Route gearbeitet, der Ende 2007 realisiert sein soll (siehe Beitrag R. LAMM und M. STOLK). Auch hier beweist sich, wie recht Albert EINSTEIN hatte, als er sagte: *“Der Fortschritt geschieht heute so schnell, dass, während jemand eine Sache für gänzlich undurchführbar erklärt, er von einem anderen unterbrochen wird, der sie schon realisiert hat.”*

Oxidation mit organischen Hydroperoxiden

1960 entdeckte HAWKINS die katalytische Wirksamkeit von Molybdän- und Vanadiumverbindungen in der Epoxidationsreaktion von Olefinen mit organischen Hydroperoxiden [17]. Ausgehend davon wurde bis 1966 das Halcon-Verfahren entwickelt [18], das in den Folgejahren als Oxiran-Verfahren der Firma Arco verfeinert in mehreren Varianten installiert und heute zur Herstellung der Hälfte des

weltweit erzeugten PO von den Firmen Arco und Shell genutzt wird. Aus den bei der Epoxidation anfallenden Alkoholen entstehen durch Dehydratisierung die Koppelprodukte Isobutylen oder Styrol. Isobutylen ist Ausgangsprodukt für die Herstellung von Methyl-tert-butylether (MTBE), das den steigenden Bedarf als Lösungsvermittler und Klopffestiger für Benzin-Alkohol-Mischungen deckt. Styrol ist das Ausgangsmonomere für die Herstellung verschiedenartiger Polystyrole, die als Verpackungs- und Dämmstoffe einen stetig wachsenden Markt bedienen [19]. Je nach dem zu befriedigenden Bedarf an den Koppelprodukten geht das Oxiran-Verfahren bei der Herstellung der Hydroperoxide durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff von den petrochemischen Grundstoffen Isobutan oder Ethylbenzol aus.

Der Vorteil der PO-Herstellung nach den Varianten des Halcon-Verfahrens liegt in der hohen PO-Selektivität bezogen auf das Propylen. Der Hauptnachteil besteht darin, dass das Nebenprodukt eigentlich das Hauptprodukt ist, denn es entsteht immer das Mehrfache des PO an dem begleitenden Alkohol bzw. dem Folgeprodukt (2-2,3 t Styrol/t PO, ca. 2,5 t tert-Butanol/t PO). Ein weiterer Nachteil ist der riesige Flächen-, Lager- und Transportbedarf für das Oxiran-Verfahren, so dass aus diesem Grund auch Arco Küstenstandorte bevorzugt (ebenso wie die PO-Hersteller nach dem Chlorhydrinverfahren aus den Gründen der Salzfracht). Die Koppelprodukte können allein jeweils ökonomischer hergestellt werden. Die enge Kopplung des PO an die Produktion und Vermarktung von Styrol oder MTBE macht den Gesamtprozess der PO-Herstellung unflexibel und konjunkturanfällig.

Im VNIIOLEFIN Baku, einem Institut der erdölverarbeitenden Industrie der UdSSR wurde

in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemische Physik in Moskau an der Epoxidation von Propylen mit Cumol- bzw. Ethylbenzolphydroperoxid gearbeitet und von 1973-1976 eine Versuchsanlage betrieben. Anlässlich einer Diskussion zu Fragen der Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Direktoxidation des Propylens 1980 in Baku hatten die Vertreter von KCWB, Dr. FISCHER, Dr. DECKER, Dipl.-Ing. HÄCKETHAL die Möglichkeit, die Anlage zu sehen. Die entsprechende Großanlage für PO/Styrol, projektiert von Giprokautschuk Woronesh, hat 1983 in Nizhnekamsk/Tatarstan/UdSSR den Versuchsbetrieb aufgenommen und 1985 die projektierte Leistung erreicht. Professor LEBEDJEW berichtete darüber anlässlich des Schorlemmer-Symposiums an der THLM am 12.-14.9.1984 [20]. Professor TOLSTIKOW informierte an gleicher Stelle, dass am Erdölinstitut in Ufa/Baschkirien/UdSSR komplette Unterlagen für ein PO-Verfahren über i-Pentanhydroperoxid vorliegen. Als Koppelprodukt entsteht dabei das für eine spezielle Kautschukproduktion interessante Isopren [21].

Obwohl die Verfahrensvarianten über die Hydroperoxide zur Herstellung von PO mit dem geringsten Risiko für eine eigene Entwicklung und die technische Realisierung verbunden waren, wurden 1972 vom KCBW und dem Ministerium für Chemische Industrie (MfC) keine Entscheidungen zu Gunsten dieser Varianten getroffen. Ausgeschlossen wurde die Variante über Ethylbenzolphydroperoxid, die zu Styrol führt. Die wesentlichen Gründe lagen in der ungenügenden Bereitstellung von Benzol/Ethylbenzol, in der geschätzten Marktentwicklung für Styrol und in der Schutzrechtssituation. Nach Laborversuchen in den Leuna-Werken und der AdW der DDR wurden kurzfristig keine patentreinen Lösungen für das Verfahren gesehen. Die Variante über tert-Butylhydroperoxid, die zu tert-Butanol/Isoty-

len/MTBE führt, sollte in Zusammenarbeit mit VUP Novaky weiter erarbeitet werden.

Direktoxidation von Propylen mit Sauerstoff in der Gasphase

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, PO durch Direktoxidation analog zu Ethylenoxid herzustellen. Es wurden unterschiedliche Katalysatoren untersucht. Übereinstimmend konnten sehr geringe Umsätze und Selektivitäten zu PO erreicht werden. Die Hauptprodukte sind neben CO₂, Aldehyde, Methanol und Ethylen. Die Variante wurde deshalb aus ökonomischen Gründen verworfen.

Auch die neueren Untersuchungen der Fa. Olin, die die Oxidation in einer Salzschmelze aus verschiedenen Alkalinitraten durchführte oder die von Dow publizierten Arbeiten zur Oxidation von Propylen mit Sauerstoff bei Einsatz von mit Zink- und Magnesiumoxid dotierten Silberkatalysatoren, führten nicht zu technisch realisierten Lösungen.

Direktoxidation von Propylen mit Sauerstoff in der Flüssigphase

Die Direktoxidation von Propylen in der Flüssigphase war seit Anfang der 60er Jahre Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten in vielen Ländern, wie UdSSR, USA, England, Frankreich und Japan geworden, was in der Vielzahl der Veröffentlichungen und Patentanmeldungen deutlich sichtbar wird.

Die Oxidation wird in inerten, nahezu oxidationsbeständigen Lösungsmitteln bei Temperaturen von 100-300 °C und Drücken von 10-150 atm mit Sauerstoff, Luft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasgemischen mit und ohne Katalysator durchgeführt. Als Katalysatoren werden übliche Oxidationskatalysatoren verwendet, wie Co, Mo, V, W, Mn, die als Salze,

Chelate oder auf Trägermaterial wie Zeolithe, Aluminiumoxid, Silicagel u.a. eingesetzt werden. Beschrieben sind auch Komplexverbindungen auf Basis von Arsen und Fluor, Bimetallkatalysatoren und polymere Verbindungen.

Weitere Patente und Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Herabsetzung der Induktionsperiode durch Zusatz von leicht autoxidablen Substanzen (Cooxidation), die Verhinderung der Polymerisation oder der Folgereaktionen. So zum Beispiel wurden an der THLM in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. W. PRITZKOW Ende der 70er Jahre, Anfang der 80er Jahre von Dr. D. SCHNURPFEIL in Zusammenarbeit mit Professor R. TAUBE und K. SEYFERTH mit den Chloronitrosylmolybdän-Komplexen eine neue Gruppe von homogen wirkenden Epoxidationskatalysatoren entdeckt [22]. Diese haben den Vorteil, dass sie mit bestimmten, fest am Molybdän gebundenen Komplexliganden die Epoxidringöffnung im Gegensatz zu herkömmlichen Molybdänverbindungen nicht katalysieren [23].

Die in zahlreichen Publikationen beschriebenen Ergebnisse hinsichtlich der Umsätze und Selektivitäten umfassen einen großen Bereich und sind sehr widersprüchlich. Es werden Umsätze des Propylens von 5-40 % und Selektivitäten von 20-90 % angegeben. Ursachen für die widersprüchlichen Angaben können teilweise an der unterschiedlichen Qualität der Olefinbestimmung bzw. in der mehr oder weniger unvollständigen Bestimmung der entstehenden Oxidationsprodukte liegen. Übereinstimmend wird festgestellt, dass bei der katalysierten, sowohl homogenen als auch heterogenen Oxidation höhere Epoxidselektivitäten als bei der unkatalysierten erreicht werden. In jedem Fall entsteht ein Vielstoffgemisch.

Es wurden auch einige Versuche zur Beschreibung der vermutlich ablaufenden Reaktions-

mechanismen unternommen. Die wichtigsten Nebenprodukte sind Ameisen- und Essigsäure, Propylenglykole (PG) und deren Ameisen- und Essigsäureester, die für die DDR volkswirtschaftlich von Bedeutung waren. Darüber hinaus konnte für die Flüssigphasenoxidation von Propylen Rechtsmängelfreiheit für die DDR nachgewiesen werden.

Abkürzungen von Eigennamen

ACA	Institut für Angewandte Chemie Berlin Adlershof
AdW	Akademie der Wissenschaften der DDR
AHB/A	Außenhandelsbetrieb/Anlagen
DDI	Dow Deutschland Inc.
GFZ	Großforschungszentrum
HA/OZ	Hauptabteilung Organische Zwischenprodukte
HA/VT	Hauptabteilung Verfahrenstechnik
KAI	Rechtsnachfolger der AdW
KCWB	Kombinat VEB Chemische Werke Buna
MfC	Ministerium für Chemische Industrie
MLU	Martin-Luther-Universität
NKNCH	Nizhnekamskneftechim (russisch)
SDC	Scientific Design Corporation
SOW	Sächsische Olefinwerke
THA	Treuhandanstalt
THLM	Technische Hochschule Leuna-Merseburg
VUP	Forschungsinstitut für Petrochemie (slowakisch)
ZIOC	Zentralinstitut für Organische Chemie

Forschungsarbeiten zur Direktoxidation von Propylen in der Flüssigphase

Forschung ist immer das Weiterforschen, wo andere aufgehört haben, das Weiterbauen auf Grundsteinen und Gerüsten, die andere vorbereitet haben, und damit allerdings leider zugleich auch mitunter das Weitergehen auf Irrwegen, die andere eingeschlagen haben.

Hubert S. MARKL

Unkatalysierte Oxidation von Propylen

Von 1972-1974 wurden die Arbeiten zur Oxidation von Propylen in der Flüssigphase im Auftrag des KCBW im GFZ Leuna, Abt. Grundlagenforschung, Sektor Petrochemie durchgeführt. Die verantwortlichen Bearbeiter waren Dr. VOIGT, Dr. TIMM, Dr. STRIEGLER, Dr. HAACK und Dipl.-Chem. KÜGLER.

Nach dem Aufbau einer Analytik mit entsprechenden Versuchsaapparaturen wurden 1972 zunächst orientierende Arbeiten zur unkatalysierten Oxidation von Propylen, zum Studium der Einflussgrößen wie Reaktormaterial, Temperatur, Lösungsmittel, Initiatorzusatz, Partialdruck auf die Oxidation sowie Versuche zur Aufarbeitung der Reaktionsprodukte mit Modellgemischen durchgeführt. Die Versuche zur Oxidation von Propylen wurden diskontinuierlich in Autoklaven mit einer Größe von 200 ml, 400 ml, 1,5 l bis zu 7 l durchgeführt und 1973 auf den kontinuierlichen Maßstab in einem kleintechnischen Versuchsreaktor ausgedehnt. Mit einer Gegenstromfahrweise von Lösungsmittel zu Propylen/Stickstoff/Sauerstoff bzw. Propylen/Luft wurden ein Propylenumsatz von 25 % und eine PO-Selektivität von 34 % erreicht. Als geeignete Lösungsmittel für die Propylenoxidation erwiesen sich Benzol und Propylenglykoldiacetat (PGDA). Für die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde

für das Lösungsmittel PGDA ein Schema vorgelegt, das die Isolierung von PO, PG, Ameisen- und Essigsäure, Acetaldehyd, Methylformiat und Allylalkohol gestattet. Einige Trennstufen konnten experimentell abgesichert werden.

Die ökonomische Bewertung der unkatalysierten Flüssigphasenoxidation ergab, dass nach dieser Reaktion PO zu einem fondbezogenen Preis von 718 M/t herstellbar sein könnte. Der Berechnung zu Grunde gelegt wurden Daten aus dem Laborversuch und die gültigen Preise für Rohstoffe und Energien sowie für anfallende Nebenprodukte.

1974 wurden die kontinuierlichen Versuche in einem Blasensäulenreaktor fortgeführt, die Reaktionsbedingungen optimiert, weitere Stoffdaten und Gleichgewichtsdaten für die anfallenden Stoffsysteme vermessen und experimentelle Versuche zur Aufarbeitung durchgeführt. Die Ausgangsdaten für das ökonomische Modell konnten konkretisiert werden. Unter Berücksichtigung aller Investitionskosten einschließlich der anfallenden Nebenkosten, der Berücksichtigung von 50 % der Gutschriften für die Nebenprodukte wurde ein fondsbezogener Preis von 1231 M/t PO ermittelt.

1973 wurde mit dem VUP Novaky/ČSSR ein Vertrag zur wissenschaftlich-technischen Zusammenarbeit zum Forschungsthema PO auf der Grundlage von Jahresarbeitsplänen abgeschlossen. Im VUP Novaky wurden die Untersuchungen zur Epoxidation von Propylen mit tert-Butylhydroperoxid und im GFZ die zur unkatalysierten Flüssigphasenoxidation durchgeführt. Erste gemeinsame Versuche zur Flüssigphasenoxidation gab es in einem in Novaky vorhandenen Glockenbodenreaktor.

Ende 1974 wurden die Forschungsarbeiten von der damaligen Hauptabteilung Organische

Zwischenprodukte (HA/OZ), Dr. HOPF, übernommen und in Schkopau von Dipl.-Chem. NÖTZOLD und Dr. H. JAHN in Zusammenarbeit mit der Hauptabteilung Verfahrenstechnik (HA/VT), Dipl.-Ing. WASCHKE und Dr. MÜHLHAUS, fortgeführt. Die arbeitsteilige Zusammenarbeit mit VUP Novaky wurde wie folgt fortgesetzt:

VUP Novaky:

- Durchführung der kleintechnischen Oxidationsversuche im Turm- und Glockenbodenreaktor,
- Aufbau einer technischen Versuchsanlage mit Reaktor, Propylenregeneration und vereinfachter Lösungsmittelrückgewinnung,
- Leitung der gemeinsamen Versuche in der technischen Versuchsanlage.

KCWB Schkopau:

- Herstellung des Lösungsmittels PGDA für die technische Versuchsanlage und die kleintechnischen Versuche in Novaky,
- Laboruntersuchungen zur Aufarbeitung des komplexen Gemisches aus der Oxidation,
- Untersuchungen zu geeigneten Trennverfahren.
- Teilnahme an der gemeinsamen Versuchsdurchführung,

Für die technische Versuchsanlage wurde eine Reihe von Ausrüstungen vom KCWB Schkopau leihweise zur Verfügung gestellt. Für die technische Versuchsanlage wurde ein Rohr-

bündelreaktor konzipiert, um eine isotherme Fahrweise zu garantieren und höhere Raum-Zeit-Ausbeuten zu erhalten. Bild 2 zeigt das Schema des Reaktors.

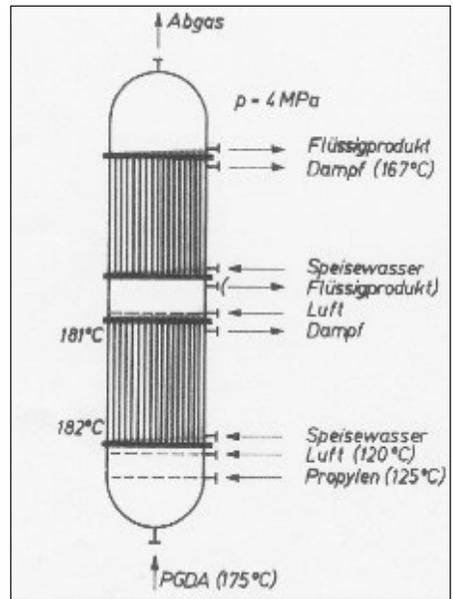


Bild 2 Reaktor für die technische Versuchsanlage zur Oxidation von Propylen

Der Reaktor hat ein Volumen von 79,4 Litern (1. Schuss: 33,4 2. Schuss: 46 l). Propylen, PGDA und Luft werden dem Rohr- und Glockenbodenreaktor von unten zugeführt. Die Abnahme der Oxidationsprodukte erfolgt am Kopf des Reaktors. Er wird über Kühler und Abscheider entgast. Die Restluft enthält hauptsächlich Stickstoff und Restsauerstoff. Propylen und niedrig siedende Produkte werden stufenweise gekühlt und nach einer Wäsche in die Atmosphäre entspannt. Das Kondensat aus den Reaktorabgasen wird in den Reaktor mit Frischpropylen zurückgeführt. Die Anlage ist gesteuert und mit Prozessanalytoren versehen. Die isotherme Fahrweise des Reaktors erweist sich

wegen der hohen Reaktionsenthalpie von 4860 kJ/kg Propylen bei einem Propylenumsatz von 30 % und Selektivitäten der Wertprodukte um 70 % sowie 30 % CO₂, als eine sehr anspruchsvolle Aufgabe. Durch die Reaktionswärme wurde Dampf erzeugt, der mit Hilfe von Reglern in die Atmosphäre abgelassen wird. Durch den Regler wird nach dem jeweiligen Stand elektropneumatisch das Ventil für Hochdruckdampf, Dampfkondensat, demineralisiertes Wasser und die Entspannung in die Atmosphäre betätigt, wobei entscheidend die Kopplung der Ventile für Wasser und Dampfentspannung über den Regler ist.

Der Reaktor wurde ohne größere Schwierigkeiten erst mit Ethylacetat, dann mit PGDA als Lösungsmittel gefahren. Bei den Untersuchungen wurde der Einfluss der einzelnen Reaktionsparameter auf die Zielgrößen Propylenumsatz und PO-Selektivität bestimmt als auch die Rückführung des PGDA untersucht. Folgende Kennwerte wurden in den ersten Versuchen erreicht:

Raum-Zeit-Ausbeute	150 - 170 g PO/l h
Umsatz Propylen	30 - 35 %
Selektivität zu PO	25 - 30 %
PO-Konzentration	2,7 - 3,2 %
Essigsäure-Konzentration	2,6 - 3,9 %

Verbesserungen durch weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden als realistisch eingeschätzt. Der Einsatz von regeneriertem PGDA führte zu einer auffallenden Lösungsmittelverfärbung und einer deutlichen Verringerung der PO-Selektivität. Die thermische Stabilität des Lösungsmittels wird zu einem entscheidenden Kriterium für die Durchführbarkeit des Verfahrens.

Beide Partner schätzten ein, dass auf Grund der bisher erreichten Ergebnisse das Verfahren der unkatalysierten Flüssigphasenoxidation des Propylens zu PO für eine technische Nutzung nicht anwendbar ist. Eine erfolgreiche Bearbeitung würde neben einem hohen Forschungsaufwand auch wesentlich höhere Forschungskapazitäten in beiden Unternehmen voraussetzen. Bei allem Optimismus bliebe die Entwicklung mit einem hohen Risiko verbunden [24].

Kürzel für chemische Verbindungen

MTBE	Methyl-tert-butylether
PG	Propylenglykol
PGDA	Propylenglykoldiacetat
PO	Propylenoxid

Katalysierte Oxidation von Propylen

*Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:
Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt
hat, wieder zu verwerfen.*

Albert EINSTEIN

Im VUP Novaky wurden Untersuchungen zur Epoxidation von Propylen mit homogenen Katalysatoren durchgeführt. Eingesetzt wurden Mn- und Mo-acetylacetonate und andere Komplexverbindungen auf Basis von Mo und Mn allein oder in Kombination mit V-, Co-, Rh-, Re-Verbindungen. Die Epoxidselektivität konnte zwar erhöht werden, die Steigerung reichte aber nicht aus, um die hohen Kosten durch die Katalysatoren zu kompensieren. Darüber hinaus traten Probleme bei der Abtrennung und Rückgewinnung der Katalysatoren auf, die neben den Kosten auch die nachfolgenden Trennprozesse beeinflussten. Zusätzlich gab es bei der Abtrennung sicherheitstechnische Probleme, es kam mehrmals zu Bränden. Die für eine technische Lösung notwendigen Sicherheitsvorkehrungen erhöhen neben den Investitionskosten auch die Produktionskosten.

Im November 1978 übernahm die Autorin die Leitung der Forschungsgruppe Olefinoxidation in Schkopau. Die Forschungskooperation mit VUP Novaky und der AdW Berlin wurde aufrechterhalten, die Schwerpunkte der Arbeiten jedoch verändert. Die experimentellen Arbeiten zur Aufarbeitung der Oxidationsprodukte beschränkten sich auf die Messung noch notwendiger Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichte und die Trennung von ausgewählten binären und ternären Azeotropen. Darüber hinaus wurden Stützdaten aus kontinuierlichen Labordestillationsversuchen von Modellgemischen für die Berechnung von Destillationskolonnen ermittelt und die Modellrechnungen in den Laborkolonnen überprüft. Die theoretische Bearbeitung der Stofftrennprozesse wur-

de weiter von der HA/VT, Dipl.-Ing. WASCHKE und Professor S. WEISS an der THLM vorgenommen. Neben der Erarbeitung von Trennlösungen unter Berücksichtigung von anderen Lösungsmitteln, waren hier die Möglichkeiten der Energieeinsparung Schwerpunkt der Untersuchungen.

Neu in das Arbeitsprogramm in Schkopau wurden experimentelle Arbeiten zur Oxidation von Propylen aufgenommen. Die Gründe dafür lagen zum einen in der zu geringen experimentellen Oxidationskapazität in Novaky und zum anderen in der Notwendigkeit, schneller zu verlässlichen Daten über die Oxidationsprodukte zu kommen, als Voraussetzung für eine wirklichkeitsgetreue Auslegung der Trennprozesse.

Schkopau entschied sich für den Einsatz von heterogenen Katalysatoren wegen der deutlich geringeren Probleme bei der Abtrennung des Katalysators. Außerdem gab es im KCWB eine große Anzahl heterogen katalysierter Prozesse und Know-how für die unterschiedlichen Herstellungsverfahren der Katalysatoren. Das Wissen und der Erfahrungsschatz sollten genutzt werden. Schließlich spielten auch patentrechtliche Gesichtspunkte eine Rolle bei der Entscheidung zu heterogenen Katalysatoren.

Der Aufbau der Laboranlagen erwies sich unter den damaligen Bedingungen als äußerst schwierig und erforderte hohen Einsatz, Organisationsvermögen und die Kreativität der Forscher wie auch der hauseigenen Mechaniker, MSR-Techniker, Schlosser, Elektriker und der eigenen Werkstätten in C 62 und B 44. Stellvertretend für die vielen Beteiligten sollen hier Ing. HERING, Meister KECK und die Schlosser GROSSE, G. GOTHARDT und A. TKOTSCH genannt werden. Nur so konnte die Nichtverfügbarkeit von handelsüblichen Ausrüstungen für Labordruckanlagen kompensiert werden.

Daneben wurde eine leistungsfähige Analytik/Gaschromatographie aufgebaut, die es gestattete, die Oxidationsprodukte sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase unter den Reaktionsbedingungen (5-7 MPa) exakt zu bestimmen und vollständige Massenbilanzen aufzustellen. Dadurch konnten konkrete Aussagen zur PO-Selektivität ermöglicht werden. Diese Aufgaben wurden von Dipl.-Chem. I. KOCH und ihren Mitarbeiterinnen, H. MOSDZEN, H. POHLERT (†) und I. SCHRÄPLER bewältigt. Hervorragende fachliche Unterstützung gab es von den einzelnen Disziplinen der Hauptabteilung Analytik.

Die Auswahl und Herstellung der Katalysatoren sowie deren Testung für die Propylenoxidation in den Laborreaktoren und die Auswertung der Ergebnisse waren vor allem das Aufgabengebiet von Dr. J. GLIETSCH. Die Oxidationsversuche mit Propylen wurden in quasi kontinuierlich und kontinuierlich arbeitenden Laborrührautoklaven mit einem Reaktorvolumen von 300 bzw. 500 ml und einem Druckbereich von 5-10 MPa von Ing. G. PAULAT und den Mitarbeitern A. PSCHIEDT und U. PRACHT durchgeführt. Es wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Verweilzeit, Lösungsmittel, Katalysator, Initiator, Gesamtdruck und Partialdruck des Propylens auf die Selektivität zu PO untersucht. Wegen der nicht ausreichenden Oxidationsbeständigkeit des PGDAs und der Möglichkeit, Cooxidationseffekte des Lösungsmittels zu nutzen, wurden die Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels erneut in das Programm genommen.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag beim Einsatz von Metalloxid-Trägerkatalysatoren und einigen Heteropolysäuren bzw. deren Salzen. Eingesetzt wurden die Oxide der Metalle Mo, V, Cr, Mn, Co, Fe, Ni, Sn, Bi und Cu, außerdem eine Reihe von binären Misch-

oxidkatalysatoren. In den letzteren Fällen ist Mo immer die eine Komponente. Als Träger wurden Siliziumdioxid in Form von Kieselgel A und B, Aluminiumoxid oder im Werk selbst hergestellter sogenannter "Kaolin-Träger" verwendet. Der Gehalt an Aktivkomponente betrug zwischen 10 und 15 %. Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte nach den in der chemischen Industrie üblichen Verfahren Tränken bzw. Imprägnieren, Füllen mit anschließendem Tempern und Aufarbeiten. Zur Charakterisierung wurden neben dem Metalloxidgehalt, UR- und Röntgenstrukturuntersuchungen (Phasenanalysen), ESCA und für ausgewählte Katalysatoren auch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen gemacht. Hierzu wurden die analytischen Kapazitäten des Vertragspartners an der AdW der DDR und die der Katalysatorforschung des benachbarten Kombines VEB Leuna-Werke genutzt.

Die Katalysatoren wurden unter standardisierten Testbedingungen bezüglich ihrer Wirksamkeit untersucht. Die Bewertung erfolgte im direkten Vergleich zu den Ergebnissen der unkatalysierten Reaktion. Die Vorauswahl der Katalysatoren erfolgte in einem Screeningtest mit dem Modellolefin Cyclohexen, nachdem eine gute Übereinstimmung der Einflussgrößen auf die Epoxidselektivität bestätigt werden konnte. Die Arbeiten wurden von Dipl.-Chem. S. KREBES durchgeführt.

Die Vertragsarbeiten am ZIOC zur Flüssigphasenoxidation wurden ebenfalls an Modellolefinen, insbesondere am 1-Octen durchgeführt. Schwerpunkt waren weiter Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und Ermittlung von Beziehungen zwischen Struktur und Aktivität bei Mo-haltigen Katalysatoren bezüglich radikalischer und nichtradikalischer Teilreaktionen der Flüssigphasenoxidation von Olefinen mit Sauerstoff. Einen großen Umfang nahmen die Untersuchungen zum

Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Epoxidringöffnung des PO und die Folgereaktionen ein. Ing. D. RICHTER führte die entsprechenden kinetischen Versuche sowohl drucklos als auch unter Druck aus.

Es konnte ein Einfluss der Katalysatoren auf die Selektivität zu PO experimentell nachgewiesen werden. Bei Einsatz von Mn/Mo-Mischoxidkatalysatoren ist es gelungen, die PO-Selektivität um 8-10 Mol % gegenüber der unkatalysierten Reaktion zu erhöhen. Durch die Wahl des Katalysators konnte das Mengenverhältnis der Produkte beeinflusst werden, dagegen änderte sich das Produktspektrum gegenüber der unkatalysierten Oxidation nicht. Das bedeutet, dass der Radikalkettenmechanismus der Reaktion durch die Wirkung der Katalysatoren nicht grundsätzlich verändert wird. Das Produktspektrum bestätigt den von EMANUEL und BOBOLEV aufgestellten Reaktionsmechanismus für die Flüssigphasenoxidation des Propylens, nach dem die Umsetzung der primär gebildeten Peroxyradikale zu Hydroperoxiden eine untergeordnete Rolle spielten. In erster Linie soll die Spaltungsreaktion unter Bildung von Aldehyden und den entsprechenden Radikalen ablaufen. Die intermediär gebildeten Aldehyde können sich leicht zu Acylperoxyradikalen umsetzen, die in dem Mechanismus eine Schlüsselstellung einnehmen. Diese übertragen Sauerstoff auf das Olefin und wandeln sich dabei in die entsprechenden Säuren um. Nach diesem Mechanismus läuft die Flüssigphasenoxidation von Propylen eigentlich als eine interne Cooxidation ab. Die dazu benötigten Aldehyde werden im Verlauf des Prozesses selbst aus Propylen gebildet. Daraus ergibt sich, dass aus drei Molekülen Propylen zwei Moleküle PO und zwei Moleküle Säure gebildet werden können. Somit kann die Selektivität zu PO maximal 66 % betragen, bei Vernachlässigung aller Neben- und Folgereaktionen. Selektivität und Umsatz zu den ver-

schiedenen Produkten werden von den Reaktionsbedingungen deutlich beeinflusst. Die Ergebnisse sind in 11 Patentanmeldungen schutzrechtlich gesichert.

Mit der Leistungsstufe A 4 (Erarbeitung einer Prinzplösung) wurden 1984 die folgenden Ergebnisse beschrieben, die auch als Grundlage für die ökonomische Bewertung dienten und der Kombinateleitung zur Entscheidung über die Fortführung einer Verfahrensentwicklung vorgelegt wurden [25]:

- Die Oxidation des Propylens wird in Dimethylphthalat mit einem Acetonzusatz als Lösungsmittel mit Luft und in Gegenwart von Mo/Mn-oxid-Trägerkatalysatoren auf Basis von Kieselgel bei einem Druck von 5-6 MPa und einer Temperatur von 160 °C durchgeführt. Die Reaktionswärme wird zur Dampfgewinnung genutzt (9,6 t/t PO; 0,41 MPa)
- Bei einem Umsatz des Propylens von 15-20 % werden Selektivitäten zu PO von 55 % bis max. 60 % erreicht. Die Kohlenstoffsubstanz des Propylens wird zu ca. 88 % in nutzbare Reaktionsprodukte und zu ca. 12 % in CO₂ und CO umgesetzt.
- Die Hauptreaktionsprodukte sind bezogen auf 1000 kg PO in etwa: (siehe Kasten Seite 86)

90 kg Acetaldehyd	45 kg Methylformiat	85 kg Aceton
97 kg Methanol	30 kg Isopropanol	52 kg Allyalkohol
414 kg Ameisensäure	161 kg Essigsäure	
156 kg Propylenglykol	80 kg Propylenglykolester	

Ein vereinfachtes Schema des Verfahrens ist in Bild 3 dargestellt. Das den Reaktor verlassende Gas wird unter Rückgewinnung der Energie entspannt und gereinigt, wobei Propylen in den Reaktor zurückgeführt wird. Die Trennung des flüssigen Produktgemisches mit ca. 8-10 % PO ist wegen der geringen Siedepunktdifferenzen und der vielen auftretenden Azeotrope sehr aufwändig und erfordert mehrere Extraktiv- bzw. Azeotropdestillationen. Zur Gewinnung aller Wertprodukte werden 26 Kolonnen benötigt, von denen drei als Reaktionskolonnen fungieren. Die Anwesenheit von Säuren erfordert hochwertige Stähle für den Reaktor und einen großen Teil der Kolonnen.

Das den Reaktor verlassende Oxidationsproduktgemisch wird zuerst in eine Leichtsieder-, Mittelsieder- und Hochsiederfraktion zerlegt. Die Schnelldestillation schränkt die Epoxidringöffnung des PO und damit seine Reaktion mit den Säuren ein. Aus der Leichtsiederfraktion wird PO durch Extraktivdestillation gewonnen. Die hochsiedenden Ester werden zu PG umgesetzt und vom Lösungsmittel abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Kreislauf gefahren.

Für die einzelnen Stufen wurde der Energieaufwand ermittelt. Die energetische Betrachtung erfolgte mit Hilfe von heuristischen Regeln für Destillationsprozesse. Allein durch die Kopplung der Wärmeströme zur weitgehenden Nutzung der Energie der Kopfproduktedämpfe bei gezielt veränderten Kolonnendrücken ist ei-

ne Energieeinsparung von ca. 37 % gegenüber der koplungsfreien Variante möglich. Weitere Möglichkeiten sind der Einsatz von Wärmepumpen, Entspannung des Reaktionsgemisches mit einer Gleichgewichtsverdampfung, der Einsatz von technisch reinem Sauerstoff und die Erhöhung der Reaktortemperatur um ca. 10 °C.

Für die ökonomische Betrachtung wurden Material-, Energie- und Selbstkosten, Investitionskosten, sowie die Rückflussdauer und die Produktionswirksamkeit heran gezogen. Zu Grunde gelegt wurde eine PO-Anlagenkapazität von 100 kt/a, die einen Propylenbedarf von 170 kt/a hat. Die Investitionskosten auf der Basis der Berechnung bzw. Abschätzung der Apparategrößen wurden von der Hauptabteilung Projektierung, Gruppe Kostenplanung und Preisprüfung in Höhe von 645,3 Mio. M, davon 116 Mio. M Bau ermittelt (Preisbasis 1983). Unter der Voraussetzung, dass nur 80 % der Wertprodukte in verkaufsfähiger Qualität gewonnen und verkauft werden können, lassen sich 569,3 Mio. M Erlöse erzielen (Preisbasis 1984). Die Materialkosten werden zu 2480 M/t PO und die Energiekosten zu 527 M/t PO ermittelt. Für Reparaturen (5 % von 650 Mio. M), Löhne und Gehälter (je VbE 20 TM/a), Amortisation (8 % von 650 Mio. M) und Verschiedenes werden 953 M/t PO eingeschätzt. Das ergibt eine Rückflussdauer von 2,3 Jahren. Unter Berücksichtigung weiterer Erhöhung der Kosten, sollte eine Rückflussdauer von 4 Jahren möglich sein. Zusammenfassend wurde

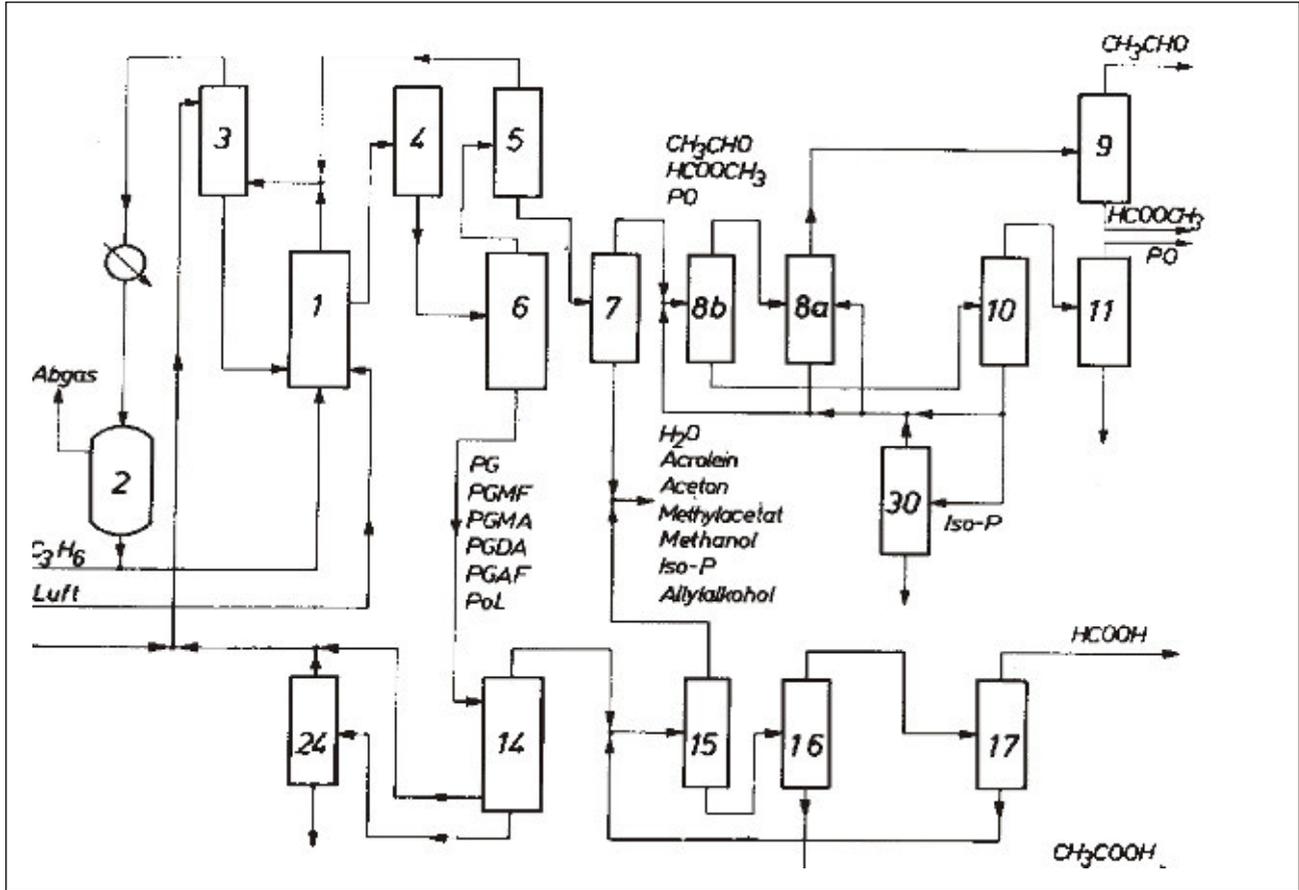


Bild 3 Vereinfachtes Schema zur Herstellung von PO durch Direktoxidation

eingeschätzt, dass das Verfahren von der Flüssigphasenoxidation des Propylens ein ökonomisch günstiges Verfahren werden könnte, das dem klassischen Chlorhydrinverfahren insbesondere unter ökologischen Gesichtspunkten überlegen ist.

Eine erfolgreiche Verfahrensentwicklung setzt eine intensive verfahrenstechnische Bearbeitung und den Bau einer kleintechnischen Versuchsanlage bzw. Pilotanlage mit einem Reaktor und ca. 12 Kolonnen mit einem Durchmesser von 0,1-0,3 m voraus. Die Füllkörperkolonnen sollten nach einem Baukastensystem aufgebaut werden und mehrfach zu nutzen sein. Für die Bearbeitung der noch zu lösenden Probleme wären Forschungsmittel in Höhe von 52 Mio. M notwendig gewesen.

Im Ergebnis der Diskussion in der Kombinatleitungssitzung vom 21.4.1984 wurden vom Generaldirektor Professor KOZYK folgende Festlegungen getroffen [26]:

- Die Arbeiten zu einem chlorfreien Verfahren zur Herstellung von PO sind fortzuführen.
- Es ist ein präziser ökonomischer Vergleich zwischen dem Halconverfahren und dem neu entwickelten Buna-Verfahren vorzulegen.
- Der Vergleich hat die komplexen Auswirkungen der Installierung beider Verfahren zu umfassen.
- Eine weitere Heranziehung des Chlorhydrinverfahrens als Alternative ist gegenstandslos.
- Die in Vorschlag gebrachte Pilotanlage ist auf den unabdingbar notwendigen Umfang zu reduzieren.

Ein neuer Kostenvoranschlag ist vorzulegen.

- Die endgültige Entscheidung über Fortführung oder Aussetzung der Arbeiten zur Direktoxidation erfolgt am 31.12.1984.

Die Betriebsdirektion Organische Spezialprodukte sprach sich gegen die Fortführung der Arbeiten zur Direktoxidation aus und machte erneut den Vorschlag zum Lizenzkauf einer Halcon-Variante. Von der Direktion Forschung wurde in Zusammenarbeit mit der THLM, Professor S. WEISS, das Konzept der Pilotanlage überarbeitet, wobei Wert darauf gelegt wurde, dass die aus der Anlage erhaltenen Ergebnisse für die Maßstabsübertragung in die Großanlage genutzt werden können. Darüber hinaus sollte die Anlage die Lösung aller kritischen Probleme, für die keine geeigneten Rechenmodelle vorliegen, erlauben. Die notwendigen Mittel für die Forschungsaufwendungen konnten um ca. 16 Mio. M gesenkt werden.

Eine Entscheidung zum Abbruch der Forschungsarbeiten von Seiten der Kombinatleitung hat es nie gegeben, aber auch keine Entscheidung zur Freigabe der Mittel und Bereitstellung der notwendigen Kapazitäten. Die Forschungsgruppe unter Leitung der Autorin übernahm andere Aufgaben, da sie keine Möglichkeit sah, die Zielstellung mit Laboranlagen zu erreichen. Die Forschungsarbeiten wurden 1985 beendet. Hier gilt wie bei so vielen Forschungsarbeiten der Satz von Philipp ROSENTHAL: *“Wer zu spät an die Kosten denkt, ruiniert sein Unternehmen. Wer immer zu früh an die Kosten denkt, tötet die Kreativität.”*

Synthese von PO über die Zwischenstufe der Propylenglykolester

Misserfolg ist lediglich eine Gelegenheit, mit neuen Einsichten noch mal anzufangen.

Henry FORD

Da durchschlagende Erfolge bei den Versuchen zur Erhöhung der Selektivität zu PO durch Direktoxidation ausblieben, wurden weitere Alternativen zur chlorfreien Herstellung von PO untersucht. Bei der weltweit durchgeführten Suche nach neuen Synthesewegen zur Herstellung von PO wurde in Patentveröffentlichungen über die selektive Spaltung von Propylenglykolacetat zu PO und Essigsäure berichtet. 1973 meldete Chemical Systems ein Patent zur katalytischen Spaltung von Propylenglykolmonoacetat in der Gasphase zu PO und Essigsäure an. Die BASF ergänzte die Spaltung des Monoacetats in der Flüssigphase in Gegenwart von hochsiedenden Lösungsmitteln. Die Spaltung erfolgte an Alkali imprägnierten Al_2O_3 - oder SiO_2 -Trägern bei einer Temperatur von 400 °C. Bei Umsätzen des Monoacetats von 30-40 % kann die Ausbeute an PO bis zu 85 % erreichen. Nebenprodukte sind vor allem Propiondehyd, Aceton und Allylalkohol.

Die katalysierte oxidative Veresterung von Propylen in der Flüssigphase zu den Mono- und Diestern des Propylenglykols ist insbesondere in amerikanischen und japanischen Patenten beschrieben. Dabei wird Propylen in Essigsäure unter Druck bei Temperaturen von 70-80 °C in Gegenwart von Katalysatoren oxidiert. Als Oxidationsmittel werden sowohl Sauerstoff und Luft als auch Salpetersäure und nitrose Gase eingesetzt. Der Katalysator ist eine Kombination von Palladium-, Alkali- und Tellur-Halogenid-Verbindungen, die außerdem noch durch weitere Elemente modifiziert werden.

Im Zeitraum 1979-1981 wurden arbeitsteilig vom VUP Novaky und dem KCBW Schkopau die veröffentlichten Angaben überprüft, die wesentlichen Einflussgrößen über die Reaktion ermittelt und Lösungsvorschläge für die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gemacht. Auf der Basis der eigenen Versuchsergebnisse wurde eine technisch-ökonomische Bewertung der Verfahrensvariante als Entscheidungsgrundlage für die Annahme von Arbeiten zur Verfahrensentwicklung durchgeführt.

VUP Novaky untersuchte unter der Leitung von Professor E. J. MISTRİK die oxidative Veresterung von Propylen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Reaktionsparametern, wie Temperatur, Sauerstoffpartial- und Gesamtdruck, Katalysatorsysteme und Zusatz von Essigsäureanhydrid. Bei Temperaturen zwischen 80 und 90 °C, einem Druck von 30 MPa und einem Katalysatorsystem aus LiNO_3 , LiCl , PdCl_2 wurden Umsätze bis zu 36 % Propylen erreicht. Das Reaktionsgemisch enthielt neben Essigsäure ca. 7,5 % Oxidationsprodukte, davon ca. 4,3 % Propylenglykolmonoacetat. Der Zusatz von Essigsäureanhydrid erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit, veränderte aber gleichzeitig das Verhältnis von Mono- zu Diestern von 5 : 1 auf 1 : 1.

Die Probleme der Katalysatorrückgewinnung bzw. Regenerierung wurden nicht beherrscht. Die Abtrennung und Rückgewinnung des Palladiums war nur im Labor mit großen Verlusten gelungen. Die Trennung des Esters von der Essigsäure erforderte schon im Labor außerordentlich aufwendige Extraktionsoperationen. Um die Probleme der Katalysatorabtrennung und Regenerierung einzuschränken und aus Gründen der Rechtsmängelfreiheit wurde Wismut auf unterschiedliche Trägermaterialien aufgebracht und die Oxide mit Methanol und Hydrazinlösung reduziert. Es gelang nicht, das Palladium als Aktivkomponente zu ersetzen.

Auch wurden weder die Umsätze noch die Selektivitäten der homogen katalysierten Reaktion erreicht.

Die Arbeiten zur katalytischen Spaltung der Ester und Varianten zur Trennung des Produktgemisches wurden in Schkopau unter Leitung der Autorin bearbeitet. Maßgeblich beteiligt an den Arbeiten waren Dipl.-Ing. U. HACKETHAL, Ing. F. SPIEGEL, Ing. U. FLECK und Dipl.-Chem. I. KOCH. Die Esterspaltung wurde in einem kontinuierlich arbeitenden, elektrisch beheizten Doppelmantelrohrreaktor (Durchmesser 20, Länge 400) durchgeführt. Als Wärmeträger diente ein Nitrat-Nitrit-Salzbad im Doppelmantel, das durch Einleiten von Stickstoff eine gleichmäßige Rohrbeheizung in radialer und axialer Richtung gewährleistete. Die Patentangaben zur Esterspaltung konnten prinzipiell bestätigt werden. Es wurden umfangreiche Arbeiten zur Variation der Reaktionsparameter und zur Auswahl der Katalysatoren durchgeführt.

Großen Einfluss auf die PO-Selektivität haben die Temperatur und die Verweilzeit. Das Optimum wurde um 380 °C bei einer Verweilzeit von <0,5 s gefunden. Als Problem zeigte sich das ungenügende Aktivitäts-Zeit-Verhalten der Katalysatoren. Nach ca. 100 Stunden Reaktionszeit wurde ein Abfall der PO-Selektivität gemessen. Zur technisch-ökonomischen Einschätzung der Verfahrensvariante wurden unter Leitung von Dr. Ch. MÜHLHAUS Verfahrensschemata für die oxidative Veresterung von Propylen und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte als auch für katalytische Spaltung der Glykolester und die Gewinnung von PO konzipiert, die Energiekosten ermittelt und der Investitionsaufwand geschätzt.

Die Ergebnisse zeigten eindeutig, dass die oxidative Veresterung von Propylen mit anschließender Spaltung der Propylenglykolester keine

wettbewerbsfähige Alternative zur Herstellung von PO ist [27]. Beide Partner (VUP Novaky, KCBW) waren der Auffassung, dass bei dem vorhandenen Wissensstand und Stand der Technik keine Möglichkeiten gesehen werden, die hauptsächlichsten Probleme zu lösen:

- Deutliche Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute bei der Veresterung,
- Ersatz bzw. verlustfreie Rückgewinnung und Regeneration des Katalysators,
- Abtrennung der Essigsäure mit vertretbarem Aufwand, insbesondere Energie,
- Entwicklung eines Pyrolysekatalysators mit technisch üblichen Standzeiten,
- ausreichend großer Markt und Erlöse für Nebenprodukte.

Die Arbeiten wurden 1981 abgebrochen. Die Ergebnisse wurden in drei Patentanmeldungen schutzrechtlich gesichert [28-30].

Oxidation mit Cumol und Cyclohexylhydroperoxid

Der Forscher muss viele Frösche küssen, bis sich einer in einen Prinzen verwandelt.

Spruchwort

Die Sächsischen Olefinwerke Böhlen (SOW) bemühten sich, eine Produktionsanlage zur chlorfreien Herstellung von PO in Böhlen zu errichten und nahmen zum wiederholten Male Kontakte zur Produktionsvereinigung“ Nizhnekamskneftekhim” (NKNCH) in Nizhnekamsk auf.

In diesem Zusammenhang wurden auch die Erfolgsaussichten der Entwicklung eines Verfahrens zur Epoxidation mit Cyclohexylhydroperoxid geprüft. Dr. D. SCHNURPFEIL hat 1994/95 nach gründlichen Recherchen zum Stand der Technik verschiedene Varianten aufgestellt und der Ethylbenzolhydroperoxid- und Cumolhydroperoxid-Variante gegenübergestellt, sowie eine Abschätzung der Varianten anhand der Materialeinsatzkosten und der zu erwartenden Erlöse vorgenommen [31].

Gemeinsam mit K.-P. SCHULZ hat er orientierende Versuche im Laborautoklaven zur Oxidation von Propylen und Cyclohexan und Einsatz von homogenen Katalysatoren (Mo- und Mn-acetylacetonate) durchgeführt und die Einschätzung bestätigt [32].

Interessant ist die Tatsache, dass über die Oxidation von Cyclohexan mit dem Koppelprodukt Cyclohexanon ein Einstieg in die Caprolactamsynthese unter Umgehung der Phenolherstellung möglich bzw. dass bei Anschließen eines zweiten Oxidationsschrittes (Sauerstoff oder Salpetersäure) Adipinsäure hergestellt werden kann. In einer weiteren Variante wurde die gleichzeitige Herstellung von Adipinsäure und Cyclohexanol als Koppelprodukt zu PO

aufgezeigt. Dadurch ist es möglich, das Adipinsäureaufkommen zu reduzieren, aber gleichzeitig einen wichtigen Rohstoff für die Weichmacher- und Polyesterproduktion zur Verfügung zu stellen. Weichmacher auf Basis von Adipaten zeichnen sich insbesondere durch eine gute Kältebeständigkeit aus, während die Polyester, als Polymerweichmacher eingesetzt, sehr geringe Flüchtigkeiten besitzen und damit keine Umweltprobleme verursachen.

Die Erfolgsaussichten eines Verfahrens sowohl zur Epoxidation mit Cumolhydroperoxid als auch mit Cyclohexylhydroperoxid wurden unter Berücksichtigung des bekannten Wissensstandes und der Analogien zu technisch realisierten Varianten als gut eingeschätzt. PO-Selektivitäten um 90 % sind möglich.

Zusammenarbeit mit The Dow Chemical Company zur chlorfreien Herstellung von PO

*Zusammenkommen ist ein Beginn,
Zusammenbleiben ist ein Fortschritt,
Zusammenarbeiten ist ein Erfolg.*

Henry FORD

1991 signalisierte Dow Deutschland Inc. (DDI) ihr Interesse an den Schkopauer Ergebnissen zur katalytischen Direktoxidation von Propylen zu PO. Bereits anlässlich eines Informationsbesuches im Sommer 1990 in Stade wurden diese von der Autorin kurz vorgestellt. Der Vorstand der Buna AG bestätigte am 5.11.1991, dass das Unternehmen auf Grund des großen Aufwandes für eine Verfahrensentwicklung bis zur Realisierung des Verfahrens nicht in der Lage ist, die eigenen Ergebnisse allein zu nutzen und stimmte einer Zusammenarbeit mit Dow zu. Die neuen analytischen und technischen Möglichkeiten nach der Maueröffnung einerseits und die Finanzkraft von Dow andererseits sollten zu einer Bestätigung der Laborergebnisse in einer kleintechnischen Versuchsanlage führen und damit einen neuen Schritt in der Verfahrensentwicklung zu einem chlorfreien PO-Verfahren ermöglichen. Am 6.11.1991 wurden zwischen dem Vorstandsvorsitzenden K.-H. SAALBACH (Buna AG) und E. DEUTSCH (DDI) die Übergabe der Schkopauer Ergebnisse und die Zusammenarbeit zur Entwicklung einer PO-Prozesstechnologie vereinbart.

Nach positiver Bewertung der Unterlagen durch die Spezialisten von Dow wurde ein Vertrag über die gemeinsame Forschung erarbeitet, der alle Rechte an der "gemeinsamen Technologie" regelt. Er wurde am 3.8.1993 in Frankfurt von E. DEUTSCH und K.-H. SAALBACH unterzeichnet [33]. Die Vertragsgestaltung erwies sich als schwierig und erforderte

viele Diskussionen, insbesondere über die Eigentumsrechte und deren Nutzung im Zusammenhang mit einer Privatisierung und Rechtsnachfolge der Chemischen Werke Buna. Der Vertrag hatte eine Laufzeit von 24 Monaten mit einer Option zur Verlängerung. Ziel war die Schaffung von Grundlagen für die katalytische Flüssigphasenoxidation von Propylen.

Der gemeinsame Arbeitsplan umfasste die Aufklärung der Reaktionsmechanismen, die Wirkungsweise des Katalysators und des Potentials des Prozesses sowie die Erarbeitung von technologischen Grundlagen für eine zukünftige Verfahrensentwicklung.

Um die technischen Möglichkeiten und die Erfahrungen der ehemaligen AdW der DDR in Berlin-Adlershof zu nutzen, wurde 1992 ein Vertrag zwischen DDI und dem Rechtsnachfolger der AdW der DDR (KAI) abgeschlossen. Partner war Dr. H. DILCHER, der bereits bis 1985 im Rahmen der Vertragsforschung für das KCWB Arbeiten zur Olefinoxidation am ZIOC der AdW in Berlin-Adlershof in der Arbeitsgruppe von Professor J. DAHLMANN durchgeführt hatte.

Die Schwerpunkte der Entwicklungsarbeit seitens der Buna AG lagen auf der Herstellung und Optimierung der Katalysatoren sowie deren physikalisch-chemischen Charakterisierung vor und nach dem Einsatz im Oxidationsprozess. Die Katalysatorentwicklung wurde vorwiegend von Dr. D. SAGER bearbeitet. DDI in Stade führte die Oxidationsversuche mit diesen Katalysatoren aus Schkopau in semi- und kontinuierlich arbeitenden Versuchsanlagen mit unterschiedlichen Reaktoren durch. Verantwortlich für die Forschungsgruppe in Stade war Dr. J. LINDNER. Die Gesamtleitung hatte Dr. E. DREHER.

Am Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof (ACA) wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. H. DILCHER zusätzlich Arbeiten zur Oxidation an Modellolefinen und zur Klärung der Mechanismen durchgeführt. Die Arbeitspläne wurden abgestimmt und die Ergebnisse in gemeinsamen Diskussionen ausgewertet [34, 35]. Der Vertrag über gemeinsame Forschung zur Verfahrensentwicklung PO wurde 1995 nicht verlängert.

Schwerpunktmäßig wurden in den zwei folgenden Jahren Aufgaben zur Technologiebewertung und Möglichkeiten der Verbesserungen des Verfahrens zur gleichzeitigen Herstellung von PO und Styrol bearbeitet (Lizenzoptionsvertrag zwischen BSL Olefinverbund GmbH und NKNCH). Neben der wirtschaftlichen Bewertung des Verfahrens über die Produktions- und Investitionskosten wurden auch Technologie, Produktionsflexibilisierung, Sicherheitstechnik, Einhaltung gesetzlicher Auflagen, Automatisierung, Schutzrechtssituation und Verbesserungspotentiale betrachtet. Ziel war die Erarbeitung des Basic-Designs unter Einbeziehung von notwendigen Verfahrensverbesserungen und neuen technologischen Lösungen. Hauptaugenmerk lag auf einer drastischen Senkung des Energieverbrauches. In Abhängigkeit von den Ergebnissen sollte über eine Lizenznahme entschieden werden.

In Böhlen wurden die Arbeiten unter der Leitung von J. KÖTTER von R. IRMERT, D. EICHELBaum und F. BACHMANN, in Schkopau unter der Leitung der Autorin von Dr. D. SAGER und Dr. K.-D. HENKEL durchgeführt. Aus Nizhnekamsk waren Professor B. R. SEREBRJAKOV und seine Mitarbeiter beteiligt. Damit war auch ein Zugang zu den Informationen und den Erfahrungen aus dem Betreiben der Anlage und aus den noch nicht realisierten Ergebnissen der F/E-Arbeiten im Auftrag von NKNCH gewährleistet. Darüber hin-

aus wurden Möglichkeiten zur Testung einiger neu erarbeiteter Lösungen in der großtechnischen Anlage in Nizhnekamsk gesehen.

Folgende technologische Stufen wurden im ersten Schritt bearbeitet:

- Dehydratisierung von Methylphenylcarbinol mit dem Ziel der Energiesenkung,
- Hydrierung von Acetophenon, Ersatz des Suspensionskatalysators durch Festbettkatalysator,
- Waschprozesse, Prüfung des Einsatzes der Koaleszenztechnik zur Reinigung der organischen Oxidationsphase,
- Thermische Trennprozesse, Senkung des Energiebedarfes und des apparativen Aufwandes für die verschiedenen Rektifikationen,
- Molybdän-Rückgewinnung aus wirtschaftlichen und Umweltgründen,
- Reaktionstechnische Ausführung der Epoxidation, geeignete Reaktortypen und Reaktorverschaltungen für die geplante Kapazität der PO-Anlage.

Darüber hinaus wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Chemtec Leuna in einer Machbarkeitsstudie geprüft, ob eine Kreislaufführung des Sauerstoffträgers Ethylbenzol durch die Hydrierung des 1-Phenylethanol und Acetophenons zu Ethylbenzol wirtschaftlich möglich ist [36]. Damit könnten Markschwankungen des Styrols berücksichtigt und die Flexibilität des Verfahrens erhöht werden. Chemtec

Leuna nutzte dabei die umfangreichen Erfahrungen zur Hydrierung des in der Cumol-Phenol-Synthese als Nebenprodukt gebildeten α -Methylstyrols und Acetophenons.

Die Ergebnisse aus all den Untersuchungen [37-40] bestätigen die Möglichkeit der wirtschaftlichen Herstellung von PO und Styrol nach einem modifizierten Nizhnekamsker Verfahren. Bis zu einer Realisierung wären allerdings noch umfangreiche Entwicklungsarbeiten notwendig gewesen.

Themenleitung und Aufgaben wurden 1997 vollständig von Dow übernommen. Mitarbeiter von BSL waren bei der Lösung von Teilaufgaben weiter beteiligt. So zum Beispiel bearbeitete W. WOLFF die Modellierung der einzelnen Reaktionsstufen des Cooxidationsverfahrens PO/Styrol und die Übertragung der Simulationsalgorithmen auf die neuen Aspen Version des Dow-Netzes [41]. Eine Realisierung des Verfahrens erfolgte bisher nicht und steht auch nicht in Aussicht.

Versuche, einen der kleineren PO-Hersteller mit beiden großtechnischen Alternativen auszustatten

*Alles Vollendete wird angestaunt,
alles werdende wird unterschätzt.*

F. W. NITZSCHE

Bis heute bleiben die Chlorhydrin- und das Halcon-Verfahren die einzig großtechnisch realisierten Verfahren. Trotz der jährlichen Forschungsaufwendungen für die Entwicklung eines chlorfreien Verfahrens zur Herstellung von PO, hat es im KCWB nicht an Versuchen gefehlt, eine Lizenz für das Halcon-Verfahren zu erwerben. In den Verhandlungen mit der Scientific Design Corporation (SDC) zum Import einer EO-Direktoxidations-Anlage sprechen Anfang der 70er Jahre die Chemischen Werke Buna-Schkopau ganz nebenbei auch über eine Anlage zur Herstellung von PO und Styrol nach dem Halcon-Verfahren. Dr. H.-G. MÄTSCHE, damals Mitglied des Verhandlungsstabes, erzählt, dass sich die Verhandlungen über mehrere Jahre von 1970-74 hin-streckten, am Ende SDC sogar bereit war, auch für das Halcon-Verfahren eine Lizenz zu vergeben [42]. Diese Option wurde nicht wahrgenommen, wahrscheinlich wegen Devisenmangels und der Tatsache, dass die PO-Anlage H 51 inzwischen ordentlich PO produzierte und ein Ausbau dieser Anlage bevorstand (siehe Beitrag D. SCHNURPFEIL). Ob nach der Errichtung einer solchen Neuanlage die alte PO-Anlage außer Betrieb genommen worden wäre, kann heute nur spekuliert werden.

Das zweite Mal versuchten die Chemischen Werke Buna-Schkopau in der zweiten Hälfte der 80er Jahre die Lizenz für das Verfahren zu erhalten. Diesmal ist Arco nicht bereit, eine Lizenz zu vergeben. Gründe dafür könnten sein, dass Arco für die Neuerrichtung ihrer Anlagen inzwischen Küstenstandorte favorisiert und

PO-Anlagen mit einer Kapazität von ca. 100 kt/a nach diesem Verfahren nicht wirtschaftlich zu betreiben sind.

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme der PO/Styrol-Anlage nach einem UdSSR-eigenen Verfahren, werden 1988/89 Gespräche zur möglichen Lizenznahme zwischen dem Minister der Chemischen Industrie der DDR (MfC), Dr. G. WYSCHOWSKI und dem Minister für Erdölverarbeitende und Chemische Industrie der UdSSR, LEMAEV geführt.

Im August 1989 besuchten unter der Leitung des Direktors des VEB "Otto Grotewohl" Böhlen, K.-H. MILZ, Spezialisten des MfC, des Außenhandelsbetriebes/Anlagen (AHB/A), der AdW der DDR und des KCWB, die NKNCH in Nizhnekamsk (Tartastan/UdSSR) mit dem Ziel, sich mit der gleichzeitigen Produktion von PO und Styrol bekannt zu machen und die Bedingungen für eine Lizenznahme zu klären. Das KCWB war durch die Autorin vertreten.

Im Ergebnis des Besuches wird festgestellt [43], dass NKNCH Kenntnisse und Erfahrungen auf dem Gebiet der Forschung, der Projektierung und der industriellen Produktion von Ethylbenzol und PO/Styrol besitzt. Seit mehr als 7 Jahren werden PO und Styrol erfolgreich in dieser Anlage hergestellt (Anlagenkapazität: 50 kt/a PO). Eine Lizenznahme setzt aber weitere umfangreiche Entwicklungsarbeiten sowohl durch den Lizenznehmer als auch durch den Lizenzgeber voraus. Ein Konzept zur Schaffung einer Forschungs- und Entwicklungskooperationsgemeinschaft für den gesamten Komplex und ein Aufgabenkatalog wurde im September 1989 erarbeitet. Eine Umsetzung der Aufgaben erfolgte nicht. Die beiden Betriebe, Böhlen und Schkopau, gingen vorerst getrennte Wege.

Bereits im Frühjahr 1990 legte Shell ein Privatisierungskonzept für SOW Böhlen vor, in dem neben der Versorgungs- und Produktpipeline von Hamburg nach Böhlen auch die Weiterverarbeitung des Propylens zu PO und Styrol nach eigener Technologie angeboten wird. B. H. BRÜMMER bezeichnet später diesen Geschäftsplan als das geeignetste Konzept für die Sanierung und Entwicklung der mitteldeutschen Chemieindustrie [44a]. Dieses Konzept wird nicht umgesetzt, weil die Treuhandanstalt (THA) und das Land Sachsen-Anhalt befürchten, durch die Einzelprivatisierung die der Leuna- und Buna-Werke erheblich zu erschweren.

1994 bringt K.-H. MILZ als Geschäftsführer der SOW diese Verfahrensidee für die Verwertung des Propylens am Standort Böhlen in die Gespräche mit dem neuen Geschäftsführer B. H. BRÜMMER ein. Mit seiner Hilfe werden noch im Juni 1994 die Kontakte zur Firma NKNCH und zu Professor B. R. SEREBJAKOW, Vizepräsident und Direktor für Wissenschaft und Technik des NKNCH, hergestellt [44b]. Im August werden von der russischen Seite die ersten Basisinformationen zum PO/Styrol-Verfahren an Böhlen übergeben.

Im September wird unter direkter Leitung von K.-H. MILZ eine Arbeitsgruppe aus Böhleener und Schkopauer Fachleuten zur Bewertung der Verfahrensunterlagen und Vorbereitung von Lizenzverhandlungen gebildet. Im "stand alone"-Konzept der Buna GmbH sind 590 Mio. DM für den Neubau eines PO/Styrol-Komplexes in Böhlen angesetzt. Der Charme dieser Idee bestand darin, dass einer der bisher kleineren PO-Hersteller über beide großtechnisch praktizierten Technologien verfügen und nach beiden Verfahren jeweils 120 kt/a PO herstellen wird.

Vom 17.-19. Januar 1995 finden in Moskau Verhandlungen mit NKNCH über eine Lizenz-

nahme für die Herstellung von PO und Styrol statt. Ein Optionsvertrag, der u.a. der SOW das Recht einräumt, die Einschätzung der ökonomischen Sinnfälligkeit des Kaufes der Lizenz zu ermöglichen und eine Referenzanlage bei SOW zu realisieren, wird unterzeichnet und am 24.3.1995 vom Buna-Aufsichtsrat beschlossen [44b, 45]. Für die Einräumung des Optionsrechtes, für die technische Dokumentation und andere Informationen zahlt der Optionsnehmer 1,2 Mio. US-Dollar.

Im 1. Halbjahr 1996 beginnen die Lizenzverhandlungen zwischen BSL und NKNCH zur Nutzung der PO/Styrol-Technologie in Deutschland. Dow übernimmt im 2. Halbjahr 1996 die Verhandlungen zum Lizenzvertrag und weitet den territorialen Umfang aus. Dow entscheidet sich gegen eine Produktion von PO am Standort Schkopau/Böhlen und damit auch gegen eine Realisierung dieses Verfahrens. Dagegen werden die weiteren Entwicklungsarbeiten zum Prozess von der Dow fortgeführt. Eine Realisierung des Verfahrens erfolgte bisher nicht. Für den mitteldeutschen Chemiestandort gehört damit die Produktion von PO und der Traum einer der "Großen PO-Produzenten" zu werden, zur Geschichte.

Literaturverzeichnis

- [1] H.-J. QUADBECK-SEEGER: Der Wechsel allein ist das Beständige, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002, 117
- [2] VOIGT: Elektrochemische Verfahren zur Herstellung von PO, Studie vom 28.6.1972
- [3] G. HOPF: Verhandlungsbericht Elektrolytverfahren zur Herstellung von PO vom 1.11.1972
- [4] N. A. PRILEZHAEV: Ber. dtsh. Chem. Ges. 42 (1909) 4811
- [5] P. D. BARTLETT: Rec. Chem. Progr. 11 (1950), 47, 18 (1957) 111
- [6] D. SCHNURPFEIL: Wiss. Z. TH Leuna-Merseburg 26 (1984) 411
- [7] P. G. SERGEEV: Zh. Org. Chim. 28 (1958) 101
- [8] G. P. PAYNE, P.H. WILLIAMS: J. Org. Chem. 24 (1959) 54
- [9] Z. RACISZEWSKI: J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 1267
- [10] H. MIMOUN u.a.: DT 1 815 998 (1968)
- [11] J. WATANABE u.a.: DT 2 012 049 (1969)
- [12] M. POITE: US 3 778 451 (1966)
- [13] H. FERNHOLZ : DE-OS 1 940 205 (1969)
- [14] Ch. McMULLEN: DE-OS 2 607 768 (1975)
- [15] L. G. WOHLGEMUTH : US 3 293 269
- [16] T. JOHNSON: J. Catal.129 (1991) 159-167
- [17] E. G. E. HAWKINS: J. Chem. Soc. 1960, 2169
- [18] R. LANDAU, D. BROWN: 7. World Petrol Congr. Mexico 1967
Hydrocarbon Process 46 (1967) 27, 141
- [19] B. HAMANN, R.-D. KLODT „60 Jahre Polystyrolherstellung im Buna Werk Schkopau“, Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie, Heft 2/2001

- [20] LEBEDJEW: Vortrag Schorlemmer Symposium, Merseburg 12.-14.9.1984
- [21] TOLSTIKOW: Vortrag Schorlemmer Symposium, Merseburg 12.-14.9.1984
- [22] J. FLEISCHER, D. SCHNURPFEIL, K. SEYFERTH, R. TAUBE: J. prakt. Chem. 319 (1977) 995
- [23] D. SCHNURPFEIL, R. TAUBE, K. SEYFERTH: DD-Pat. 159 076 (22.5.1981)
- [24] H. JAHN, Ch. MÜHLHAUS: V2-Bericht zur Flüssigphasenoxidation, 1977
- [25] U. DECKER, J. GLIETSCH: A4-Bericht zur katalysierten Flüssigphasenoxidation, 1983
- [26] Protokoll der Kombinarsleitungssitzung vom 21.4.1984
- [27] U. HACKETHAL, U. DECKER: G4-Bericht zur Herstellung von PO durch katalytische Spaltung von Propylenglykolestern in der Gasphase, 12.81
- [28] U. DECKER, D. GORSKI: Verfahren zur Herstellung von Glykolestern, DD 224305
- [29] U. BIESECKE, F. SPIEGEL, Ch. MÜHLHAUS: Herstellung von PO-enhaltenen Reaktionsprodukte, DD 216930
- [30] U. DECKER, Ch. MÜHLHAUS, U. HACKETHAL, F. SPIEGEL: Herstellung von PO, DD 216935
- [31] D. SCHNURPFEIL: Bericht „Erfolgsaussichten zur Entwicklung eines Verfahrens zur Epoxidation von Propylen mit Cumol- bzw. Cyclohexylhydroperod“ vom 10.2.1995
- [32] K.-P. SCHULZ: Laborbericht „Oxidationsversuche im Laborautoklaven“ vom 8.12.1995
- [33] Vertrag über gemeinsame Forschung zur Direktoxydation von Propylen vom 1.8.1993
- [34] J. LINDNER: Bericht zur Entwicklung eines katalytischen Direktoxydationsverfahrens, Stade, Februar 1995
- [35] U. DECKER, D. SAGER: Bericht zur Entwicklung eines Katalysators für die Direktoxydation, Schkopau, Mai 1994 und Februar 1995
- [36] A. GROSSER, W. KIESSLING, J. KARTHE: Machbarkeitsstudie zur Hydrierung einer schweren Epoxidfraktion der SOW, Chemtec Leuna, März 1995

- [37] J. KÖTTER, R. IRMERT u.a.: Bericht Technologie PO Anlage-Niznekamsk vom 29.08.1994
- [38] D. SAGER: Abschlussbericht zum Lizenzoptionsvertrag über eine Anlage zur gleichzeitigen Produktion von PO und Styrol vom Juni 1996
- [39] D. SAGER, T. GROSSMANN: Zur thermischen und katalytischen Zersetzung des Ethylbenzollhydroperoxid vom August 1996
- [40] D. SAGER, T. GROSSMANN: Zur Molybdänrückgewinnung aus Stoffströmen des Halcon-Verfahrens vom Juni 1996
- [41] W. WOLFF: Bericht: Modellierung der Reaktionsstufen des Cooxidationsverfahrens vom April 1997
- [42] Interview D. SCHNURPFEIL mit Dr. H.-G. MÄTSCHKE vom 3.8.2006
- [43] Fachlicher Bericht über die Referenzbesichtigung einer PO/SM-Anlage in Nizhnekamsk vom 19.7.1989
- [44] B. H. BRÜMMER „Das Kanzlerversprechen“, Mitteldeutscher Verlag Halle, 2002, a) S.25, b) S.112
- [45] R. KARLSCH, R. STOKES: „Die Chemie muss stimmen – Bilanz des Wandels“, Edition Leipzig, 2000, S.132

Autorenvorstellung



Ursula DECKER

1945 - 1963	in Eitzdorf geboren, Abitur in Bernau/Berlin
1963 - 1973	Studium der Stoffwirtschaft an der TH Leuna-Merseburg (Diplomchemikerin: "Darstellung von α -substituierten Benzyloxy-acetonitrilen")
1968 - 1973	wissenschaftliche Assistentin bei Professor Dr. G. KEMPE, Allgemeine Chemie der TH Leuna-Merseburg (Dr. rer. nat.: "Untersuchungen zur Chemie und Technologie des Nitrosulfat-Kreislauf-Verfahrens")
1973 - 1978	Mitarbeiterin, Leiterin der Erzeugnisrationalisierung und Stellvertreterin Bereich Rationalisierung und Technik in der Betriebsdirektion Organische Spezialprodukte des Kombinates VEB Chemische Werke Buna, Leiterin der DDR-Erzeugnisgruppe Weichmacher
1978 - 1990	Abteilungsleiterin "Olefinoxidation" in der Direktion Forschung/Entwicklung des Kombinates VEB Chemische Werke Buna
1990 - 1995	Leiterin der Forschung/Anwendungstechnik und Stellvertreterin Betriebsdirektor der Sparte Organica der Buna AG/GmbH
1996 - 2000	Leiterin des Forschungsbereiches "Chemicals" BSL Olefinverbund GmbH
2000	Auszeichnung mit dem "Genesis Award for Excellence in People Development" der "The Dow Chemical Company"
2001 - 2005	Leiterin des Forschungsbereiches "New Products" BSL/Dow Olefinverbund GmbH
2006	Ruhestand

PROPYLENOXID – EIN GRUNDLEGENDES CHEMISCHES ZWISCHENPRODUKT

von Rudolf Lamm und Martine Stolk

Über die Verwendung und Bedeutung von Propylenoxid

Propylenoxid (PO) ist ein vielseitiges chemisches Zwischenprodukt, das als Rohstoff für die Produktion eines breiten Sortiments an Industrie- und Handelsprodukten dient, zum Beispiel für Polyurethane, Propylenglykole und Glykolether. PO gehört, gemessen am Produktionsvolumen, zu den 50 bedeutendsten chemischen Zwischenprodukten.

Mit mehr als 60 % geht der größte Teil der gesamten PO-Produktion in die Herstellung von Polyurethanen ein (Bild 1). Aus ihnen werden sowohl flexible als auch geformte Schäume für Autositze, Sitzmöbel, Matratzen und Geräte hergestellt. Weitere rund 20 % der PO-Produktion werden zu Propylenglykol weiterverarbeitet. Polyglykole und propylenbasierte Glykolether machen jeweils etwa 5 % des PO-Verbrauchs aus.

Propylenglykole werden für eine große Bandbreite an Industrie- und Endprodukten eingesetzt von ungesättigten Polyesterharzen, Tierfutter, Kosmetika, Wasch- und Spülmitteln für den Haushalt bis zu Farben, Bremsflüssigkeiten für Autos und Enteismern für Flugzeuge und Landebahnen. Propylenbasierte Glykolether werden für gewöhnlich als Löse- und Bindemittel für Farben sowie für die Produktion von Beschichtungen, Tinten, Harzen und Reinigern genutzt. Der restliche Teil der PO-Produktion dient zur Herstellung von propoxylierten bzw. speziellen organischen Verbindungen wie Flammschutzmitteln, modifizierten Carbohydraten (Stärken), synthetischen Schmierstoffen und Ölfeldchemikalien.

Die meisten PO-Produzenten sind vorwärts integriert, das heißt, sie produzieren die genannten PO-Derivate selber, so dass weniger als

8 % der PO-Produktion am Markt gehandelt werden. Der Wert der globalen PO-Produktion beträgt rund 10,5 Mrd. Dollar (auf Grundlage der Durchschnittspreise von 2006).

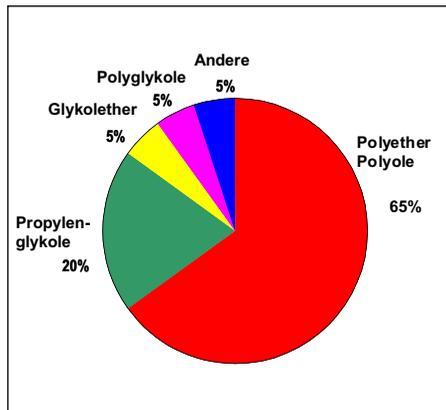


Bild 1 PO-Verbrauch für Folgeprodukte im Jahre 2005 (geschätzt auf der Basis publizierter Industriedaten, Gesamtmenge: 6,4 Mio. t)

Angeführt von Dow stehen die fünf größten PO-Produzenten (einschließlich ihrer Anteile an Joint Ventures) nach Schätzungen von 2005 für 80 % der globalen Produktionskapazität. Mit etwa 29 % und knapp zwei Mio. Tonnen hält Dow den größten Anteil der Weltproduktionskapazität (Bild 2).

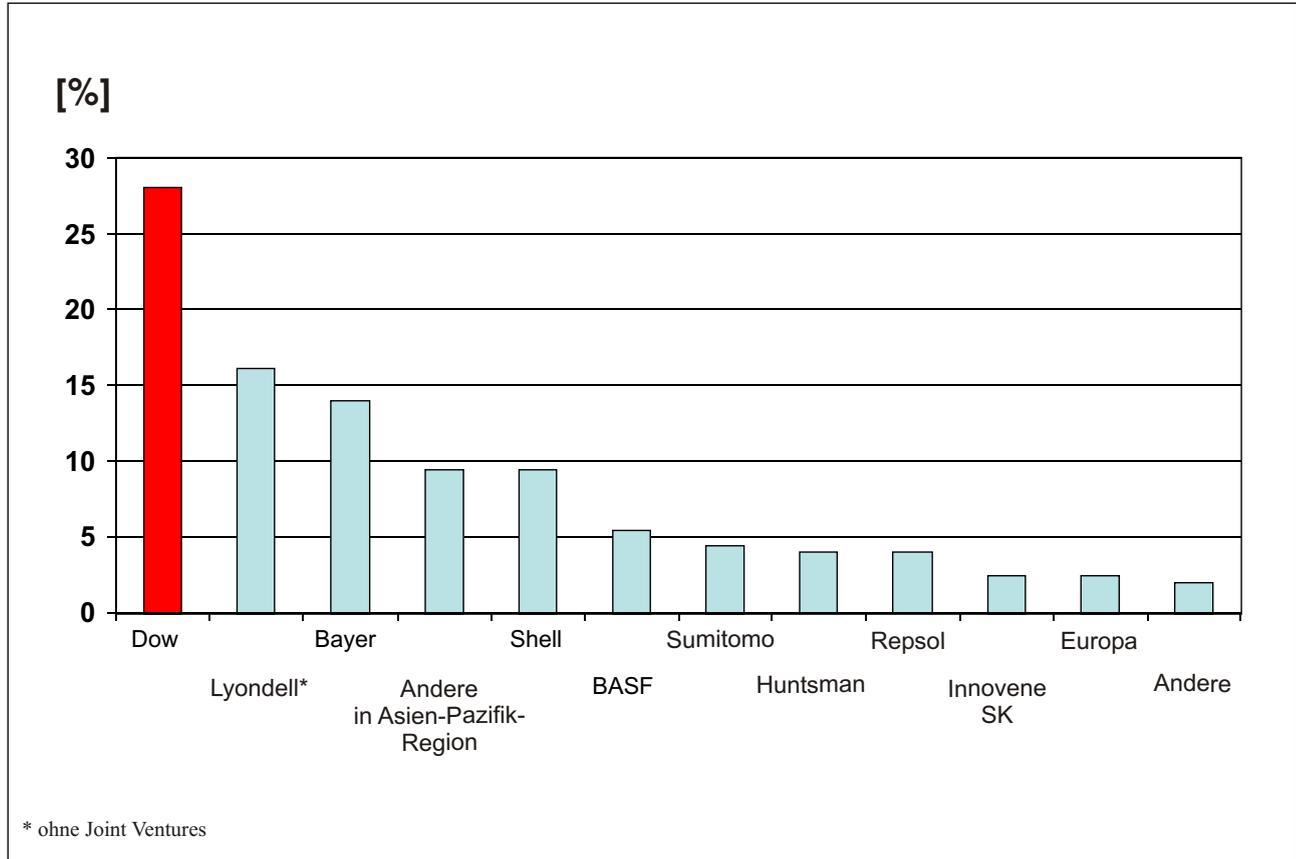


Bild 2 Prozentuale Verteilung der PO-Kapazitäten im Jahre 2005 nach Produzenten (geschätzt auf der Basis publizierter Industriedaten, Gesamtmenge 6,6 Mio. t)

Der globale PO-Markt

2005 betrug der globale Bedarf für PO rund 6,4 Mio. Jahrestonnen. Es wird erwartet, dass der Bedarf bis 2010 zwischen 3 und 4 % jährlich wächst, parallel zur Wachstumsrate des Weltsozialprodukts.

Die auf der Basis publizierter Industriedaten geschätzte Industriekapazität machte 2005 etwa 6,6 Mio. t aus (Bild 2) bei einer Auslastungsrate von rund 96%. Nordamerika und Westeuropa stehen zusammen für eine Produktionskapazität von über 70 % der globalen PO-Produktion. Die restlichen Kapazitäten sind überwiegend in Asien angesiedelt (Bild 3).

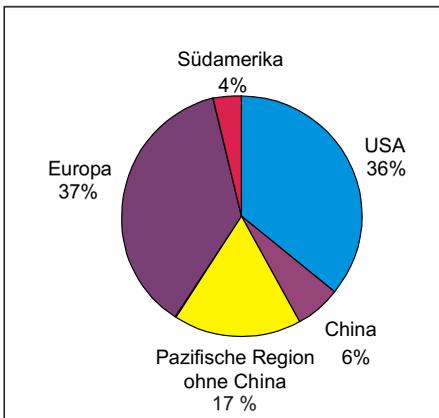


Bild 3 Verteilung der PO-Kapazitäten über die Erde im Jahre 2005 (Gesamtmenge 6,6 Mio. t).

materialien aus Nordamerika fallen lassen. Deshalb wird eine regionale Verlagerung des Kapazitätswachstums in den nächsten fünf Jahren erwartet, die den Anteil Nordamerikas verringern wird. Währenddessen wird erwartet, dass sich die Kapazität in Asien bis 2009 auf 28 % der globalen Kapazität erhöhen wird (Bild 4). Der Großteil der neuen Kapazität wird sich strategisch dort ansiedeln, um den robusten Bedarf in Asien, insbesondere in China, abzudecken.

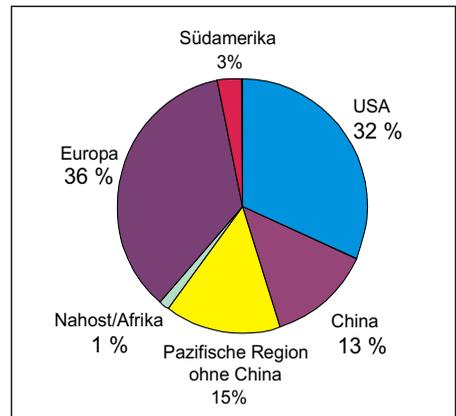


Bild 4 Verteilung der PO-Kapazitäten über die Erde im Jahre 2009 (Gesamtmenge 8 Mio. t).

Die Hauptfaktoren für die Profitabilität der PO-Produktion sind der Marktzugang und kostengünstige Rohstoffe. Unberechenbare und gestiegene Grundstoffpreise an der US-Golfküste haben die Kostenvorteile von Roh-

Die aktuelle Marktdynamik

Entsprechend den Marktindikatoren arbeitet die PO-Industrie derzeit mit einer Auslastung von rund 96 %. Insgesamt zeigt das aktuelle Marktverhalten, dass Angebot und Nachfrage für PO auf Grund der gesunden Entwicklung bei Polyurethanen ausgeglichen sind. Schwankende und erhöhte Rohstoffpreise an der amerikanischen Golfküste haben die ehemaligen Vorteile der nordamerikanischen Rohstoffe neutralisiert (Bild 5).

Für den Rest des Jahres 2006 wird ein ausgeglichenes Verhältnis von Angebot und Nachfrage erwartet, wobei sich 2006 auf dem Level

von 2005 bewegte, unter Berücksichtigung verschiedener Generalüberholungen von Anlagen der wichtigsten Hersteller. Es wird erwartet, dass die Auslastung über das gesamte Jahr 2006 bei 96 % bleibt. Auch für 2007 wird von einem ausgeglichenen Verhältnis von Angebot und Nachfrage ausgegangen, da keine größeren Kapazitätserweiterungen angekündigt worden sind.

Eine Analyse weltweit zeigt, dass etwa alle 3 Jahre zwei neue Fabriken im Weltmaßstab erforderlich sind, um mit der Nachfrage mitzuhalten. BASF und Dow haben angekündigt, ab 2008 in Antwerpen/Belgien mit einer Kapazität von 300 kt/PO pro Jahr zu starten.

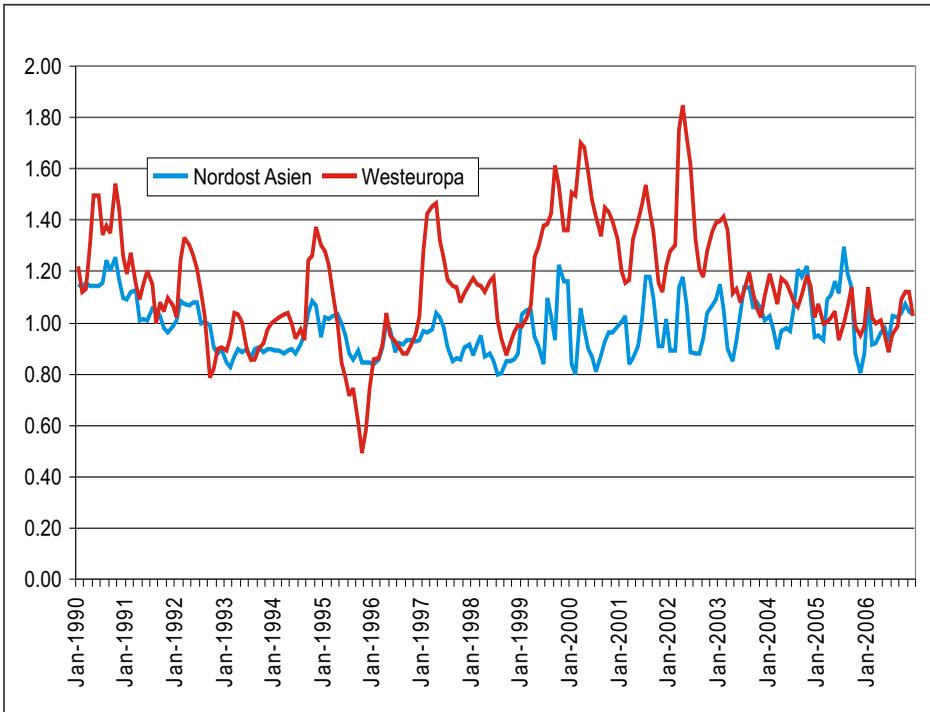


Bild 5 Weltweiter Propylenpreis normalisiert sich in Relation zu Nordamerika

Aktuelle Prozesstechnologien für die PO-Herstellung

Derzeit sind im kommerziellen Maßstab vier Prozesstechnologien für die PO-Produktion im Gebrauch: Der Chlorhydrin-Prozess und drei Epoxidations-Prozesse mit Hydroperoxiden, die von Isobutan, Ethylbenzol oder Cumol ausgehen.

Chlorhydrin-Prozess

Als erster Prozess für die PO-Produktion wurde in den 20er Jahren des vergangenen Jahrhunderts der Chlorhydrin-Prozess (CHPO) entwickelt.

In einer Chlorhydrin-PO-Anlage reagiert Propylen mit Chlor in Anwesenheit eines großen Wasserüberschusses, um als Zwischenprodukt Propylenchlorhydrin (PCH) zu erzeugen. Dieses wird dann in Kontakt mit einem Alkalimaterial wie Natronlauge oder Kalkmilch gebracht, um PO zu gewinnen. Natrium- oder Calciumchlorid fallen dabei zwangsweise an. Bild 6 veranschaulicht die Technologie des Chlorhydrin-Prozesses an Hand eines technologischen Fließbildes [1].

Zur Zeit beruhen etwa 47 % der weltweiten PO-Produktion auf dieser Grundlage. Einige Unternehmen wurden PO-Produzenten, weil

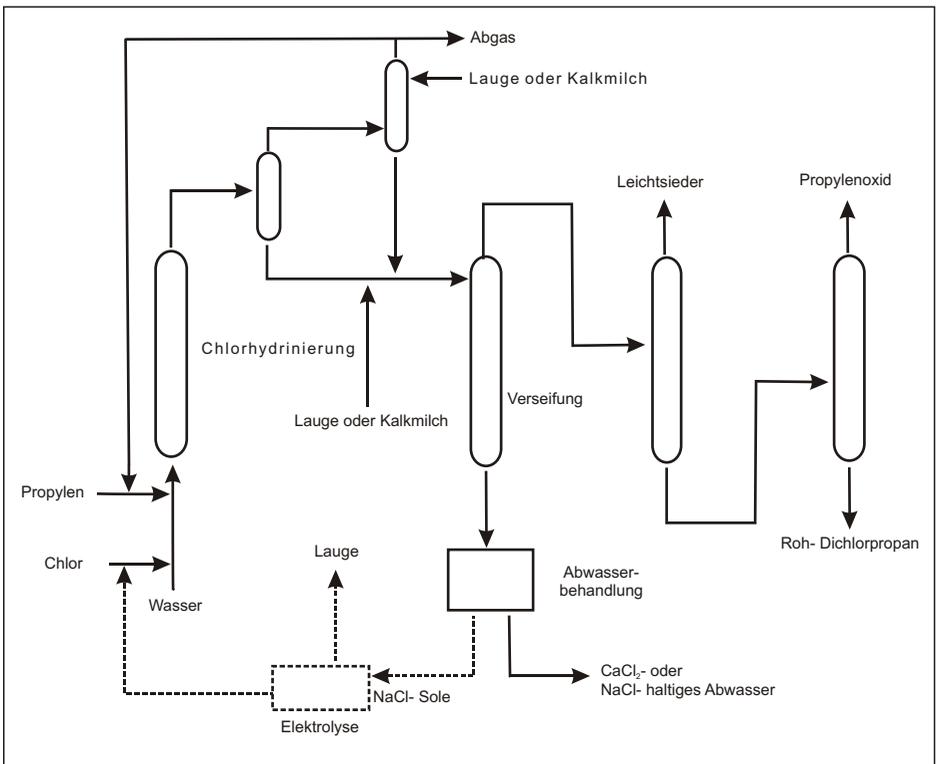


Bild 6 Fließschema der Chlorhydrin-Technologie [1]

PROPYLENOXID – EIN GRUNDLEGENDES CHEMISCHES ZWISCHENPRODUKT

sie bereits über geeignete Apparaturen aus ihren früheren Chlorhydrin-Ethylenoxid-Anlagen verfügten (siehe Beitrag D. SCHNUR-PFEIL).

Dow bleibt der einzige PO-Produzent in Nord- und Südamerika, der den Chlorhydrin-Prozess nutzt. Der Grund: Dows große integrierte Chemiekomplexe, die eine besonders wettbewerbsfähige Integration der Produktion von Rohstoffen und Nebenprodukten ermöglichen.

Propylenoxid/tert-Butylalkohol-Prozess (PO/TBA)

Das PO/tert-Butylalkohol-Verfahren (PO/TBA) zur PO-Produktion wurde erstmalig 1969 im kommerziellen Maßstab eingesetzt. Der Prozess erfordert Propylen und Isobutan als Rohmaterial. Bild 7 veranschaulicht die Technologie des PO/TBA-Prozesses an Hand eines technologischen Fließbildes [1].

Der produzierte tert-Butylalkohol wird zu Methyl-tert-butylether (MTBE) für den Einsatz in Benzin umgewandelt. Einige Staaten der USA, wie Kalifornien oder New York, haben den Zusatz von MTBE in Benzin sowohl wegen Gesundheitsgefahren durch Wasserverschmutzung als auch wegen des üblen Geruchs der Chemikalie gestoppt. Die gleiche Regelung auf nationaler Ebene ist noch anhängig. Durch diese Regelungen sind die PO-Produzenten, die diesen Verfahrensweg nutzen, stark unter Druck geraten, wodurch die Verbreitung von PO/TBA-Produktionsanlagen begrenzt wurde. Nur zwei Hersteller nutzen derzeit den PO/TBA-Prozess. Seit 1994 wurde keine neue Anlage mit dieser Technologie mehr errichtet. Außerdem ist es wahrscheinlich, dass bestehende Fabriken zu irgendeinem Zeitpunkt umgestellt werden, um von dem Nebenprodukt MTBE wegzukommen.

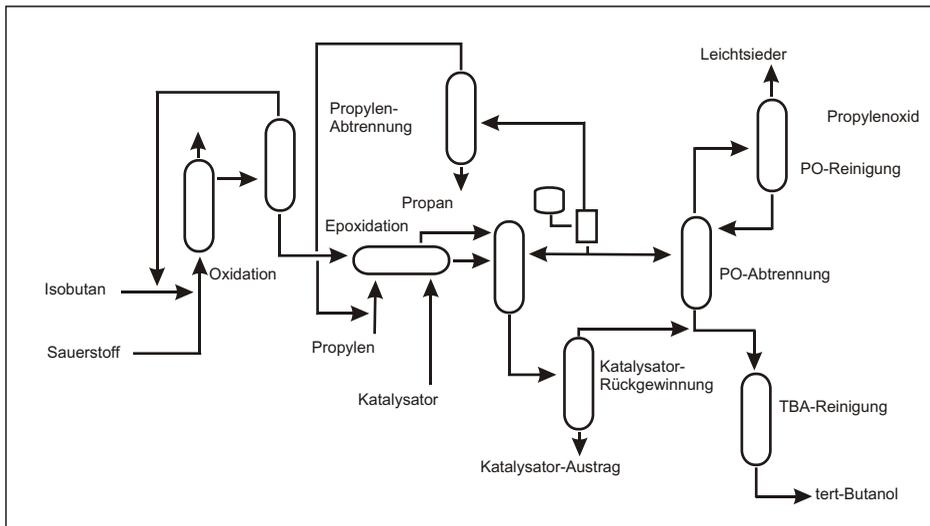


Bild 7 Fließschema des PO/TBA-Prozesses [1]

PO/Styrol-Monomer-Prozess (PO/SM)

Der PO/Styrol-Monomer-Prozess (PO/SM) ist eine weitere Hydroperoxid-Technologie, bei der ein Styrol-Monomer als Nebenprodukt anfällt. Bei diesem Prozess wird Ethylbenzol in Anwesenheit eines Katalysators zum Ethyl-

benzylhydroxid (EBHP) oxidiert, das gebraucht wird, um Propylen zum PO umzuwandeln. Eine PO/SM-Anlage produziert auf jede Tonne PO rund 2,25 t SM. Bild 8 veranschaulicht die Technologie an Hand eines Fließbildes [1].

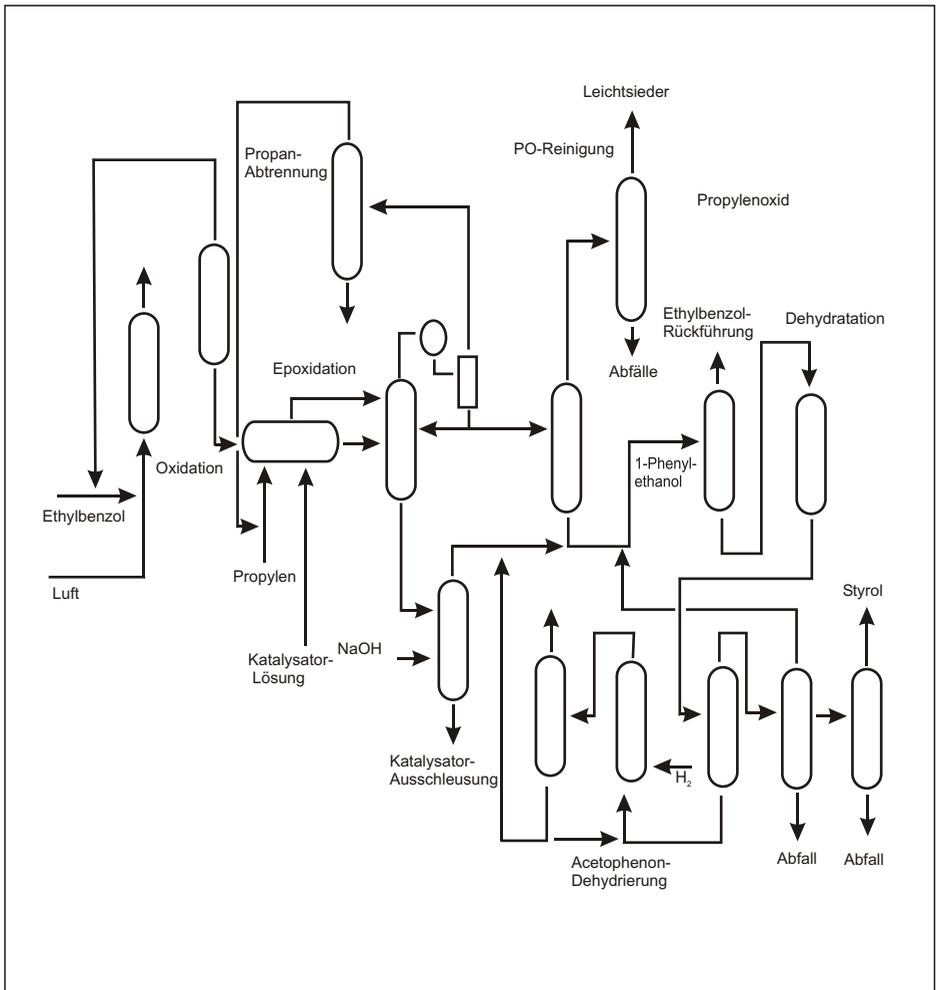


Bild 8 Fließschema des PO/SM-Prozesses [1]

Die PO/SM-Technologie zur PO-Produktion ist ein komplexer Prozess und durchläuft mehrere Schritte, der verschiedene Equipments und Prozessschritte erfordert. Im Ergebnis ist dieser Prozess deshalb sehr kapitalintensiv. Allerdings werden die hohen Kapitalkosten durch niedrige Betriebskosten kompensiert, die durch hohe Ausbeute und Energieeffizienz ermöglicht werden.

PO/SM ist ein hoch selektiver und effizienter Produktionsprozess für PO mit einer nahezu 97 %igen Propylenausbeute. In Bezug auf niedrigen Energieverbrauch gilt er als einer der besterprobten Prozesse.

Das Volumen des erhaltenen Styrol-Monomers ist dann kein Problem, wenn der Marktpreis dafür hoch ist oder wenn der Hersteller selber ein großer Verbraucher von SM ist. Der Umgang mit einem großen Anteil von Nebenprodukten zum gewünschten PO kann bei diesem Prozess infolge der Marktabhängigkeit für SM eine große Herausforderung sein. Der Zyklus des SM-Marktes und die Unberechenbarkeit des Styrol-Preises berührte schließlich die Lebensfähigkeit des PO/SM-Prozesses und führte zur Entwicklung neuer Prozesse für die PO-Produktion. Mit 2,25 bis 2,4 Tonnen Styrol auf jede produzierte Tonne PO mussten sich die mit dieser Technologie ausgerüsteten PO-Hersteller mit der Wechselhaftigkeit des Styrolmarktes ständig auseinandersetzen.

In den letzten Jahren sind weltweit einige neue PO/SM-Anlagen in Betrieb gegangen. Die erforderlichen Absatzmöglichkeiten für SM sind wesentlich für die Profitabilität dieses Prozesses und müssen mit der Geschäftsstruktur des Herstellers zusammenpassen. PO/SM wird weiterhin Verbesserungen erfahren, weil Unternehmen sich für die Optimierung dieser Technologie entscheiden.

Cumulhydroperoxid-Prozess (CHP)

Der von Sumitomo entwickelte Cumolhydroperoxid-Prozess (CHP) wird seit 2003 im kommerziellen Maßstab eingesetzt. Bei diesem Prozess nimmt Cumol die Stelle von Isobutan oder Ethylbenzol bei den vergleichbaren PO/TBA- und PO/SM-Prozessen ein. Das Zwischenprodukt Cumylalkohol, das gebildet wird, kann wieder zu Cumol, dem Ausgangspunkt des Prozesses, umgewandelt werden.

CHP erhält man durch Oxidation von Cumol mit Luft. Die Epoxidation des Propylens mit CHP verläuft im Beisein eines Katalysators. CHP wird zu Cumylalkohol umgewandelt, der zu α -Methylstyrol (AMS) dehydriert werden kann. Das Methylstyrol kann zu Cumol hydriert und wiederum als Rohstoff eingesetzt werden.

Der Prozess ist dem PO/TBA- und PO/SM-Prozess im Konzept sehr ähnlich, arbeitet aber ohne Nebenproduktafall. Man schreibt ihm deshalb verschiedene Vorteile gegenüber den Prozessen zu, die ein Nebenprodukt erzeugen. Dies schließt einen geringeren Kapitaleinsatz, ein einfacheres Anlagen-Design, weniger Prozessschritte und weniger Equipment ein. Obwohl ursprünglich bereits in den 80er Jahren erforscht, erlaubt der heutige Prozess eine höhere Cumolhydroperoxid-Konzentration, was das Recycling des Ausgangsstoffes Cumol ökonomischer macht und zugleich die Bildung der Nebenprodukte Phenol und Aceton verhindert. Dieser Prozess ist günstiger, weil die Oxidation von Cumol zu CHP selektiver und stabiler verläuft als die Umwandlung von Ethylbenzol zu EBHP. Zudem ist dieser Prozess unabhängig von Schwankungen des Styrolmarktes.

Anteile der Epoxidations-Prozesse an der PO-Gesamtkapazität

Ein Vergleich der aktuellen PO-Technologien zeigt, dass über die Hälfte des POs weltweit in Prozessen mit Nebenprodukten hergestellt wird („two-for-one“, PO/SM und PO/TBA-Prozess, Bild 9). Der überwiegende Rest wird mittels des Chlorhydrin-Prozesses hergestellt. Zwölf PO/SM-Anlagen sind in der Zeit von 1974, als der erste kommerzielle PO/SM-Pro-

zess in Betrieb ging, bis 2003 in den bedeutenden Regionen rund um die Welt errichtet worden.

Der Chlorhydrin-Prozess bleibt die Technologie mit der größten Kapazität, die fast doppelt so groß ist wie bei anderen Technologien. In den letzten Jahren hat der PO/SM-Prozess in Bezug auf die Kapazität den PO/TBA-Prozess überholt und wird den Abstand voraussichtlich weiter vergrößern.

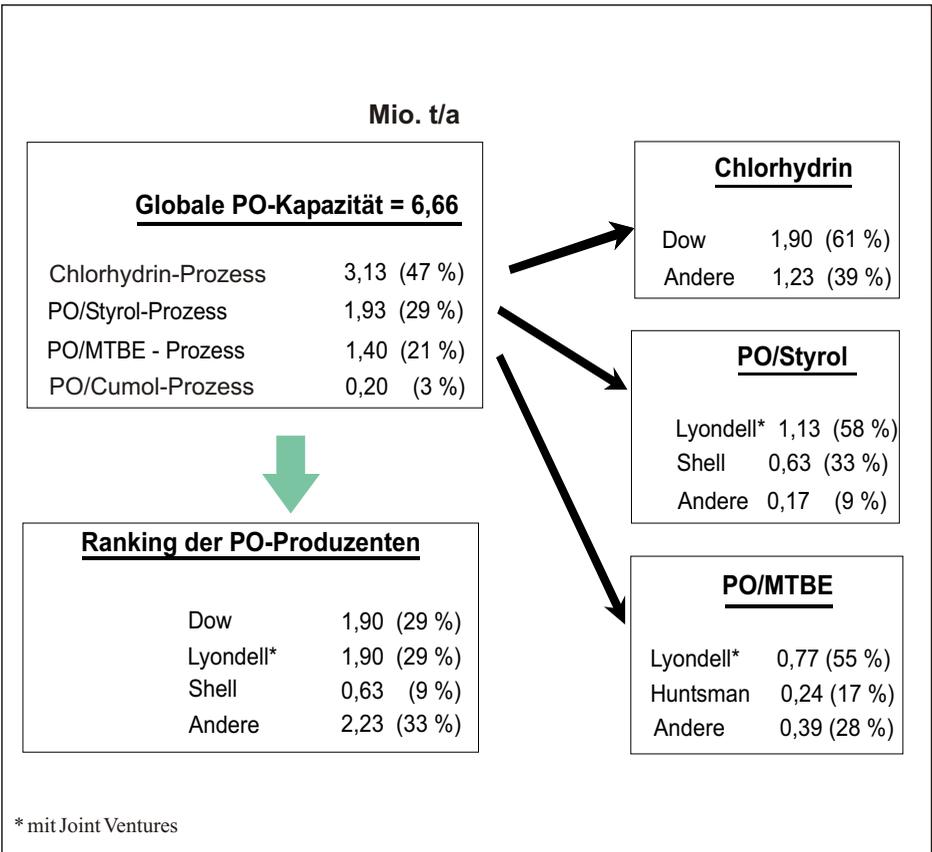


Bild 9 Die globale PO-Kapazität nach Prozesstechnologien im Jahre 2005 (geschätzt von Dow auf der Basis von Industriequellen)

**Der nächste Schritt
in der PO-Technologie**

Ein substantzieller Fortschritt wurde durch Prozessverbesserungen bei den Chlorhydrin-, PO/TBA- und PO/SM-Prozessen erzielt. Die An-

lagengröße wurde um das zwei bis vierfache erhöht (mit entsprechendem Einfluss auf die Kosteneffizienz). Auch die Energieeffizienz ist signifikant verbessert worden. Mehr als 200 Patente sind seit 1996 für Prozesse ohne Nebenprodukte veröffentlicht worden (Bild 10).

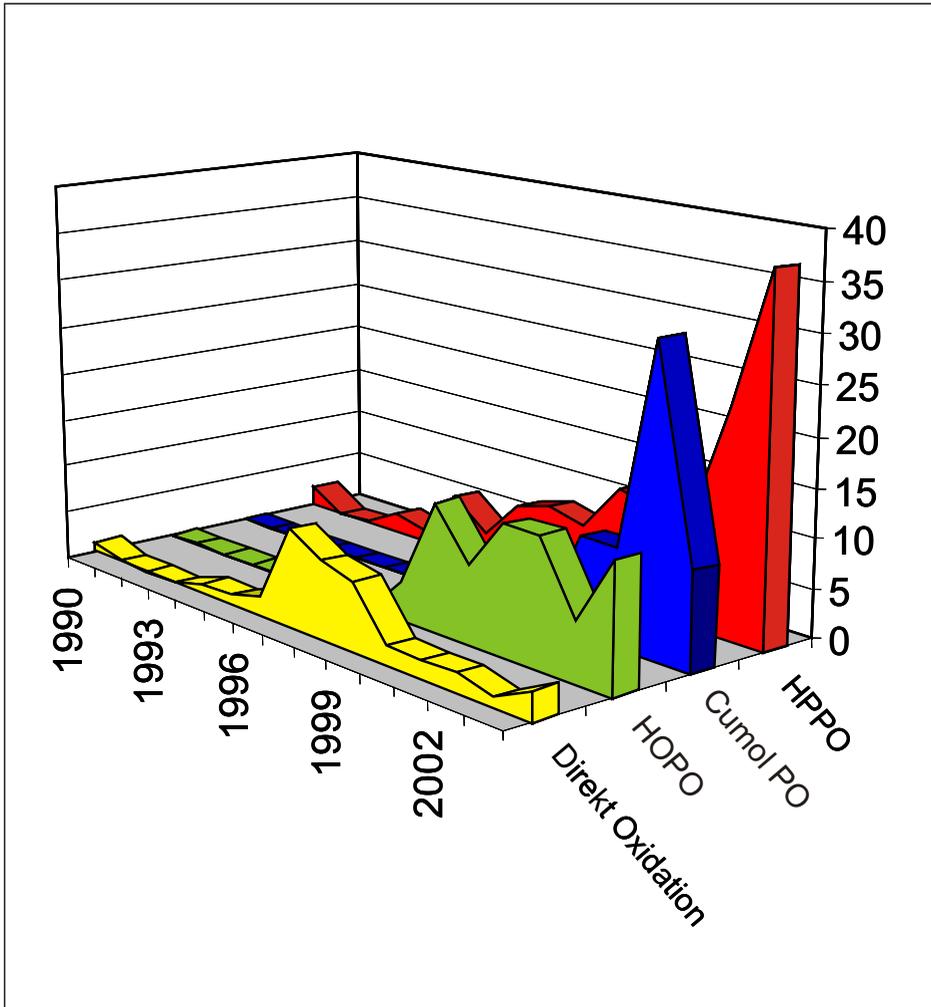


Bild 10 Die Entwicklung der PO-Technologie-Patente im Zeitraum von 1990 bis 2005 (HPPO: Wasserstoffperoxid-Verfahren, HOPO: Katalytische Hydroxidation)

Von 1996 bis 2000 wurden mehr Patente für neue Verfahrenswege zur PO-Produktion veröffentlicht als für die Verbesserung von existierenden Verfahren wie Chlorhydrin-, PO/TBA- oder PO/SM-Verfahren. Patente für Wasserstoffperoxid- oder Direktoxidationsprozesse gewannen während dieser Jahre als sich entwickelnde Technologien an Fahrt, was anzeigt, dass neue und verbesserte Verfahrenswege bereits auf Realisierung warten bzw. kurz vor dem Durchbruch stehen.

Verschiedene Faktoren haben bei der Entwicklung neuer Prozesse eine Rolle gespielt, insbesondere:

- die Erzeugung ohne Nebenprodukt,
- ein geringeres Startkapital,
- der PO-Ertrag und
- das benötigte Equipment.

Der PO-Ertrag bei den verschiedenen Produktionsverfahren ist sehr wichtig, da Propylen

ein schwerwiegender Kostenfaktor bei allen PO-Prozessen ist.

In der PO-Industrie sieht man große Anstrengungen mit einem deutlichen Trend, Prozesstechnologien zu entwickeln und in den industriellen Maßstab zu überführen, bei denen keine Nebenprodukte anfallen. Zur Zeit wird weltweit der größte Teil des PO durch Hydroperoxid-Prozesse gewonnen, bei denen Nebenprodukte wie tert-Butylalkohol (PO/TBA) oder Styrol-Monomer (PO/SM) anfallen (Bild 11).

Beide Prozesse erfordern jedoch große Kapitalinvestitionen und leiden unter der Schwierigkeit, den Profit aus dem Verkauf der Nebenprodukte auf der Grundlage des aktuellen Marktes dafür ausbalancieren zu müssen. Dies kann zu Problemen führen, den ökonomischen Profit aus der Anlage dauerhaft aufrecht zu erhalten. Im Ergebnis haben viele Unternehmen ihre Absicht erklärt, PO in Verfahren herzustellen, bei denen ausschließlich PO als Endprodukt ohne weitere Nebenprodukte erzeugt wird.

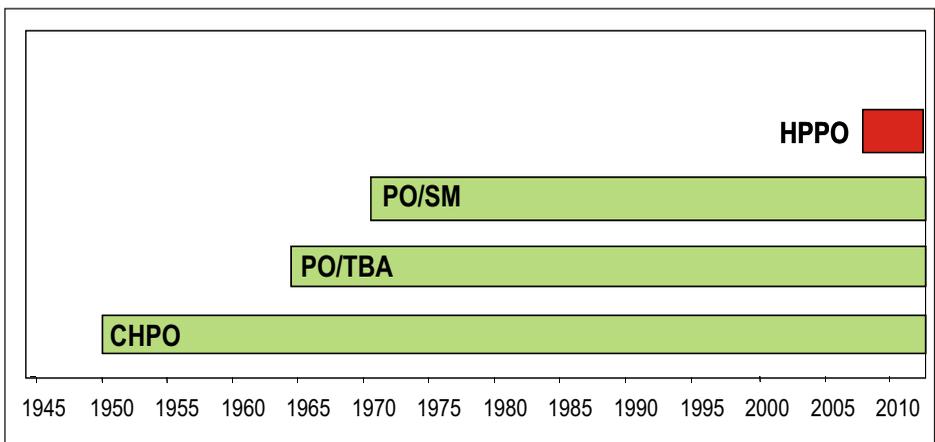


Bild 11 Entwicklung der PO-Technologien seit Mitte des 20. Jahrhunderts

Das Wasserstoffperoxid-Verfahren (HPPO)

Das Wasserstoffperoxid („hydrogen peroxid“- H_2O_2 -HP)-Verfahren zur Produktion von PO (HPPO) ist der nächste Prozess, der im kommerziellen Maßstab eingesetzt werden wird. Bei dieser Technologie wird Propylen im Beisein eines Katalysators mit HP epoxidiert, wobei PO und Wasser entstehen. Das Propylen wird vom Endprodukt PO durch Dekompression und Destillation abgetrennt.

Beim HPPO-Prozess wird Propylen zunächst durch HP bei geringer Temperatur und niedri-

gem Druck in der flüssigen Phase epoxidiert, wobei Methanol als Lösungsmittel benutzt wird. Ein Titansilicalite-Katalysator wird benötigt, der eine hohe Umsetzungsrate ermöglicht.

Das HP wird vollständig umgesetzt. Das nicht umgesetzte Propylen wird wiederverwendet. Die Abgase, das rohe PO und Methanol werden dann schrittweise durch Destillation aus dem Reaktionsstrom separiert. Methanol wird recycelt. Das verbleibende Abwasser wird zur Abwasserreinigungsanlage abgeleitet. Das Roh-PO wird schließlich durch Destillation bis zur gewünschten Reinheit aufgearbeitet (Bild 12).

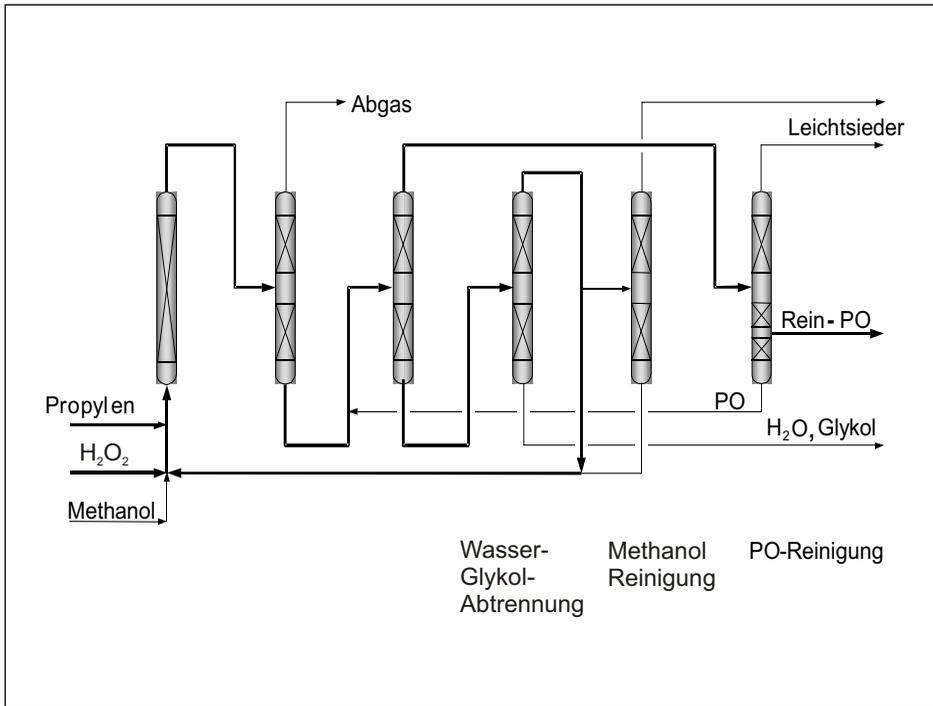


Bild 12 Fließschema des HPPO-Prozesses

Das HPPO-Verfahren ist eine attraktive, verhältnismäßig kostengünstige und kommerziell gangbare Alternative zur Herstellung von PO.

Ein zentraler Vorteil des Prozesses sind die niedrigen Kapital- und Gesamtkosten, da die Reaktion von Propylen und HP eine hohe Ausbeute erbringt. Außerdem entstehen beim HPPO-Prozess keine nennenswerten Nebenprodukte. Darüber hinaus bietet HPPO in Bezug auf den Umweltschutz Vorteile. Es wird erwartet, dass das Abwasser zwischen 70 bis 80 % und der Energieverbrauch um 35 % gegenüber den heute gebräuchlichen Technologien reduziert wird.

Zudem ist der Prozess weder von großen Mengen zusätzlicher Kohlenwasserstoffe abhängig, wie sie für die Nebenprodukte in den PO/TBA- oder PO/SM-Prozessen gebraucht werden, noch vom weltweiten Angebot an Chlor und Natronlauge, wie es beim Chlorhydrin-Prozess der Fall ist. Daraus folgt ein hohes Maß an Flexibilität für die Standortwahl einer solchen Anlage.

Dow hat vor einiger Zeit eine Joint-Venture-Vereinbarung mit BASF unterzeichnet. Es geht dabei um den Bau einer neuen Produktionsanlage für PO im kommerziellen Maßstab, bei der die neue, von Dow und BASF gemeinsam entwickelte, HPPO-Verfahrenstechnologie eingesetzt werden soll. Für die Anlage ist am 27.9.2006 in Antwerpen/Belgien der Grundstein gelegt worden (siehe auch Beitrag „Mitteilungen aus der chemischen Industrie“). Der Bau der neuen 300.000 t Anlage begann 2006 und wird bis 2008 abgeschlossen werden. Die Joint Venture-Anlage wird 2008 den Betrieb aufnehmen und von Dow und BASF gemeinsam betrieben werden. Dow und BASF werden die gleichen Rechte an den Produkten der neuen Anlage haben.

Dow setzt seine Entwicklungsarbeiten an weiteren Projekten auf der Grundlage der HPPO-Technologie mit Priorität fort und untersucht derzeit verschiedene Alternativen und potenzielle Standorte für weitere PO-Investitionen.

Ausblick auf mögliche künftige PO-Technologien

Zur Zeit ist die Direktoxidation zu PO (DOPO) mit den bestehenden Technologien kein kommerziell gangbarer Prozess. Wenn die Reaktion in der Gasphase durchgeführt wird, führt die Oxidationsreaktion zu großen Mengen an Verbrennungsprodukten. Wird sie in der flüssigen Phase durchgeführt, ist die PO-Selektivität niedrig und es werden zu viele Nebenprodukte gebildet.

Die katalytische Hydrooxidation von Propylen (HOPO) hat viel Aufmerksamkeit erhalten und hat sich als eine vielversprechende Variante von DOPO erwiesen. Beim HOPO-Prozess werden Wasserstoff („Hydrogen“), Sauerstoff („Oxygen“) und Propylen in den Reaktor eingeleitet. Diese und andere Verfahrensänderungen scheinen die Barrieren des DOPO-Prozesses überwinden zu können. HOPO ver-

spricht einen einfachen Prozess, der zu PO ohne Nebenprodukte führt, bei einer guten Kombination von Kapitalkosten und Ausgaben. Auf der anderen Seite legt der Rohstoffbedarf an Wasserstoff nahe, dass dieser Prozess nicht die ökonomischen Vorteile erzielen könnte, wie sie theoretisch beim DOPO-Prozess möglich sind.

Einige Unternehmen befinden sich in einer frühen Testphase eines weiteren Typs einer Hydrooxidations-Technologie in Anwesenheit von insitu erzeugtem HP. Diese Technologie verspricht ein gutes Potenzial für Einsparungen bei Kapital- und Produktionskosten.

Eine nennenswerte Zahl von Unternehmen hat signifikante Fortschritte bei der Entwicklung des HOPO-Prozesses gemacht, aber es ist unwahrscheinlich, dass er in den nächsten Jahren im kommerziellen Maßstab zur Verfügung steht.

Literaturverzeichnis

- [1] TRENT, David: "Propylene Oxide" in KIRK-OTHMER: Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 20, John Wiley & Sons, Inc., 1996 (ISBN 0-471-52689-4)

Autorenvorstellung



Rudolf LAMM

- 1961 geboren in Achern / Baden-Württemberg
- 1986 Abschluss als Chemie-Ingenieur der Fachhochschule für Technik Mannheim
- 1986 Eintritt in “The Dow Chemical Company” als Produktionsingenieur in Rheinmünster / Baden-Württemberg
- 1993-1995 Produktionsleiter der Dow-S/B-Latex-Anlage in Hamina (Finnland)
- 1995-2000 Produktionsdirektor BSL Olefinverbund GmbH, verantwortlich für die Produktionsanlagen in Schkopau und Leuna/Sachsen-Anhalt
- 2000-2002 Dow Global Manufacturing and Engineering Six Sigma & ISB Champion in Midland/Michigan (USA)
- 2002-2004 Leiter des Produktionsbereiches Chlor-Alkali Nordamerika mit Produktionsstandorten in Kanada, Plaquemine, Freeport und Russelville, Dow-Werkleiter in Oyster Creek/Texas (USA)
- seit 1.5.2004 Vice President Site Operations, Dow-Werkleiter in Stade/Niedersachsen
- seit Januar 2006 zusätzlich: Global Business Manufacturing Leader Propylene Oxides/Propylene Glycols

Autorenvorstellung



Martine STOLK

1959	geboren in Diemen (Niederlande)
1977-1982	Studium der Chemie an der Reichs Universität Utrecht/Niederlande
1982-1986	PhD „Chemical Engineering“ an der Technischen Universität Delft /Niederlande
1986	Eintritt in “The Dow Chemical Company” in Terneuzen/Niederlande
1986-2002	Verschiedene Positionen in Forschung und Entwicklung (“R&D“) an mehreren Standorten in Europa und in den USA
1997-1999	Tätigkeit als Forschungsleiter auf dem Gebiet der Styrolpolymerisation (EPS) in der BSL Olefinverbund GmbH in Schkopau
seit 2002	“Global Technology Director” für die Chlorhydrin-Technologien bei Dow in Stade

Grundsteinlegung in Antwerpen BASF, Dow und Solvay errichten neue, innovative Propylenoxid-Anlage

Drei der weltweit größten Chemiekonzerne, die BASF Aktiengesellschaft (BASF), The Dow Chemical Company (Dow) und die Solvay S.A. (Solvay), legten am 27. September 2006 auf dem BASF-Gelände in Antwerpen den Grundstein für die weltweit erste großtechnische Anlage zur Herstellung von Propylenoxid (PO) mit Wasserstoffperoxid ("hydrogenperoxide"/H₂O₂/HP, HPPO-Anlage).

Genutzt wird eine neue, innovative Technologie, die in einer langjährigen Zusammenarbeit durch BASF und Dow erarbeitet worden ist. Die neue HPPO-Prozesstechnologie bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber den konventionellen PO-Routen, die sich in einer günstigeren Ökonomie, Umweltverbesserungen und höherer Flexibilität hinsichtlich einer Neuan siedlung von PO-Anlagen ausdrücken lässt.

Zur Grundsteinlegung in Antwerpen am 27.09.2006 hatten John DEJAEGER, Präsident der BASF Antwerpen, Andrew LIVERIS, Vorstandsvorsitzender der The Dow Chemical Company, Christian JOURGUIN, Vorstandsvorsitzender Solvay, Dr. Jürgen HAMBRECHT, Vorstandsvorsitzender der BASF Aktiengesellschaft und der belgische Premierminister Guy VERHOFSTADT eingeladen (Bilder 1 bis 3).

In ihren Statements auf der Pressekonferenz (Bild 3) machten sie deutlich, dass der Start des Baus dieser Anlage neue Wachstumsmöglichkeiten erschließt und Umweltverbesserungen ermöglicht, die durch den neuen, innovativen HPPO-Prozess erzielt werden können. *"HPPO ist eine aufregende Technologie, die Dow's Focus auf Nachhaltigkeit durch größte-*

re Energieeffizienz, reduzierten physikalischen Fußabdruck und verbesserte Umweltleistung unterstützt, während zur selben Zeit eine attraktive Ökonomie erreicht wird" sagte Dow's Vorstandsvorsitzender Andrew LIVERIS. *"Durch Innovation und unsere Partnerschaft mit BASF beschleunigt diese HPPO-Technologie unseren Weg zur Nachhaltigkeit."*

BASFs Vorstandssprecher Jürgen HAMBRECHT führte aus: *"Die HPPO-Anlage wird unser erfolgreiches Polyurethangeschäft weiter stärken. Mit Dow und Solvay haben wir zwei starke Partner zur Implementierung dieser innovativen Technologie."*



Bild 1 Die Vorstandsvorsitzenden Andrew LIVERIS (Dow, zweiter von rechts), Jürgen HAMBRECHT (BASF, links) und Christian JOURGUIN (Solvay, rechts) gemeinsam mit dem belgischen Premierminister Guy VERHOFSTADT (zweiter von links) bei der Grundsteinlegung der neuen PO- Anlage in Antwerpen am 27.09.2006



Bild 2 Andrew LIVERIS (Dow) beim Pflanzen eines Baumes als Symbol für nachhaltige Entwicklung



Bild 3 Andrew LIVERIS (Dow), Jürgen HAM-BRECHT (BASF) und Christian JOUR-GUIN (Solvay) auf der Pressekonferenz anlässlich der Grundsteinlegung (von rechts nach links)

Als Vorteile des HPPO-Prozesses wurde herausgestellt, dass im Vergleich mit konventionellen PO-Technologien der HPPO-Prozess einzigartige Vorteile auf ökonomischem und ökologischem Gebiet aufweist sowie erhebliche Wachstumsmöglichkeiten bietet.

Ökonomische Vorteile

Neue PO-Anlagen nach der HPPO-Technologie sind ökonomischer weil:

- 25 % Kapital weniger als bisher üblich für den Bau erforderlich sind,
- die Notwendigkeit zusätzlicher Infrastruktur und Märkte für die Co-Produkte entfällt,
- die Rohstoffbereitstellung einfacher ist (es sind nur Propylen und HP nötig).

Umweltvorteile

Der HPPO-Prozess erzeugt als Nebenprodukt nur Wasser. Deshalb bringt die neue Technologie Umweltverbesserungen für die PO-Industrie durch die

- Reduzierung des Abwassers um mehr als 80 %,
- Reduzierung des Energieverbrauchs um mehr als 35 %,
- Reduzierung der Infrastruktur und des physikalischen Fußabdruckes (Flächenbedarf) mit einfacher Rohmaterialintegration und Abwesenheit von Co-Produkten.

Wachstumsmöglichkeiten

Die HPPO-Technologie erfordert als Rohstoffe lediglich Propylen und HP. Neben dem gewünschten Endprodukt PO wird nur Wasser erzeugt. Daraus ergibt sich für die Errichtung einer neuen PO-Anlage eine höhere Flexibilität hinsichtlich der Standortwahl. Das gilt insbesondere, wenn

- eine komplexe Rohmaterialinfrastruktur fehlt (z.B. für Ethylen und Benzol oder für Chlor, Natronlauge und Salz),
- keine Verwertungsmöglichkeiten des Co-Produkt-Anfalls vorhanden sind (wie z.B. für Styrol-Monomer oder Propylendichlorid, was dazu führt, dass konventionelle PO-Anlagen in großen, integrierten Chemiekomplexen angelegt sein müssen, wo die Co-Produkte in anderen Prozessen verarbeitet werden können).

Eine Partnerschaft in Innovation

Im Jahr 2002 begannen Dow und BASF ihr "joint process research program" fokussiert auf die Entwicklung und Kommerzialisierung der HPPO-Technologie. Diese Partnerschaft erlaubt es beiden Konzernen, ihre Innovationsstärken zu vereinen und die Produktionseinführung dieser Technologie zu beschleunigen. Die Zusammenarbeit befähigt die Partner, die Entwicklung und Kommerzialisierung der HPPO-Technologie schneller voranzutreiben, als wenn sich jeder Partner allein auf den Weg machen würde.

Im Februar 2006 signierten Dow und BASF einen Vertrag über ein Joint Venture zur PO-Herstellung und vereinbarten, eine neue PO-Anlage mit einer geplanten Endkapazität von 300.000 t/a nach der entwickelten HPPO-Technologie gemeinsam zu nutzen. Beide Konzerne haben die gleichen Rechte an der HPPO-Technologie und teilen sich die Kapazität der Antwerpener Anlage im Verhältnis 50 : 50.

Gleichzeitig gründeten Solvay und BASF ein Joint Venture zum Bau einer 230.000 t/a HP-Anlage in Antwerpen auf Basis von Solvay's

hoch produktiver HP-Technologie. Die neue HP-Anlage wird die größte HP-Einstranganlage der Welt sein.

Dow und BASF überlegen, die Entwicklung weiterer HPPO-Produkte in anderen geografischen Regionen, einschließlich Asiens und des Mittleren Ostens voranzutreiben. BASF plant die HPPO-Technologie in einem Projekt in Geismar/Louisiana in den USA zu realisieren. BASF und Dow sind bereit, für die neue innovative HPPO-Technologie Lizenzen an Dritte zu vergeben.

Über BASF

BASF Antwerpen ist der zweitgrößte Produktionsstandort der BASF Gruppe. BASF ist der führende Chemiekonzern in der Welt. Sein Portfolio reicht von Chemikalien, Plaste, "performance products", Landwirtschaftsprodukten und Feinchemikalien bis zum Erdöl und Erdgas. Als ein zuverlässiger Partner mit Verknüpfungen zu praktisch allen Industrien helfen BASF's intelligente Systemlösungen und hochwertige Produkte ihren Kunden erfolgreicher zu sein. BASF entwickelt neue Technologien und nutzt sie, um zusätzliche Märkte zu öffnen. Sie kombiniert ökonomischen Erfolg mit Umweltschutz und sozialer Verantwortlichkeit als Beitrag für eine bessere Zukunft. BASF hat ungefähr 94.000 Beschäftigte und realisierte im Jahr 2005 einen Umsatz von mehr als 42,7 Mrd. €. BASF-Aktien werden in den "stock exchanges" in Frankfurt (BAS), London (BFA), New York (BF) und Zürich (AN) gehandelt. Weitere Informationen über BASF unter: www.basf.com

Über Dow

Dow ist ein vielseitiger chemischer Konzern, der sich stets darum bemüht, die Kraft der Wissenschaft und Technologie einzusetzen, um das tägliche Leben zu verbessern. Dow bietet eine breite Palette von innovativen Produkten und Dienstleistungen für Kunden in mehr als 175 Ländern an, die ihnen helfen, alle möglichen Probleme zu lösen, von frischem Wasser über Nahrungsmittel und Pharmazeutika bis zu Farben, Verpackungen und Produkten der persönlichen Hygiene. Den Prinzipien der Nachhaltigkeit verpflichtet, realisiert Dow einen jährlichen Umsatz von 46 Mrd. Dollar und beschäftigt 42.000 Mitarbeiter weltweit. Mehr Informationen über Dow unter: www.dow.com

Über Solvay

Solvay ist eine internationale chemische und pharmazeutische Gruppe mit Hauptsitz in Brüssel. Sie beschäftigt mehr als 30.000 Mitarbeiter in 50 Ländern. 2005 betrug der konsolidierte Umsatz 8,6 Mrd. €, generiert durch seine drei Aktivitäten-Sektoren: Chemikalien, Plaste und Pharmazeutika. Solvay ist im "Euronext stock exchange" in Brüssel gelistet (Euronext: SOLB.BE Bloomberg: SOLB. BB-Reuters: SOLBt. BR). Mehr Informationen über Solvay unter : www.solvay.com

Amy AHLICH, Midland/USA und
Thomas SERBE, Stade/Deutschland

Mitteilungen aus dem Verein

Geplante Kolloquien im 1. Halbjahr 2007

122. Kolloquium am 18.1.2007

Dr. Christoph Mühlhaus, Geschäftsführer Dow Olefinverbund GmbH, Schkopau:
„Mitteldeutsches Cluster Chemie/Kunststoffe – Chancen und Probleme“

123. Kolloquium am 15.2.2007

Prof. em. Dr. Wolfgang Fratzscher, Halle/Saale:
„Steuern wir einer Energiekrise zu?“

124. Kolloquium am 15.3.2007

Prof. em. Dr. Hans-Heinz Emons, Goslar:
„Salze im Reich der Mitte“

125. Kolloquium am 19.4.2007

Dr. Uwe Pfannmöller, Dow Olefinverbund GmbH, Schkopau:
„Die Entwicklung der PET-Fabrikation in Schkopau“

126. Kolloquium am 24.5.2007

Dr. habil. Dieter Schnurpfeil, zuletzt Dow Olefinverbund GmbH, Schkopau:
„Vom Calciumcarbid bis zum Faserrohstoff – Zur Geschichte der Acrylnitrilfabrik in Schkopau“

127. Kolloquium am 21.6.2007

Dr. Kiril Mateew, Geschäftsführer Leuna-Tenside GmbH, Halle/Saale:
„Vom synthetischen Paraffin zum nachwachsenden Rohstoff“

**Die bisher erschienenen 25 Hefte der
„Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie
Mitteldeutschlands“**

in einer durchgängigen Nummerierung (die Heft Nr. ist im Gegensatz zu dem vorliegenden nicht auf den bisher erschienenen Heften aufgedruckt)

**Heft Nr. 1 1/1996 1. Jahrgang
Von der Kohle zum Kautschuk I**

Zum Geleit (Prof. Dr. sc. techn. Klaus Krug, Vorsitzender des Fördervereins „Sachzeugen der chemischen Industrie e.V.“)	Seite	3
Zur Geschichte des ersten deutschen Buna-Synthesekautschukwerkes in Schkopau von Heinz Rehmann	Seite	4
Vom Naturkautschuk zum Synthesekautschuk in Schkopau – eine Chronologie von Hubert Albrecht	Seite	30
Rede zur Eröffnung der Festveranstaltung zum 60. Jahrestag der Grundsteinlegung des Buna-Werkes von Bart J. Groot	Seite	52
Vortrag zur Festveranstaltung anlässlich des 60. Jahrestages der Grundsteinlegung des Buna-Werkes von Christoph Mühlhaus	Seite	53
Mitteilungen aus dem Verein: Vorstand – Kolloquien – Juristische und natürliche Mitglieder	Seite	58

**Heft Nr. 2 2/1996 1. Jahrgang
Von der Kohle zum Kautschuk II**

Vorwort (Prof. Dr. habil. Hans-Joachim Hörig, Geschäftsführer des Fördervereins „Sachzeugen der chemischen Industrie e.V.“)	Seite	3
Vom Branntkalk zum Butadien von Heinz Rehmann	Seite	4
Mitteilungen aus der chemischen Industrie: „Tag der offenen Tür“ 1996 (Dr. Dieter Schnurpfeil, BSL Olefinverbund GmbH)	Seite	43
Mitteilungen aus dem Verein: Mitgliederbewegung – Ausstellungen – Tagungen – Kolloquien	Seite	48

**Heft Nr. 3 3/1996 1. Jahrgang
Von der Kohle zum Kautschuk III**

Vorwort (Dr. habil. Dieter Schnurpfeil, BSL Olefinverbund GmbH, Mitglied der Redaktionskommission)		
Zur Geschichte des Kautschuks in Buna-Schkopau von Peter Gärtner	Seite	3
Mitteilungen aus dem Verein: Mitgliederbewegung	Seite	5
Hinweise für Autoren (Redaktionskommission, Dr. Dieter Schnurpfeil)	Seite	54
	Seite	56

Heft Nr. 4 4/1996 1. Jahrgang
Von der Kohle zum Kautschuk IV

Vorwort (Prof. Dr. sc. techn. Klaus Krug, Vorsitzender des Fördervereins „Sachzeugen der chemischen Industrie e.V.“)	Seite	3
Zur Anwendungstechnik von warmpolymerisiertem Emulsions-Butadien-Styrol-Kautschuk von Eberhard Schreiber und Werner Kleemann	Seite	5
Kaltkautschuk und 1,4-cis-Polybutadien von Hubert Albrecht, Günter Behnke, Dieter Kormann, Hans-D. Lehmann und Günter Stock	Seite	36
Mitteilungen aus dem Verein: Mitgliederverzeichnis – Kolloquien	Seite	69

Heft Nr. 5 1/1997 2. Jahrgang
Energie für die Chemie

Vorwort (Dr.-Ing. Christoph Mühlhaus, Generalbevollmächtigter der BSL Olefinverbund GmbH)	Seite	3
Zur Geschichte der Energieversorgung und Entsorgung in den Buna-Werken Schkopau von Horst Bringezu	Seite	4
Stand und Ausblick zur Energieversorgung und -entsorgung des BSL-Werkes Schkopau von Wolfgang Eisfeldt	Seite	70
Zeittafel der Energetik in den Buna-Werken Schkopau von Wolfgang Eisfeldt und Horst Bringezu	Seite	78

Heft Nr. 6 2/1997 2. Jahrgang
Vom Steinsalz zum PVC-Fenster I

Vorwort (Bart Groot, Geschäftsführer BSL Olefinverbund GmbH)	Seite	3
Zur Geschichte der Chlorchemie im Buna-Werk Schkopau von Rolf Hochhaus, Rolf Falke, Siegfried Hecht, Theodor Körner und Wolfgang Steinke	Seite	4
Mitteilungen aus der chemischen Industrie: Der SCI zu Besuch bei MIDER (Prof. Dr. H.-J. Hörig, SCI)	Seite	54
Kunstaustellung im Kulturhaus Leuna (Dipl.-Ing. Helga Gerlach, Leuna-Werke GmbH)	Seite	57
Sachzeugen vorgestellt: Elektrolysezelle nach dem Amalgamverfahren (Siegfried Hecht, BSL Olefinverbund GmbH)	Seite	59
Mitteilungen aus dem Verein: Mitgliederbewegung – Kolloquien – Jahreshauptversammlung 1996		

Heft Nr. 7 3/1997 2. Jahrgang
Vom Steinsalz zum PVC-Fenster II

Vorwort (Heino Zell, Geschäftsführer BSL Olefinverbund GmbH)	Seite	3
Zur Geschichte der Polyvinylchlorid-Produktion im Buna-Werk Schkopau von Rolf Hochhaus und Wolfgang Steinke	Seite	4

Mitteilungen aus der chemischen Industrie: Die Oxychlorierungsanlage im BSL-Werk Schkopau (Dr. Herwig Flessel, BSL Olefinverbund GmbH)	Seite 33
Kunstschätze in BSL (Gabriele Ahlefeld, Archivarin, BSL Olefinverbund GmbH)	Seite 39
Sachzeugen vorgestellt: PVC-Polymerisationskessel (Dr. Jürgen Schaffer)	Seite 42
Zeitzeugen vorgestellt: Dr. Arnd Iloff – ein Pionier der PVC-Produktion (Prof. Dr. H.-J. Hörig)	Seite 44
Mitteilungen aus dem Verein: Jahreshauptversammlung 1997 – Achema 1997 – Mitgliederverzeichnis	Seite 48

Heft Nr. 8 4/1997 2. Jahrgang Vom Steinsalz zum PVC-Fenster III

Vorwort (Dr. habil. Dieter Schnurpfeil, BSL Olefinverbund GmbH, Mitglied der Redaktionskommission)	Seite 3
Zur Geschichte der PVC-S-Produktion im Buna-Werk Schkopau (1956-1996) von Uwe Pfannmöller und Klaus-Dieter Weißenborn	Seite 4
Sachzeugen vorgestellt: Technisches Denkmal Kältemaschine und Hochspannungsschaltgeräte (Dr. Wolfgang Eisfeldt, Dipl.-Ing. Mathias Preißler und Dipl.-Ing. Wolfgang Ruhnau, BSL Olefinverbund GmbH)	Seite 64
Mitteilungen aus dem Verein: Der SCI zu Besuch im Kernkraftwerk Grafenrheinfeld (Dipl.-Ing. Rudolf Baume) – Kolloquien 1998	Seite 67

Heft Nr. 9 1/1998 3. Jahrgang Technik und Chemie I

Vorwort (Prof. em. Georg Brack)	Seite 3
Zur Geschichte der Betriebskontrolle und der Prozessautomatisierung in den Chemischen Werken Buna Schkopau von Lothar Bökelmann und Hans-Joachim Hörig	Seite 4
Zeittafel Betriebskontrolle und Prozessautomatisierung von Lothar Bökelmann und Hans-Joachim Hörig	Seite 70
Sachzeugen vorgestellt: Ringwaage (Prof. Dr. H.-J. Hörig)	Seite 77

Heft Nr. 10 2/1998 3. Jahrgang Technik und Chemie II

Vorwort (Oberingenieur Herbert Hübner, Schkopau)	Seite 3
Aufbau und Entwicklung elektrotechnischer Anlagen in der chemischen Industrie Mitteldeutschlands von Karl Scharfe	Seite 4
Die Nutzung der elektronischen Rechentechnik in den Buna-Werken Schkopau von Harry Otto, Otto Tischer und Klaus Bärthel	Seite 34
Sachzeugen vorgestellt: Maulwurfpumpe (Kurt Bergold)	Seite 48
Bandsiebmaschine zur Aufarbeitung von Synthesekautschuk (Dr. Peter Gärtner)	Seite 58
Mitteilungen aus dem Verein: 40. Kolloquium – Kolloquien 1999	Seite 65

Heft Nr. 11 3/1998 3. Jahrgang
Vom Erdöl zu Kraft- und Schmierstoffen

Vorwort (Prof. em. Dr. Wilhelm Pritzkow, Merseburg)	Seite	3
Die Entwicklung der Mineralölindustrie in Mitteldeutschland nach 1945 von Wolfgang Mertsching	Seite	5
Erdölverarbeitung am Standort Leuna von Wolfgang Mertsching	Seite	51
Die Entwicklung der Mineralölverarbeitung in Schwedt vom Erdölverarbeitungs- werk bis zur PCK Raffinerie GmbH von Gerd Bukowski	Seite	66
Die Schmierölproduktion im Mineralölwerk Lützkendorf von Bernd Wenzel und Wolfgang Mertsching	Seite	82
Sachzeugen vorgestellt: Denkmal Verdichter in Leuna (Dipl.-Chem. Klaus Ebster)	Seite	93

Heft Nr. 12 4/1998 3. Jahrgang
Zeitzeugnisse I

Vorwort (Prof. Dr. Kurt Biedenkopf, Ministerpräsident des Freistaates Sachsen)	Seite	3
Rosenthaler Tagebuch von Georg Schäfer (†) und Erwin Weinbrenner (†)	Seite	6
Ein Jahr nach Rosenthal Autor unbekannt	Seite	62
Nachbemerkungen zum Rosenthaler Tagebuch von Rudolf Aust	Seite	69
Zur Geschichte der Verschleppung der leitenden Chemiker und Ingenieure des Buna-Werkes Schkopau am 22. Juni 1945 von Heinz Rehmann	Seite	74
Chronologie der Machtkämpfe im Buna-Werk Schkopau im 2. Halbjahr 1945 von Heinz Rehmann	Seite	75
Rosenthal heute von Reinhart A. O. Roesch	Seite	90
Zeitzeugen vorgestellt: Heinz Freyhof – ein Leben für die Buna-Werke Schkopau (Heinz Rehmann)	Seite	94

Heft Nr. 13 1/1999 4. Jahrgang
Technik und Chemie III

Vorwort (Prof. Dr.-Ing. R. Porzel, Technische Universität Ilmenau)	Seite	3
Technische Diagnostik an elektrischen Betriebsmitteln und Anlagen im Buna- Werk Schkopau von Otfried Maus	Seite	5
Transformatoren und Transformatorenwerkstatt in Buna-Werk Schkopau von Jürgen Vogler	Seite	52
Sachzeugen vorgestellt: Technisches Denkmal Historischer Chemiezug (Prof. Dr. H.-J. Hörig)	Seite	81
Mitteilungen aus dem Verein: Kolloquien – Mitgliederverzeichnis 1999	Seite	88

Heft Nr. 14 2/1999 4. Jahrgang
Bergbau und Chemie I

Vorwort (Prof. Dr. sc. Dr. h.c.mult. Hans-Heinz Emons, Goslar)	Seite	3
--	-------	---

Kali- und Steinsalzbergbau in Halle und Umgebung von Horst Bringezu	Seite	4
Mitteilungen aus der chemischen Industrie: Kaverne Teutschenthal (Dipl.-Ing. Detlef Schmölling, BSL Olefinverbund GmbH)	Seite	75
Sachzeugen vorgestellt: Kugelsalz (Dipl.-Chem. Heidrun Schwarz, Dipl.-Ing. Veronika Arndt, Zeitz)	Seite	78
Mitteilungen aus dem Verein: Deutsches Chemie Museum Merseburg (Prof. Dr. H.-J. Hörig und Dipl.-Ing. Reinhard Rost)	Seite	80

Heft Nr. 15 3/1999 4. Jahrgang Zeitzeugnisse II

Vorwort (Oberingenieur Heinz Rehmann, Schkopau)	Seite	3
100 Jahre Chemie in Ammendorf – Zur Geschichte der Elektrochemie und Plastverarbeitung am Standort Ammendorf von Helmut Weichert	Seite	4
Plan und Wirklichkeit – Die Realität des Wirtschaftens im Buna-Kombinat von Horst Sladeczek und Rolf Donath	Seite	64
Mitteilungen aus dem Verein: Jahreshauptversammlung 1999	Seite	85

Heft Nr. 16 4/1999 4. Jahrgang Bergbau und Chemie II

Vorwort (Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus-Dieter Bilkenroth)	Seite	3
Braunkohlenbergbau in Halle und Umgebung von Horst Bringezu	Seite	5
Der Kupferschiefer- und Steinkohlenbergbau um Wettin, Löbejün, Plötz und Halle – Chronologie von Horst Bringezu	Seite	74
Mitteilungen aus der chemischen Industrie: Der Chemillenniapark in BSL (Dipl.-Ing. Hans-Dieter Scheil)	Seite	84

Heft Nr. 17 1/2000 5. Jahrgang Schmieröle aus dem Geiseltal

Vorwort (Dr. Hans Koehn, Gesellschafter der Addinol Lube Oil GmbH, Hamburg)	Seite	3
Die Geschichte des Mineralölwerkes Lützkendorf von Wolfgang Mertsching	Seite	4
Mitteilungen aus dem Verein: ACHEMA 2000 – Festveranstaltung am 15. Juni 2000 (Prof. Dr. H.-J. Hörig)	Seite	72

Heft Nr. 18 2/2000 5. Jahrgang Qualität und Dispersionen

Vorwort (Dr. habil. Dieter Schnurpfeil, BSL Olefinverbund GmbH, Mitglied der Redaktionskommission)	Seite	3
Qualitätsarbeit in den Chemischen Werken Buna Schkopau von Bärbel Maier	Seite	4
Zur Geschichte der Polymerdispersionen in den Chemischen Werken Buna Schkopau von Wolfgang Pöge	Seite	42

Mitteilungen aus der chemischen Industrie: Polymerdispersionen in der Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH (Dr. Ulf-Jürgen Walter, BSL Olefinverbund GmbH)	Seite 77
Mitteilungen aus dem Verein: Kolloquien – Mitgliederverzeichnis 2000	Seite 80

Heft Nr. 19 1/2001 6. Jahrgang
Gummi und Reifen

Vorwort (Dipl. Phil., Dipl.-Ing. Eberhard Schreiber, Halle/Saale)	Seite 3
Beitrag zur Geschichte des VEB Reifenwerkes Riesa von Wolfgang Olejnick	Seite 5
Mitteilungen aus der chemischen Industrie: Die Entwicklung der Synthetikschukproduktion nach 1995 (Helmut Mätje)	Seite 78
Mitteilungen aus dem Verein: Mitglieder – Kolloquien – Deutsches Chemie-Museum Merseburg	Seite 101

Heft Nr. 20 2/2001 6. Jahrgang
Polystyrol

Vorwort (Bart J. Groot, Geschäftsführer Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH)	Seite 3
Zur Geschichte der Polystyrol-Produktion im Buna-Werk Schkopau 1958-1968 von Rudolf Aust	Seite 4
60 Jahre Polystyrolherstellung im Buna-Werk Schkopau (1940-2000) von Bernd Hamann und Rolf-Dieter Klodt	Seite 32
Mitteilungen aus dem Verein: Ausstellungen – Präsentation Deutsches Chemie-Museum Merseburg am 1. November 2001	Seite 106

Heft Nr. 21 1/2002 7. Jahrgang
Bomben auf die Chemieregion

Vorwort (Prof. em. Dr. Wilhelm Pritzkow, Merseburg)	Seite 3
Die anglo-amerikanischen Bombenangriffe während des II. Weltkrieges auf Ziele im Raum Merseburg und die deutschen Abwehrmaßnahmen von Heinz Rehmann	Seite 5
Abfangjäger ME 163B „Komet“ von Reinhart A. O. Roesch	Seite 59
Mitteilungen aus dem Verein: Jahreshauptversammlung – Mitgliederstand – Aktivitäten im Jahr 2003 – Publikationen zur Geschichte der chemischen Industrie in Mitteldeutschland	Seite 72
Sachzeugen vorgestellt: Synthesegasreinigung in den Leuna-Werken (Dr. Klaus-Peter Wendtlandt, Uwe Blech, Rudolf Resch, Martin Thoss, Hans Wohlfahrt)	Seite 88

Heft Nr. 22 2/2002 7. Jahrgang
Verkehrsinfrastruktur und Logistik

Vorwort (Dr. Christoph Mühlhaus, Geschäftsführer Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH)	Seite	3
Entwicklung der Verkehrsinfrastruktur und der Logistik am Standort Schkopau zwischen 1936 und 2000 von Hans-Dieter Flader und Jürgen Jahnke	Seite	4

Heft Nr. 23 1/2003 8. Jahrgang
10 Jahre Sachzeugen der Chemischen Industrie e.V.
10 Jahre Aufbau des Deutschen Chemie-Museums Merseburg

Vorwort (Dr. Thilo Heuer, Landrat des Landkreises Merseburg-Querfurt)	Seite	3
Die Entwicklung der mitteldeutschen Chemieindustrie und das Deutsche Chemie-Museum Merseburg von Klaus Krug	Seite	5
10 Jahre Sachzeugen der chemischen Industrie e.V. in Merseburg von Hans-Joachim Hörig	Seite	30
Das Schülerprojekt „Chemie zum Anfassen“ von Almut Vogt	Seite	58
Mitteilungen aus dem Verein: Der SCI im Jahr der Chemie 2003	Seite	77
Sachzeugen vorgestellt: Ammoniak-Synthesekammer aus den Leuna-Werken (Dr. Klaus-Peter Wendtlandt, Uwe Blech, Rudolf Resch, Martin Thoss, Hans Wohlfahrt)	Seite	80

Heft Nr. 24 1/2004 9. Jahrgang
50 Jahre Hochschule in Merseburg

Grußworte (Prof. Dr. Wilfried Greksch, Rektor der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und Prof. Dr. Heinz W. Zwanziger, Rektor der Hochschule Merseburg/FH, Reinhard Rumprecht, Oberbürgermeister der Stadt Merseburg)	Seite	3
Einführung (Wolfgang Fratzscher, Rudolf Kind, Klaus Krug)	Seite	5
Die Gründungsgeschichte von Klaus Krug	Seite	8
Ausbildung in den ersten Jahren – Studentensicht von Hans-Joachim Steinbach	Seite	14
Erlebtes in den ersten Jahren – Hochschullehrersicht von Hans-Joachim Bittrich	Seite	24
Interview mit Jozsef Bugovics (Prof. Klaus Krug)	Seite	31
Technische Chemie von Wilhelm Pritzkow	Seite	41
Photochemie von Heinz G. O. Becker	Seite	47
Makromolekulare Chemie von Manfred Fedtke	Seite	54
Katalyse von Rudolf Taube	Seite	59
Dezentrale Rechentechnik in der Chemie von Gerhard Just	Seite	64
Physik von Horst Schneider und Klaus Schlothauer	Seite	74
Mathematik von Joachim Piehler	Seite	79
Auseinandersetzungen zur Technologie von Wolfgang Fratzscher	Seite	81
Systemverfahrenstechnik von Klaus Hartmann	Seite	93
Biotechnologie von Willi Neumann	Seite	99
Verarbeitungstechnik von Ernst-Otto Reher	Seite	102

Laudatio anlässlich der Ehrenpromotion von Otto Göttfert (Prof. Dr. Brack)	Seite 107
Dr.-Ing. e.h. Otto Göttfert zur Verleihung der Ehrenpromotion	Seite 110
Werkstoffwissenschaft von Hans-Joachim Radusch	Seite 115
Die wirtschaftswissenschaftliche Ausbildung von Heinz Tempel und Thomas Uhlmann	Seite 125
Hochschulbibliothek von Klaus Krug	Seite 130
Organisations- und Rechenzentrum von Günter Reinemann	Seite 136
Spezialklassen für Chemie von Günter Beck und Joachim Eick	Seite 142
Die Rektoren der TH Leuna Merseburg	Seite 151
Professoren der TH Leuna-Merseburg	Seite 152
Ehrendoktoren der TH Leuna-Merseburg	Seite 159
Chronik der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg von Rudolf Kind und Klaus Krug	Seite 160

Heft Nr. 24 1/2004 9. Jahrgang

50 Jahre Hochschule inMerseburg

2. durchgesehene Auflage Juli 2006

neu: **Zum Lebensweg und Lebenswerk von Prof. h. c. Dr.-Ing. e. h. Otto**

Göttfert von Ernst-Otto Reher

Seite 115

(alle nachfolgenden Beiträge 4 Seiten später)

Heft Nr. 25 1/2005 10. Jahrgang

Technik und Chemie IV

Vorwort (Dr. Christoph Mühlhaus, Geschäftsführer der Dow Olefinverbund GmbH)

Seite 3

Die Verfahrenstechnik von der Empirie zur Wissenschaft von Klaus Krug

Seite 5

Zur Geschichte der Verfahrenstechnik in den Chemischen Werken Buna

Schkopau von Jürgen Schaffer und Hans-Dieter Voigt

Seite 20

Die Entwicklung der Verfahrenstechnik in der Dow Olefinverbund GmbH von Ronald Oertel und Matthias Schäfer

Seite 88

Mitteilungen aus dem Verein: Jahreshauptversammlung – Mitgliederverzeichnis 2005

Seite 99

Sachzeugen vorgestellt: Chloralkali-Elektrolysezellen im Technikpark (Dr. Klaus-Peter Wendtlandt, Lutz Gottschalch, Rudolf Resch, Martin Thoss, Dr. Dietrich Werner, Hans Wohlfahrt)

Seite 110

Quellenverzeichnis

Beitrag Dieter SCHNURPFEL:

”Zur Geschichte der Ethylenoxid-/Propylenoxid-Anlage in Schkopau”

Bilder 5-8, 14, 18, 19	Dow Olefinverbund GmbH, Bereich Öffentlichkeitsarbeit
Bild 9	LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 839, Blatt 10
Bild 10	LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 898, Blatt 10, Bild-Nr. 3563 A
Bild 11	LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 898, Blatt 27, Bild-Nr. 3554 W
Bild 12	LHASA, Abt. Merseburg, Buna-Werke Schkopau, Rep. I 898, Blatt 27, Bild-Nr. 3555 O
Bild 15	aufwärts Buna, 28.6.1995, S. 6
Bilder 16, 17	BSL aktuell, 6.12.1995, S. 3
Bild 20	BSL aktuell, 11.12.1996, S. 3

Beitrag Rita HOREIS:

”Zur Geschichte der Propylenoxid-/Propylenglykol-Anlage der Dow in Stade”

Bilder 1-7	Dow Firmenchronik
Bilder 8-11	Info Broschüre Stade
Bilder 12-45	Dow Stade-PO/PG Archiv

Beitrag Ursula DECKER

“Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur chlorfreien Herstellung von PO im Zeitraum von 1972-1996“

Bilder 1-3	Unternehmensarchiv Dow Olefinverbund GmbH
------------	---

Beitrag Rudolf LAMM und Martine STOLK

“PO – ein grundlegendes chemisches Zwischenprodukt“

Bilder 1, 2, 9-11	The Dow Chemical Company
Bilder 4 und 5	CMAI/The Dow Chemical Company
Bilder 6-8	KIRK-OTHMER: Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 20, John Wiley & Sons, Inc., 1996
Bild 12	The Dow Chemical Company und BASF

Beitrag Amy AHLICH und Thomas SERBE

“Grundsteinlegung in Antwerpen“

Bilder 1-3	The Dow Chemical Company und BASF
------------	-----------------------------------



deutsches
chemiemuseum
merseburg

