

19. Jg. 1/2014

Merseburger Beiträge

*zur Geschichte der
chemischen Industrie
Mitteldeutschlands*



SCI

SACHZEUGEN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE E. V.

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 2001
View of the technology park in 2001*

Caprolactam

INHALT

Vorwort	3
Rolf Pester Caprolactam – Eine Leuna-Geschichte	5
Autorenvorstellung	39
Hans Joachim Naumann Wege zum Cyclohexanon	40
Autorenvorstellung	46
Manfred Kretzschmar Die Geschichte der Leunaer HAS-Anlage	47
Autorenvorstellung	73
Zeitzeugen vorgestellt	74
Mitteilungen aus dem Verein	76
Quellenverzeichnis	84

*Wir danken der
DOMO Caproleuna GmbH für die Unterstützung
bei der Herausgabe dieses Heftes.*

Die DOMO Caproleuna GmbH ist seit Oktober 2000 korporatives Mitglied des SCI.e.V.

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
Internet: www.dchm.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 Technikpark des Deutschen Chemie-Museums
Martin Thoß
Dr. Wolfgang Späthe

Umschlaginnenseiten:

Vorn: SCI e.V., Foto: Dr. Wolfgang Späthe
Hinten: DOMO Caproleuna GmbH

Redaktionsschluss:

Mai 2014

Vorwort

In den 70 Jahren seit Beginn der großtechnischen Caprolactamproduktion in Leuna wurden über 3 Mio. Tonnen Caprolactam hergestellt. Dies zeigt deutlich, dass Caprolactam in Leuna mehr als eine Erfolgsgeschichte ist.

Rückblickend stellt man heute fest, dass Caprolactam zu den chemischen Produkten gehört, die zu einer Erhöhung unserer Lebensqualität geführt haben. Insbesondere Polyamid 6, welches durch Polymerisation von Caprolactam produziert wird, hat durch seine hervorragenden Eigenschaften in vielen hochwertigen Applikationen seinen Einsatz gefunden.

Diese Ausgabe der Merseburger Beiträge widmet sich der Entwicklung von Versuchen im Labor sowie den schweren Anfängen der Produktion des Caprolactams und dessen Vorprodukten in Leuna. Eine Erfolgsgeschichte von Personen zusammengeschrieben, die maßgebend dazu beigetragen haben, dass der Leunaer Caprolactamkomplex heute als renommierte Anlage seinen Platz in der Weltrangliste eingenommen hat.

Der Hauptbeitrag von Herrn Dr. Rolf PESTER lässt auf hervorragende und präzise Weise den Leser die Zeitgeschichte erleben. In den ersten Jahren meiner Tätigkeit bei DOMO Caproleuna

hatte ich das große Glück, in vielen Gesprächen fachspezifisches und detailliertes Wissen über die Herstellung von Caprolactam zu erfahren. Herr Dr. Rolf PESTER ist synonym für Caprolactam in Leuna.



Luc DE RAEDT

Einzigartig beschreibt Manfred KRETSCHMAR die Geschichte der Hydroxylammoniumsulfatherstellung in Leuna. Aus Sicht des Lesers das Lebenswerk eines Chemikers mit enormen praktischen Erfahrungen und Anlagenkenntnissen wenn es um die Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat geht.

Abgerundet wird die Leunaer Geschichte durch den Beitrag von Herrn Dr. Hans-Joachim NAUMANN zur Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von

Cyclohexanon, eines der Vorprodukte zur Herstellung von Caprolactam. Es hat mich persönlich sehr gefreut, einen Beitrag vom Vater der selektiven Phenolhydrierung in diesem Heft vorzufinden.

Seit nunmehr 20 Jahren betreibt die DOMO-Gruppe am Standort Leuna Anlagen zur Herstellung von Caprolactam. Damals sicherte das Caprolactam die Produktion von DOMO Garnen und Teppichen im In- und Ausland. Heute ist DOMO ein Garant für die Herstellung und Lieferung von hochwertigen Polyamiden und

Engineering Plastics in Europa, China und den Vereinigten Staaten von Amerika. DOMO ist stolz darauf, die Erfolgsgeschichte weiterführen zu können!

In diesem Sinne wünsche ich allen viel Vergnügen beim Lesen. Ich verbinde dabei zugleich die Hoffnung, dass die Merseburger Beiträge zur weiteren Motivation der vielen Studenten und Wissenschaftler beitragen.

Luc DE RAEDT
Geschäftsführer DOMO Caproleuna GmbH

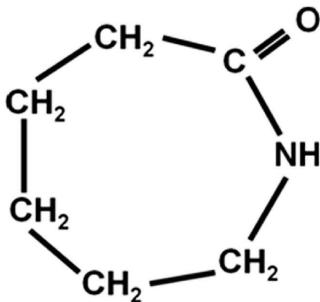


CAPROLACTAM – EINE LEUNA-GESCHICHTE

von Rolf Pester

Was Caprolactam ist und wozu man es braucht

Die chemische Industrie ist heute ein wichtiger Wirtschaftszweig. Agrochemikalien, Plaste, Synthefasern, Farbstoffe, Waschmittel, Pharmazeutika sind allgemein bekannte Begriffe. Weniger bekannt sind die zu deren Herstellung erforderlichen Vorprodukte. Dazu gehört auch das Caprolactam (Formelschema 1), das immerhin zu den 50 wichtigsten Industriechemikalien zählt.



Formelschema 1 Caprolactam

Caprolactam ist ein kristallines Produkt mit einem Schmelzpunkt von 69,2 °C und einer Dichte von 1.014 g/ml (bei 80 °C, Bild 1). Der Siedepunkt beträgt 269 °C bei 1013 mbar bzw. 116 °C bei 6 mbar. Es ist löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.



Bild 1 Kristallines Caprolactam (sog. "Flakes")

Durch einen Polymerisationsprozess wird aus Caprolactam Polyamid hergestellt (Bild 2). In einem Spinnextruder wird es aufgeschmolzen (Schmelzpunkt: ca. 220 °C) und durch feine Düsen gedrückt (Bild 3). Die austretenden Fasern, die dünner als ein Haar sind, werden aufgespult und in nachfolgenden textiltechnologischen Prozessen modifiziert (Bild 4). Die Fasern wurden in Deutschland unter der Bezeichnung "Perlon" und "Dederon" in den Handel gebracht.



Bild 2 Nach heutiger Technologie hergestelltes weißes Polyamid 6-Granulat

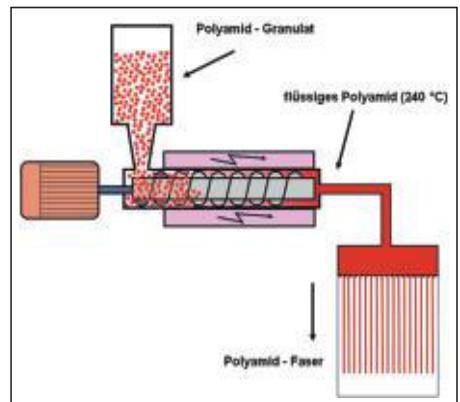


Bild 3 Vereinfachtes technologisches Schema der Herstellung von Polyamid 6-Fasern (v.o.: Vorratsbehälter für Polyamid-Granulat, Elektroantrieb, Spinnextruder und Spinnöse)



Bild 4 Die aufgespulten Polyamid-Fasern werden der Textilindustrie zur weiteren Verarbeitung bereitgestellt

Das Polyamid kann aber auch zu Formteilen verarbeitet werden (Bild 5). Diese zeichnen sich durch hohe Stabilität und Maßhaltigkeit aus. Durch Zusatzstoffe, wie z. B. Glasfasern oder UV-Stabilisatoren, können auch hier unterschiedlichste Anwendungsfälle bedient werden. Man stellt daraus Maschinen- und Werkzeugteile sowie Komponenten für die Fahrzeug- und Elektroindustrie her. Polyamid zählt deshalb zu den so genannten “Enginee-

ring Plastics”. Ihre Anwendung ist bei Einsatzbedingungen unterhalb von ca. 200 °C wesentlich wirtschaftlicher als die Verwendung von Metallen oder anderen Materialien. In den Plastesektor gehen über 35 % des weltweit produzierten Caprolactams. Auch Folien kann man aus Polyamid herstellen. Sie werden meist in Kombination mit anderen Materialien, vor allem als Folien zur Verpackung von Lebensmitteln eingesetzt.

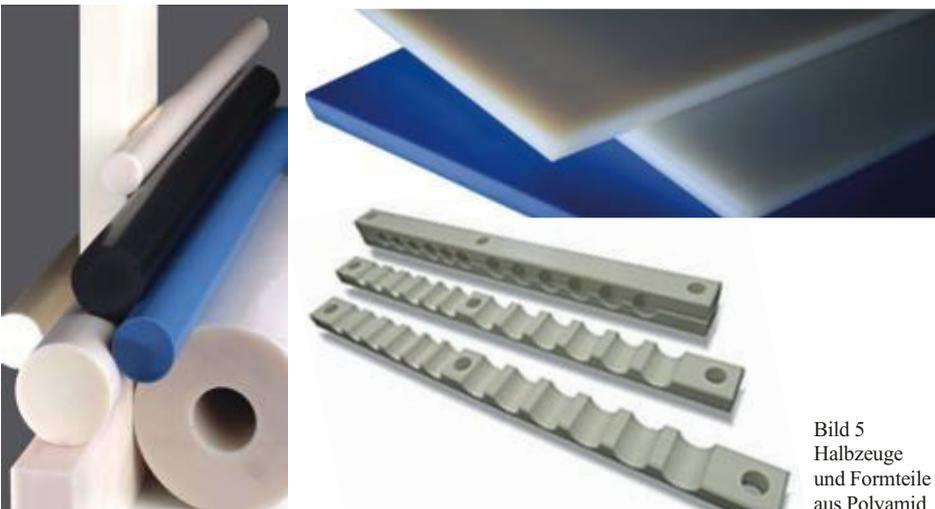


Bild 5
Halbzeuge
und Formteile
aus Polyamid

Caprolactam weltweit

Die Wiege des Caprolactams stand Ende der 1930er Jahre in Deutschland (s.u. "Eine Leuna-Geschichte"). Eine der ersten Caprolactamfabriken in Europa außerhalb Deutschlands war die Anlage der niederländischen **Dutch State Mines (DSM)**, die 1952 in Geleen/Niederlande in Betrieb ging. Die erste Caprolactamproduktion in den USA startete 1954 am Standort Hopewell/Virginia bei der damaligen Allied Chemical Corporation (heute zum Honeywell-Konzern gehörend). Diese und auch weitere Caprolactamanlagen haben nach dem im Leuna-Werk entwickelten Syntheseweg produziert. Wegen des ständig

wachsenden Bedarfs an Polyamidfasern und -plasten entstanden in allen Industrieländern, in den vergangenen 20 Jahren auch in Schwellenländern, neue Produktionsstätten, deren Kapazitäten ständig erweitert worden sind. Der Schwerpunkt des Wachstums liegt derzeit in den fernöstlichen Regionen. Bild 6 gibt einen Überblick über die globale Verteilung der Produktionskapazitäten und Bild 7 zeigt die engere europäische "Caprolactamlandschaft". Weltweit wurden im Jahre 2012 ca. 4,7 Mio. Tonnen pro Jahr (t/a) Caprolactam mit einem Marktwert von ca. 12 Mrd. US-\$ produziert. Bild 8 verdeutlicht die weltweite Verteilung über die verschiedenen Anwendungsgebiete.

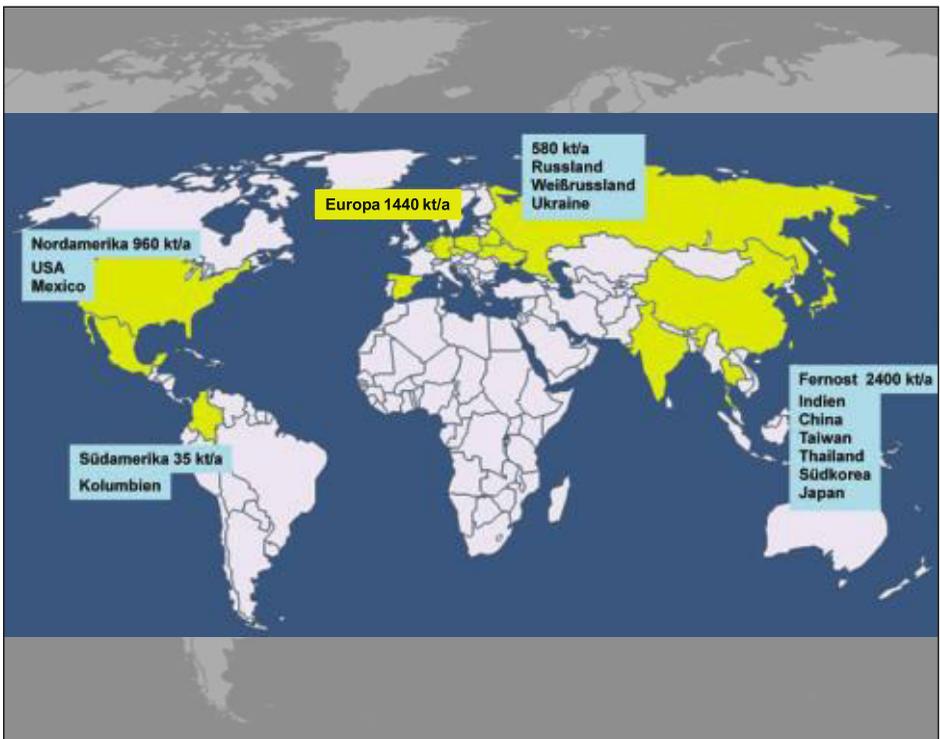


Bild 6 Verteilung der Caprolactamkapazitäten weltweit 2012 (1 kt = 1.000 t)

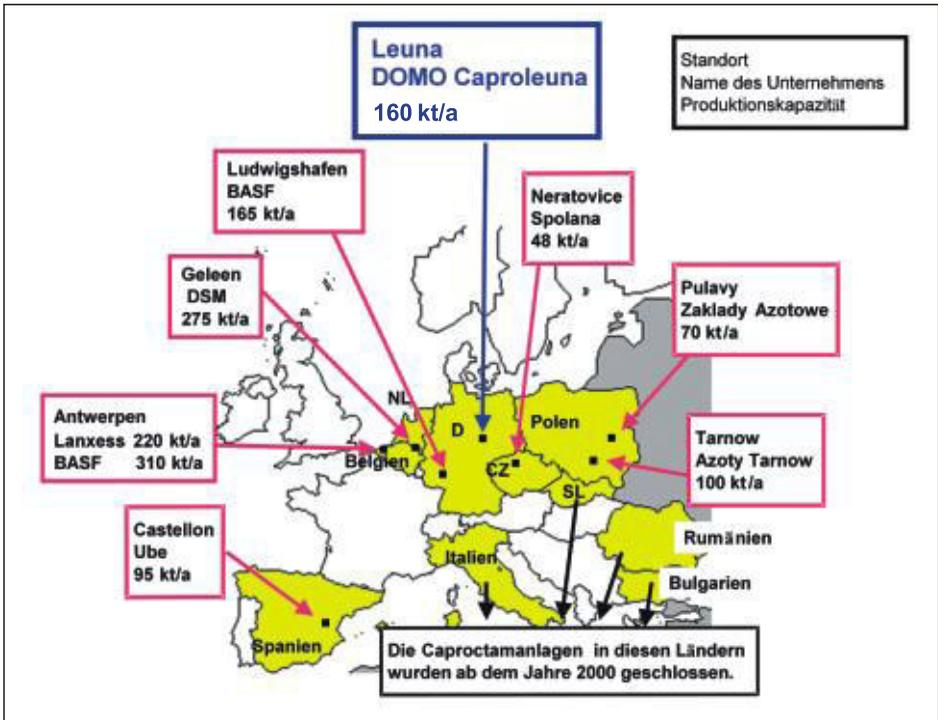


Bild 7 (oben)
Produktionskapazitäten der europäischen Caprolactamstandorte 2012 (außer Russland, Weißrussland und Ukraine, vgl. Bild 6)

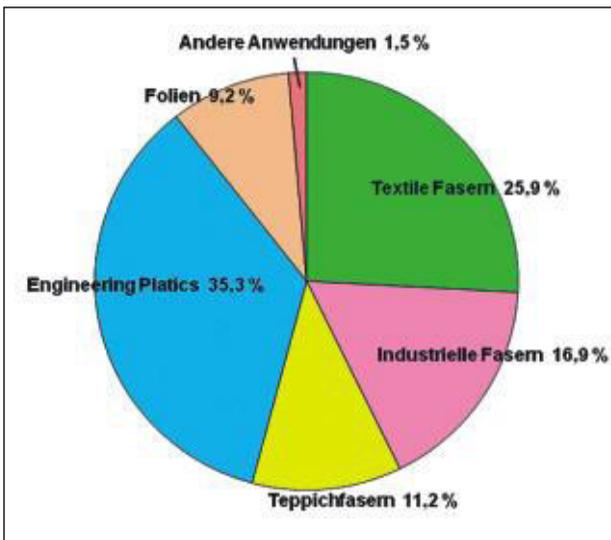


Bild 8
Anteile der verschiedenen Anwendungsgebiete an der Polyamid 6 - Weltproduktion im Jahre 2012

Die Väter des Caprolactams

Im 19. Jahrhundert hatte die organische Chemie, in die man das Caprolactam einordnet, in Theorie und Praxis enorme Fortschritte gemacht. Die Formelsprache war eingeführt worden. Die Strukturtheorie hatte sich endgültig etabliert und vermittelte die Vorstellung, wie Atome tatsächlich angeordnet sind. Sie ermöglichte es, viele Verbindungen vor der Herstellung vorauszusagen. Die so gefundenen Farbstoffe, Arzneimittel und Sprengstoffe führten, besonders in Deutschland, zum Aufbau einer ausgedehnten chemischen Industrie. Auch in der Grundlagenchemie wetteiferten die Chemiker um die Herstellung neuer Stoffe und bei der Suche nach neuen Reaktionstypen. Dies trifft sicher auch auf S. GABRIEL und Theodor A. MAASS zu, die 1899 im 1. Berliner Universitäts-Laboratorium erstmalig Caprolactam herstellten und auch die bis heute gültige Formel in

ihrer Veröffentlichung (Bild 9) angaben [1]. Allerdings hatten sie das Problem, dass sich das durch Erhitzen von Aminocaprönsäure entstandene Caprolactam den angewandten Reinigungsprozeduren widersetzte und letztlich nicht "formelrein" war. Erst durch den Umweg über die Verbindung des Caprolactams mit Goldchlorid wurde der notwendige Beweis für die richtige Formel geführt. Dieses Reinigungsproblem hat auch später die Betreiber großtechnischer Caprolactamprozesse vor große Herausforderungen gestellt.

Anfang der 1920er Jahre äußerte Hermann STAUDINGER (1881-1965, Nobelpreis 1953, Bild 10) die Ansicht, dass sehr große Moleküle existieren, die aus 10.000 oder sogar 100.000 Atomen bestehen könnten. Was heute als selbstverständlich erscheint, wurde damals als abwegig angesehen. Das Thema wurde in der Wissenschaft lange Zeit kontrovers diskutiert.

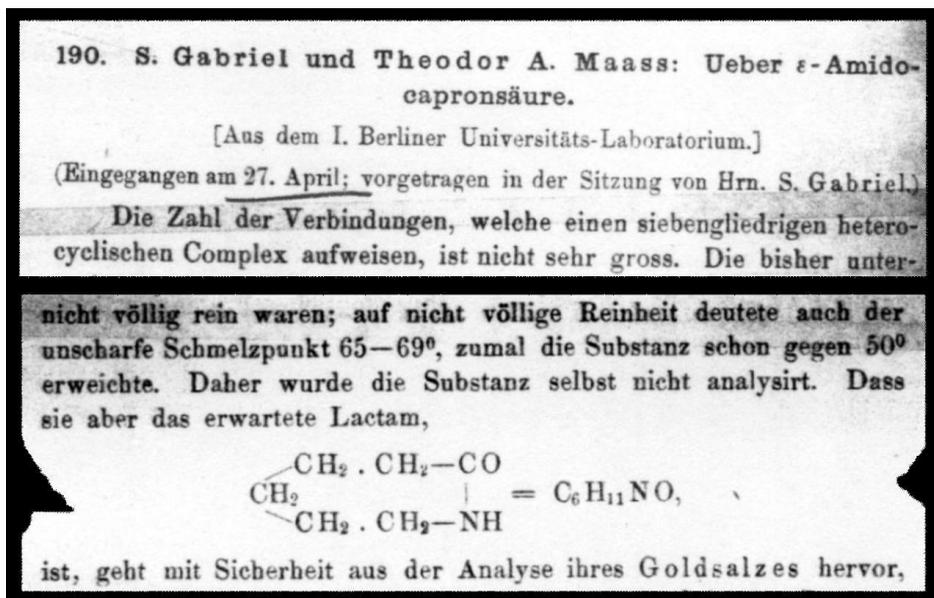


Bild 9 Faksimile der ersten Veröffentlichung über das Caprolactam (auszugsweise) [1]



Bild 10 Hermann STAUDINGER (1881-1965) – der Stammvater der Makromolekularen Chemie [2]

Es war theoretisch sehr schwierig und experimentell sehr mühsam, Beweise für die Existenz von Riesenmolekülen als Bauprinzip zahlreicher Natur- und Kunststoffe zu finden.

Während es bis in die 1930er Jahre dauerte, ehe sich die Theorie der Makromoleküle durchsetzen konnte, machte der US-amerikanische Chemiker Wallace H. CAROTHERS (1896-1937, Bild 11 [2]), der damals in der Grundlagenforschung beim US-amerikanischen Chemiekonzern DuPont tätig war, Ende der 1920er Jahre diese Theorie zur Basis seiner Forschungsarbeiten für eine synthetische Faser. Den Arbeiten von STAUDINGER hatte er entnommen, dass die molekularen Strukturen, z. B. von Naturseide und Cellulose, lange Ketten bilden, die aus vielen gleichartigen chemischen Einheiten bestehen. So soll er gesagt haben: *“Also werde ich aus organischen Molekülen lange Ketten züchten.”* Aber erst 1935 waren seine Arbeiten erfolgreich. Durch Polymerisation von Adipin-



Bild 11 Wallace H. CAROTHERS (1896-1937) – der Erfinder des Polyamid 66 (“Nylon”) [2]

säure und Hexamethylendiamin erhielt er ein Produkt, das sich im geschmolzenen Zustand zu einer Faser verspinnen ließ. Ab dem Jahr 1938 wurde es bei DuPont unter dem Namen “Nylon” großtechnisch produziert. Das war weltweit die erste synthetische Faser, chemisch zur Gruppe der Polyamide gehörend. Da es aus zwei Komponenten besteht, die jeweils 6 C-Atome besitzen, wird es als Polyamid 66 bezeichnet (Formelschema 2). CAROTHERS hatte auch versucht, das Caprolactam zu polymerisieren, das von seiner molekularen Struktur her ein nylonähnliches Produkt erwarten ließ, es aber dann als ungeeignet verworfen.

Der deutsche Chemiker Paul SCHLACK (1897-1987, Bild 12 [2]), hatte bereits früher über die Eignung von Polymeren für synthetische Fasern gearbeitet. Als er 1937 die ersten Patentveröffentlichungen von CAROTHERS studierte, war dies für ihn Anlass, seine Arbeiten wieder aufzunehmen. Allerdings war von



Bild 12 Paul SCHLACK (1897-1987) – der Erfinder des Polyamid 6 aus Caprolactam [2]



Bild 13 Otto WALLACH (1847-1931) [2]

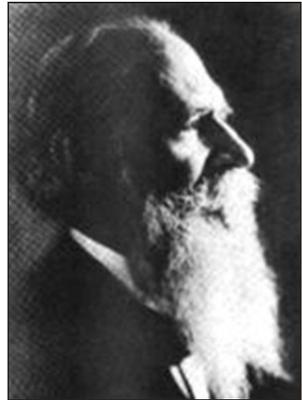
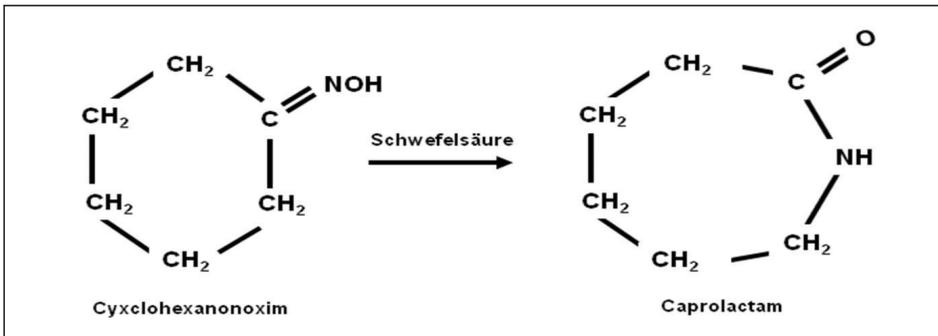


Bild 14 Ernst BECKMANN (1853-1923) [2]



Formelschema 4 BECKMANNsche Umlagerung des Cyclohexanonoxims zum Caprolactam

und musste von vornherein als unwirtschaftlich ausgeschlossen werden. Nach dem damaligen Wissensstand waren für die Herstellung der Aminocapronsäure Vorprodukte erforderlich, die nur recht umständlich und mit einem hohen Anteil an Nebenprodukten hergestellt werden konnten. Deshalb hatte Paul SCHLACK für seine Polymerisationsversuche Caprolactam im Kilogramm-Maßstab nach einer Reaktion hergestellt, die bereits im Jahre 1900 der Chemiker Otto WALLACH (1847-1931, Nobelpreis 1910, Bild 13 [2]) veröffentlicht hatte [5].

Er wandte die von Ernst BECKMANN (1853-1923, Bild 14 [2]) 1886 entdeckte Reaktion der Umlagerung von Ketoximen zu Säureamiden (BECKMANNsche Umlagerung) auf das Cyclohexanonoxim an (Formelschema 4).

Die Leuna-Geschichte

Der Anfang 1938

Die Festigkeit und Elastizität der Polyamidfaser, die Paul SCHLACK in seiner Versuchsspinnanlage herstellte, weckte in der Phase der Kriegsvorbereitung des damaligen Deutschen Reiches die Begehrlichkeit der Militärs, weil sie sich hervorragend für die Herstellung von Fallschirmseide eignete. Bereits Mitte des Jahres 1938 begannen deshalb im Leuna-Werk und etwa zeitgleich in der BASF in Ludwigshafen unter größter Geheimhaltung die Versuchsarbeiten zur Entwicklung eines großtechnischen Verfahrens zur Herstellung von Caprolactam. Beide Werke, die zum damaligen IG Farbenkonzern gehörten, wurden ausgewählt, weil dort sowohl die erforderliche Rohstoffbasis als auch verfahrenstechnisches "know how" vorhanden waren. In Leuna wurden diese Arbeiten von Gerhard MEIER geleitet (s.a. "Zeitzeugen vorgestellt").

Die Labor- und kleintechnischen Versuche (1938-41)

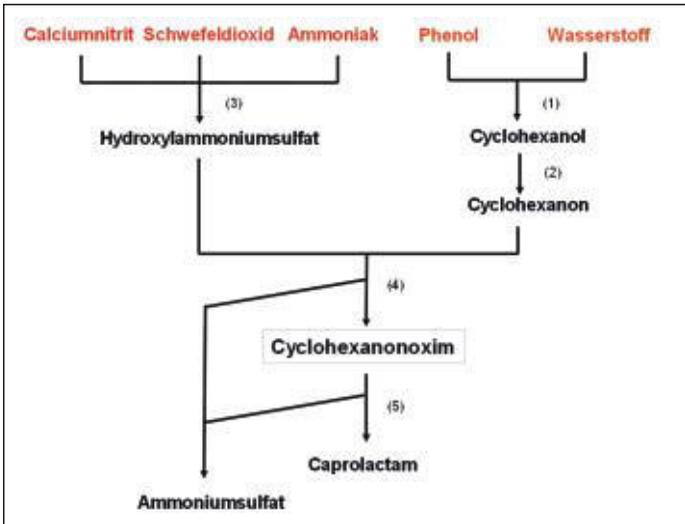
Die Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Caprolactam ging von den in Leuna vorhandenen Rohstoffen aus (Verfahrensschema 1). Das Ausgangsprodukt Phenol wurde damals im Leuna-Werk aus Produkten der Braunkohleverarbeitung durch Destillation hergestellt. Auch gab es bereits Erfahrungen bei der Hydrierung alkylierter Phenole an einem Nickelkatalysator. Diese Versuche wurden auf Phenol umgestellt. Für die Dehydrierung des Cyclohexanols zu Cyclohexanon wurde als brauchbarer Katalysator eine Zink-Eisen-Legierung gefunden (Formelschema 5, s.a. Beitrag H. J. NAUMANN). Diese Verfahrensstufen wurden von vornherein für kontinuierlichen Betrieb ausgelegt. Die Versuchsarbeiten für die Reak-

tionen 1 und 2 wurden im Labor Bau 225 durchgeführt (Bild 15).

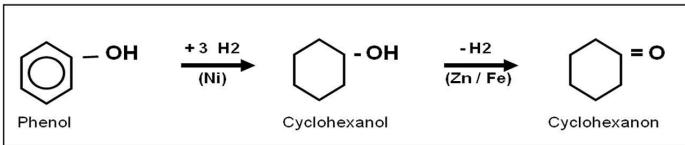
Die Versuche zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat (HAS, Verfahrensschema 1, Reaktion 3, s.a. Beitrag M. KRETSCHMAR) wurden in einem Labor der Abteilung Hochdruck durchgeführt. Damals war dafür nur die von Fritz RASCHIG (1863-1926) entdeckte Reaktion zur Reduktion von Nitrit mit Hydrogensulfid bekannt, die jedoch den Nachteil hat, dass große Mengen Sulfat als Nebenprodukt anfallen (Formelschema 6). Als Quelle für das Nitrit diente zunächst Calciumnitrit, das aus der Restgasabsorption der Salpetersäureherstellung stammte. Bei den ersten Versuchen wurden Ammoniak und Schwefeldioxid in eine wässrige Lösung von Calciumnitrit eingeleitet. Als Nebenprodukt fiel auch Calciumsulfat an, dessen Abtrennung durch Filtration allerdings ständig Probleme bereitete. Später verwendete man Ammoniumnitrit.

Das Labor Bau 287 (Bild 15) ist die Geburtsstätte des Caprolactams, das damals die Bezeichnung "Luran" trug. Hier wurden die Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanonoxim (Verfahrensschema 1, Reaktion 4) und dessen Umlagerung zum Caprolactam (Reaktion 5) ausgearbeitet. Die Oximierung wurde bei Umgebungstemperatur durchgeführt, wobei das Cyclohexanonoxim (Schmelzpunkt des Rohproduktes ca. 70 °C) kristallin anfiel und abfiltriert werden musste. Die bei der Reaktion freiwerdende Schwefelsäure wurde durch Zugabe von Ammoniak neutralisiert, wobei als Nebenprodukt Ammoniumsulfat entsteht (Formelschema 7).

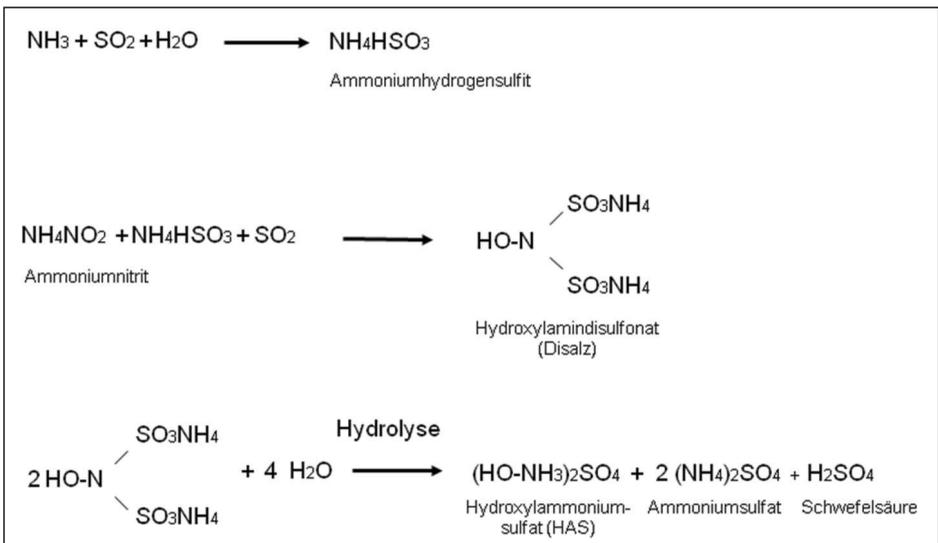
Zur Umlagerung wurde das Cyclohexanonoxim vorsichtig in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und durch Auftropfen auf mit Dampf beheizte Silizium-Gussrohre bei 150 °C zu Caprolactam umgelagert. Gerhard MEIER



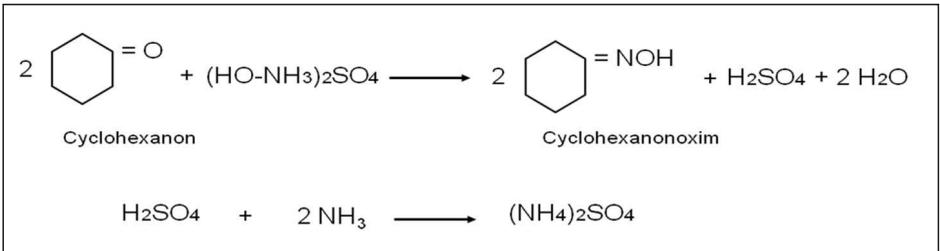
Verfahrensschema 1
Herstellung von Caprolactam ausgehend von in Leuna vorhandenen Rohstoffen (rote Schrift)



Formelschema 5
Herstellung von Cyclohexanon



Formelschema 6 Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat (RASCHIG-Reaktion) mit Ammoniumnitrit



Formelschema 7 Bildung von Cyclohexanonoxim und Nebenprodukt Ammoniumsulfat

berichtet, dass dies mitunter recht abenteuerlich war: "...mittels offener Flamme musste die Reaktion in Gang gebracht werden, was nicht immer gelang. War zuviel Oxim in der Mischung, brannte alles mit einmal lichterloh." Bei der Herstellung des Oxims "...musste die Gasmaske stets griffbereit liegen. SO₂ und nitrose Gase waren unser ständiger Gast... In einem Bretterschuppen neben dem Bau 287 wurden mit dieser abenteuerlichen Technologie unter primitivsten Verhältnissen die ersten Tonnen Caprolactam hergestellt und für Polymerisations- und Spinnversuche nach Wolfen transportiert. Die Arbeitsräume glichen eher einer Alchimistenküche..." [6]. (Bilder 15 und 16).

Wegen der kriegswichtigen Bedeutung der Polyamidfaser musste unter enormem Zeitdruck gearbeitet werden. Deshalb begann man bereits kurz nach Aufnahme der Versuchsarbeiten mit der Projektierung und dem Aufbau einer Pilotanlage. Sie sollte 30 t Caprolactam pro Monat bringen und wurde Ende 1939 in Betrieb genommen. Die Umlagerung und die Aufbereitungsstufen bis zur Destillation waren in dem alten Kesselhaus Bau 245 untergebracht (Bild 15).

Eine wichtige Verbesserung war die Einführung der inzwischen in Ludwigshafen entwickelten kontinuierlichen Umlagerung, bei der

anstelle von Schwefelsäure Oleum (Schwefelsäure mit 25 % Schwefeltrioxid) verwendet wurde. Hierbei wurden geschmolzenes Cyclohexanonoxim und Oleum kontinuierlich einem gekühlten Rührbehälter zugeführt, in dem die Umlagerungsreaktion bei 100-120°C abließ. Die Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat und Cyclohexanonoxim erfolgte separat im Bau 337x (Bild 15). Dieses wurde in Holzfässern mittels Handwagen nach Bau 245 gefahren. Hierzu Gerhard MEIER: "Mit dem Anfahren begannen auch die Änderungen und Umbauten. Wegen der nicht ausreichenden Versuchsarbeiten war die Arbeit in der Pilotanlage ein Leidensweg." [6]

Mit der Umlagerungsreaktion (Formelschema 4) ist die Chemie zur Herstellung des Caprolactams abgeschlossen. Allerdings mussten noch weitere, meist sehr aufwendige Prozeduren physikalisch-technologischer Natur entwickelt werden, um das Caprolactam auf die für die Faserherstellung erforderliche Reinheit zu bringen. Zunächst muss die bei der Umlagerung verwendete Schwefelsäure entfernt werden. Sie ist nicht nur Katalysator der Umlagerungsreaktion, sondern gleichzeitig Lösungsmittel. In der Anfangszeit wurden davon ca. 1,8 kg auf 1 kg Caprolactam benötigt. Das Entfernen geschah durch Neutralisation mit Ammoniak. Dabei entsteht eine große Menge Ammoniumsulfat in kristalliner Form. Es wurde vom rohen

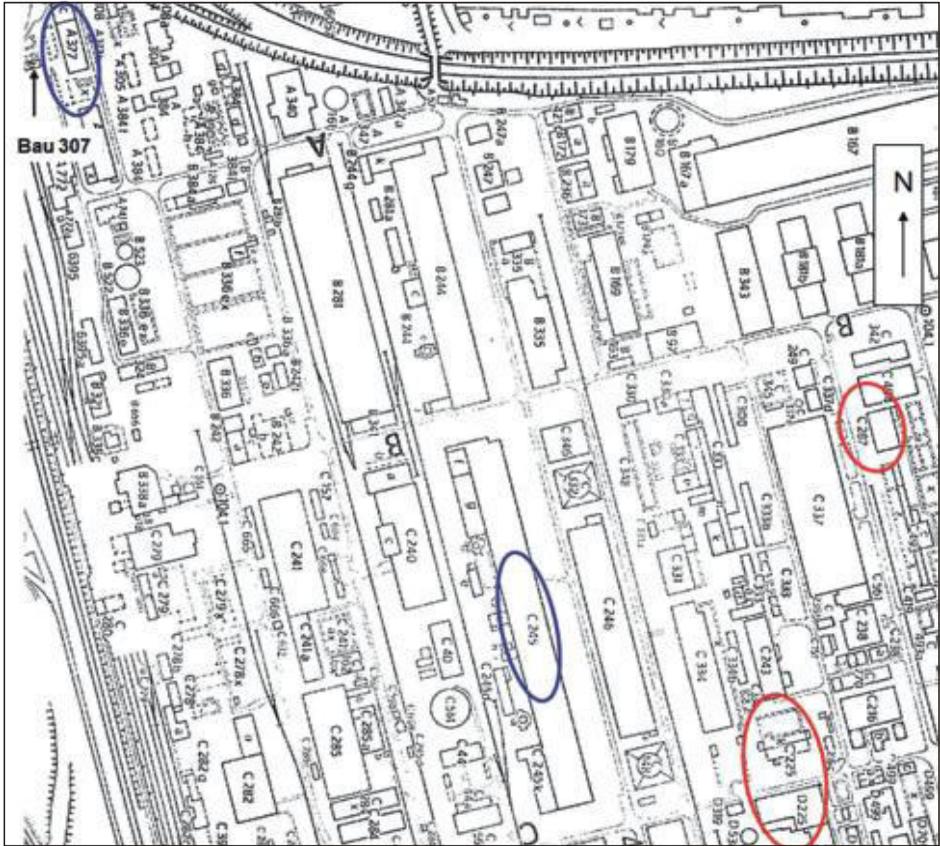


Bild 15 Kartenausschnitt Leuna-Werksteil I/Nord (rote Ringe: Labore und Technika, blaue Ringe: Pilotanlagen)

Caprolactam, dem sogenannten Lactamöl, durch Zentrifugieren abgetrennt. Dieses wurde im Vakuum zunächst unter Zusatz von Phosphorsäure und dann in einer zweiten Destillation unter Zusatz von Natronlauge aufgearbeitet, wobei ein einigermaßen brauchbares Caprolactam anfiel, das in der Regel schwach gelblich gefärbt war. Aber auch grünliche, bläuliche und rosafarbene Produkte waren nicht selten. Das bei der Destillation flüssig anfallende Endprodukt wurde mittels Kühlwalzen zur

Kristallisation gebracht und in Holzfässer mit Aluminiumeinsatz verpackt. Die Destillationsanlage bestand aus zwei liegenden, zylindrischen Edelstahlblasen, die mit einer innenliegenden Rohrschlange beheizt wurden. Verfahrensschema 2 zeigt das Verfahren für die Reaktionen 4 und 5 auf. Das als Nebenprodukt anfallende Ammoniumsulfat wurde der bereits seit 1919 in Leuna etablierten Ammoniumsulfat-Produktion (Eindampferei Bau 134) zugeführt. Weniger problematisch war die Pilotierung der

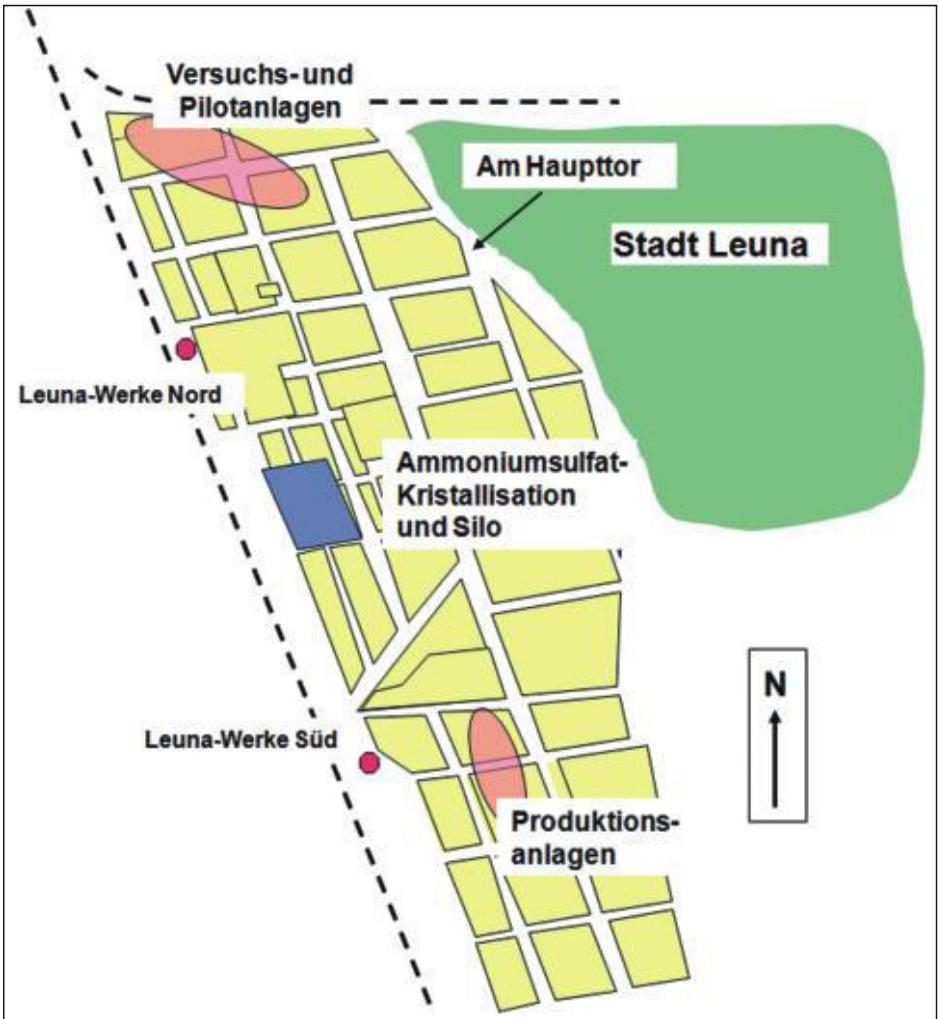
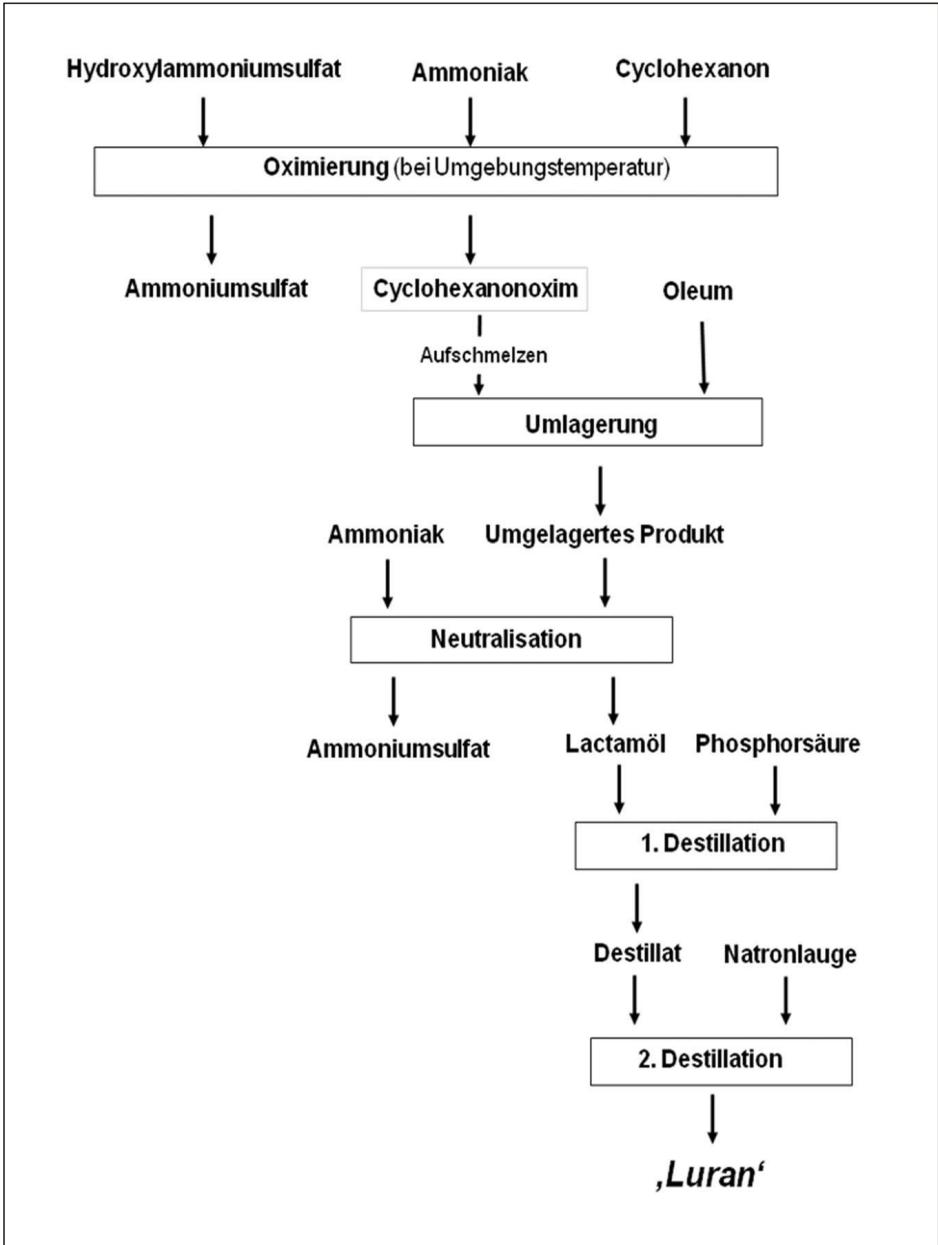


Bild 16 Orientierungskarte des Leuna-Werkes

Vorprodukte. In der Ammoniakfabrik wurden zwei Hydrieröfen zur Herstellung des Vorproduktes Cyclohexanol installiert, das in einem Versuchsofen im Bau 975 zu Cyclohexanon dehydriert wurde (s.a. Beitrag H. J. NAUMANN). 1940/41 wurden in der Pilotanlage

insgesamt ca. 300 t Caprolactam hergestellt. Dessen Weiterverarbeitung zu Polyamid und zur Polyamidfaser erfolgte in der damaligen Filmfabrik Wolfen [4].



Verfahrensschema 2 Herstellung von Luran (vgl. Verfahrensschema 1, Reaktionen 4 und 5)

Die großtechnische Anlage (1940-45)

Unmittelbar an die Projektierung der Pilotanlage schloss sich 1940/41 die Projektierung der Großanlage für eine Kapazität von 3.600 t/a an. Bereits 1941 wurde mit deren Aufbau im Südteil des Leuna-Werkes begonnen (Bilder 16 und 17). Es wurden folgende Bauten errichtet (Bild 17):

- Bau 978: Hydrierung des Phenols zu Cyclohexanol.
- Bau 975: Dehydrierung des Cyclohexanols zu Cyclohexanon, dort befand sich auch die Destillationsanlage, in der beide Produkte auf die für die Weiterverarbeitung notwendige Reinheit gebracht wurden (Bild 18).
- Bau 979: Hier waren untergebracht die Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat und Cyclohexanonoxim, die Umlagerung, die Aufbereitungsstufen bis zur Destillation jeweils in zwei Produktionslinien, die mit Ausnahme der Umlagerung für den diskontinuierlichen Chargenbetrieb ausgelegt waren.

Dieser Produktionskomplex wurde im Herbst 1942 in Betrieb genommen und etwas später startete eine ähnliche Anlage in Ludwigshafen. Das waren weltweit die ersten Caprolactamanlagen.

Da Projektierung und Inbetriebnahme auch hier unter großem Zeitdruck erfolgten, waren die Probleme aus der Pilotanlage in die Neuanlage "hinüber projektiert" worden. Gerhard MEIER führte dazu aus: "*Das erwünschte Calciumsulfat saß in Behältern, Leitungen und Pumpen und machte uns viel zu schaffen.*

Auch ... Schwefeldioxid und nitrose Gase machten sich unangenehm bemerkbar, was größtenteils an den mangelhaften Bestimmungen des Reaktionsgemisches der Disalzherstellung lag. Da immer noch viel mit Reagenzpapier gearbeitet wurde, gingen des öfteren Hydrolysebe-

hälter hoch. Die Beine konnten uns nicht schnell genug forttragen, wenn die kochende Lösung mit großer Wucht in Mannlochstärke bis an die Decke schoss und sich dicke Gaschwaden über den ganzen Raum verbreiteten"[6].

Trotz aller Probleme wurden in der Neuanlage von 1942-44 ca. 2.300 t Caprolactam produziert. Wichtige Verbesserungen während dieser Zeit waren:

- Die Einführung der Heißoximierung (90 °C) im Jahr 1943. Hierbei fällt das Cyclohexanonoxim als Schmelze an, wodurch das aufwendige ‚Handling‘ mit dem festen Produkt entfiel.
- Die Verwendung von Ammoniakwasser (14,5 %) zur Neutralisation des umgelagerten Produktes anstelle von gasförmigem Ammoniak. Hierbei fällt das Ammoniumsulfat als ca. 40 %-ige Lösung an und das Zentrifugieren entfällt. Das spezifisch leichtere Lactamöl schwimmt auf dieser Lösung und lässt sich leicht abtrennen und kann direkt destilliert werden.

1944 erreichte der II. Weltkrieg auch das Leuna-Werk. In 22 Luftangriffen wurden über 20.000 t Bomben auf das Werk abgeworfen, die schwere Zerstörungen verursachten. Auch die Pilotanlagen in den Bauten 245 und 337 wurden zerstört. Viele Menschen kamen dabei ums Leben, auch Mitarbeiter der Caprolactamproduktion. Zum Kriegsende waren im Leuna-Werk 80 % der Produktionsanlagen zerstört. Auch in der Caprolactamanlage war eine Produktion nicht mehr möglich.

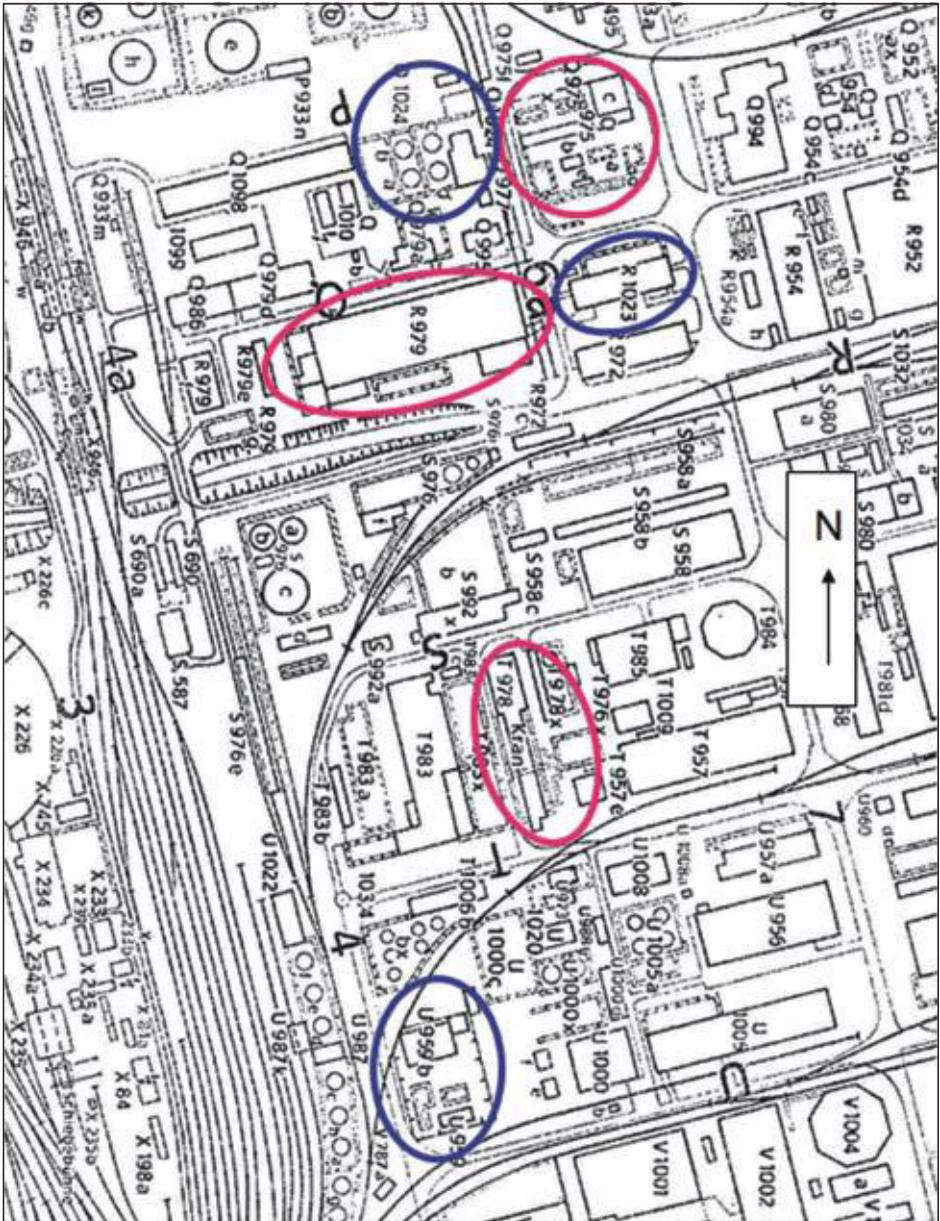


Bild 17 Kartenausschnitt Leuna-Werksteil I/Süd (rote Ringe: 1942 in Betrieb gegangene Anlagen,blaue Ringe: Erweiterung ab 1966, vgl. Bild 15)



Bild 18 Cyclohexanon-Destillationsanlage im Bau 975 (1954)

Der Wiederaufbau (1945-51)

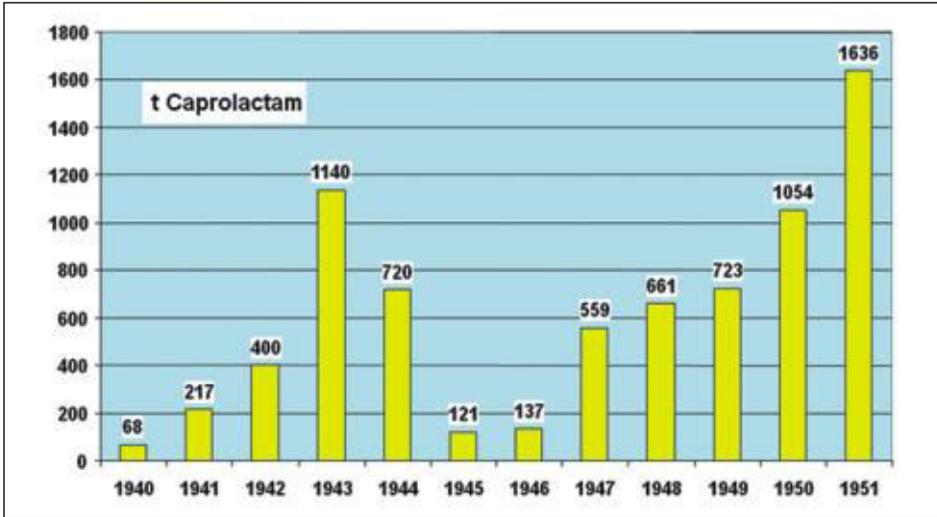
Unter schwierigsten Bedingungen wurde der Wiederaufbau in Leuna begonnen, auch in der Caprolactamherstellung. Gerhard MEIER: *“Nach dem Umbruch 1945 mussten die alten Arbeitskollegen wieder herangeholt werden. So wurde mit einem kleinen Häuflein angefangen, die Anlage, die fast keinen Schaden erlitten hatte, wieder in Ordnung zu bringen. Erst im August 1945 wurde die Produktion nach und nach wieder in Gang gebracht”* [6]. 1945 wurden immerhin wieder 121 t Caprolactam produziert. Diese Arbeiten mussten jedoch im April 1946 unterbrochen werden. Im Rahmen der Reparationsleistungen wurden in Leuna ca. 60 % der Anlagen und Ausrüstungen demontiert und in die Sowjetunion transportiert. Zusammen mit anderen Leunaer Fachleuten musste im Oktober 1946 auch Gerhard MEIER im sowjetischen Dzershinsk eine Caprolactam-

fabrik aufbauen und kehrte erst 1951 zurück (s.a. “Zeitzeugen vorgestellt”).

Während dieser Zeit verlor das Leuna-Werk zahlreiche Führungskräfte durch “Westabgang”. Auch die Betriebsleitung der Caprolactamfabrik wechselte mehrfach. Nach Abschluss der Demontagen wurde die Caprolactamproduktion im Herbst 1946 mit der alten Technologie wieder in Betrieb genommen. Eine der ersten Maßnahmen war 1946 die Ablösung der Calciumnitrit-Lösung durch Natriumnitrit, das von der Farbenfabrik Wolfen bezogen wurde. Damit hatten die durch das Calciumsulfat verursachten Probleme ein Ende. Allerdings war dadurch die in der Oximierung anfallende Ammoniumsulfatlösung mit Natriumsulfat verunreinigt und für Düngezwecke nicht mehr brauchbar. Sie wurde einfach in den “Kandel” (Abwasserkanal) abgelassen. Im Vordergrund stand jetzt die Entwicklung der kontinuierli-

chen Fahrweise in den einzelnen Verfahrensstufen. Nachdem die Umlagerung bereits kontinuierlich arbeitete, wurden 1948 die Neutralisation und 1951 die Disalzherstellung (Hy-

droxylamindisulfonat) auf kontinuierliche Fahrweise umgestellt. Die Produktion entwickelte sich in dieser Zeit stetig nach oben (Grafik 1).



Grafik 1 Die Entwicklung der Caprolactamproduktion 1940-51

Die Weiterentwicklung der Leunaer Caprolactamanlage in den 1950er Jahren

1952 übernahm Gerhard MEIER die Leitung des Caprolactambetriebes, der in diesem Jahr ca. 2.000 t Caprolactam herstellte. Hauptaufgabe waren die Umstellung weiterer Verfahrensstufen auf kontinuierliche Fahrweise, die Verbesserung von Qualität und Ausbeute sowie die Erweiterung der Kapazität. Der Übergang zur kontinuierlichen Fahrweise vollzog sich in den Jahren 1953-56 etappenweise in den Anlagen-teilen:

- 1953: Hydrolyse von Hydroxylamindisulfonat (Disalz) zu HAS,
- 1954: Oximierung und Neutralisation,
- 1956: Extraktion des Lactamöls und Kaskadendestillation.

Damit war die Caprolactamproduktion in Leuna als durchgehend kontinuierlicher Betrieb realisiert worden. Die Ergebnisse bestätigen den dabei erzielten Aufwärtstrend deutlich (Tabelle 1).

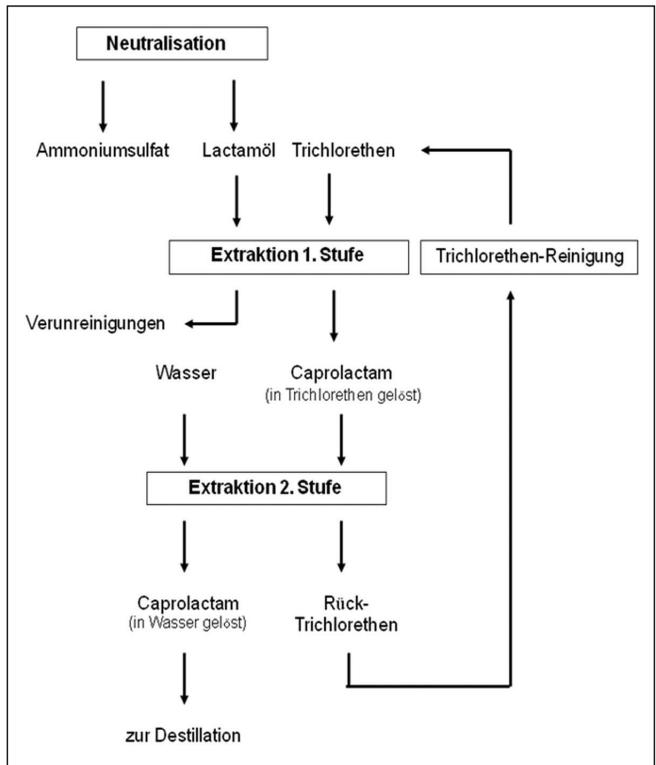
Während dieser Zeit wurden im Bau 307 eine Anlage zur Herstellung von Ammoniumhydrogensulfat-Lösung und im Bau 143 eine Anlage zur Herstellung von Ammoniumnitrit-Lösung errichtet und 1953 in Betrieb genommen. Diese Produkte beförderte man anfangs per Kesselwagen, später per Rohrleitung nach Bau 979 (Bilder 15-17). Damit entfiel auch der Einsatz von Natriumnitrit für die HAS-Herstellung (s.a. Beitrag M. KRETSCHMAR) und die in der Oximierung anfallende Sulfat-Lösung konnte der Ammoniumsulfat-Produktion zugeführt werden. Die betreffenden Anlagen im

	Produktion (t)	Materialverbrauch t/t Caprolactam	
		Cyclohexanon	HAS
1952	2.116	1,233	1,220
1953	2.516	1,250	1,170
1954	3.313	1,129	1,060
1955	4.891	1,069	0,975
1956	6.200	1,064	0,957

Tabelle 1 Produktionsmengen und Materialverbräuche der Caprolactamanlage 1952-56

Bau 979 wurden nicht mehr benötigt und der gewonnene Platz konnte für Erweiterungen genutzt werden. Durch die Aufstellung zusätzlicher und größerer Apparate ergab sich eine erhebliche Kapazitätserweiterung. Die bei der direkten Destillation des Lactamöls auftretenden Probleme wurden durch eine vorgeschaltete, zweistufige Extraktion beseitigt (Verfahrensschema 3), wodurch die hinsichtlich Qualität und Prozessführung störenden Verunreinigungen, insbesondere das Ammoniumsulfat, weitgehend entfernt werden konnten.

Für die kontinuierliche Destillation war die Technologie der Blasendestillation nicht brauchbar, weil dabei ein großes Produktvolumen über Verweilzeiten von mehreren Stunden auf Siedetemperatur gehalten wird. Da Caprolactam eine thermisch instabile Substanz ist, beginnen mit steigender



Verfahrensschema 3 Zweistufige Extraktion des Lactamöls

Temperatur qualitätsbeeinträchtigende Zersetzungs Vorgänge. Es ist damals vorgekommen, dass Caprolactam bereits in der Blase polymer-

Temperatur qualitätsbeeinträchtigende Zersetzungs Vorgänge. Es ist damals vorgekommen, dass Caprolactam bereits in der Blase polymer-

isierte und das Polyamid bergmännisch abgebaut werden musste. Bei der Caprolactamdestillation kommt es deshalb darauf an, Temperatur und Verweilzeit möglichst niedrig zu halten. Das erfolgte durch Destillation unter Vakuum und durch eine spezielle Technologie, der Kaskadendestillation. Sie besteht aus einer zylindrischen Kolonne (Durchmesser bei den ersten Kaskaden 800 mm, später 1.600 mm) mit 8 übereinander liegenden, beheizten Böden (Bild 19). Das Rohlactam wird oben eingespeist und auf jedem Boden verdampft eine Teilmenge. Heizung und Durchsatz werden so eingestellt, dass ein optimales Verhältnis von Ausbeute und Qualität erreicht wird. Die Verweilzeit beträgt ca. 30 Minuten.

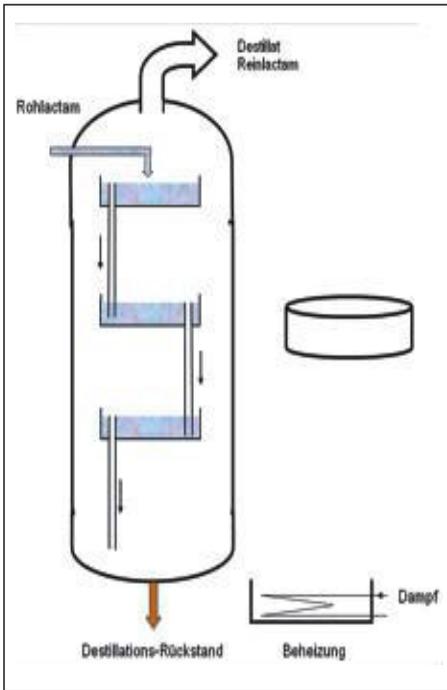


Bild 19 Prinzipskizze Kaskadendestillation

Die Entwicklung bis zur Abstellung der Caprolactamproduktion im Bau 979 (1958-67)

Nach der gelungenen Weiterentwicklung der 1950er Jahre schätzte Gerhard MEIER ein: *“Die erfolgreiche Entwicklung des vollkontinuierlichen Herstellungsverfahrens für Caprolactam und die jetzt bedeutend gleichmäßigere und ruhigere Fahrweise der Caprolactamfabrik ließ nicht verkennen, dass an der technischen Vervollkommnung der einzelnen Verfahrensstufen noch weiter zu arbeiten war. Umlagerung und Neutralisation mussten zur Erhöhung der Kapazität völlig umgestaltet werden. Für die Extraktion und die Destillation waren neue Wirkprinzipien international bekannt geworden, die für die Caprolactamherstellung zu nutzen waren”* [6].

Zwei Beispiele machen dies deutlich: Die Umlagerung wurde bisher in Rührbehältern durchgeführt. Die Kühlung der mit ca. 600 kWh/t Caprolactam stark exothermen Reaktion erfolgte mittels innen liegender Rohrschlange, was bei den damaligen geringen Durchsätzen ausreichend war. Da der Vergrößerung dieser Technologie Grenzen gesetzt sind, war es notwendig, mehrere Rührbehälter zu betreiben. 1966 wurde deshalb eine neue Anlage mit Kreislauf-Technologie in Betrieb genommen. Sie hatte eine Kapazität von 20 kt/a Caprolactam und ersetzte die alten Rührbehälter (Bild 20).

1960 wurde in Leuna bekannt, dass die Firma Luwa (Zürich/Schweiz) Rotationsdünnschichtverdampfer herstellt, die für die Caprolactamdestillation Verbesserungen erwarten ließen. Versuche im Luwa-Technikum ergaben, dass bereits bei einmaliger Destillation solch gute Qualitäten erzielt werden konnten, wie sie bei der Kaskadentechnologie erst nach zweifacher Destillation möglich waren. Das Arbeitsprinzip zeigt Bild 21. Der Apparat, der senkrecht instal-

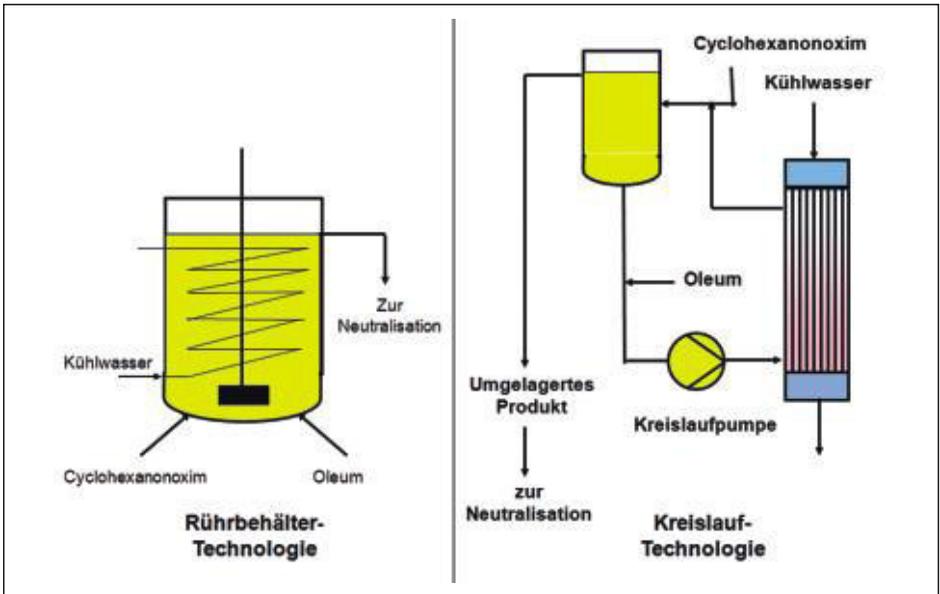


Bild 20 Rührbehälter- und Kreislauftechnologie zur Umlagerung von Cyclohexanonoxim

liert wird, besteht aus einem Rohr mit einem Doppelmantel, der durch Dampf beheizt wird. In dem Rohr befindet sich ein Rotor, z. B. mit sternförmigem Querschnitt, der mit ca. 80 Umdrehungen pro Minute rotiert. Das zu destillierende Produkt wird oben eingespeist, fließt an der Innenseite des Rohres nach unten, wird durch den Rotor gleichmäßig in dünner Schicht auf der Heizfläche verteilt und verdampft entsprechend der Intensität der Beheizung. Da die Verweilzeit im Verdampferapparat nur wenige Minuten beträgt, ist diese Technologie sehr produktschonend. Eine solche Anlage wurde 1966 für die Caprolactamdestillation im Leuna-Werk erfolgreich in Betrieb genommen.

Auch die Kapazität der Vorprodukte Cyclohexanon und Hydroxylammoniumsulfat wurde entsprechend erweitert. Für Cyclohexanon wurde 1966 eine neue Destillationsanlage im Bau 1023 mit zugehörigem Tanklager Bau 1024 in Betrieb genommen (Bild 17, s.a. Bei-

trag H. J. NAUMANN, Bild 1). Seit 1965 wurde für die Cyclohexanon-Herstellung auch zugekauft, synthetisches Phenol eingesetzt. Da es weniger Verunreinigungen als das carbochemische Phenol enthielt, erhöhte sich die Lebensdauer des für die Phenolhydrierung verwendeten Nickelkatalysators. Die Cyclohexanon- und Caprolactamqualitäten verbesserten sich.

Zusammen mit innovativen Verbesserungen in anderen Verfahrensstufen konnten Produktion, Wirtschaftlichkeit und Qualität stetig gesteigert werden (Grafik 2). 1967 verfügte die Caprolactamanlage über eine Kapazität von 17.600 t/a im Bau 979 (Bild 22). Es wurde eine Qualität geliefert, welche die Herstellung einer hochwertigen Polyamid 6-Faser ermöglichte. Der weitere Ausbau der Caprolactamproduktion in den Bauten 975 und 979 (Bilder 22-24) stieß nun aber an seine Grenzen.

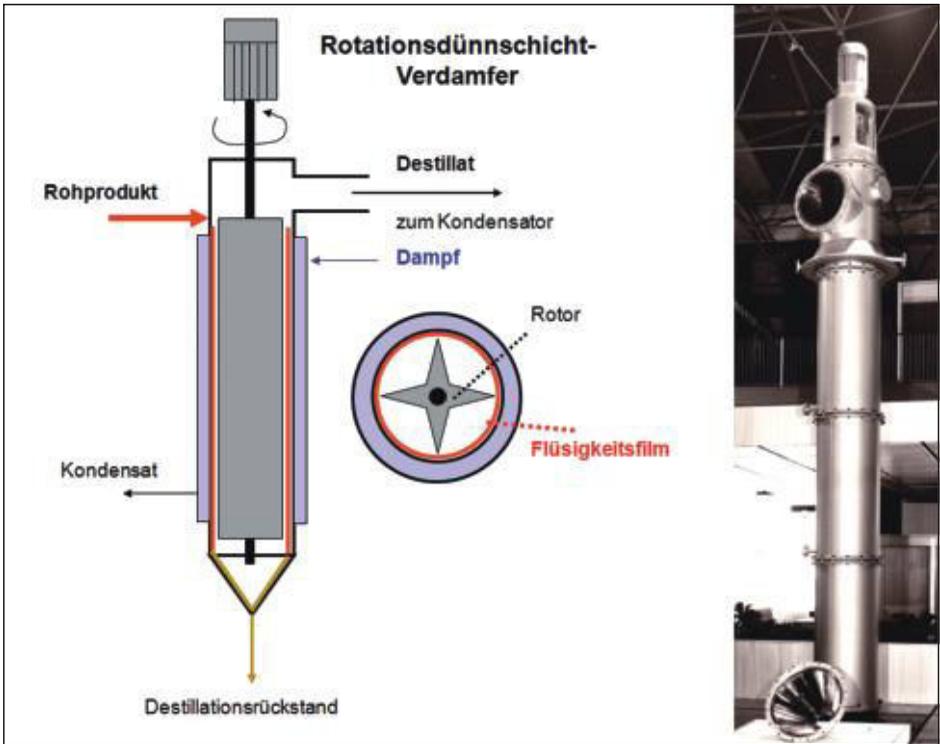


Bild 21 Einsatz von Rotationsdünnschichtverdampfern für die Caprolactamdestillation

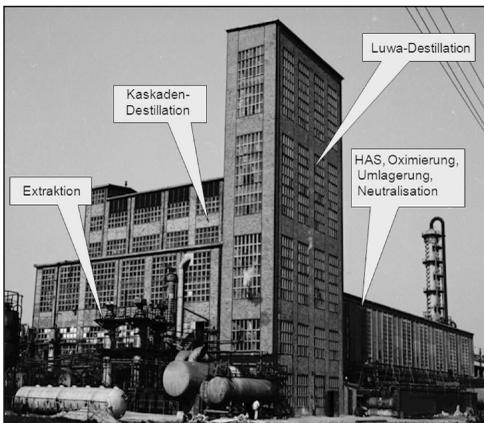


Bild 22 Standort der Caprolactamherstellung bis 1967 ist der Bau 979

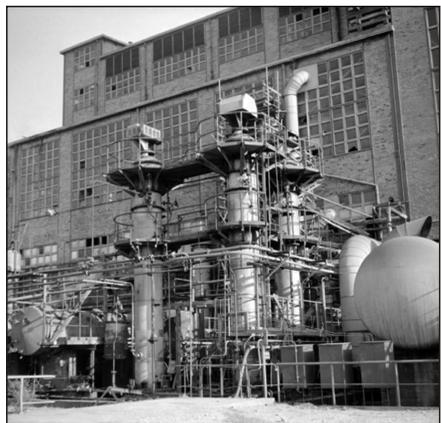
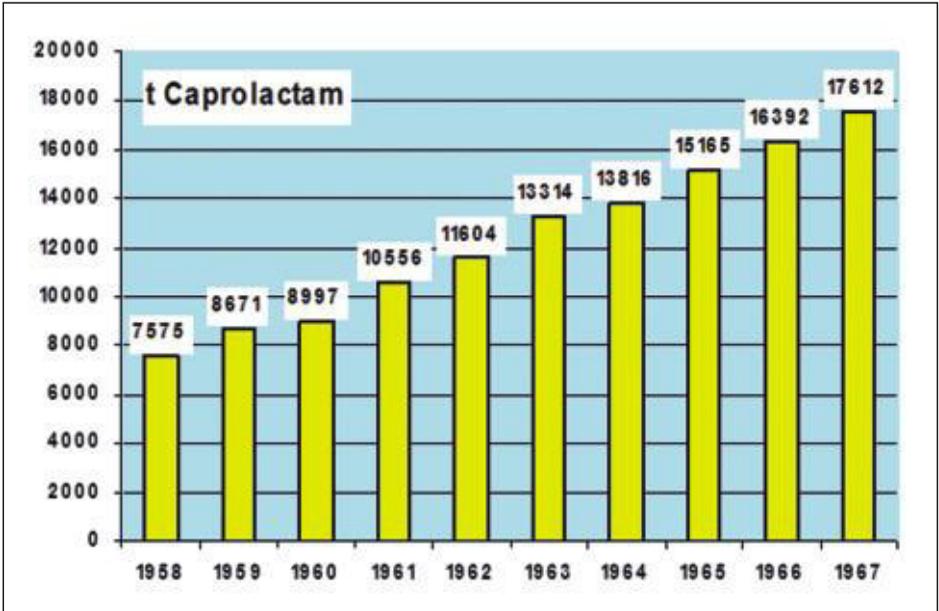


Bild 23 Extraktionsfreianlage an der Westseite des Baus 979



Grafik 2 Die Entwicklung der Caprolactamproduktion 1958-67 (vgl. Grafik 1 und Tabelle 1)



Bild 24 Anlage zur Oximierung im Bau 979

Die neue Caprolactamfabrik im Werksteil II (1967-89)

Der weiterhin steigende Bedarf an Caprolactam erforderte einen forcierten Ausbau der Produktion. In und um den Bau 979 war eine Erweiterung nicht mehr möglich. Deshalb wurde auf einem neuen Werksgelände (Werksteil II), mit

dessen Erschließung bereits 1959 begonnen worden war, eine neue Anlage mit einer Projektkapazität von 25 kt/a Caprolactam errichtet und 1967 in Betrieb genommen (Bilder 25-27).



Bild 25 Caprolactamanlage im Werksteil II im Bau, um 1965



Bild 26 Der Einbau der Trennröhre für die Oximierung in die Neuanlage im Werksteil II, um 1966



Bild 27 Die neue Caprolactamanlage im Werksteil II in den 1980er Jahren, Blick von Süden

Zu dieser Zeit begann auch der Transport von flüssigem Caprolactam mittels Straßentankwagen zu den Chemiefaserwerken in Guben, Schwarza und Premnitz.

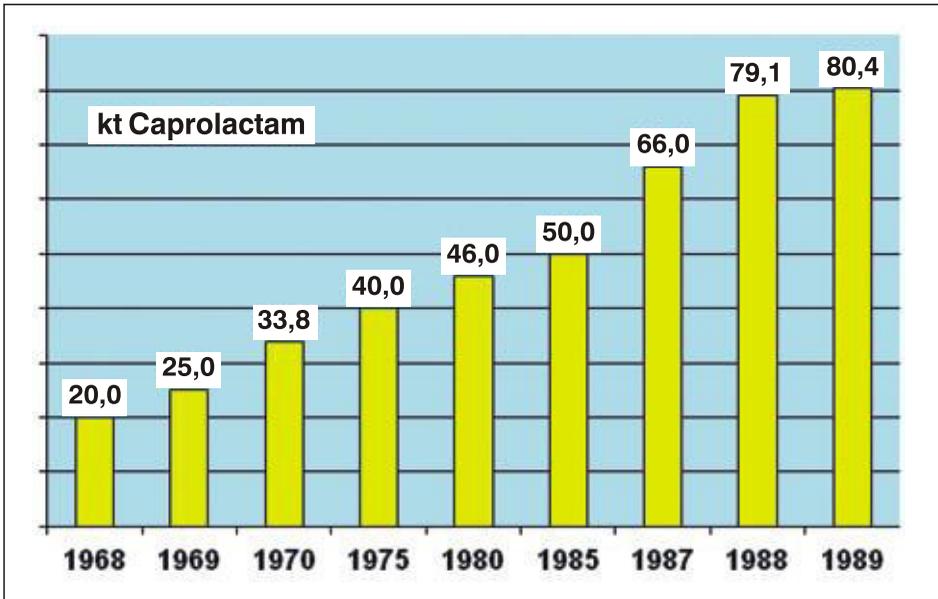
Leider konnten einige wichtige, bereits in der Altanlage entwickelte und bewährte technologische Neuerungen nicht in das Projekt der Neuanlage übernommen werden. Die Verfahrensstufen zur Herstellung von Hydroxylammoniumsulfat (s.a. Beitrag M. KRETSCHMAR) sowie zur Gewinnung des Ammoniumsulfates verblieben an ihren Standorten im alten Werk (Werksteil I). Sie wurden auf die Kapazität des Endproduktes erweitert und modernisiert. Dadurch waren die einzelnen Anlagen auf 6 Standorte über Entfernungen bis zu 5 km im gesamten Werk verteilt.

Ein wichtiger Fortschritt war die Einführung der selektiven Phenolhydrierung ab 1970 mit einer Projektkapazität von 30 kt/a Cyclohexanon (s.a. Beitrag H. J. NAUMANN). Damit wurde der zweistufige Cyclohexanonprozess (Formelschema 5, Reaktionen 1 und 2) durch ein einstufiges Verfahren abgelöst. Diese Anlage befand sich im Bau 959 (Bild 17). Zur Sicherstellung der Versorgung der Cyclohexanonherzeugung mit Phenol wurde 1971 im Werksteil II eine 25 kt/a-Anlage nach dem Cumen-Verfahren in Betrieb genommen.

Weil in der damaligen DDR Textilien aus Polyamid 6-Fasern nicht nur für den eigenen Bedarf, sondern zunehmend auch für den Export hergestellt wurden, stieg nicht nur der Bedarf an Caprolactam, sondern auch die Anforderung an die Qualität. Kreativität und Motivation der Chemiker, Ingenieure und des Anlagenpersonals waren damals wichtige Voraussetzungen, um unter ungünstigen wirtschaftlichen und politischen Rahmenbedingungen diesen Forderungen gerecht zu werden. In vielen kleinen Schritten und mit Leuna-eigenen

Mitteln (Rationalisierungsmittel genannt) wurde die Produktionskapazität auf etwa 50 kt im Jahr 1985 gesteigert (Grafik 3). Erwähnenswert ist, dass die erforderlichen Extraktionsapparate von den Leunaer Hauptwerkstätten gebaut wurden, da es für diese Größenordnung in der DDR keinen Lieferanten gab. Eine weitere Kapazitätserhöhung auf 80 kt/a ging 1987 in Betrieb, wobei in mehreren Betriebsanlagen innovative verfahrenstechnische Neuerungen realisiert wurden, an denen auch die eigene Forschungsabteilung wesentlichen Anteil hatte. Ab 1982 erfolgte der Transport des flüssigen Caprolactams zu den Chemiefaserbetrieben zunehmend in Eisenbahnkesselwagen. Auch die Qualität wurde so verbessert, dass sie den westeuropäischen Qualitätsnormen entsprach, ein Fakt, der sich später als überlebenswichtig für das Leunaer Caprolactamgeschäft erweisen sollte.

Obwohl man in mehreren Betriebsanlagen innovative verfahrenstechnische Neuerungen realisierte, konnte eine international wettbewerbsfähige Wirtschaftlichkeit nicht erreicht werden. Negativposten waren vor allem ein unverhältnismäßig hoher Bedarf an Arbeitskräften, großer Instandhaltungsaufwand sowie hoher Energieverbrauch in den zum Teil veralteten Anlagen und nicht zuletzt eine hohe Umweltbelastung. Trotz aller Probleme wurde 1989, dem Jahr der politischen Wende, mit ca. 80 kt/a die höchste Jahresproduktion seit Bestehen der Caprolactamerzeugung erreicht (Grafik 3).



Grafik 3 Die Entwicklung der Caprolactamproduktion 1968-89 (vgl. Grafiken 1 und 2)

Die Privatisierung und die Bildung der DOMO Caproleuna GmbH (1990 bis heute)

Die Privatisierung

Mit der politischen Wende 1989 und der Wiedervereinigung kam für das Leuna-Werk und für das Caprolactamgeschäft eine schwierige Zeit. Angesichts der massiven Konfrontation mit der freien Marktwirtschaft gab es für viele Leunaer Produktionsstätten keine Überlebenschance. Mehr als 60 unwirtschaftliche Anlagen wurden geschlossen und über 20.000 Beschäftigte entlassen. Als Folge des Zusammenbruchs der Textilindustrie in der DDR ging der Bedarf an Polyamid 6-Fasern drastisch zurück und die ausschließlich am Inlandbedarf orientierte Caprolactamproduktion musste entsprechend reduziert werden. Mit 24 kt im Jahre 1993 betrug die Kapazitätsauslastung nur noch 30 %.

Und das war nur möglich, weil erhebliche Mengen Caprolactam nach Westeuropa in der dort geforderten Qualität verkauft werden konnten. Eine Stilllegung der Caprolactamfabrik hätte wahrscheinlich das endgültige Aus für das Leunaer Caprolactam bedeutet.

Mit der ab 1992 von der damaligen Treuhandanstalt begonnenen Privatisierung der noch funktionierenden Leunaer Geschäftsfelder stand somit auch die Caprolactamanlage zur Disposition. Zunächst bekundeten andere Caprolactamhersteller ihr Interesse an einer Übernahme. Dass sie auf diese Weise einen Wettbewerber aus dem Markt bringen wollten, bleibt sicher Spekulation, ist aber unter den damaligen Verhältnissen nicht auszuschließen. So war es eine kluge Entscheidung der Treuhandanstalt, nicht einem Caprolactamproduzenten, sondern einem Caprolactamverbraucher den Zuschlag zu erteilen. Dies war die bel-

gische DOMO-Gruppe, die sich ebenfalls beworben hatte. DOMO war ursprünglich ein Produzent von textilen Fußbodenbelag, vor allem von Teppichböden. Die hierzu erforderlichen Polyamid 6-Fasern wurden im eigenen Unternehmen durch Polymerisation von Caprolactam, das am Markt eingekauft wurde, und anschließendes Verspinnen hergestellt. Durch die Übernahme der Leunaer Anlage realisierte DOMO die vertikale Integration und verfügte damit über eine Wertschöpfungskette von den Rohstoffen bis zum textilen Fußbodenbelag.

Am 10.12.1993 gründete DOMO auf dem der Caprolactamanlage benachbarten Gelände die Firma DOMO Neuchem GmbH und errichtete dort innerhalb eines Jahres eine 32 kt/a-Anlage zur Herstellung von Polyamid 6 und zu dessen Weiterverarbeitung zu Teppichgarn. Dadurch wurde ein ausrei-

chender Absatz des in der bestehenden Anlage erzeugten Caprolactams gesichert. Am 1.4.1994 übernahm DOMO offiziell das Caprolactamgeschäft, das den Namen DOMO Caproleuna GmbH trägt. Von der ehemaligen Neuchem befindet sich heute nur noch die Polyamid 6-Herstellung unter dem Namen Xentrys Leuna GmbH in DOMO-Besitz (Bild 28).

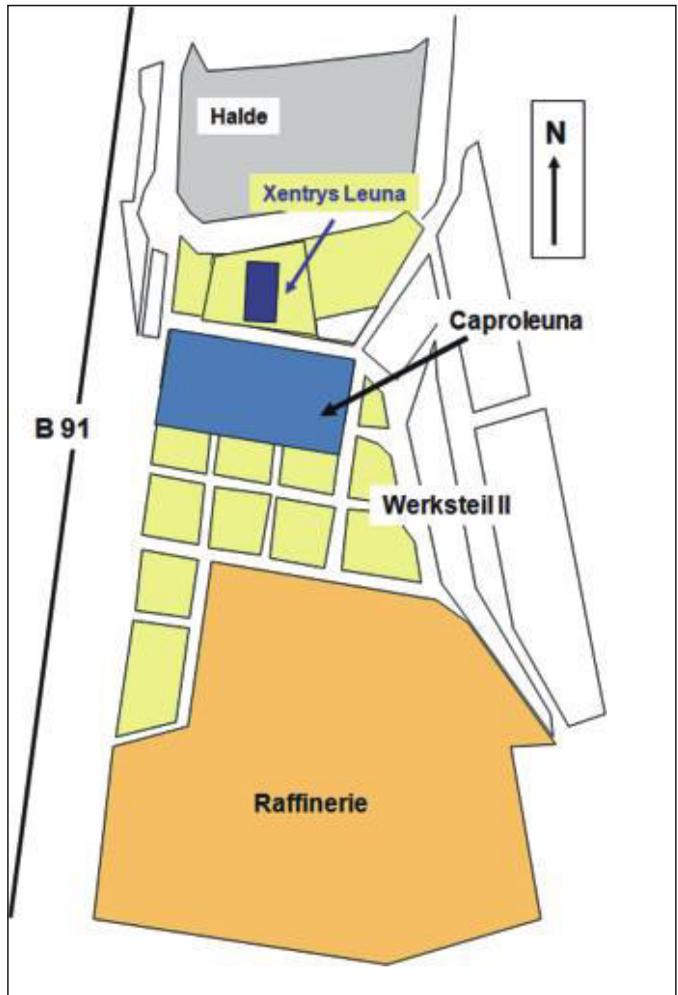
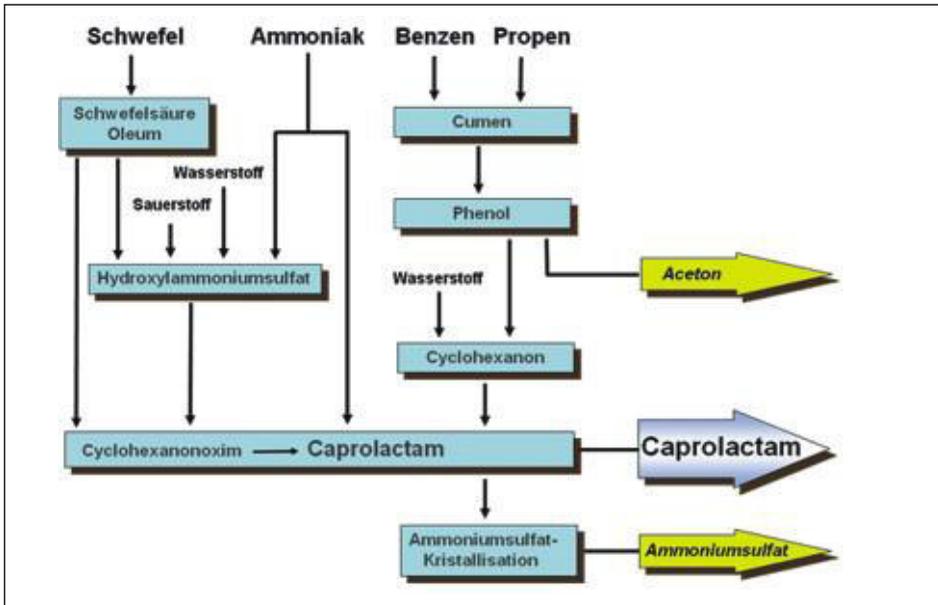


Bild 28
Standorte der DOMO Caproleuna GmbH mit den Anlagen zur Herstellung von Phenol, HAS, Cyclohexanon, Schwefelsäure und Caprolactam im Werksteil II des Leuna-Werkes, nebenan die heutige DOMO-Tochter XentrysLeuna mit der Polyamid 6-Produktion



Verfahrensschema 4 Fließschema der Anlagen zur Caprolactamherstellung

Die Modernisierung

Verfahrensschema 4 gibt einen Überblick über den Produktionskomplex der Caprolactamherstellung und macht die Verkettungen der Produktionsanlagen untereinander deutlich.

Es war nach 1990 allerdings notwendig, die Caprolactamanlage unverzüglich zu modernisieren, um mit wettbewerbsfähigen Kosten produzieren zu können. Das erfolgte durch Erweiterung und Ertüchtigung der in und um das vorhandene Produktionsgebäude vorhandenen Verfahrensstufen für Cyclohexanonoxim und Caprolactam (Bau 3225, Bilder 27-29). Die im Werksteil I befindlichen Produktionsstätten für Cyclohexanon und Hydroxylammoniumsulfat (HAS) wurden aufgegeben und im Werksteil II neu aufgebaut (Bilder 30 und 31). Dabei installierte man ein neues Verfahren zur HAS-

Herstellung, bei dem der Anfall an Ammoniumsulfat erheblich auf etwa 2,5 t pro t Caprolactam gesenkt werden konnte (Bild 31, s.a. Beitrag M. KRETSCHMAR). Einzig die Anlage zur Aufbereitung des Ammoniumsulfates verblieb an ihrem Standort im Werksteil I, weil hinsichtlich Transportlogistik und Lagerkapazität dort günstigere Bedingungen gegeben waren.

Die energieintensive Eindampfanlage Bau 134 wurde stillgelegt und durch eine moderne Kristallisationsanlage ersetzt, die an der Ostseite des 1919 in Betrieb genommenen alten Silos Bau 140 errichtet worden ist (Bilder 32 und 33). Zusätzlich wurde eine Schwefelsäure-/Oleum-Fabrik neu gebaut, wodurch die Eigenversorgung dieser bisher zugekauften Produkte gesichert werden konnte (Bild 34). Diese Phase wurde 1996 abgeschlossen und damit eine Erhöhung der Produktionskapazität auf 100 kt/a erreicht.



Bild 29 Cyclohexanonoxim- und Caprolactamanlage Bau 3225 im Werksteil II, Blick von Norden, um 2009



Bild 30 Neue Cyclohexanonanlage im Werksteil II, um 1996



Bild 31 Neue HAS-Anlage im Werksteil II, um 1996



Bild 32 Anlage zur Kristallisation von Ammoniumsulfat an der Ostseite des alten Silos Bau 140 im Werksteil I, um 1996 (vgl. Bild 16, blaue Markierung)



Bild 33 Neues Ammoniumsulfatlager (Silo) im Werksteil I, um 2010



Bild 34 Neue Schwefelsäurefabrik im Werksteil II, um 1996



Bild 35 Phenolanlage im Werksteil II, um 2000 (vgl. Bild 28, blaues Rechteck)

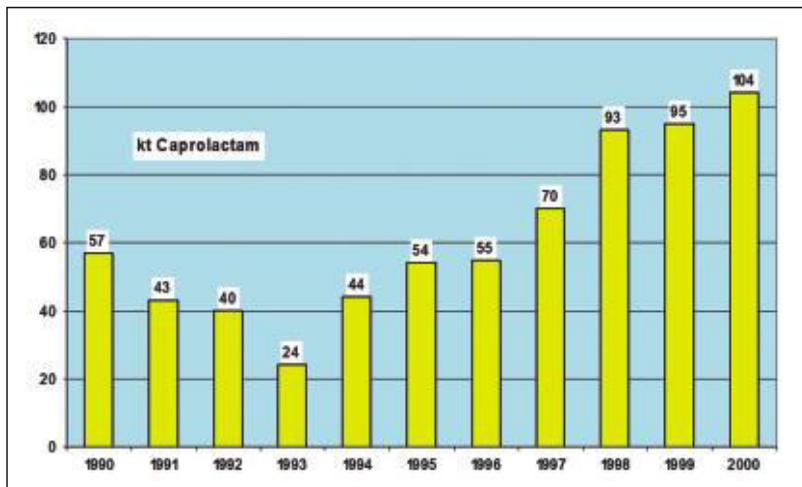
Allerdings musste vorerst Phenol noch zugekauft werden. Bis 1998 erfolgte die entsprechende Erweiterung und Modernisierung der Phenolsynthese (Bild 35). Für das Vorprodukt Cumen wurde eine völlig neue, moderne Anlage gebaut (Bild 36). Im Jahr 2010 entstand unmittelbar neben dem alten Ammoniaksulfatlager (Silo) im Werksteil I ein neues (Bilder 32 und 33), das über eine Lagerkapazität von 70.000 t und ein modernes, hochproduktives Umschlagssystem verfügt.

Die Produktionsentwicklung bis ins Jahr 2000 ist Grafik 4 zu entnehmen. Durch Realisierung weiterer Modernisierungs- und Erweiterungsmaßnahmen in allen Verfahrensstufen ist ein hochmoderner und effektiver Produktionskom-

plex entstanden, der 2012 über eine Produktionskapazität von 160 kt/a verfügte. Von Beginn an wurden insgesamt rund 400 Mio. € investiert. Etwa ein Drittel der Jahresproduktion Caprolactam wird an die neben dem Caprolactamkomplex befindliche DOMO-Tochter Xentrys Leuna GmbH geliefert (Bild 28), die daraus Polyamid 6 herstellt. Die Hauptmenge wird weltweit verkauft. Im Jahr 2011 rangierte die DOMO Caproleuna GmbH mit einem Umsatz von 670 Mio. € und etwa 450 Mitarbeitern an 12. Stelle der 50 größten Unternehmen in Sachsen-Anhalt (2013: Rang 10). Bild 37 vermittelt einen schönen Überblick über den Caprolactam/Polyamid-Produktionskomplex im Leuna-Werksteil II. ■



Bild 36 Cumenanlage im Werksteil II, um 2000 (vgl. Bild 28, blaues Rechteck)



Grafik 4
Entwicklung
der Caprolac-
tamproduktion
1990-2000
(vgl. Grafiken
1-3)



Bild 37
Blick auf die
Anlagenkom-
plexe der
DOMO
Caproleuna

Literaturverzeichnis

- [1] S. GABRIEL, Theodor A. MAASS: Chem. Ber. **32**, 1266 (1899)
- [2] www.wikipedia.org/Namen, 2006
- [3] DRP 748.253 v. 11.6.1938
- [4] M. LEO: Laborbericht, Archiv Filmfabrik, A 5273 in: Herbert BODE: "Die Entwicklung des Chemie-faserbereiches der Filmfabrik Wolfen", Heft 64, Wolfen 1990, S. 29
- [5] Otto WALLACH: Annalen der Chemie, **312**, 171 (1900)
- [6] Gerhard und Ursula MEIER: Notizen und Unterlagen (beim Autor vorhanden)

Autorenvorstellung



Rolf PESTER

Jahrgang 1933

- 1951 Abitur am Helmholtz-Gymnasium in Leipzig
- 1951-56 Chemiestudium in Leipzig, Diplom-Arbeit bei Prof. Dr. Wilhelm TREIBS über metallorganische Synthesen
- 1957 Eintritt in das Leuna-Werk, tätig als Betriebschemiker in der Cyclohexanon-Produktion
- 1961 Promotion zum Dr. rer. nat. bei Wilhelm TREIBS über makrocyclische Ringsysteme
- 1964 Betriebsleiter der Cyclohexanon-Produktion
- 1970 Betriebsleiter der Caprolactam- und Polyamid-Produktion
- 1993 Begleitung der Privatisierung des Caprolactam-Geschäftes
- 1994-2000 Mitarbeiter bei der DOMO Caproleuna GmbH, Bearbeitung von Projekten auf den Gebieten Modernisierung, Erweiterung und Umweltschutz
- seit 2000 im Ruhestand

WEGE ZUM CYCLOHEXANON

von Hans Joachim Naumann

Cyclohexanonproduktion bis 1970

Cyclohexanon ist das organische Schlüsselprodukt für die Erzeugung von Caprolactam (s.a. Beitrag R. PESTER). Carbochemisches Phenol und später Cumenphenol (gewonnen aus Benzen/Propen/Luft) wurden bei 150 °C und 1,57 MPa (1 Atmosphäre = $9,81 \times 10^4$ Pascal) mit Wasserstoff in Kreislauffahrweise hydriert. Dabei diente als Hydrierreaktor ein Röhrenofen, der mit einem Nickel/Tonerde-Katalysator gefüllt war. Das gebildete Cyclohexanol wurde destilliert und dabei von 1 % Cyclohexan, 0,5 % Wasser und 1-2 % Phenol getrennt. Es folgte die Dehydrierung des reinen Cyclohexanols bei Atmosphärendruck in einem Röhrenreaktor mit Zink-/Eisenkatalysator bei 400-450 °C. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte destillativ. In einer Vorkolonne wurden Wasser und niedrigsiedende Produkte abgetrennt. In einer hochwirksamen Fraktionskolonne wurde unter Vakuum bei 4 kPa (1 Torr = 133,3 Pa) 98-99 %-iges Cyclohexanon gewonnen (Bild 1), das dann zur Caprolactamerzeugung eingesetzt

werden konnte [1]. Dieses Verfahren wurde im Leuna-Werk bis zum Jahre 1970 angewendet.

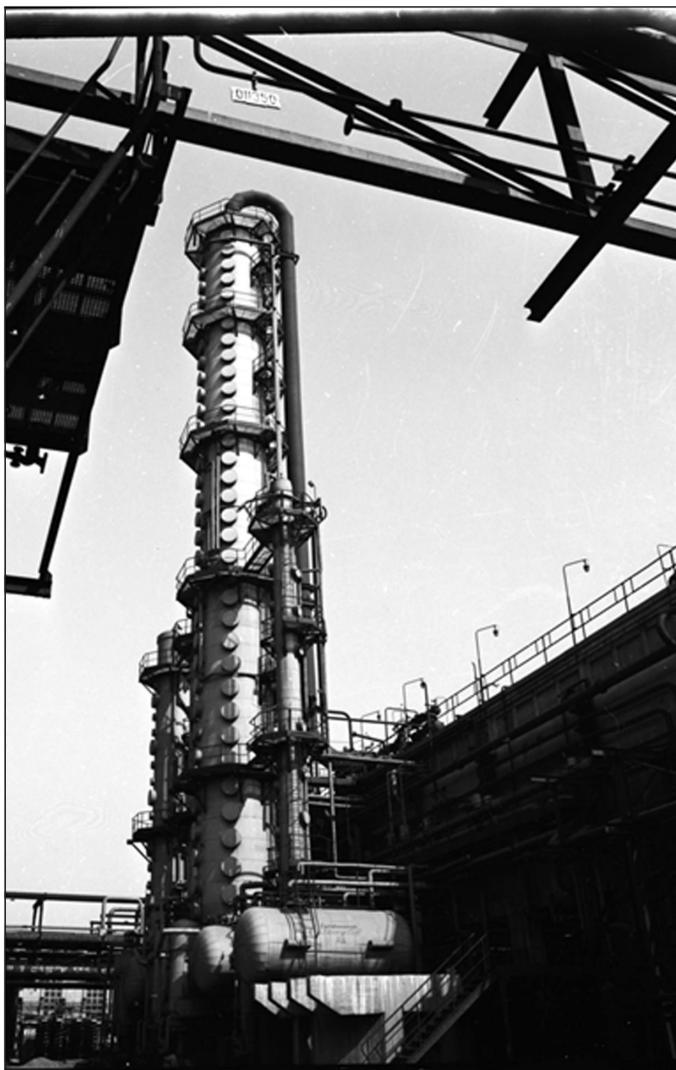


Bild 1 Cyclohexanon-Fraktionierkolonne im Bau 1023

Herstellung von Cyclohexanon durch Luftoxidation von Cyclohexan

Als ich 1956 vom Studium in die Fachdirektion Forschung des Leuna-Werkes kam, wurde mir von Dr. Karl SMEYKAL die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Luftoxidation von Cyclohexan zur Herstellung von Cyclohexanon zu verbessern, das bereits seit 1955 bearbeitet wurde. Mit diesem geplanten Verfahren sollte die Stufe Phenolsynthese bei der Caprolactamherstellung vermieden werden. Benzen war auch hier das Ausgangsprodukt. Die katalytische Hydrierung von Benzen wurde, zunächst im kleintechnischen Maßstab, bei Hochdruck (19,6-23,5 MPa) und bei 260 °C an robusten sulfidischen Katalysatoren (Nickel- /Wolframsulfid) durchgeführt. Als Wasserstoff wurde technischer Wasserstoff, als Benzen wurde Reinbenzen oder auch schwefelhaltiges Benzen verwendet. Die Kontaktbelastung betrug 0,2-0,25 Vol./Vol./h. Die Reaktionswärme (209 kJ/Mol Benzen, 1 cal = 4,1868 Joule) wurde durch Kaltgaseinspritzung in einzelne Katalysatorzonen beherrscht. Der Wasserstoffüberschuss betrug 60 Mol H₂ pro Mol Benzen. Nach Entspannung des Hydrierproduktes wurde mit NaOH-Lauge gewaschen, um Schwefelwasserstoff (H₂S) zu entfernen. Dann wurde das Cyclohexan fraktioniert [2].

Bei der Luftoxidation des Cyclohexans sind zur Minimierung der Nebenprodukte eine kurze Verweilzeit und ein niedriger Umsetzungsgrad (4-10 %) zu gewährleisten. Hohe Umsetzungsgrade und lange Verweilzeiten bewirken ein Ansteigen von Dicarbonsäuren (besonders Adipinsäure, Acetale, Ester und ω -Oxycaprönsäure). Umsetzungsgrade von 13 % bezogen auf das durch den Oxidationsreaktor gehende Cyclohexan senken die Cyclohexanonausbeute auf 50 %. Bei 4-10 % werden 65 % an Cyclohexanon/Cyclohexanol erreicht. Die Oxidation selbst erfolgte bei 3,4 MPa und 180 °C mit Spuren von Co-naphthenat als Katalysator [2].

Nach Abschluss der kleintechnischen Versuche wurde 1958 eine Pilotanlage errichtet, die bis 1961 in Betrieb war und einige Tonnen Cyclohexanon lieferte, um es bezüglich der Qualität für Caprolactam zu testen. Die Aufarbeitung der Nebenprodukte, die sich im Wesentlichen in einer wässrigen Schicht aus der Oxidation befanden, erforderte eine gesonderte, umfangreiche Behandlung durch Nachoxidation mit Salpetersäure. Dabei wurden als Endprodukte Adipinsäure und niedere Dicarbonsäuren erhalten. Nach mehrmonatigem Betrieb der Pilotanlage wurde 1961 die weitere Verfahrensentwicklung eingestellt und auf den Bau einer Produktionsanlage verzichtet. Dies hatte folgende Gründe [2]:

- zu hohe Investitionskosten für Cyclohexan-erzeugung und -oxidation sowie für die Aufarbeitung der Nebenprodukte,
- zu niedrige Ausbeuten an Cyclohexanon/Cyclohexanol (max. 65 %) und zu große Nebenproduktbildung,
- die Qualität des Cyclohexanons war nicht ausreichend für die Caprolactamsynthese.

In der Folgezeit wurden Variationen des Luftoxidationsverfahrens von Cyclohexan in anderen Ländern (BRD, USA, UdSSR) zur technischen Reife gebracht und für die Gewinnung von Cyclohexanon und Adipinsäure benutzt.

Selektive Phenolhydrierung zur Herstellung von Cyclohexanon

Entwicklung und Anwendung des Verfahrens

Da die Arbeiten zur Luftoxidation von Cyclohexan im Leuna-Werk 1961 eingestellt wurden, haben Dr. Hans SCHAEFER und ich eine Verbesserung der bis 1970 angewendeten Cyclohexanon-Herstellungswegen gesucht. Dabei gingen wir davon aus, das Phenol nicht vollständig zu hydrieren, sondern Reaktionsbedingungen und Katalysatoren zu finden, die die Hydrierung selektiv und direkt zum Cyclohexanon führen (Formelschema 1). Hierfür wurde 1963 zunächst eine Laboranlage mit 100 ml Katalysator errichtet, in der Phenoldämpfe bei milden Bedingungen über einen Katalysator geleitet werden [3,4].

Es sollten die Verfahrensstufen Cyclohexanoldestillation und Cyclohexanoldehydrierung eingespart und so eine wesentliche Rationalisierung erreicht werden (Formelschema 1). Im Labor und bei den kleintechnischen Versuchen im Technikum wirkten mit: Dr. Hans SCHAEFER, Dr. Rolf PESTER und Dipl.-Ing. Joachim

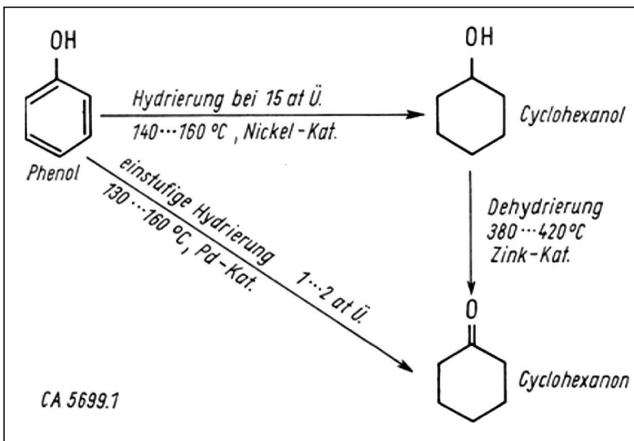
VEIT. Für die Entwicklung und Regenerierung des Katalysators zeichneten die Katalysatorforscher Dr. Horst MEYE, Dr. Eberhard GRASSHOFF und Dr. Rainer SCHUBERT verantwortlich. An der Entwicklung der technischen 40 kt/a-Anlage arbeiteten mit: Dr. Hans SCHAEFER, Dr. Rolf PESTER und Dipl.-Chem. Peter STRECKER.

Es zeigte sich bald, dass eine Druckerhöhung eine Verschlechterung der Ausbeute bewirkt. Deshalb gelten folgende Optimalbedingungen [3]:

- Dosierung des Phenols über H₂-Sättigung, je nach Temperatur erfolgt so eine Einstellung der Katalysatorbelastung auf 0,2-0,3 g Phenol/g Katalysator,
- Katalysator: 0,5 Ma-% Pd auf Al₂O₃/CaO,
- Temperatur: 135-160 °C ansteigend,
- Druck: 1 at (9,81 x 10⁴ Pa).

Zielfunktionen für die Katalysatorherstellung waren:

- Hohe Aktivität, gemessen am Restphenolgehalt (0,5-4%),
- Maximale Selektivität bezogen auf Cyclohexanon (90-95%),
- Hohe Katalysatorlebensdauer bis zur Regenerierung mit Luft/N₂-Gemischen und Regenerierbarkeit (bei 170-180 °C).



Formelschema 1 Hydrierungen des Phenols zum Cyclohexanon [3,4]

In den kleintechnischen Versuchen wurden 2.000-3.000 Stunden bis zur Regenerierung erreicht, die Gesamtlebensdauer betrug mehr als 10.000 Stunden.

Zum Reaktionsmechanismus ergeben sich aus den Versuchen folgende Aussagen [3]:

- Die Selektivität der Cyclohexanonbildung wird kinetisch kontrolliert.
- Die Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon stellt die Primärreaktion dar, die Bildung von Cyclohexanol und Cyclohexylcyclohexanon partiell ablaufende Folgereaktionen. Nur bei sehr aktiven, frisch eingesetzten Katalysatoren läuft die Hydrierung direkt zum Cyclohexanol ab, ohne Desorption von Cyclohexanon.
- Eine Erhöhung der Temperatur beeinflusst zwei in gleiche Richtung auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkende Faktoren entgegengesetzt:
 - Negativ: Adsorption des Phenols am Katalysator,
 - Positiv: Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich wie folgt beschreiben (Gl. 1):

$$R = k p_{H_2} \frac{K_{Ph} p_{Ph}}{1 + K_{Ph} p_{Ph}} \quad (\text{Gl. 1})$$

K_{Ph} = Absorptionskonstante des Phenols

Das Reaktionsprodukt der selektiven Phenolhydrierung enthält laut Gaschromatografie Cyclohexanon, Cyclohexanol, Phenol, Cyclohexylcyclohexanon sowie Benzen und Cyclohexan.

Maßstabsübertragung und Realisierung des Verfahrens

Die Realisierung des Verfahrens der selektiven Phenolhydrierung erfolgte über die Zwischenstufe einer Pilotanlage. Dies erschien uns im Hinblick auf die erforderliche hohe Selektivität des Katalysators und die Beherrschung der Exothermie der Reaktion (130 kJ/Mol) wie für den Bau der technischen Anlage notwendig. Hierbei ist die kreative Arbeit von Dr. Hans SCHAEFER hervorzuheben. Die Versuche in der Pilotanlage ergaben eine hervorragende Bestätigung der im kleintechnischen Maßstab erreichten Ergebnisse, einschließlich der Optimalbedingungen. Es wurden auch alle erforderlichen Aussagen für die Projektierung der Großanlage bestätigt. Der Katalysator trug die Bezeichnung WK (Werkskontakt) 7720, das Verfahren wurde patentrechtlich geschützt. Die Anlage war für eine Kapazität von 30.000 t/a ausgelegt, erreichte aber im praktischen Betrieb einen um 25 % höheren Wert. Bild 2 zeigt die Prinzipskizze der Produktionsanlage, Bild 3 die Anlage selbst [3,4].

Das anfallende Hydrierprodukt enthielt:

93-96 % Cyclohexanon

2-5 % Cyclohexanol

1-3 % Phenol

0,1-0,7 % hochsiedendes Cyclohexylcyclohexanon

<0,1 % leichtsiedende Verbindungen

Der Katalysator konnte mehrfach regeneriert werden. Ein Wechsel des Katalysators erfolgte nach 3,5 Jahren und 4 Regenerierungen. Die Aufarbeitung des Roh-Cyclohexanons erfolgte in der am 1.4.1970 in Betrieb genommenen Anlage in vorhandenen Destillationskolonnen (Vorlauf-, Anon- und Anolkolonne).

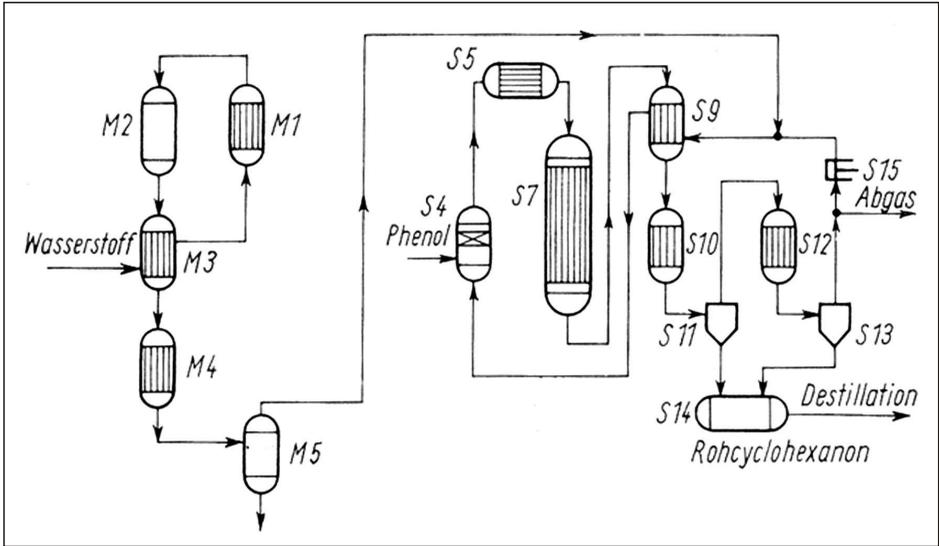


Bild 2 (oben)
Prinzipschema der Anlage zur selektiven Phenolhydrierung im Leuna-Werk [3]

Legende:

- S 4 Phenolverdampfer
- S 5 Überhitzer
- S 7 Reaktor
- S 9+10 Produktkühler
- S 12 Tiefkühler
- S 11+13 Zyklone
- S 14 Produktbehälter
- S 15 Verdichter
- M 1-5 Methanisierungsanlage



Bild 3
Anlage zur selektiven Phenolhydrierung im Leuna-Werk 1977

Ergebnisse

Im Ergebnis der Verfahrenseinführung "Selektive Phenolhydrierung" konnten die Verbräuche pro Tonne Cyclohexanon bei Phenol von 1,03 t auf 0,98 t und bei Wasserstoff von 850 auf 550 m³ gesenkt werden. Das Verfahren wurde als Lizenz des Leuna-Werkes angeboten (Bild 4) und an Polen und Rumänien vergeben.

Die Arbeit für die verbesserte Erzeugung von Cyclohexanon nahm einen wesentlichen Teil meiner Forschungsarbeit im Leuna-Werk ein. Nach 1970 widmete ich mich der Verbesserung der Phenolsynthese.

In den Jahren nach 1990 wurden diese Produktionsanlage wie alle Anlagen zur Cyclohexanol- und Cyclohexanonherzeugung im Werksteil I des Leuna-Werkes abgestellt und verschrottet. Auf dem Gebiet der Caprolactamerzeugung wurden alle Anlagen rationalisiert bzw. mit größerer Kapazität im Werksteil II neu errichtet (s.a. Beitrag R. PESTER). ■



Bild 4 Angebotsschrift des Leuna-Lizenzverfahrens für das Verfahren der selektiven Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon

Literaturverzeichnis

- [1] Friedrich ANDREAS: "Über die Entwicklung der Caprolactamherstellung in den Leuna-Werken", Chem. Technik **18** (10), 608 (1966)
- [2] Hans Joachim NAUMANN, Karl SMEYKAL: "Herstellung von Cyclohexanon durch Luftoxidation von Cyclohexan als Basis für die Caprolactamsynthese", Chem. Technik **13** (1), 132 (1961)
- [3] Hans Joachim NAUMANN, Hans SCHAEFER, Hermann OBERENDER, Dieter TIMM, Gerhard POLL: "Entwicklung und Anwendung des Verfahrens der selektiven Phenolhydrierung für die Herstellung von Cyclohexanon", Chem. Technik **29** (1), 38 (1977)
- [4] Hans Joachim NAUMANN: "Ergebnisse und Erfahrungen bei der Intensivierung der Produktion von Caprolactam im VEB Leuna-Werke", Mitteilungsblatt Chem. Ges. **26** (9/10), 215 und **26** (11), 234 (1979)

Autorenvorstellung



Hans Joachim NAUMANN

- 1932 geboren in Chemnitz
- 1939-51 Oberschule Mittweida
- 1951-56 Chemiestudium an der Universität Leipzig
- 1959 Promotion zum Dr.rer.nat. an der Universität Leipzig
- 1956-91 Tätigkeit in der Fachdirektion Forschung des Leuna-Werkes
- 1956-61 Luftoxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon im Technikumsmaßstab (bis 1958) und in der Pilotanlage (1959-61)
- 1965-71 Verfahrensentwicklung "Selektive Hydrierung von Phenol" unter Einsparung der Verfahrensstufe Cyclohexanol im Labor- und Technikumsmaßstab (bis 1968) und in der Pilotanlage (1968/69), Projektierung und Bau der Großanlage für 40 kt/a Cyclohexanon (1969-70), Inbetriebnahme der Großanlage (1.4.1970)
- 1970-91 Verbesserung der Phenolsynthese
- seit 1991 Vorruhestand und Rentner

DIE GESCHICHTE DER LEUNAER HYDROXYLAMMONIUMSULFAT (HAS)-ANLAGE

von Manfred Kretschmar

Das RASCHIG-Verfahren

Historie und Chemie

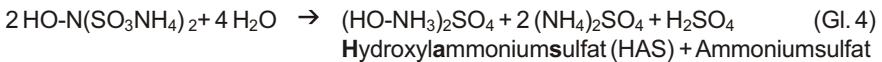
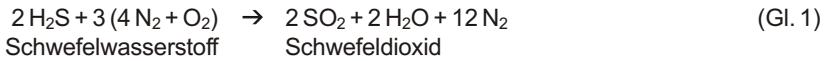
Das seit Anfang der 1940er Jahre im Leuna-Werk praktizierte ‚klassische‘ Caprolactamverfahren ging vom Phenol aus, das über Nickelkatalysatoren zum Cyclohexanol hydriert, dann über Zinkoxid zu Cyclohexanon dehydriert, mit Hydroxylamin zum Cyclohexanonoxim umgesetzt und letztendlich mit Oleum zum Caprolactam umgelagert worden ist (s.a. Beitrag R. PESTER). Das für die Oximierung notwendige Hydroxylamin wurde nach dem RASCHIG-Verfahren gewonnen. Die Base Hydroxylamin ist ein sehr instabiles Produkt, dessen Zersetzung durch Zusatz von organischen Stabilisatoren gehemmt wird. Im RASCHIG-Prozess wird das Hydroxylamin durch Schwefelsäure zu Hydroxylammoniumsulfat (HAS) gebunden (Chronologie und Zusammenstellung der verwendeten Kürzel für Maßeinheiten, Produkt-, Verfahrens- und Firmennamen siehe Tabellen am Ende dieses Beitrages).

Weltweit arbeiten noch einige Caprolactamproduzenten mit dem Einsatzprodukt HAS auf Basis des RASCHIG-Verfahrens, weil mit dem Zwangsanfallprodukt Ammoniumsulfat ein nicht unbedeutender mineralischer Dünger gebildet wird, der für das Wachstum von Pflanzen durch seine Elemente Stickstoff und Schwefel notwendig ist. Allerdings fällt bezogen auf die Caprolactammenge die ca. 4,5-fache Menge an Ammoniumsulfat an. Dafür muss der erforderliche Absatz gewährleistet sein. Zu DDR-Zeiten spielte das keine Rolle, weil der Bedarf an Düngemitteln für die Landwirtschaft sehr groß war.

Die Produktion von Caprolactam und HAS erfolgte im Leuna-Werk ab dem Jahre 1942 gemeinsam im Bau 979 (s. Beitrag R. PESTER, Bild 22). Im November 1958 wurde von Leuna

aus das Chemieprogramm der DDR auf die Wegstrecke gebracht. Dazu zählte neben vielen anderen Objekten, wie z.B. dem Erdölverarbeitungs- und Schwedt, auch der Aufbau petrochemischer Anlagen im Werksteil II des Leuna-Werkes. In diesen Gesamtkomplex war die Neuanlage zur Herstellung von 25 kt/a Caprolactam integriert. Die Produktion von HAS verblieb jedoch im Werksteil I, so dass HAS nun nicht mehr wie bisher aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Caprolactamanlage bezogen werden konnte. Der Hauptgrund der räumlichen Trennung ergab sich daraus, dass nicht mehr flüssiges Schwefeldioxid sondern SO_2 -Gas aus der Verbrennung von Schwefelwasserstoff eingesetzt wurde (Gl. 1). Schwefelwasserstoff (H_2S), der bei der Synthesegasreinigung mittels Sulfolöslösung anfällt, stand im notwendigen Maße in der Hauptabteilung Synthesegas zur Verfügung. Dieser wurde bis 1967 ausschließlich in vier CLAUS-Anlagen zu Schwefel verarbeitet, wobei aus dem Abgas der CLAUS-Öfen die Produkte Ammoniumhydrogensulfid (AHS, Gl. 2) und SO_2 -flüssig hergestellt wurden. Beide Stoffe kamen im Bau 979 zusammen mit Ammoniumnitrit für das HAS-Verfahren zum Einsatz. Mit der Rohstoffvorgabe Schwefelwasserstoff stand somit fest, dass die Anlage zur HAS-Erzeugung nur im Bereich der H_2S -Verarbeitung aufgebaut werden konnte. Das war im Nordwesten des Werksteils I der Fall, also rund 3,5 km Luftlinie von der Caprolactamanlage im Werksteil II entfernt. Auch die unmittelbaren Vorprodukte für die RASCHIG-Synthese, wie Ammoniumcarbonat und Ammoniumnitrit kamen von anderen Standorten des Werksteils I.

Das anorganische Caprolactam-Vorprodukt HAS wurde im Leuna-Werk bis 1997 nach dem RASCHIG-Verfahren hergestellt (Gl. 3 und 4, s.a. Beitrag Rolf PESTER).



In den Folgejahren wurde es nach dem nasskatalytischen NO (Stickoxid)-Hydrier-Verfahren erzeugt (s.u.).

Reduzierstation als 350 kPa überhitzten Dampf in das Werksnetz ab. Am Ausgang der Umformer hatte das Gas eine Temperatur von ca. 450 °C und einen Druck von 125 kPa.

Verfahrenstechnologie

SO₂-Rauchgaserzeugung

Die SO₂-Rauchgaserzeugung erfolgte entweder in den H₂S-Umformern (Bilder 1 und 2) bzw. ab 1984 auch in den H₂S/Schwefel-Simultanverbrennungsanlagen (Bild 3). Das zum Einsatz gekommene H₂S-Rohgas hatte eine Konzentration von 50-80 % H₂S, der Rest war CO₂. Es war eine Mischung aus H₂S-Gasen, die in den Betriebsrichtungen Synthesegas und Erdöl/Olefine anfielen. Das Rohgas wurde mittels Gebläse auf ca. 145 kPa komprimiert (1 bar = 105 Pa) und zusammen mit auf 140 kPa verdichteter Luft in den Umformern bei ca. 1.100 °C verbrannt. Die bei der Verbrennung freigesetzte Wärme wurde dem Primärkessel übertragen, der der Brennkammer nachgeschaltet war. Der in den Siederohren des Primärkessels gebildete Dampf mit einem Druck von ca. 4,5 MPa führte direkt in den Sekundärkessel, in dem ein 1,6 MPa-Dampf produziert wurde. Den 1,6 MPa-Dampf aller Umformer gab man an einer

Rauchgaskühlung

Das SO₂-Rauchgas wurde in einem Direktgaskühlturm im Gegenstrom mit 75 m³/h Sauerwasser (Dünnschwefelsäure), das einen pH-Wert < 1,0 aufwies, beaufschlagt und dabei auf ca. 50 °C abgekühlt (Bilder 1 und 4). Das im Sumpf des Kühlturmes angefallene Sauerwasser wurde mittels säurefester Pumpe über 20 parallel geschaltete Korobonwärmetauscher dem Kühlturm kopfseitig wieder zugeführt. Zur besseren Nutzung der Wärmetauscherfläche an der Raschigringschüttung sorgte oberhalb dieser ein Verteilerteller, auf den die Kreislauflösung prallte. In den Korobonwärmetauschern wurde die Temperatur des Sauerwassers von ca. 45 °C auf ca. 30 °C abgesenkt. Das zusätzlich zur Kreislaufmenge angefallene Wasser im Sumpf des Kühlturmes, verursacht durch die Kondensation des im Rauchgas enthaltenen Wasserdampfes, wurde über eine Tauchung dem betriebsinternen Abwasserkanal zugeleitet.

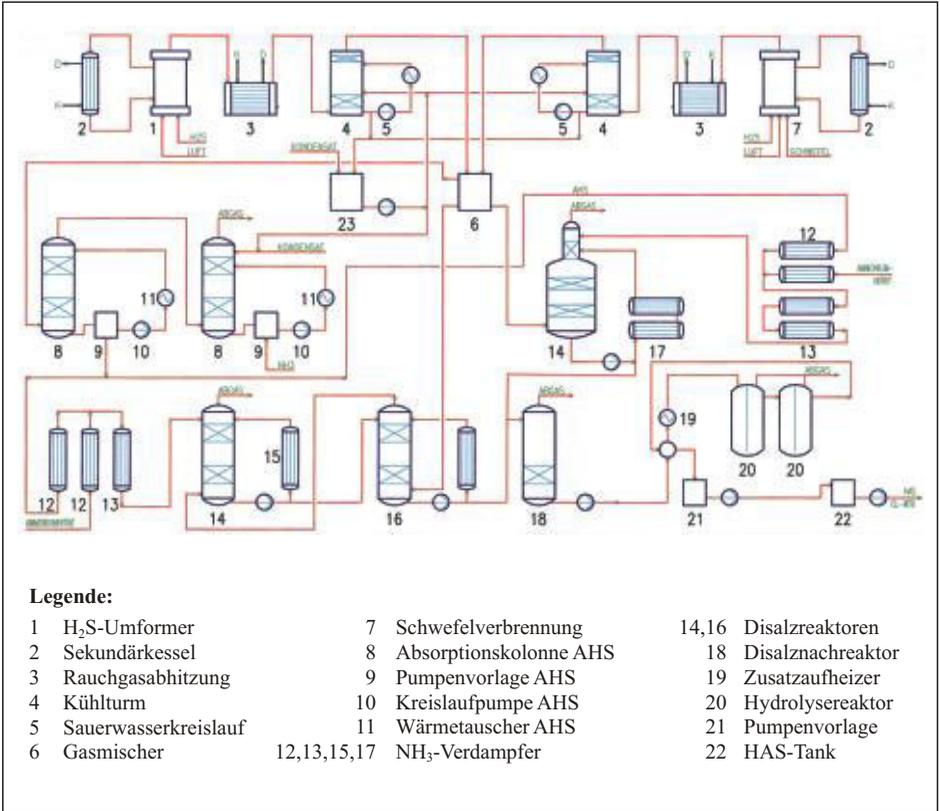


Bild 1 Fließschema der HAS-Herstellung (nach dem RASCHIG-Verfahren) im Leuna-Werk (Stand: 1987)

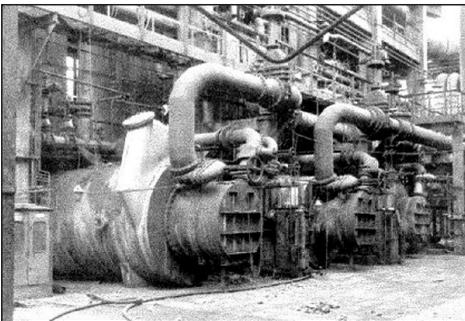


Bild 2 H₂S-Umformer mit Kesseln des Typs Schmidt-Hartmann in A 384 h, 1997



Bild 3 Erdgasgestützte Schwefelverbrennungsanlage 1 mit H₂S/Schwefel-Brennersystem in A 384, 1997

Indirektgaskühlung

Zur weiteren Absenkung der Temperatur wurde das SO_2 -Rohgas über einen Bleiröhrenkühler gefahren. Dieser wurde anfangs mit abgepumptem Grundwasser aus dem Bereich der Kohlebahn, später mit Kühlsole beaufschlagt, wobei eine Gastemperatur von ca. $30\text{ }^\circ\text{C}$ erzielt wurde.

Disalzhherstellung

Zur Disalzhherstellung (Gl. 3) standen 1967 zwei, ab 1975 drei und ab 1987 vier Anlagen zur Verfügung (Bilder 1 und 4). Mit Ausnahme der 1975 in Betrieb gegangenen Anlage wurden die anderen drei nach dem Gegenstromprinzip betrieben. In allen vier Anlagen kamen die Ausgangsstoffe Ammoniumnitrit und AHS im gleichen Mischungsverhältnis 1 : 1,05 zum Einsatz, bezogen auf den Ammoniakanteil beider Lösungen. Beide Stoffe wurden getrennt in NH_3 -Verdampfern gekühlt, anschließend im genannten Verhältnis gemischt und die freigesetzte Mischungswärme in einem weiteren NH_3 -Verdampfer abgeführt (Bild 1). Das Produktgemisch wurde mit einer Temperatur von ca. $5\text{ }^\circ\text{C}$ dem Vorreaktor kopfseitig gemeinsam mit der Kreislaufauflösung zugeführt und im Gegenstrom mit dem Abgas des lösungsseitig nachgeschalteten Reaktors belastet. Das im Gas enthaltene Rest- SO_2 wurde so durch das zugeführte Frischlösungsgemisch gebunden. Die Kreislaufauflösung des Reaktors wurde zur Abführung der Reaktionswärme über einen NH_3 -Verdampfer gefahren. Dabei wurde die Kreislaufauflösung auf einem Niveau von ca. $8\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Der gasseitig erste Reaktor war der Hauptreaktor. In diesem fiel nicht nur der Hauptteil der Reaktionswärme an, auch die Kondensationswärme des wasserdampfgesättigten SO_2 -Rohgases kam hinzu, das sich in diesem Reaktor von ca. $30\text{ }^\circ\text{C}$ auf ca. $10\text{ }^\circ\text{C}$ abkühlte. Die Kreislaufauflösung wurde bei ca. $8\text{ }^\circ\text{C}$ und der pH-Wert der Kreislaufauflösung zwischen 5,0 und 5,3 gehalten. Die Produktabgaben von den Reaktoren wurden stufenweise geregelt vorgenommen.

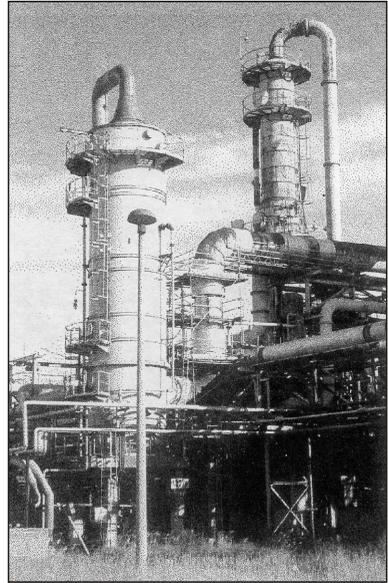


Bild 4 SO_2 -Rauchgas-Direktkühlturm W 102 mit Disalzhauptreaktor der HADS-Anlage 4 in A 307, 1997

Hydrolyse

Von 1967-87 standen 7 Hydrolysebehälter für die Umsetzung des Disalzes zum HAS bereit und danach als Ersatz für diese Behälter 4 Straßen zu je 2 Reaktoren. Die Hydrolysebehälter (Bilder 1 und 5) wie auch die Reaktoren waren als Zweikammersystem aufgebaut. Bei Erstinbetriebnahme der Hydrolysebehälter/Reaktoren musste die Disalzlösung über einen Aufheizer, der mit Niederdruck-Dampf betrieben wurde, in die erste Kammer des Behälters oder Reaktors gefahren werden. Die Eingangstemperatur in die erste Kammer betrug bis ca. $90\text{ }^\circ\text{C}$. Der Hydrolyseverlauf des Produktes ging mit steigender Temperatur der Disalzlösung einher, so dass die Temperatur in den Hydrolysebehältern/Reaktoren bis auf $105\text{ }^\circ\text{C}$ anstieg. Erfolgte der Überlauf der Behälter/Reaktoren, musste auf Korobonwärmetauscher umgestellt werden,

wo der Wärmetausch zwischen zufließender Disalzlösung und abfließender HAS-Lösung (Rekuperatoren) stattfand. Der Hydrolyseprozess wurde unter Normaldruck durchgeführt. Die von den Hydrolysebehältern/Reaktoren abfließende HAS-Lösung wurde über einen Sammelbehälter mittels Pumpe in drei, später vier HAS-Lagertanks gefördert. Aus diesen Lagertanks wurde das HAS-Produkt über zwei voneinander unabhängige Polyethylenleitungen zu den Vorrattanks der Caprolactamsynthese gepumpt. Die HAS-Lösung wies bei einem pH-Wert <1 folgende Konzentrationswerte auf:

- 140-160 g/l HAS,
- 100-125 g/l Schwefelsäure,
- 100-125 g/l Ammoniumsulfat.



Bild 5 Hydrolyseanlage mit den 8 stehenden Reaktoren aus Titan, hinten links der 300 m³ HAS-Tank, im Vordergrund die drei 125 m³ AHS-Tanks, 1997

Wandlungsprozesse des HAS-Verfahrens im Leuna-Werk

Umstellung, Ausbau und Betrieb der HAS-Anlage im Norden des Leuna-Werks (1967-85)

Umstellung und Ausbau

1967 erfolgte die Umstellung des RASCHIG-Verfahrens auf SO₂-Rauchgas aus der H₂S-Verbrennung, das den Verfahrensablauf deutlich veränderte (s.a. Abschnitt "Die Chronologie der HAS-Anlage"). Das Verfahren erhielt neue Züge durch die Verbrennungseinheiten mit Kesselsystemen, genannt H₂S-Umformer (Bilder 1 und 2), die Gaskühlung mit den Sauerwasserkreisläufen (Bilder 1 und 4) und die Kälteerzeugung in Verbindung mit den Absorptionskälteanlagen. Für die vom Leuna-Werk selbst vorgegebene Technologie des Verfahrens für das Projekt 25 kt/a Caprolactam wurde in den eigenen Planungsbüros die Aufgabenstellung erarbeitet. Generalauftragnehmer und Projektausführer war der Industrie- und Anlagenbau (IAB) Leipzig. Noch im Jahre 1967 wurde das Projekt in großen Teilen abgeschlossen.

Für die Inbetriebnahme des HAS-Anlagenkomplexes waren im Leuna-Kombinat keine Mitarbeiter frei verfügbar. Deshalb wurde mit einem großangelegten Programm in der gesamten DDR um Fachkräfte geworben. Neben guten Verdienstmöglichkeiten stellte man den Angeworbenen auch eine Wohnung in Merseburg oder Halle-Neustadt in Aussicht. Diese Werbung war sehr erfolgreich. Zu den Bewerbern zählten nicht nur Fachkräfte aus der chemischen Industrie, es gab auch Berufseinsteiger, für die spezielle Qualifizierungsprogramme aufgelegt wurden. An Hochschulen und Universitäten wurde um Chemiker und ingenieurtechnisches Personal geworben, um das Leitungspersonal aufzustocken.

Inbetriebnahme

Die Inbetriebnahmehandlungen für die neue HAS-Anlage begannen im Frühjahr 1967 und gestalteten sich sehr schwierig auf Grund einer Reihe von Mängeln an den Ausrüstungen. Außerdem war für einen Teil des Anlagenpersonals vieles Neuland. Die Technologie unterschied sich doch erheblich von der bisherigen im Bau 979. Zudem stand kein professionelles Anfahrtsteam rund um die Uhr zur Verfügung. So musste man sich Schritt für Schritt vorwärts arbeiten. Von der Sache her gab es in allen technologischen Teilstufen Probleme, die aufgedeckt und behoben werden mussten. An den H₂S-Umformern wurden die Mängel an der Brennerausführung und an der schlechten Gasverteilung im Kesselraum ausgemacht. Deshalb erhielten alle drei Umformer eine dem Primärkessel vorgeschaltete Brennkammer, mit einem an der Stirnseite angebrachten mehrdünsigen Niederdruckgasbrenner für Heizgas und H₂S-Rohgas sowie einem Gasverteilerpilz unterhalb der Siederohre des Primärkessels. Für die Abführung der Verbrennungswärme wurde auf ein Zweikreislaufkesselsystem (Schmidt-Hartmann-Kessel, Bild 2) gesetzt. Der Primärkessel arbeitete mit einem Druck von ca. 4,5 MPa, wobei durch Kondensation des Primärdampfes im Sekundärkessel ein 1,6 MPa Dampf produziert wurde, der an einer Reduzierstation als überhitzter 350 kPa Dampf in das Werksnetz abgegeben wurde. Die Anlagenplaner setzten zur Vermeidung einer Säurekondensation auf dieses Zweikreislaufkesselsystem, um damit das Temperaturniveau an der Kesseloberfläche oberhalb des Säuretaupunktes zu halten. Diese Vorgehensweise, einen überhitzten 350 kPa Dampf zu produzieren, hatte auch energetische Gründe, um die Austreiberkolonnen der Absorptionskälteanlage mit diesem Dampf zu versorgen.

Das Anlagenpersonal hatte sich im ersten Produktionsjahr mit vielen sehr unterschiedlichen

Dingen auseinanderzusetzen. Das betraf in erster Linie die technologischen Veränderungen im Vergleich zur Altanlage im Bau 979. Das bisher dort zum Einsatz gekommene SO₂-flüssig wurde vollständig durch ein ca. 10%-iges SO₂-Rauchgas ersetzt. Dieses war mit ca. 30 °C deutlich wärmer und zudem wasserdampfgesättigt, so dass das Reaktionsverhalten ein anderes war als in den Reaktoren der alten Disalzanlage. Die Kopplung der NH₃-Verdampfer an den Disalzreaktoren mit der Absorptionskälteanlage war deshalb problematischer als bisher, weil das NH₃-flüssig mehr oder weniger mit Wasser belastet war. Das machte eine frequentierte Entwässerung der Verdampfer in die Anreicherungsbehälter der Absorptionskälteanlage erforderlich. Wenn die Temperatur in den Kreisläufen der Disalzreaktoren nicht auf dem vorgegebenen Niveau gehalten werden konnte, musste die Entwässerung durch Handeingriff erfolgen. Besonders problematisch war das an den Kreisläufen der Hauptreaktoren. Wenn in diesen die Stabilität des Disalzes durch Temperaturerhöhung nicht mehr gewährleistet werden konnte, erfolgte eine Teilhydrolyse zum HAS. Das ging einher mit einer drastischen Temperatursteigerung auf der Saugseite der Kreislaufpumpen und führte letztendlich zum Abriss der Pumpen und war in dem Moment das Aus für diese Disalzstraße. Die Anlage musste entleert und gespült werden. Da die beiden Disalzstraßen zusammen mit den NH₃-Verdampfern im geschlossenen Bau A 377 standen (s. Beitrag Rolf PESTER, Bild 15), traten durch die sich entspannenden SO₂- und NO_x-Gase aus der Kreislaufflüssigkeit erhebliche Gasbelastungen innerhalb des Baues auf. Hier zeigte sich ein entscheidender Planungsfehler im Projekt, eine derart hochsensible Anlage in einen geschlossenen Bau untergebracht zu haben.

Schwierigkeiten bereiteten die Produktleitungen aus Glas und Porzellan in der AHS- und Hydrolyseanlage. Mit diesem Leitungsmaterial

hatten sowohl die Anlagenfahrer bei Inbetriebnahmehandlungen wie auch die Instandhalter bei durchzuführenden Reparaturen Probleme. Beide Rohrsysteme vertrugen keine Spannungen und keinen plötzlichen Druckanstieg, weil es in beiden Rohrleitungssystemen keine Kompensatoren gab. Wenn mit diesem Rohrleitungsmaterial nicht feinfühlig umgegangen wurde, mussten Ersatzleitungen eingebaut werden, in Extremfällen auch mehrmals hintereinander. Aufgrund der Häufigkeit defekter Leitungen in der AHS-Anlage wurden diese 1970 durch V₂A-Leitungen ersetzt. Generell kann festgehalten werden, dass in den produktführenden Objekten bis zum Jahre 1987 nicht das beste Material für diese sehr aggressiven Produkte zum Einsatz kam. Für saure Flüssigkeiten waren das bei Rohrleitungen Stahl/Gummi und bei Behältern, wie z.B. in der Hydrolyse, Stahl/Gummi mit Säuresteinen ausgemauert. Ein wesentlicher Grund für das hohe Störungspotential im HAS-Anlagenbereich war der Einsatz dieser Materialien und ihre Bauart. Trotz aller Probleme konnte 1968 das anvisierte Produktionsziel erfüllt werden, HAS für die Produktion von 25 kt/a Caprolactam im Werksteil II bereitzustellen.

Produktionsstabilität

Die Produktionsstabilität weiter zu erhöhen fiel schwer, weil es immer wieder Ausfälle an den produktionsentscheidenden Anlagen gab. Bis 1987 waren die H₂S-Umformer durch Schäden am Primärkessel ein ständiges Problem. Das H₂S-Rohgas aus der Synthesegasabteilung stand somit nicht immer für die Produktion von SO₂ zur Verfügung und musste in eine der beiden CLAUS-Ofenanlagen eingesetzt werden, die bis 1980 noch betriebsfähig waren. Wenn diese Kapazität zur Gesamtabnahme des bereitgestellten H₂S-Rohgases nicht ausreichte, wurde der Überschuss im Bereich der Synthesegasabteilung abgefackelt. Es gab wenige Zeiten,

in der alle drei Umformer gleichzeitig produzieren konnten. Deshalb wurde die Produktionsstabilität für HAS durch zusätzlichen Einsatz von SO₂-flüssig in die beiden Hauptreaktoren der Disalzanlagen verbessert. Für die Lagerung von flüssigem SO₂ standen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Disalzanlagen im Bau A 377 vier Druckfässer zur Verfügung. SO₂-flüssig wurde über eine Leitung aus dem Bereich Methanol/Paraffine geliefert. Die Einspritzung erfolgte zwischen den beiden Raschgringschüttungen des Reaktors. Der erforderliche Einspritzdruck von 0,6 MPa wurde durch Stickstoffbeaufschlagung auf die SO₂-Lagerbehälter erzielt. Die Regelung der Einspritzung erfolgte unter Berücksichtigung des pH-Wertes der Disalz-Kreislaufauflösung. Diese Maßnahme trug nicht nur zur Produktionsstabilisierung bei, es wurde auch eine Leistungssteigerung erzielt, die notwendig war, um die Kapazitätsreserven im Bereich der Caprolactamerzeugung zu nutzen.

Maßnahmen zur Steigerung der Produktion

Ein Schritt zu einer höheren Produktion war die Substitution der Raschgringe durch Hochleistungsfüllkörper aus Polyethylen in allen 6 Reaktoren. Diese Maßnahme wurde durch den partiellen Einsatz von SO₂-flüssig in die beiden Hauptreaktoren unterstützt. Die an beiden Disalzstraßen gemachten Untersuchungen zeigten, dass trotz SO₂-flüssig-Einsatzes die SO₂-Konzentration im Abgas der Anlagen nicht angestiegen war. Es war zu diesem Zeitpunkt auch bekannt, dass der Stoffaustausch bei Einsatz von Hochleistungsfüllkörpern deutlich besser ist und einen höheren Durchsatz ermöglicht. Diese Maßnahme des Füllkörperaustausches stand in Verbindung mit der Umstellung beider Disalzstraßen auf ein Zweireaktorsystem mit einem gemeinsamen Nachreaktor. Der Nachreaktor hatte die Aufgabe, die Restumsetzung des noch freien Ammoniumnitrit/AHS-Gemisches zum Disalz zu ermöglichen.

Mit der Umstellung auf das Zweireaktorsystem war ein Reaktor freigeworden, mit dem in Gleichstromfahrweise eine Produktionserhöhung möglich war. Die verfahrenstechnische Abteilung der Zentralen Forschung erhielt den Auftrag, die Machbarkeit dieser Verfahrensweise zu prüfen. Die Ergebnisse lagen 1974 vor. Das Kernstück der neuen Technologie war der von Dipl.-Ing. Bruno ZIELASKO konstruierte Schaumstrahlabsorber, der für eine Leistung von 200 m³/h Kreislauflösung und bis zu 7.500 Nm³/h SO₂-Rohgas ausgelegt war. Für die Reaktionswärmeabführung wurde eine Kompressionskälteanlage vorgeschlagen. Diesen Vorschlägen folgend wurde Leuna-intern die Aufgabenstellung und das Projekt erarbeitet. Die Realisierung der Investition wurde im Zeitraum 1974/75 umgesetzt. Im September 1975 ging die Anlage reibungslos in Betrieb. Beeindruckend waren die Ergebnisse der Anlage, mit der die Produktion an HAS für Caprolactam um 7 kt/a gesteigert werden konnte.

Trotzdem musste in den Caprolactamstrang weiter investiert werden, weil der Bedarf in der Faserindustrie anstieg. Mit dem Aufbau der 3. Disalzstraße war man im Bereich der Disalzproduktion gut aufgestellt, aber einen Mangel gab es in der SO₂-Rauchgaserzeugung, denn der Einsatz von SO₂-flüssig konnte nicht weiter gesteigert werden. Die Lösung bestand im Aufbau einer H₂S/Schwefel-Simultanverbrennungsanlage. Allen Verantwortlichen war klar, dass bei weiteren Produktionserhöhungen das H₂S-Rohgas nicht mehr ausreicht, zumal in der Direktion Synthesegas selbst ein Bedarf an der Verwertung von H₂S bestand. So wurde die Idee verwirklicht, auch Schwefel zur Verbrennung einzusetzen. Bereits Anfang der 1970er Jahre wurden erste Verbrennungstests mit Schwefel im unterstöchiometrischen Bereich in der Brennkammer der CLAUS-Anlage durchgeführt. Diese hatten seinerzeit das Ziel, bei Ausfall eines Umformers das SO₂-Rauchgas über

diesen Strang herzustellen. Das funktionierte auch, weil sich die Schwefeldämpfe im Abgas des CLAUS-Ofens an der nachgeschalteten Nachverbrennung vollständig zu SO₂ umsetzen ließen. Besonders wertvoll waren die Erfahrungen mit den eingesetzten Schwefelbrennern, die in das neue Projekt einfließen. Für den Standort dieser neuen Verbrennungsanlage mussten zwei CLAUS-Anlagen mit Nachverbrennung weichen. Die Simultanverbrennungsanlage basierte auf dem Konzept der Umformer. Somit konnten Reservekessel primär- und sekundärseitig an allen Verbrennungseinheiten eingesetzt werden. Projektierung und Realisierung der Simultanverbrennungsanlage erfolgte in den Jahren 1983/84 (Bild 6).

Der Schwefelbrenner wurde mittig in den Niederdruckgasbrenner integriert. Die Inbetriebnahme erfolgte analog zu den Umformern. Auf Schwefeinspritzung wurde umgestellt, wenn in der Brennkammer eine Temperatur > 700 °C erreicht wurde. Der Brenner war so ausgelegt, dass sowohl mit H₂S-Rohgas als auch ohne gefahren werden konnte. Die Schwefeinspritzung erfolgte durch eine beheizte Schraubenspindelpumpe bei einem Verdüungsdruck von 0,6 MPa. Diese Simultanverbrennungsanlage erhöhte entscheidend die Produktionsstabilität. Außerdem war man durch den Einsatz von Schwefel variabler geworden.

Mit dem Vorhaben Simultanverbrennungsanlage ging die Rekonstruktion der drei Umformer in Sachen Verbesserung des Sicherheitsstandards einher. Das betraf vor allem den Umbau der Brenner von Hand- auf halbautomatisierten Betrieb. Schwerpunkt war dabei der Aufbau einer Brennersteuerung für alle drei Umformer unter Einhaltung der TGL 30322 für Gasfeuerungsanlagen. Die Maßnahmen waren dringend notwendig, wurden doch seit der Inbetriebnahme in diesem technologischen Teil immer wieder Mängel aufgezeigt. Das betraf zum einen

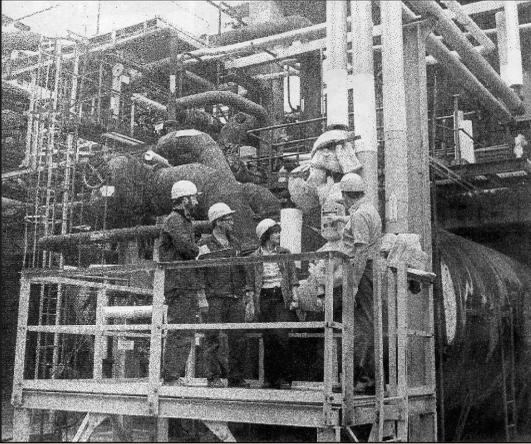


Bild 6 Vor-Ort-Absprache über die Einstellung der Flüssig-Schwefelmenge an der Schwefelverbrennungsanlage 1 bei der Erstinbetriebnahme 1983, v.l.: Bernd SCHILLING, Alfred KELLER, Frau DZIUBA, der Autor

das Zünden der Brenner mittels Gaslunte in der Kaltstartphase (Bild 7).

Für diesen Zündvorgang musste der betreffende Anlagenfahrer eine Kopfschutzhaube und eine Jacke tragen, die aus Asbestfasern gefertigt waren. Aus heutiger Sicht war das eine gesundheitsgefährdende Sicherheitsmaßnahme, denn mit dem Tragen dieser Schutzkleidung, durch die eine Verbrennung am Oberkörper bei auftretendem Flammenrückschlag während des Zündvorganges ausgeschlossen werden sollte, wurde der Arbeiter dem Einatmen von Asbestfasern ausgesetzt. Ein weiterer Mangel bestand darin, dass es keine vom Anlagenfahrer unabhängige Flammenkontrolle gab. Fehleinschätzungen führten zu Verpuffungen im Brennraum. Dabei traten Schäden an der Brennkammer wie auch an der SO₂-Rauchgasabgangsleitung auf.

Für die MSR-technische Umrüstung war das **Geräte- und Regler-Werk (GRW)** Teltow geplant, die jedoch aus Kapazitätsgründen ihren

polnischen Partner Mera-Pnefal vorschlugen. Mera-Pnefal war sowohl für die Projektierung wie auch Realisierung zuständig. Die Brennersteuerung und die Kopplung der Primär- mit Sekundärgeräten erfolgte auf pneumatischer Basis. Das war billiger als auf ein elektrisches System umzustellen. Die Beschaffung der Schnellschlussarmaturen und deren Einbau erfolgten in Eigenregie. Für die bisherige Gaslunte kam an den Umformern ein Zündbrenner zum Einsatz. In der Kaltstartphase lief ein vorgegebenes Steuerungsprogramm ab, das die Freigabe für den Start des Zündbrenners erst dann erteilte, wenn alle vorgegebenen Parameter erfüllt waren. Durch Betätigen des Startschalters am Steuer-



Bild 7 Zündanweisung aus den 1960er Jahren

schränk wurde die Zündelektrode aktiviert, wobei gleichzeitig die Schnellschlussarmaturen in der Werkstättengasleitung zum Zündbrenner öffneten. Für den Zündbrenner war die Startlastmenge fest vorgegeben. Wenn der Flammenwächter, der auf Basis Flammenfrequenzermittlung arbeitete, die Flamme erfasste, konnte auch der Hauptbrenner mit Startlast in Betrieb gehen. Die Umstellung des Brenners auf H₂S-Rohgas war abhängig von der Temperatur in der Brennkammer mit > 700 °C. Die

Freigabe zum Öffnen der Schnellschlussarmaturen war mit dieser Temperatur gekoppelt. In das Steuerungsprogramm wurden auch andere Parameter für den sicheren Betrieb der Umformer mit eingebracht. Neben den Kesselparametern war das u.a. auch der Brennkammerdruck, der bei Überschreiten des vorgegebenen Grenzwertes die Gaszufuhr stoppte und damit den Umformer von den parallel zugeschalteten Verbrennungssystemen abschaltete. Anstelle der Druckschalter hatten bisher die am Ausgang der Brennkammer und des Primärkessels angebrachten Explosions-Sicherungsklappen diese Aufgabe bei Überdruck übernommen (Wissensstand der 1960er Jahre). Sprachen die Klappen an, so wurde das Verbrennungsgas, bestehend aus SO_2 in ca. 25 m Höhe in die Atmosphäre entspannt. Auch diese Lösung bedeutete die Sicherung der Anlage zu Lasten der Gesundheit der Anlagenfahrer und im Extremfall auch Dritter außerhalb des Leuna-Werkes. Gleichzeitig entfielen mit dem Einbau der Schnellschlussarmaturen in die Heiz- und H_2S -Rohgasleitungen zu den Brennern die mit Wasser gefüllten Sicherheitsvorlagen, die so ausgelegt waren, dass bei plötzlichem Druckanstieg eine Wassersperre in den Gaseingangsleitungen gebildet wurde. Damit wurden vorgeschaltete Anlagen vor Schaden geschützt. Nach Abschluss der Reko-Maßnahmen an den Umformern wurde eine Anlagensicherheit erreicht, die für die Verbrennungsprozesse vom Wirken des Anlagenfahrers unabhängig war, zumal alle sicherheitsentscheidenden Parameter redundant ausgelegt worden waren.

Neubau HAS-Anlage in Umsetzung des Faserprogrammes (1985-89)

Im Jahre 1984 wurde das Faserprogramm der DDR beschlossen, das unter anderem dem Leuna-Kombinat die Erhöhung der Caprolactamproduktion um 25 kt/a (auf 80 kt/a) auferlegte. Das tangierte neben der Direktion Caprolactam und Plaste auch die Direktion Stickstoffprodukte, wo die beim Caprolactamprozess anfallende Salzlösung zu kristallinem Ammoniumsulfat aufgearbeitet wurde. Zudem war dieser Bereich in die Bereitstellung von Kältekapazität für die neu aufzubauende HAS-Anlage eingebunden. Zur Erfüllung des Programms im Zeitraum bis 1987 wurde im Leuna-Werk ein Aufbaustab unter der Leitung von Michael KRANZ gebildet. So kam ein Mann an die Spitze, der bei der Umsetzung der Investitionsvorhaben in der Direktion Erdöl/Olefine sehr erfolgreich gewesen und mit all den Problemen bei der Investitionsdurchsetzung bestens vertraut war. In beiden Produktionsdirektionen, wie auch in den Verfahrensabteilungen der Direktionen Forschung und Technik, wurden zur Erarbeitung der Aufgabenstellungen Projektgruppen gebildet.

Die Aufgabenstellungen für die einzelnen Objekte wurden nach Fertigstellung 1984/85 an den Chemieanlagenbau Leipzig-Grimma (CLG) übergeben. CLG war sowohl für das Detailingenieurwesen wie auch für die Realisierung verantwortlich. CLG beauftragte seinen Betriebsteil Leuna mit der Umsetzung dieser Aufgaben, wobei der Chefingenieurbereich Fritz ESCHE für den Investitionsteil HAS zuständig war. Für die RASCHIG-Synthese wurden bei zwei Teilobjekten, H_2S -/Schwefel-Simultanverbrennungsanlagen und Disalzanlage 4 mit dem Kältemittelteil, auf die Methode der Modellprojektierung gesetzt (Bilder 8 und 9). Es gab für Rohrleitungen innerhalb dieser Objekte keine Isometrien, alle Maße wurden



Bild 8 CLG-Modellprojekt der Schwefelverbrennungsanlagen 1-3

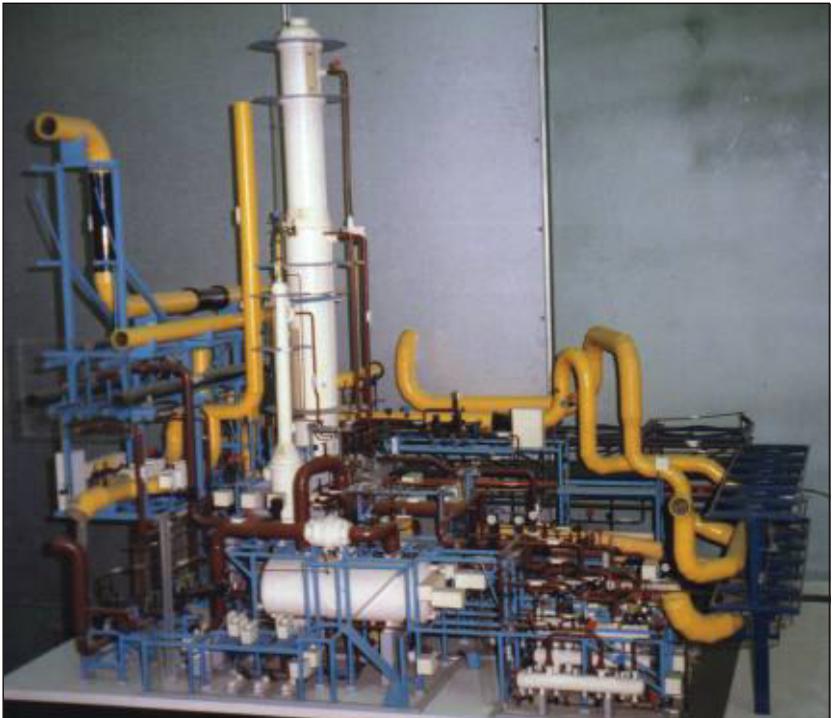


Bild 9 CLG-Modellprojekt der Disalz (HADS)-Anlage 4 mit Haupt- und Nachreaktoren sowie NH_3 -Kältemittelstation

von den Montagekräften am Modell abgenommen. Die Montagearbeiten führte die **Industriemontagen (IMO)** Merseburg durch (Bild 10).

Für die zu schaffende Produktionskapazität von 25 kt/a Caprolactam wurde ein vollkommen neuer HAS-Betriebsteil errichtet. Schwerpunkte wurden gelegt auf die Verbesserung des Umweltschutzes, der Energieausbeute, der Arbeitsbedingungen für das Anlagenpersonal sowie auf die Reduzierung der Störanfälligkeit der Anlage. Der Bereich SO_2 -Rauchgaserzeugung wurde durch einen Umformer und zwei Schwefel-Simultanverbrennungsanlagen erweitert (Bilder 8 und 10). Ein großes, nicht genutztes Energiepotential steckte noch in den SO_2 -Rauchgasen der Verbrennungsanlagen. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde das Gas in Direktgaskühltürmen von ca. $450\text{ }^\circ\text{C}$ auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und so viel nutzbare Energie vernichtet. Mit dem neuen Projekt konnte eine Maßnahme umgesetzt werden, die schon lange in den Köpfen herumschwirrte, aber aus Geldmangel bisher nicht realisiert werden konnte. Jetzt wurde die Chance genutzt, das Rauchgas der Verbrennungsanlagen über Rauchgasabhitzeeinrichtungen zu leiten, die einen 2,3 MPa-Dampf produzierten, der als 1,6 MPa-Dampf überhitzt in das Werksnetz abgegeben werden konnte. Das entlastete deutlich die Wärmetauscher in der Direktgaskühlung. Durch diese und andere kleinere energetische Neuerungen im Bereich der Kühlwasserbereitstellung erübrigten sich für den Gesamtkomplex HAS weitere Investitionsmaßnahmen.

Ein Schwerpunkt innerhalb des Projektes war die Neuausrichtung der HAS-Anlage mit den Stufen Disalzherstellung und Hydrolyse. Für die Konstruktion und Auslegung war das Verfahrenstechnikteam um Dipl.-Ing. Hartmut MÜLLER von der Zentralen Forschung verantwortlich. In die Anlagenteile flossen die neuesten Erkenntnisse zum Stoffaustausch (Performgridpackungen) und zur Reaktorkonstruktion ein. Im Gegensatz zu den vorhandenen Disalzsträßen wurde auf Freibauweise gesetzt (Bild 9).



Bild 10 Erdgasgestützte H_2S /Schwefelverbrennungsanlage mit Brennkammer, Primärabhitzeteil und Analysenhaus nach dem Aufbau durch IMO Merseburg Bau A 384, um 1997 (vgl. Bild 8)

Dadurch war es möglich, den Vorreaktor auf den Kopf des Hauptreaktors zu setzen. Die neue Disalzstraßenanlage bestach nun durch ihre Kompaktheit und gute Bedienbarkeit. In den Jahren 1990-97 wurde die Anlage in sehr unterschiedlichen Belastungsstufen betrieben: 1992 mit absoluter Niedriglast (für 25 kt/a Caprolactam) und 1997 mit Maximallast (für 40 kt/a Caprolactam). In allen Fällen konnten Stoffaustausch und Umsatz gewährleistet werden.

Eine grundlegende Veränderung vollzog sich im Hydrolysebereich, wo mit dem Neuaufbau die Gesamtkapazität für alle vier Disalzanlagen geschaffen wurde, denn die ständigen Defekte an den Hydrolysebehältern der Altanlagen belasteten das Reparaturbudget erheblich. Da mit dem Neuaufbau keine zusätzlichen Arbeitskräfte vorgesehen waren, musste etwas Entscheidendes passieren. Es wurde beim Aufbau von vier neuen Hydrolysestraßen mit jeweils zwei Reaktoren auf den Einsatz von Titan gesetzt. Das war für diese Zeit eine radikale Maßnahme. Dieser Investitionsteil stellte wegen des zu verarbeitenden Titans an die Anlagenbauer sehr hohe Anforderungen. Mit dem Bau beauftragte CLG den Chemieanlagenbau Stassfurt, der für diese nicht alltäglichen Arbeiten das notwendige Wissen besaß. Alle Arbeiten zum Bau der Reaktoren mussten in einem luftdicht abgeschlossenen Zelt unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Für die Schweißer war das ein sehr anstrengender Job. Es sei erwähnt, dass für die notwendigen 8 Reaktoren das gesamte strategische Titanmaterial der DDR für ein Jahr verbraucht wurde.

Von außerordentlicher Bedeutung und neu für den Produktionsbereich HAS war die Errichtung einer komplexen Sammelstelle für Abprodukte aller Teilanlagen. Bisher war das sehr einfach gelöst, in dem bei Störungen oder notwendigen Reparaturen die Abprodukte aus Reaktoren, Behältern oder Rohrleitungen ohne Vorbe-

handlung in das betriebsinterne Abwassersystem abgeführt wurden. Für die neu zu errichtende komplexe Sammelstelle wurde eine großflächige säurefeste Tiefgrube gebaut, in der für alle Einsatzstoffe, Zwischen- und Endprodukte, für saure Wässer und flüssiges öbelastetes Ammoniak separate Auffangbehälter mit entsprechenden Fördereinrichtungen standen (Bild 11). Diese Investition bedeutete einen großen Schritt zu einer umweltkonformen Produktion, konnten doch erstmals alle diese Stoffe aufgefangen und entweder einer Wiederverwertung zugeführt oder neutral behandelt in das Abwassersystem des Werkes abgeführt werden.

Ein nicht zu unterschätzendes Investitionsobjekt war der 1986 errichtete Bau des Zentralen Bedienstandes A 308 a (Bild 12). Mit diesem waren mehrere Dinge verbunden. Alle Teilobjekte waren nur noch von der im obersten Stockwerk befindlichen Messwarte aus bedienbar, die Werkstätten für Elektro- und MSR-Technik wurden darin untergebracht und das Anlagenpersonal erhielt Sozialräume, die mit Toiletten ausgestattet waren. Letzteres war ein besonderes Problem innerhalb vom Werk I, wo es bis in diese Zeit nur in den zentralen Straßen öffentliche Toiletteneinrichtungen gab.

Die Umrüstung der dezentralen Bedienstände in der neu geschaffenen Messwarte gestaltete sich bei laufendem Betrieb als sehr schwierig. Das konnte nur von betriebszugehörigem Personal ausgeführt werden. Parallel zu diesen Arbeiten liefen die Montagearbeiten für alle neuen Teilobjekte durch die polnische Firma Mera-Pnefal. Das ganze Investitionsprogramm wurde unter schwierigsten Bedingungen für alle Beteiligten durchgeführt, denn mit Ausnahme kurzzeitiger Tages-Unterbrechungen im Produktionsablauf liefen alle Altanlagen ohne Einschränkung der Kapazität weiter. Es ging alles gut, weil in der Realisierungsphase ein zusätzlicher Sicherheitsingenieur für die Umsetzung

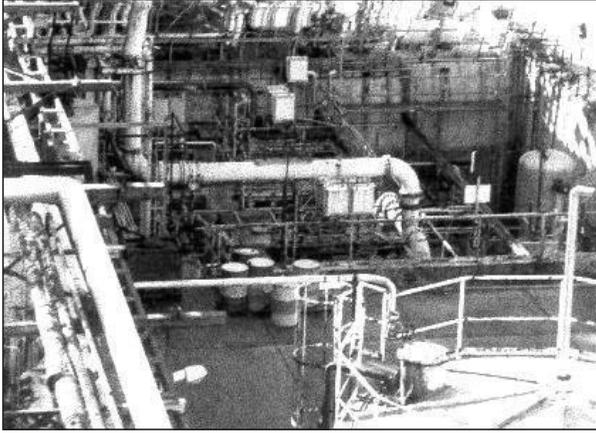


Bild 11 Sauerwasser- und Restprodukte-Sammelsystem, 1987

des Sicherheitskonzeptes eingesetzt wurde, der die Baustelle und die auf dieser tätigen Monteure rund um die Uhr betreute.

Die Inbetriebnahmen der Teilanlagen erfolgten gestaffelt. Mit dem Umformer 4 im Jahre 1985 begann alles und endete mit den Hydrolysestraßen 3 und 4 im Jahre 1988. Letztere lösten die Hydrolysebehälter im Bau 377 vollständig ab. Alle Inbetriebnahmen erfolgten unter Mithilfe eines professionellen Anfahrteams, das vom CLG bereitge-



Bild 12 1986 errichteter Bau A 308 a mit zentralem Bedienstand (3. Stock), Elektro- und MSR- Werkstatt (Erdgeschoss rechts) und Sozialeinrichtungen für die Belegschaft (Erdgeschoss: Aufenthaltsraum und Toiletten, 1. Stock: Umkleide- und Baderäume, 2. Stock: Umkleideräume und Toiletten für weibliches Personal, E/MSR-Raum Steuerungstechnik und Niederspannungsverteilung)

stellt wurde. Mit der planmäßigen Fertigstellung der Anlagen wurde das vorgegebene Ziel erreicht, HAS für 78 kt/a Caprolactam zu erzeugen. Kaum fertig, wurden neue Produktionsziele vorgegeben, nämlich auf 85 kt/a Caprolactam zu steigern, weitere Teilautomatisierungen vorzunehmen und Arbeitskräfte einzusparen. Erstmals setzte man sich mit dem Gedanken auseinander, Caprolactam in das NSW (Nichtsozialistisches Wirtschaftsgebiet) zu verkaufen, um mit den daraus erwirtschafteten Devisen Ausrüstungen erwerben zu können, die weder in der DDR noch in anderen Ländern des sozialistischen Auslandes zu erhalten waren. Der Gedanke wurde Wirklichkeit. Es wurden unter Anderem folgende Ausrüstungen für den Bereich HAS gekauft:

- frequenzgesteuerte Verdichter mit doppelt wirkender Gleitringdichtung der Firma FIMA (Fischachthaler Maschinenfabrik/Baden-Württemberg) ersetzen zwei H₂S-Rohgas-Gebläse, die den Sicherheitsstandard nicht mehr erfüllten,
- säurebeständige, gasdichte, fernbedienbare Gasklappen für die kalten SO₂-Rauchgasleitungen dienten als Ersatz für die Tauchtöpfe in den SO₂-Leitungen zu den AHS- und Disalzanlagen,
- automatische Analysegeräte der Firma Methrom ersetzen die bisherige Arbeit der Schichtlaboranten,
- glasfaserummantelte Polyethylenleitungen (GUP-Leitungen) ersetzen die Leitungen aus Stahl/Gummi im gesamten HAS-Bereich.

Mit dem bis 1990 vollzogenen Einbau der Ausrüstungen in die entsprechenden technologischen Objekte wurde ein hoher Standard in der Effektivität und Anlagensicherheit erreicht. In einigen Verfahrensstufen liefen die Handlungen teilautomatisiert ab, das setzte Arbeitskräfte frei. Zudem kam im Jahr 1988 im Bereich Disalzerzeugung ein Rechner zum Einsatz, mit dem das Fahrregime der Disalzreaktoren optimiert werden konnte.

Das Ende der H₂S-Verarbeitung in der Leunaer HAS-Anlage (1990-98)

Mit der "Wende" 1989/90 traten tiefgreifende Änderungen ein. Die Planwirtschaft hatte ausgedient. Plötzlich musste Caprolactam unter marktwirtschaftlichen Bedingungen verkauft werden. Die Produktionselbstkosten für eine Tonne Caprolactam lagen mehrere hundert DM über dem Weltmarktpreis, der durch den Zusammenbruch der osteuropäischen Polyamid 6-Verarbeiter unerwartete Tiefen erreichte. Gleichzeitig verlor das Nebenprodukt Ammoniumsulfat an Wert. Damit war das Leuna-Caprolactam nicht mehr konkurrenzfähig. Die Produktion konnte nur deshalb aufrecht erhalten werden, weil der in der DEA (Diethanolaminabsorption)-Wäsche in der Direktion Erdöl/Olefine angefallene Schwefelwasserstoff über das RASCHIG-HAS-Verfahren entsorgt werden musste. Zudem wurde der Verkauf des Caprolactams staatlich gestützt. Ein Teil der Produktionsanlagen wurde außer Betrieb genommen. 1992 sank die Caprolactamproduktion auf ein Minimum von 24 kt/a. Es wurde nur noch mit den in den Jahren 1985-88 errichteten Anlagen weiter produziert.

Da 1990 keine anderen ausreichenden Verarbeitungskapazitäten (wie z.B. CLAUS-Anlagen) zur Verfügung standen, wurde in den Jahren 1990-92 in unmittelbarer Nachbarschaft zum HAS-Anlagenkomplex im Werksteil I eine CLAUS-Sulfreen-Anlage von den Firmen CLG (3-stufige CLAUS-Anlage, Bild 13) und Voest-Alpine/Lurgi (Sulfreenstufe) errichtet, um die H₂S-Verarbeitung ohne Einschränkung absichern zu können. Dieser Anlagenkomplex war bereits in den 1980er Jahren im Leuna-Werk geplant worden.

Solange im Leuna-Werk Synthesegase aus Koks (BRASSERT-Generatoren, Koksvergasung), Kohlenstaub (WINKLER-Generatoren,

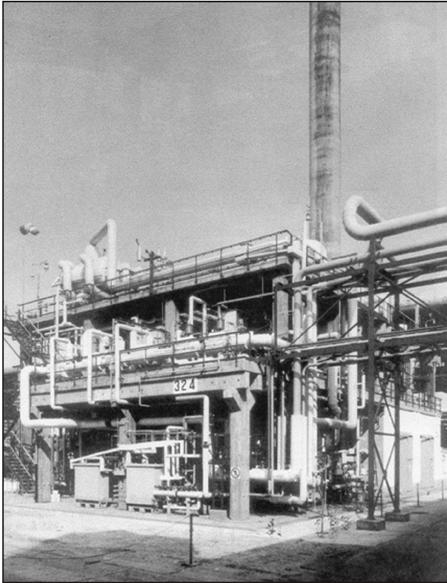


Bild 13 CLAUS-Anlage in B 324, 1992



wurde HAS nur noch über die nasskatalytische NO-Hydrierung im Werksteil II produziert. In den Jahren 1998/99 wurden die beiden Anlagenkomplexe abgerissen und verschrottet bzw. zu Bauzusatzstoffen verarbeitet (Bild 15). Die Rekultivierungsarbeiten des alten Industriegeländes wurden 2003 beendet.

Bild 14 (links mitte)

Letzte Besprechungsrunde zwischen H₂S-Rohgasproduzenten und Verarbeitern im Juni 1997, v.l.: Adolf SCHILLING, der Autor, Konrad FULDE, Walter RÖMBKE, Norbert LEETSCH, Dr. SCHILLE, Günter ENGE †, Roland THOMAS.



Bild 15

Am Ende blieb vom alten RASCHIG-HAS-Betrieb nur noch ein Haufen Schrott

Die katalytische NO-Hydrierung

Auf der Suche nach einem alternativen Verfahren zur HAS-Herstellung

Mit den politischen Veränderungen 1989/90 in der DDR und der Öffnung des Wirtschaftsraumes kam es zu erheblichen Turbulenzen im Absatz der in Leuna produzierten Produkte. Besonders empfindlich traf es den Verkauf von Caprolactam und Ammoniumsulfat. Allen Verantwortlichen in der Direktion Caprolactam und Plaste war klar, dass auf Dauer mit dem HAS-RASCHIG-Verfahren und der räumlichen Trennung dieses Anlagenkomplexes von der Caprolactamanlage nicht erfolversprechend weiter gearbeitet werden konnte. Auf dem Gebiet der HAS-Herstellung richtete sich deshalb der Blick auf ein neues anorganisches Verfahren, vorrangig auf das nasskatalytische NO-Hydrier-Verfahren der BASF.

So wandte sich noch im Jahr 1990 der damalige Betriebsdirektor der Direktion Caprolactam und Plaste, Dipl.-Ing. Norbert LEETSCH, an die BASF, um die Lizenz zur Herstellung von Hydroxylamin zu erwerben. Die Antwort kam schnell und enthielt ein klares "Nein". Parallel dazu wurden die Kontakte von Norbert LEETSCH zu Caprolactambetrieben und Forschungseinrichtungen in der ehemaligen Sowjetunion weiter gepflegt. Dort war die Ingenieur- und Forschungseinrichtung der Stickstoffindustrie in der Ukraine (UkraGIAP) mit dem Kopieren und Weiterentwickeln der für eine Anlage in Schtokino in der damaligen Sowjetunion von der BASF erworbenen Lizenz für die Herstellung von Hydroxylamin nach dem nasskatalyti-

schen NO-Hydrier-Verfahren beauftragt. Da der Lizenzvertrag nach 10 Jahren abgelaufen war und UkraGIAP nicht mehr an die Lizenzvorgaben der BASF gebunden war, konnte sie ein modifiziertes Verfahren auf Basis der BASF-Lizenz nun selbst an Dritte vergeben. So kam 1994 der Lizenzvertrag zwischen UkraGIAP und der damaligen Leuna-Werke AG/Direktion Caprolactam und Plaste zustande. Der Abschluss des Vertrages war gekoppelt mit der gleichzeitigen Übergabe des Basic Design für den Aufbau einer NO-Hydrieranlage für 76 kt/a Hydroxylammoniumsulfat (HAS), was einer Caprolactamproduktion von 100 kt/a entsprach. Mit diesem Lizenzvertrag wurde die Basis geschaffen, dass die belgische DOMO-Gruppe mit Hauptsitz in Gent/Belgien die Anlagen zur Produktion von Caprolactam per 1.4.1994 erwerben und die DOMO Caproleuna GmbH gründen konnte.

Verfahrensablauf

NO-Gaserzeugung

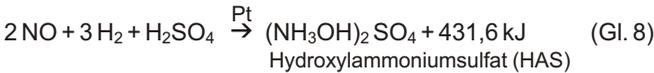
Die NO-Gaserzeugung wird in zwei unabhängig voneinander arbeitenden Straßen vorgenommen, bestehend aus je einem Ammoniakverbrennungs- und einem Sauerstoffreduktionsreaktor. Dabei werden Ammoniak mit Sauerstoff und Dampf in vorgegebenen Verhältnissen gemischt. Die Verbrennung zu NO-Gas im Ammoniakverbrennungsreaktor erfolgt bei 900-950 °C und ca. 250-300 kPa über mehreren Platin (Pt)-/Rhodium-Netzen, wobei in geringem Maße das Stickoxid (NO) zu Distickoxid (N₂O) und Stickstoff (N₂) reduziert wird (Gl. 5-7):



Die Reaktionswärme aus dem NH₃-Verbrennungsprozess wird zur 1,6 MPa-Dampf-erzeugung genutzt. Bild 16 zeigt die Anlage im Überblick.

Katalytische NO-Hydrierung und Abgasverwertung

Die katalytische NO-Hydrierung läuft in Reihe geschalteten Reaktoren in zwei Straßen unter Druck bei einer mäßigen Temperatur ab (Gl. 8, Bild 17).



Zum Einsatz kommt eine hochreine Schwefelsäure, die DOMO Caproleuna selbst produziert. Der ca. 20 %-igen Schwefelsäure wird als Kata-

lysatoren Platin auf feinkörnigem Elektrographit zugegeben. Die gleichmäßige Verteilung des Katalysators im Reaktor gewährleistet ein Rührer. Unterhalb des Rührers wird über einen Gasverteiler das NO/H₂-Gemisch dem Reaktor zugeführt. Das NO-Gas wird mit reduziertem Hochdruckwasserstoff im Verhältnis H₂ : NO = 1,2 : 1 gemischt. Aus sicherheitstechnischen Gründen (das Eingangs-Gasgemisch ist hochexplosiv) erfolgt die Mischung der beiden Gase in zwei Stufen, wobei erst unmittelbar vor dem Eingang zum Reaktor das endgültige Mischungsverhältnis durch die Restzugabe von NO-Gas erreicht wird.

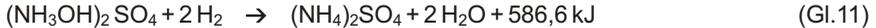
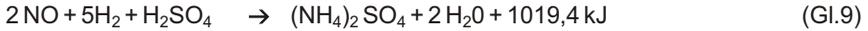
Als Nebenreaktion kann in Abhängigkeit von der Qualität des Katalysators und der Säure (bei Schwermetallbelastung) die Reaktion zum



Bild 16 HAS-Anlage im Werksteil II mit Ammoniakverbrennung im eingehausten Teil

Ammoniumsulfat erfolgen (Gl. 9). Parallel dazu wird Stickoxid zu Distickoxid hydriert (Gl. 10):

raturniveau in den Reaktoren wird gehalten durch innen- und außenliegende Kühlslangen, die mit Rückkühlwasser oder Kaltkonden-



Als weitere Nebenreaktionen können die Platin katalysierte Zersetzung des gebildeten HAS zu Ammoniumsulfat und Distickoxid ablaufen (Gl. 11 und 12). Sie treten vornehmlich dann auf, wenn der Pt-Katalysator nicht ausreichend selektiv ist.

sat (Innenschlangen) beaufschlagt werden. Das die Hydrierreaktoren verlassende Abgas, bestehend aus Wasserstoff, Stickoxid und Distickoxid, wird der Abgasverwertungsanlage zugeführt. Dort wird das Abgas in der ersten Brennkammerstufe sauerstoffreduziert und in der zweiten Stufe mit Sauerstoffüberschuss verbrannt. Die nach dieser Stufe noch vorhandenen Stickoxide werden über eine DeNO_x-Katalysatorstufe geleitet, in der die Restumsetzung zu Stickstoff und Wasser vollzogen wird (Denitrierung).

Jeder Hydrierreaktor erhält in Abhängigkeit des Umsatzgrades und seiner Abgaswerte die erforderliche Zuführung an NO/H₂-Gemisch. Die HAS-Konzentration erhöht sich kontinuierlich bis zum letzten Reaktor der Reihe. Das Tempe-



Bild 17 NO-Hydrierstraßen mit Katalysatorbau (eingehaust)

Der für den NO-Hydrierprozeß notwendige Katalysator wird im Unternehmen selbst hergestellt (Bild 17). Die Regenerierung des Katalysators wird in Abhängigkeit von der Umsatzleistung und der Nebenproduktbildung in den Reaktoren durchgeführt.

Aufbau der neuen HAS-Anlage

Die DOMO Caproleuna GmbH beauftragte die Firma John Brown/Niederlande als Generalauftragnehmer für alle neu aufzubauenden wie auch zu rekonstruierenden Anlagen. Sie übernahm selbst das Detailingenieurung für den nasskatalytischen NO-Hydrier-Komplex und führte die Projektierung 1994/95 aus. Das Basic Ingenieurung von UkraGIAP konnte in der Form nicht übernommen werden, weil Teilkomplexe nicht mehr dem inzwischen erreichten verfahrenstechnischen Entwicklungsstand entsprachen. Die Mitarbeiter von DOMO Caproleuna mussten mit den Ingenieuren von John Brown Teilstufen des Verfahrens neu konzipieren, vor allem unter den Gesichtspunkten Anlagensicherheit, Umweltschutz und Energieeffizienz. Dadurch unterscheidet sich der Leunaer HAS-NO-Hydrier-Anlagenkomplex von allen anderen bisher errichteten NO-Hydrier-Anlagen hauptsächlich in Folgendem:

- ein Großteil der Anlagen wurde in Freibauweise errichtet,
- das Abgas der NO-Hydrierstufe kann sowohl einer Abgasverwertungsanlage mit integrierter DeNO_x-Stufe als auch einer parallel geschalteten Fackelanlage zugeführt werden (letzteres wird nur im Störfall der Verwertungsanlage praktiziert).

Der Aufbau der Neuanlagen im Werksteil II erfolgte in den Jahren 1995/96 (Bild 18, Seite 72). Infolge des harten Winters 1996/97 erga-

ben sich große Schwierigkeiten beim Anfahrtrieb. Hauptproblem war zudem, dass der Platin-Katalysator durch fälschlicherweise zum Einsatz gekommenen Materials Hasteloy B anstelle von C schwermetallvergiftet war und vollständig regeneriert werden musste. Über vier Monate wurde Tag und Nacht der Katalysator aufgearbeitet, ehe dann im August 1997 das Problem gelöst war und eine stabile Produktion erreicht wurde. Das ermöglichte die vollständige Außerbetriebnahme der HAS-Anlage im Werksteil I im September 1997 (s.o.).

Mit der Inbetriebnahme des NO-Hydrieranlagenkomplexes im Werksteil II wurde die wesentliche Voraussetzung für eine stabile kostengünstige Caprolactamproduktion auf hohem Niveau geschaffen. In den Jahren bis 2013 wurden in den nasskatalytischen NO-Hydrierkomplex immer wieder technologische Verbesserungen eingebracht, so dass die Caprolactamproduktion auf 160 kt/a gesteigert werden konnte. ■

Die Chronologie der Leunaer HAS-Anlage

Tabelle 2 Chronologie der HAS-Anlage 1965-99 (verwendete Kürzel für Maßeinheiten und Produktnamen s. Tabelle 3, für Verfahrens- und Firmennamen s. Tabelle 4, Seite 71)

Jahr	Ereignis/Aktivität (Ursachen/Folgen)
1964-67	<ul style="list-style-type: none"> • Bau der HAS-Anlage im Norden Werksteil I und der neuen Caprolactamanlage im Werksteil II im Rahmen der Umsetzung des Chemieprogrammes.
1967/68	<ul style="list-style-type: none"> • Inbetriebnahme und Stabilisierung des HAS-Anlagenkomplexes mit den H₂S-Umformern 1-3, der SO₂-Rauchgaskühlung mit dem Direktgaskühlturm Ost und dazugehörigem Sauerwasserkreislauf, den Bleiröhrenkühlern Ost und West, den Disalzanlagen Nord und Süd, den Absorptionskälteanlagen Süd und Nord, 7 Hydrolysebehältern und der AHS-Anlage 4.
1.12.1969	<ul style="list-style-type: none"> • Die Betriebsdirektion Caprolactam wird im Rahmen der Neustrukturierung des Leuna-Kombinates gebildet.
1969	<ul style="list-style-type: none"> • Außerbetriebnahme der SO₂-flüssig-Anlage im Bau A 378 und der AHS-Anlage 1 in A 307. • Außerbetriebnahme der "Ihlenburg" (in der Blättchenschwefelproduktionsanlage wird kein fester Schwefel mehr produziert).
1969/70	<ul style="list-style-type: none"> • Aufbau und Inbetriebnahme Abgasturm A302, das Abgassystem an der Südseite A 377 geht außer Betrieb (Immissionswerte um den HAS-Betrieb verbessern sich deutlich).
1970	<ul style="list-style-type: none"> • Außerbetriebnahme der AHS-Anlage 2 in A 307. • Leistungssteigerung und Stabilisierung der HADS-Produktion durch Einspritzen von SO₂-flüssig aus Bau 377 in die Reaktoren 4/21 der Disalzstraßen. • Erste Schwefeinspritzversuche an der Brennkammer des CLAUS-Ofens 4. • Umrüstung der AHS-Anlage von Glas- auf V₂A-Leitungen.
1973	<ul style="list-style-type: none"> • Rationalisierungsmaßnahme an den Disalzstraßen: Umrüstung von 3- auf 2-Reaktorkaskade mit nachgeschaltetem Reaktor. • Inbetriebnahme des 2-Zellen-Ventilatorrückkühlwerkes B 336 mit einer Leistung von 3.600 m³ Kühlwasser (das bis dahin für HAS arbeitende Rückkühlwerk A 347 wird von der Direktion Synthesegas übernommen).
1973/74	<ul style="list-style-type: none"> • Demontage der SO₂-flüssig-Produktionsanlage in A 378.
1974	<ul style="list-style-type: none"> • Umverlegung des Bedienstandes der CLAUS-Anlage von A 384 f nach A 384 l.

DIE GESCHICHTE DER LEUNAER HYDROXYLAMMONIUMSULFAT (HAS)-ANLAGE

Jahr	Ereignis/Aktivität (Ursachen/Folgen)
1974/75	<ul style="list-style-type: none"> • Umrüstung des Bedienstandes A 384 f zum Aufenthaltsraum. • Aufbau der Disalzstraße 3 und der Kompressionskälteanlage A 378 (arbeitet nach der Schaumstrahlabsorbertechnologie).
1979	<ul style="list-style-type: none"> • Bedienstände der AHS-Anlagen 3 und 4 werden in A 307 zusammengelegt.
1981	<ul style="list-style-type: none"> • Aufbau und Inbetriebnahme der Druckhydrolyse A 377 d.
1981/82	<ul style="list-style-type: none"> • Demontage der CLAUS-Anlagen 2 und 3 mit Nachverbrennung (Schaffung von Baufreiheit für eine neue Verbrennungsanlage).
1982	<ul style="list-style-type: none"> • Rekonstruktion der AHS-Anlage 4: Verlegung der Bedien- und Steuerpulte von A 307 nach A 377.
1982/83	<ul style="list-style-type: none"> • Aufbau der Schwefelverbrennungsanlage I A 384 im Rahmen des 52 kt/a-Caprolactamprogrammes. • Aufbau von 2 Schwefellagerbehältern in A 384 d.
1983/84	<ul style="list-style-type: none"> • Rekonstruktion der H₂S-Umformer 1-3 auf halbautomatische Brennsteuerung, Erneuerung aller Mess- und Regeleinrichtungen.
1984	<ul style="list-style-type: none"> • Inbetriebnahme der Schwefelverbrennungsanlage I für die Simultanverbrennung von H₂S und Schwefel als stabilisierendes Element für die SO₂-Rauchgasbereitstellung der HAS-Produktion (erstmalig kommt eine sicherheitsgerichtete Brennersteuerung zum Einsatz). • Außerbetriebnahme der CLAUS-Anlage 4 und Nachverbrennung II A 384. • Beschluss des Faserprogrammes sieht für Leuna eine Erweiterung der Caprolactamproduktion um 25 kt/a vor (Generalauftragnehmer für Projektierung und Errichtung: CLG)
1984/85	<ul style="list-style-type: none"> • Abriss des gesamten CLAUS-Anlagenkomplexes. • Aufbau und Inbetriebnahme des H₂S-Umformers 4 in A 384 h.
1985-87	<ul style="list-style-type: none"> • Realisierung von Maßnahmen zur Umsetzung des Faserprogrammes, Aufbau/Errichtung von: <ul style="list-style-type: none"> • 2 Luftverdichteranlagen B 384 i (Inbetriebnahme: 1986) • Steuerluftanlage A 378 (1986) • Speisewasseraufbereitung mit 2 Behältern à 50 m³ (1986) • 3 Rauchgasabhitzeanlagen in A 384 f (1986/87) • Komplexe Sammelstelle für Sauerwässer und alle anderen eingesetzten flüssigen Rohstoffe und erzeugte Zwischenprodukte in A 307 f (Inbetriebnahme: 1987)

Jahr	Ereignis/Aktivität (Ursachen/Folgen)
	<ul style="list-style-type: none"> • Disalzanlage mit Kältemittelstation sowie NH₃-Rückgassystem nach Bau F8 bzw. NH₃-flüssig-Leitung von Bau 371 zur Kältemittelstation A 307 (06/1987) • 2er Kaskaden-Hydrolyse-Straßen in A 377 d (1987) • Zentraler Bedienstand A 308 a (1987) • 2 Schwefelverbrennungsanlagen für Simultanverbrennung (1987) und der Rekonstruktion der AHS-Anlage 3 (1987) bzw. der Erweiterung von Direkt- und Indirektgaskühlung um je ein System (1987).
1988	<ul style="list-style-type: none"> • Stilllegung der Bedienstände in A 377 für die Disalzstraßen. • Aufbau und Inbetriebnahme der Hydrolyse-Straßen 3 und 4 A 377 d (Außerbetriebnahme der Hydrolysebehälter A 377 c). • Einsatz eines Rechners für das optimale Fahrregime der Einsatzstoffe in den Disalzstraßen.
1988/89	<ul style="list-style-type: none"> • Ersatz aller SO₂-Rauchgas-Tauchtöpfe durch gasdichte Schnellschlussarmaturen.
1989	<ul style="list-style-type: none"> • Aufbau und Inbetriebnahme von 2 FIMA-Verdichtern für die H₂S-Förderung in Bau 384 a (bei gleichzeitiger Stilllegung der alten Verdichter).
1989/90	<ul style="list-style-type: none"> • Ersatz aller kaltgehenden SO₂-Leitungen aus Stahl/Gummi durch GUP-Leitungen. • Einführung automatischer Analysengeräte der Firma Methrom für die analytische Überwachung des Disalzprozesses (schichtanalytische Laborkontrolle entfällt).
1990	<ul style="list-style-type: none"> • Stilllegung der Disalzstraße 3 mit Kompressionskälteanlage.
1990/91	<ul style="list-style-type: none"> • Aufbau einer CLAUS-Anlage im Bereich B 324 durch CLG (Inbetriebnahme: 06/1991 mit H₂S-Rohgas aus der DEA-Wäsche der Erdölverarbeitung).
1991	<ul style="list-style-type: none"> • Stilllegung der Disalzstraßen Nord und Süd einschließlich der Absorptionskälteanlagen. • Stilllegung der H₂S-Umformer 1 und 3 sowie Rauchgasabhitzeanlage West und Direktgaskühlung Ost.
1991/92	<ul style="list-style-type: none"> • Aufbau der Sulfreen-Anlage durch Voest-Alpine in Zusammenarbeit mit Lurgi (Technologie, Inbetriebnahme: 04/1992, über 99,5 % des eingesetzten H₂S werden zu Schwefel umgesetzt).

DIE GESCHICHTE DER LEUNAER HYDROXYLAMMONIUMSULFAT (HAS)-ANLAGE

Jahr	Ereignis/Aktivität (Ursachen/Folgen)
1992	<ul style="list-style-type: none">• Umstellung der Verbrennungsanlagen in A 384, A 384 h und A 324 auf Erdgas (die Werkstättengasverdichter in B 382 a und B 324 b werden stillgelegt).• Einbau von Entsalzungsapparaten in die Abgasleitungen der Disalz- und AHS-Anlagen (zur Verminderung der Aerosole).
1992/93	<ul style="list-style-type: none">• Umstellung des Gesamtkomplexes CLAUS-Sulfreen auf das rechnergestützte DCS-Prozessleitsystem.
1994	<ul style="list-style-type: none">• Am 1. April übernimmt DOMO den gesamten Caprolactamkomplex in Leuna und gründet die DOMO Caproleuna GmbH. Die Altanlagen im Werksteil I werden (mit Ausnahme von Ammoniumsulfat) als Pachtanlagen übernommen.• Die Caprolactamproduktion wird stufenweise wieder hochgefahren auf die Auslegungskapazität von 55 kt/a.
1994-96	<ul style="list-style-type: none">• Projektierung und Realisierung der neuen Anlagen im Werksteil II übernimmt als Generalauftragnehmer die Fa. John Brown/Niederlande.
1995/96	<ul style="list-style-type: none">• Projektierung und Bau einer Schwefelsäureanlage übernimmt die Firma Lurgi.
1996	<ul style="list-style-type: none">• Inbetriebnahmehandlungen im neuen HAS-Anlagenkomplex. Aufnahme des Probetriebes der Schwefelsäureanlage (10/1996).
1997	<ul style="list-style-type: none">• Erste nennenswerte Produktion im neuen HAS-Anlagenkomplex (04/1997).• Leuna-Raffinerie stellt die Verarbeitung von Erdöl ein, das letzte H₂S-Rohgas wird verarbeitet (06/1997).• Die H₂S-Verarbeitungsanlagen im Werksteil I werden abgefahren und stillgelegt (06-08/1997).• Die Produktion von Raschig-HAS wird mit den 3 Schwefelverbrennungsanlagen aufrechterhalten (06-09/1997).• Der neue HAS-Anlagenkomplex läuft stabil.• Die HAS-Produktion nach dem Raschig-Verfahren im Werksteil I wird eingestellt (18.9.1997, die Produkte der Altanlagen werden entsorgt).
1998	<ul style="list-style-type: none">• Die Pachtanlagen im Werksteil I werden zurückgegeben (5.3.1998).• Aufbau und Inbetriebnahme von 2 Fackelköpfen einschließlich einer DeNO_x-Stufe zur NO_x-Emissionsminderung für die Entsorgung NO-haltiger Abgase aus den Teilstufen der NO-Synthese und Hydrierung.
1999	<ul style="list-style-type: none">• DOMO Caproleuna GmbH erreicht erstmals eine Jahresleistung von 95,256 kt Caprolactam.

Tabelle 3 Kürzel für verwendete Maßeinheiten und Produktnamen

Kürzel	Name/Bedeutung
AHS	Ammoniumhydrogensulfit (Gl.2)
at	Atmosphäre: veraltet, 1 at = 9,81 x 10 ⁴ Pa
Disalz	Hydroxylamindisulfonat (HADS, s. Gl. 3)
GUP	Glasfaser ummanteltes Polyethylen
HADS	Hydroxylamindisulfonat (s. Disalz, Gl. 3)
HAS	Hydroxylammoniumsulfat (Gl. 4, 8, 11, 12)
HNO ₃	Salpetersäure
H ₂ S	Schwefelwasserstoff (Gl.1)
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
MPa	Mega-Pascal = 10 ⁶ Pa, 1 bar = 10 ⁵ Pa
NH ₃	Ammoniak (Gl. 2, 5, 7)
NH ₄ NO ₂	Ammoniumnitrit (Gl. 3)
(NH ₄) ₂ SO ₄	Ammoniumsulfat (Gl.4, 9)
NO, N ₂ O, NO _x	Stickoxid, Distickoxid, Summe Stickoxide (Gl. 5, 7, 8-10)
Pa	Pascal: Dimension des Druckes (s.a. MPa und at)
Pt	Platin
Sauerwasser	Dünnschwefelsäure
SO ₂	Schwefeldioxid (Gl.1)
Torr	1 Torr = 133,3 Pa
Werkstättengas	ein Heizgas, das identisch mit Stadtgas ist

Tabelle 4 Kürzel für verwendete Verfahrens- und Firmennamen

Kürzel	Name/Bedeutung
BASF	Badische Anilin- und Soda-Fabrik
CLG	Chemieanlagenbau Leipzig-Grimma
DEA	Diethanolaminabsorption
DCS	Data Control System (Prozessleitsystem)
DeNO _x	Katalytisches Denitrierverfahren
FIMA	Fischachthaler Maschinenfabrik (Verdichter)
GRW	Geräte- und Regler-Werk Teltow
HEROS	Heat Recovery System (Wärmerückgewinnungssystem)
IAB	Industrie- und Anlagenbau Leipzig
„Ihlenburg“	Schwefelblättchenanlage, benannt nach dem Konstrukteur
IMO	Industriemontagen Merseburg
Sulfreen	Verfahrensname der Lurgi für die Feinreinigung schwefelhaltiger Dämpfe



Bild 18 Blick auf die Caprolactamanlage der DOMO Caproleuna GmbH im Werksteil II des Leuna-Werkes, im Vordergrund die Anlagenteile der neuen HAS-Anlage, 1998 (vgl. mit Bildern 27 und 37 im Beitrag R. PESTER)

Autorenvorstellung



Manfred KRETSCHMAR

- 24.6.1941 geboren in Leipzig
- 1955-57 Mittelschule in Leipzig
- 1957-60 Chemielaborantenlehre in der Plasta- und Kunstharzfabrik Espenhain
- 1960-62 Hochschulreife an der ABF der KMU Leipzig
- 1962-67 Chemiestudium an der TH Leuna-Merseburg
- ab 1967 Tätigkeiten im Leuna-Werk
- 1967-69 Betriebsassistent im HAS-Betrieb der Hauptabteilung Synthesegas
- 1969-72 Rationalisierungingenieur in der Direktion Caprolactam
- 1972-83 Abschnittschemiker in der Abteilung HAS
- 1984-89 Investitionsingenieur in der Direktion Caprolactam und Plaste
- 1989-92 Projektleiter CLAUS-Sulfreen-Komplex
- 1992-94 Abteilungsleiter HAS
- 1994-2003 Betriebsleiter HAS-Anlagen Werksteile I + II
- 2003-09 externer Berater/Leiter von Projekten der DOMO Caproleuna GmbH
- seit 2003 Vorruhestand/Beratertätigkeit/Rentner

Gerhard MEIER – Vater des Leuna-Caprolactams

Gerhard MEIER wurde am 18.9.1911 in Medenau/Ostpreußen geboren. 1917-21 besuchte er die Schule in Allenstein, ging 1921 auf die Bessel-Oberrealschule in Königsberg und legte dort Ostern 1930 das Abitur ab. 1930-33 studierte er an der Albertus-Universität Königsberg Chemie, Physik und Mineralogie. Nach einer Assistenz im physikalisch-chemischen Praktikum der Universität promovierte er 1936 bei Fritz EISENLOHR.

Nach der Ableistung des Militärdienstes 1936/37 trat er 1938 in die Versuchsabteilung des Leuna-Werkes ein. Durch die Erfindung von Paul SCHLACK war genau zu dieser Zeit das Caprolactam wirtschaftlich interessant geworden und er hatte das Glück, sofort in die Arbeiten zur Entwicklung eines großtechnischen Verfahrens für dieses Produkt einbezogen zu werden. Bei der Verfahrensentwicklung, dem Aufbau und Betrieb einer Pilotanlage sowie bei der Vorbereitung einer großtechnischen Anlage, die 1942 in Leuna etwa zeitgleich mit einer Anlage in Ludwigshafen als weltweit erste Capolactamanlagen in Betrieb gingen, hat Gerhard MEIER (Bild 1) Pionierarbeit geleistet. In den Berichten, die dem Autor von ihm zur Verfügung gestellt wurden, schildert er, wie unter primitiven, teils abenteuerlichen Bedingungen gearbeitet werden musste (s.a. Beitrag R. PESTER). Trotzdem war das Verfahren so gut ausgearbeitet, dass bereits 1943 über 1.000 t Caprolactam produziert werden konnten.

Die massiven Bombenangriffe der Alliierten unterbrachen diese Entwicklung. Im April 1945 besetzte schließlich die US-Army das Leuna-

Werk. Als dann im August vereinbarungsgemäß die Rote Armee kam, waren die Tresore mit den Forschungsberichten leer. Als Kriegsbeute blieb nur das Wissen in den Köpfen der Chemiker und Ingenieure. Deshalb mussten am 22.10.1946 in einer konzertierten Aktion eine ganz Reihe von Spezialisten mitsamt ihren Familien die

Reise in die Sowjetunion antreten. Neuer Arbeitsort für Gerhard MEIER war nun Dzerzhinsk nahe dem heutigen Nishniy Novgorod (Bild 2). Dort fand er auch die 1946 demonitierten Ausrüstungen der Leunaer Caprolactamanlage vor. Hier stand er nun zusammen mit anderen Fachkollegen vor der Aufgabe, eine Caprolactamfabrik aufzubauen.



Bild 1 Gerhard MEIER in den 1960er Jahren

1982 hatte ich Gelegenheit mit einer Leuna-Delegation den Chemiebetrieb in Dzerzhinsk zu besuchen und wurde dort als Leiter der Leunaer Caprolactamproduktion vorgestellt. Eine der ersten Fragen der sowjetischen Fachkollegen an mich war: "Was macht Dr. Meier?" Nachdem mehr als 30 Jahre vergangen waren, kann es wohl kaum ein größeres Lob für die dortige Tätigkeit von Gerhard MEIER geben.

Am 5.6.1951 kehrte er mit anderen 'Russlandfahrern' nach Deutschland zurück und nahm seine Arbeit im Leuna-Werk wieder auf. 1952 wird Gerhard MEIER Betriebsleiter der Caprolactamfabrik im Leuna-Werk. In den darauf folgenden Jahren stellt



Bild 2 Gerhard MEIER mit Ehefrau Ursula und den Kindern Wiltrud und Isld 1948 in Dzershinsk

er zusammen mit seinen Mitarbeitern den gesamten Prozess auf kontinuierliche Fahrweise um und steigert so die Caprolactamproduktion von 2.000 t im Jahr 1952 auf 17.600 t im Jahr 1967 (s.a. Beitrag R. PESTER). 1957 wurde er als "Verdienter Techniker des Volkes" ausgezeichnet.

Für mich als Betriebschemiker und später als Betriebsleiter der benachbarten Cyclohexanonfabrik war Gerhard MEIER eine hoch geschätzte Persönlichkeit. Auch im Kollegenkreis der damaligen Organischen Abteilung/Gruppe II genoss er ein hohes Ansehen. In den Betriebsleiterbesprechungen hat das der Leiter dieser Gruppe, Dr. Kurt SPOHN mehrfach zum Ausdruck gebracht und Gerhard MEIER als vorbildlichen Betriebsleiter charakterisiert (Bild 3).

Ab 1962 war Gerhard MEIER an den Projektierungsarbeiten für eine neue Caprolactamanlage beteiligt, die allerdings durch Unterbrechungen und die sogenannte "Störfreimachung" keinen

optimalen Verlauf nahm. Auch wurden von Gerhard MEIER entwickelte und in der alten Anlage bereits erprobte Technologien nicht in das Projekt übernommen. Bei der Inbetriebnahme der Neuanlage gab es deshalb erhebliche Startschwierigkeiten. In seiner weiteren Arbeit blieb Gerhard MEIER aber dem Caprolactam treu. 1969-72 arbeitete er in einem Projektteam, das auf der Basis von Leuna-know-how an der Projektierung und Inbetriebnahme einer Caprolactamanlage in Togliatti/UdSSR beteiligt war. Von 1973 bis zu seiner Pensionierung war er als Laborleiter der neuen Caprolactamanlage im Werksteil II des Leuna-Werkes tätig.

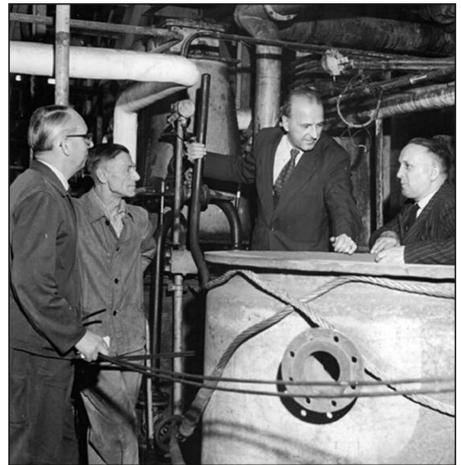


Bild 3 Sozialistische Arbeitsgemeinschaft 1959: Gerhard MEIER (2.v.r.) mit Apparatefahrer Willi SCHRÖDER, Obermeister Walter BOCK und Ingenieur Friedrich LAUTENBACH (v.l.) an einem Umlagerungsrührwerk

Gerhard MEIER war ein forschender Industriechemiker mit Gespür und Verständnis für Ingenieurwesen und Verfahrenstechnik. Als Pionier und Vater einer der ersten Caprolactamanlagen weltweit wird er Jüngeren immer in guter Erinnerung bleiben.

Zusammengestellt und aufgeschrieben von Dr. Rolf PESTER

“Der Esel, der auf Rosen geht...” – Preisträger 2014 - Professor Dr. Klaus KRUG

Die Stadt Halle/Saale und der Saalekreis lobten am 22.3.2014 im Halleschen Neuen Theater zum 12. Male den Bürgerpreis “Der Esel, der auf Rosen geht” aus [1]. Dieser Preis ist vor allem den “Ehrenamtlichen” gewidmet. Sein historischer Bezug geht zurück auf eine Legende aus dem 10. Jh. (siehe Kasten) [2]. Die Überlieferung wird durch den 1868 im Herzen der Saale- und Salinestadt am Alten Markt errichte-



Bild 1 Eselsbrunnen am Alten Markt im Zentrum der Stadt Halle/Saale

ten Eselsbrunnen wachgehalten (Bild 1). Die bronzene Brunnenfigur wurde vom halleschen Bildhauer Heinrich KEILING (1856-1940) erschaffen. Die Schale aus Stampfbeton wurde 1906 und die Figurengruppe 1913 errichtet. 1997 erfolgten eine Restaurierung der 92 cm großen Bronzefigur durch Ulrich SEIBLIST und des Brunnenbeckens durch Peter MICHAEL und Christoph REICHENBACH [2]. Peter MICHAEL (*1938) verwandte das Sujet “Der Esel auf Rosen” 1986 schon einmal bei bronzenen Türgriffen an der zur Konzerthalle umgewidmeten Ullrichkirche. Die von Carsten



Bild 2 Preisfigur von Carsten THEUMER “Der Esel, der auf Rosen geht”

Die Legende aus dem 10. Jh. “Der Esel, der auf Rosen geht” [2]

Der Überlieferung nach wollte König Otto I. auf einer seiner Reisen auch durch die Stadt Halle kommen. Die Einwohner waren voller Vorfreude und schmückten ihre Häuser. Die Hauptstraße, die der König wohl wie alle Reisenden benutzen würde, wurde schön herausgeputzt, Fahnen wurden aufgehängt und sogar Rosen auf die Straße gestreut. Dann stellten sich die Hallenser an den Straßenrand und warteten auf ihren König. Sie warteten lange und geduldig. Endlich sahen sie in der Ferne etwas kommen. Das musste der König sein. Schon erkannten sie sein Reittier. Doch als dies und sein Begleiter näher kamen, wurden die Gesichter der Hallenser länger und länger: Es war nur der Müllerbursche mit seinem Esel, der über die Rosen stapfte. Aber wo blieb der König? Die Enttäuschung unter den Hallensern war groß, als sie erführen, was passiert war: Während sie, vermeintlich gut vorbereitet, auf das große Ereignis warteten, war der König längst durch den Ort hindurch gezogen. Allerdings hatte er eine andere Straße benutzt als die, an der die Hallenser auf ihn gewartet hatten. Und der König hatte sich gewundert, dass niemand ihn begrüßte.

THEUMER geschaffene Preisfigur ist stark an das Brunnenvorbild angelehnt (Bild 2).

Zu den Ausgezeichneten gehört in diesem Jahr auch Professor Dr. Klaus KRUG (Bild 3). Er wurde mit dem Bürgerpreis “Der Esel, der auf Rosen geht” geehrt für sein Engagement bei der Gründung des vermutlich weltweit ersten Chemiemuseums. 1993 hob er mit anderen Gleichgesinnten den Förderverein “Sachzeugen der chemischen Industrie e.V.” in Merseburg aus der Taufe und war dann über fast zwei Jahrzehnte deren unermüdlich tätiger Vorsitzender. Getreu seiner Maxime *“die etwa 100-jährige Tradition der mitteldeutschen Chemieindustrie wachzuhalten, Traditionelles zu bewahren und für die Zukunft der Jugend Angebote zu machen”* [1, 3] setzte er sich tatkräftig und uneigennützig für den Aufbau des Chemiemuseums



Bild 3
Professor Dr. Klaus KRUG im Foyer des SCI an der Hochschule Merseburg mit der Preisfigur “Der Esel, der auf Rosen geht”

Mitteilungen aus dem Verein

sowie die Durchführung und Ausgestaltung vielfältiger Aktivitäten des Fördervereins und des Schülerlabors “Chemie zum Anfassen” ein. Seither besuchten jährlich ca. 2.500 Gäste das Chemiemuseum am Campus der Hochschule Merseburg und nahmen jährlich ca. 10.000 Schüler die Angebote des Schülerlabors wahr. In den seit 1994 durchgeführten Kolloquien des Fördervereins konnten bisher insgesamt 14.805 Interessenten begrüßt werden. Das 34. Heft der Publikationsreihe “Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Mitteldeutschlands” ist gerade erschienen.

Dank seiner Initiative und dank der fleißigen Mithilfe vieler ehrenamtlicher Helfer und insbesondere in den ersten Jahren von zahlreichen Fachkräften aus dem zweiten Arbeitsmarkt sind im Technikpark des Deutschen Chemiemuseums auf dem Gelände der Hochschule Merseburg eine Fülle von Exponaten aus den alten, zum Abriss gekommenen Anlagen der umliegenden Chemiestandorte in Leuna, Schkopau und Bitterfeld ausgestellt und so für die Nachwelt bewahrt worden.

In seiner Dankesrede betonte Prof. Dr. Klaus KRUG, dass er diesen Preis stellvertretend für all diese fleißigen Helfer um ihn herum entgegennehme. Er dankte all den zahlreichen Ehrenamtlichen, die seit Jahren den Verein unterstützen und bei den vielfältigen und notwendigen Arbeiten helfen. Sein Dank ging auch an die zahlreichen Sponsoren, ohne deren finanzielles Engagement der Aufbau des Chemiemuseums und die Durchführung der anderen Aktivitäten des Vereins gar nicht möglich gewesen wären.

Zusammengestellt und aufgeschrieben von:
Dr. Dieter SCHNURPFEIL

Literaturhinweise

- [1] Mitteldeutsche Zeitung v. 24.3.2014, S. 9 und 12
- [2] www.halle.de/Kultur v. 24.3.2014
- [3] “Merseburger Beiträge zur Geschichte der chemischen Industrie Mitteldeutschlands”, Geleitworte Klaus KRUG, Heft 1 (1/1996) und Heft 33 (1/2013)

Kolloquien

Bis Mitte Mai 2014 fanden in der Kolloquiumsreihe des SCI e.V. 191 Veranstaltungen statt, an denen bisher insgesamt 14.805 Zuhörer teilnahmen. Eine Übersicht mit Angabe der Autoren und der Vortragsthemen ist dazu für die Veranstaltungen 1 bis 61 im Heft Nr. 16 (2/2000), für die von 62 bis 128 im Heft Nr. 27 (1/2007) und für die von 129 bis 175 im Heft Nr. 32 (1/2012) zusammengestellt.

Nachstehend sind alle in den Jahren 2012-14 durchgeführten und geplanten Kolloquien aufgeführt:

2012

176. 18. Oktober 2012
 Dr. Kenji KAMINO, Hannover
“Japanische Denkweise und Gefühlswelt – warum bleiben die Katastrophenopfer ruhig und gelassen?”
 (gemeinsam mit der Deutsch-Japanischen Gesellschaft Halle/Saalekreis e .V.)
 70 Teilnehmer
177. 15. November 2012
 Prof. Dr. Horst WINGRICH, Dresden, Bad Lauchstädt
“Die historische Wasserversorgung der Stadt Merseburg”
 75 Teilnehmer

2013

178. 17. Januar 2013
 Dr. Michael HAHN, Geschäftsführer der Elektrochemie Halle GmbH, Halle
“Online-Monitoring Systeme zur Betriebsüberwachung”
 45 Teilnehmer
179. 21. Februar 2013
 Dr. Jürgen DUNKEL, Langenbogen
”Ein ungewöhnlicher Streifzug durch das Periodensystem der Elemente – Geschichte, Wissenschaft und Kultur”
 100 Teilnehmer
180. 21. März 2013
 Dietrich von der WENSE, Geschäftsführer der InnospecLeuna GmbH, Leuna
“Innospec – 40 Jahre Hochdruckpolymerisation in Leuna”
 60 Teilnehmer
181. 18. April 2013
 Dr. Reinhard NITZSCHE, Leuna
“1000 Jahre Hydrologie der Aue um Hohenweiden”
 75 Teilnehmer

Mitteilungen aus dem Verein

182. 16. Mai 2013
Dr. Siegfried MÖHLHENRICH, Dessau
“Stöchiometrie, Bilanzierung und Prozessführung am Hochleistungsarbidofen”
40 Teilnehmer
183. 20. Juni 2013
Ralf SCHEFERLING, Leiter Vertrieb der ANA Prozesstechnik GmbH, Merseburg
“Die Geschichte eines traditionsreichen Merseburger Unternehmens”
50 Teilnehmer
184. 19. September 2013
Prof. Dr. Hans-Heinz EMONS, Goslar
“Weißes Gold – Meißner Porzellan”
95 Teilnehmer
185. 17. Oktober 2013
Dipl.-Ing. Bernhard BRÜMMER, zuletzt Geschäftsführer der BSL Olefinverbund GmbH, Schkopau, Stade
“Zwischen Pragmatismus und Ideologie Erinnerungen an die Ansiedlung der DOW Chemical Company in Deutschland”
100 Teilnehmer
186. 21. November 2013
Dipl.-Ing. (FH) Gerd UNKELBACH, Leiter der Projektgruppe Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP, Leuna
“Struktur, Aufgaben und Projekte des Fraunhofer Zentrums für Chemisch-Biotechnologische Prozesse”
75 Teilnehmer

2014

187. 16. Januar 2014
Prof. Dr. Bernhard ADLER, Halle
“Mit Sibirien verbunden – erster kommerzieller Datenverbund zwischen Akademgorodok (UdSSR) und der TH Merseburg”
70 Teilnehmer
188. 20. Februar 2014
Dr. Peter LÖHNERT, Dessau
“Wie wurde eine Investition in der chemischen Industrie am Ende des 19. Jahrhunderts – gezeigt am Beispiel der Farbenfabrik Wolfen 1894 bis 1896 – vorbereitet?”
70 Teilnehmer
189. 20. März 2014
Dr. MÜLLER-SYRING, Geschäftsführer der Geiger Edelmetalle GmbH, Espenhain
“Renaissance der Edelmetalle in der Industrie und als Vermögensanlage”
85 Teilnehmer

190. 17. April 2014
Prof. Dr. Beate LANGER, Hochschule Merseburg, Leuna
“Kunst kommt von Können – was Kunststoffe leisten können”
65 Teilnehmer
191. 15. Mai 2014
Dr. Mathias BECKER, Landesamt für Denkmalpflege und Archäologie, Halle
“Ausgrabungen entlang der ICE-Neubaustrecke”
105 Teilnehmer

Ausblick auf die geplanten Kolloquien des Jahres 2014

192. 19. Juni 2014
Rainer ROGHMANN, Vorsitzender der Geschäftsführung der DOW Olefinverbund GmbH,
Schkopau
**“Ausrichtung des DOW Olefinverbundes auf die Herausforderungen eines globalen
Marktes”**
193. 18. September 2014
Dr. Christoph MÜHLHAUS, Halle
“Sanierung und Privatisierung der Buna GmbH”
194. 16. Oktober 2014
Erich GADDE, Borkheide
“80jährige Geschichte der Fabrik für chemische Kampfstoffe Orgacid in Ammendorf”
195. 20. November 2014
Dipl.-Ing. Peter KECK, Merseburg
“Die bergmännische Gewinnung von Bernstein im europäischen Raum”

Zusammengestellt von Prof. Dr. Hans Joachim HÖRIG

Mitteilungen aus dem Verein

Exkursionen des SCI

Geplante Exkursionen 2014

03.06.2014	Stern-Waschmittel GmbH, Reichardtswerben
09.09.2014	Frischli Milchwerk Weißenfels GmbH, Weißenfels
Oktober 2014	Diamant Zucker KG, Könnern

Eine Übersicht über die in den Jahren 1997 bis 2007 durchgeführten 71 Exkursionen mit Angabe der besuchten Einrichtungen, der Teilnehmerzahlen und der Organisation ist im Heft Nr. 27 (1/2007) zusammengestellt. Alle in den Jahren 2008-14 durchgeführten Exkursionen sind nachstehender Tabelle zu entnehmen. Die Organisation der Exkursionen 72-120 lag in den Händen von Peter SCHMIDT. Seit Februar 2014 zeichnet Udo HEILEMANN dafür verantwortlich.

Nr.	Datum	Besuchte Einrichtung/Unternehmen	Teilnehmer
2008			
72.	10.01.2008	Dow Olefinverbund GmbH, Polypropylenanlage, Schkopau	15
73.	28.01.2008	KataLeuna	16
74.	11.02.2008	Total Raffinerie Leuna/Spergau	50
75.	25.02.2008	Evonik/STEAG Kraftwerk Leuna	20
76.	01.04.2008	Südzucker AG, CropEnergies Bioethanol GmbH, Zeitz	21
77.	10.04.2008	Orbita-Film Weißandt-Görlau	20
78.	08.05.2008	ADDINOL Lube Oil GmbH Leuna	17
79.	22.05.2008	Chemie- und Industriepark Zeitz	27
80.	27.05.2008	GUTENA Nahrungsmittel GmbH Apolda	17
81.	21.08.2008	Industrie- und Filmmuseum Wolfen	19
82.	16.09.2008	Panometer Dresden	35
83.	22.09.2008	Dispersionspulveranlage Bau E 94, Schkopau	20
2009			
84.	22.01.2009	KSB AG Werk Halle	20
85.	05.02.2009	Radeberger Gruppe KG, Leipziger Brauhaus zu Reudnitz	33
86.	12.03.2009	Mitteldeutsche Airport Holding, Flughafen Leipzig/Halle	31
87.	20.04.2009	Bundesamt für Strahlenschutz, Endlager Morsleben	14
88.	28.05.2009	Mitteldeutscher Umwelt- und Technikpark (MUT) "Hermannsschacht" Zeitz	14
89.	25.06.2009	ASISI-Panometer Leipzig "Amazonien"	11
90.	14.07.2009	Goitzsche (gemeinsam mit IVBB Halle)	20
91.	16.09.2009	Auf den Wasserstraßen Leipzigs, Bootsverleih Herold	20
92.	08.10.2009	Südzucker AG, Technisches Denkmal Zuckerfabrik Oldisleben	20
93.	12.11.2009	Echter Nordhäuser Spirituosen GmbH, Nordhausen	35

Nr.	Datum	Besuchte Einrichtung/Unternehmen	Teilnehmer
2010			
94.	27.01.2010	Zeitzer Guss GmbH, Zeitz	12
95.	10.02.2010	Tönnies Fleisch B&C, Tönnies Zerlegebetrieb GmbH, Weißenfels	30
96.	22.03.2010	Ilsenburger Grobblech GmbH, Fürst Stollberg Hütte, Ilseburg	20
97.	22.04.2010	Schiess GmbH, Werkzeugmaschinenbau Aschersleben	12
98.	27.05.2010	Fraunhofer Institut für Polymere, ValuePark Schkopau	30
99.	15.09.2010	Rotkäppchen Sektkellerei GmbH, Freyburg	13
2011			
100.	18.03.2011	Styron Deutschland GmbH, Werk Schkopau	22
101.	15.04.2011	Addinol Lube Oil GmbH Leuna	14
102.	16.05.2011	E.ON Kraftwerke GmbH, Schkopau	18
103.	22.06.2011	MVV-Umwelt Kraftwerk TREA Leuna	9
104.	21.09.2011	Südzucker AG, Technisches Denkmal Zuckerfabrik Oldisleben	5
105.	11.10.2011	WEPA Leuna	17
2012			
106.	13.02.2012	Sovello Thalheim	17
107.	30.03.2012	Dow Olefinverbund GmbH, Werk Böhlen	22
108.	29.05.2012	Addinol Lube Oil GmbH Leuna	10
109.	13.06.2012	Momentive Specialty Chemicals Leuna	10
110.	27.09.2012	CropEnergies Bioethanol GmbH, Zeitz	13
111.	05.10.2012	Flanschenwerk Bebitz GmbH, Könnern OT Bebitz	12
112.	06.11.2012	Styron Deutschland GmbH, Werk Schkopau	20
2013			
113.	25.01.2013	Fraunhofer CBP, Leuna	14
114.	28.02.2013	ARKEMA Innovative Chemistry, Leuna	18
115.	27.03.2013	ICE-Neubautrasse Erfurt-Leipzig/Halle, DB-Infozentrum VDE 8.2 Kalzendorf	8
116.	25.04.2013	LINDE Gas, Produktionsanlagen Leuna	15
117.	22.05.2013	Halde (ehemalige Buna-Werke), Schkopau	11
118.	11.07.2013	Braunkohle-Technikpark, Brikettfabrik Witznitz	8
119.	25.09.2013	Knauf Gips GmbH, Werk Schkopau-Lochau	9
2014			
120.	18.03.2014	Leuna-Harze GmbH, Leuna	13
121.	08.04.2014	Geiger Edelmetalle GmbH, Espenhain und Güldengossa	25
122.	13.05.2014	AFM Aluminiumfolie Merseburg GmbH, Merseburg	21

Zusammengestellt von Udo HEILEMANN

Quellenverzeichnis

Beitrag Rolf PESTER

- Bilder 1, 2, 4, 6-8, 28-37 DOMO Caproleuna GmbH
Bilder 3, 19, 20 und 21a durch den Autor selbst erstellt
Bild 5 Klaus TRITTMACHER, Röchling Technische Kunststoffe, Lützen
Bild 9-14 durch Literaturzitate im Text belegt
Bilder 15-17 InfraLeuna GmbH
Bilder 21b, 26, 27 von Gerhard und Ursula MEIER dem Autor zur Verfügung gestellt
Bilder 18, 22-25 Landeshauptarchiv Sachsen-Anhalt, Abteilung Merseburg, LHASA, MER, I 525
(Bild 18 Sign. 86424, Bild 22 Sign. 103265/100, Bild 23 Sign. 102793/102, Bild
24 Sign. 81510, Bild 25 Sign. 102792/102)

Beitrag Hans Joachim NAUMANN

- Bilder 1 und 2 durch Literaturzitate im Text belegt
Bilder 3 und 4 im Besitz des Autors

Beitrag Manfred KRETSCHMAR

- Bilder 1-18 DOMO Caproleuna GmbH (Dokumentation Manfred KRETSCHMAR, 1999)

Zeitzeugen vorgestellt – Gerhard MEIER

- Bilder 1 und 2 von Gerhard und Ursula MEIER dem Autor zur Verfügung gestellt
Bild 3 Bundesarchiv, Bild 183-60215-0001/Schmidt/CC-BY-SAiv/1959

Mitteilungen aus dem Verein

- Bilder 1-3 Dr. Dieter SCHNURPFEIL



The strength of chemicals.

Stark und innovativ in die Zukunft.

DOMO CHEMICALS am mitteldeutschen Chemiestandort Leuna – eine 20-jährige Erfolgsgeschichte.

Leuna, der größte Standort des Unternehmens DOMO Chemicals. In rasantem Tempo ist der traditionsreiche Caprolactam-Produktionsstrang in den letzten 20 Jahren erfolgreich restrukturiert worden. Heute ist DOMO ein Garant für die Herstellung und Lieferung von hochwertigen Polyamiden, Zwischenprodukten und Engineering Plastics in Europa, China und den USA. Mit unserem agilen und engagierten Team sowie besonderem Fokus auf Gesundheit, Sicherheit und Umweltschutz stärken wir den Standort Leuna. Als zuverlässiger Partner möchten wir auch in Zukunft aktiv zum Erfolg unserer Kunden beitragen.

DOMO Caproleuna GmbH, Am Haupttor – Bau 3101, 06234 Leuna, Germany

Phone: +49 3461 43-2200, Fax: +49 3461 43-2220, caproleuna@domo.org, www.domochemicals.com



deutsches
chemiemuseum
merseburg

