

Der schrumpfende Markt für CKW-Lösemittel

Zu Situation und Anpassungsprozessen bei Herstellern,
Regenerateuren und Händlern

von

Dr. Winfried Schwarz

Eine Recherche der Ökologischen Briefe, Frankfurt, im Auftrag von
Greenpeace e.V., Hamburg

Frankfurt, 15. Juli 1991

Der schrumpfende Markt für CKW-Lösemittel

Zu Situation und Anpassungsprozessen bei Herstellern,
Regenerateuren und Händlern

1. Inländische Produzenten und inländischer Markt
 - 1.1 Der aktuelle CKW-Verbrauch in der Bundesrepublik
 - 1.2 Verwendung, Verteilung, Wiederaufbereitungsfähigkeit
 - 1.3 Die drei inländischen Produzenten
 - 1.4 Die Marktanbieter
 - 1.5. Der Außenhandel
 - 1.6 Die Unterauslastung der CKW-Kapazitäten
 - 1.7 Export als Ventil für inländische Absatzverluste?
2. Die Wiederaufbereiter
3. Der CKW-Lösemittel-Handel
4. Strukturpassung an den Nachfragerückgang - Diagnose und Prognose
5. Die industriellen Produktionsverfahren für CKW-Lösemittel in der Bundesrepublik
 - 5.1 DOW Stade: 1,1,1-Trichlorethan aus Vinylchlorid
 - 5.2 DOW Stade: Per aus chlorhaltigen Rückständen
 - 5.3 DOW Stade: Methylenchlorid aus Methanol
 - 5.4 Wacker Chemie in Burghausen: Tri- und Per-Produktion
 - 5.5 Hoechst-Frankfurt: Methylenchlorid aus der Methanchlorierung

Anhang

Handelsnamen der Hersteller für die wichtigsten in der Bundesrepublik vertriebenen CKW-Lösemittel

Der schrumpfende Markt für CKW-Lösemittel

Zu Situation und Anpassungsprozessen bei Herstellern,
Regenerateuren und Händlern

1. Inländische Produzenten und inländischer Markt

1.1 Der aktuelle CKW-Verbrauch in der Bundesrepublik

Der Inlandsmarkt für CKW-Lösemittel ist seit 1986 stark rückläufig. Der jährliche Verbrauch neuproduzierter Ware beträgt zur Zeit für die alten Bundesländer etwa 100 000 Tonnen. Gegenüber 1986 (damaliger Verbrauch: über 180 000 Tonnen) ist das fast eine Halbierung. Nach Schätzungen des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) hatte der Inlandsmarkt 1990 für die vier wichtigsten chlorierten Lösemittel (Frischware ohne Regenerat) folgende Dimension:

Tabelle 1: CKW-Lösemittel-Markt Bundesrepublik (alt) 1990 nach VCI-Schätzung

Methylenchlorid	27 000 Tonnen
1,1,1-Trichlorethan	26 000 Tonnen
Trichlorethylen (Tri)	14 000 Tonnen
Perchlorethylen (Per)	27 000 Tonnen
<hr/>	
Gesamtverbrauch	100 000 Tonnen

1.2 Verwendung, Verteilung, Wiederaufbereitungsfähigkeit

Methylenchlorid wird für Farbabbeizung, für Kaltentlackung, als Lösemittel in der Pharmaindustrie, in der Metall- und Kunststoffreinigung eingesetzt. Die eine Hälfte der Menge wird direkt vom Hersteller an die Anwender geliefert - sofern das

Liefervolumen Tankwagengröße erreicht. Die andere Hälfte geht über den Chemikalienhandel an die Anwender.

Die anderen drei Lösemittel (Tri, Per und 1,1,1-Trichlorethan) werden vor allem zur Metallentfettung (Reinigung von Öl, Kühlschmierstoffen usw.) eingesetzt, und zwar weniger in der Kaltanwendung, sondern im Warm- bzw. Dampfbad. (Bei Per spielt außer der Metallentfettung die Textilreinigung eine bedeutende Rolle - etwa ein Drittel des Verbrauchs.) Die Anwendung von Per, Tri und 1,1,1-Trichlorethan in geschlossenen Reinigungsanlagen und -maschinen ermöglicht eine bessere Erfassung zur Wiederaufbereitung als bei Methylenchlorid, wo es wegen der offenen Anwendung kaum nennenswerten Stoffrücklauf gibt.

Am günstigsten ist der Rücklauf bei Per aus der Textilreinigung: Der relativ gering verschmutzte CKW aus der Textilreinigung ist gewissermaßen die Domäne der Wiederaufbereiter, deren rund 25 000 Tonnen Jahresproduktion in den 100 000 Tonnen Jahresverbrauch nicht enthalten sind.

Über 80 Prozent des Marktes bei Per, Tri und 1,1,1-Trichlorethan werden über den Chemikalienhandel beliefert.

1.3 Die drei inländischen Produzenten

In der Bundesrepublik gibt es zur Zeit drei Hersteller von CKW-Lösemitteln: Dow in Stade, Hoechst in Frankfurt und Wacker in Burghausen. Der vierte Hersteller in den alten Bundesländern, Hüls AG in Marl, hat 1991 seine Produktion von Per eingestellt, das er im übrigen nicht für den Lösemittelmarkt, sondern als chemisches

Zwischenprodukt für Fluor-Chlor-Ethane produziert hatte. Der Ausstieg aus dem Lösemittelmarkt war 1989 erfolgt. (Die Per-Produktion betrug bei Hüls 1990 noch 15 000 Tonnen). Die großen Kapazitäten der Buna AG in Schkopau für Tri, Per und Methylenchlorid sind mittlerweile alle stillgelegt, so daß es in den neuen Bundesländern keine CKW-Lösemittelherstellung mehr gibt.

Die inländische Produktionsmenge der verbliebenen drei Hersteller ist allerdings immer noch viel größer als der Inlandsmarkt:

Dow in Stade produziert zur Zeit jährlich über 70 000 Tonnen Methylenchlorid, 60 000 Tonnen 1,1,1-Trichlorethan und 70 000 Tonnen Per. (Das von DOW angebotene Tri kommt aus den USA). Mit einer Produktionsmenge von 200 000 Tonnen ist Dow mit Abstand größter deutscher Hersteller. (In den 70 000 Tonnen Per sind etwa 10 000 Tonnen enthalten, die nicht als Lösemittel verkauft werden, sondern als Zwischenprodukt für die chemische Weiterverarbeitung. Verarbeitungsprodukte sind nicht nur die demnächst hierzulande verbotenenen vollhalogenierten FCKW der Ethan-Reihe, sondern auch die neuen, erlaubten teilhalogenierten FCKW-Typen wie FCKW 123 u.a. Die Angaben über Methylenchlorid und 1,1,1-Trichlorethan beziehen sich dagegen nur auf Lösemittel für den Absatz außerhalb der deutschen Dow-Werke).

Die Hoechst AG produziert nur ein einziges CKW-Lösemittel, und zwar Methylenchlorid, in einer Jahresmenge von 35 000 Tonnen.

Die Wacker Chemie GmbH, die zu 50 Prozent der Hoechst AG gehört, produziert Per und Tri. Und zwar stellte Wacker 1990 etwa 16 000

Tonnen Per und 7000 Tonnen Tri als Lösemittel her. (Wacker produziert außerdem etwa 2000 Tonnen Per als chemisches Zwischenprodukt für die FCKW 113-Produktion bei der Hoechst AG. Der zweite inländische FCKW-Hersteller, Solvay in Bad Wimpfen, produziert in Deutschland die entsprechenden Vorprodukte Chloroform, Tetrachlormethan und Per nicht selbst.)

Insgesamt beläuft sich die jährliche Produktionsmenge an CKW-Lösemitteln für den Absatz (ohne Zwischenprodukt-Verwendung) gegenwärtig auf etwa 250 000 Tonnen. Davon stammen 190 000 Tonnen aus einem einzigen Werk: Dow Chemical in Stade.

Dow produziert drei CKW-Lösemittel: Methylenchlorid, 1,1,1-Trichlorethan und Per. Wacker produziert zwei CKW-Lösemittel: Per und Tri. Hoechst produziert ein CKW-Lösemittel: Methylenchlorid.

Bei 1,1,1-Trichlorethan und Tri gibt es jeweils nur einen inländischen Hersteller, bei Methylenchlorid und Per jeweils zwei.

1.4 Die Marktanbieter

Von ihrer Gesamtproduktion von 250 000 Tonnen CKW-Lösemitteln bringen die drei inländischen Hersteller nur ein Fünftel, nämlich 53 500 Tonnen, auf dem inländischen Markt unter. Obwohl die inländischen Produzenten auch auf dem Inlandsmarkt die Marktführer sind, ist der Marktanteil ausländischer Hersteller doch fast gleichgroß.

Die führenden Anbieter aus ausländischer Produktion sind erstens die französische Atochem (Ato), die zur französischen Gruppe "elf

aquitaine" gehört. Sie liefert alle vier CKW-Lösemittel aus französischer Produktion und kommt auf einen Marktanteil von etwa 18 Prozent.

Tabelle 2: Verkaufte CKW-Lösemittelmengen der inländischen und ausländischen CKW-Hersteller auf dem deutschen Markt - 1990 in Tonnen und in Prozent Marktanteil

Hersteller	Tonnen	Marktanteil in Prozent
Dow	31 500	31,5 %
Hoechst	10 000	10,0 %
Wacker	13 000	13,0 %
Inländische Produzenten:	53 500 *	53,5 %
Ato	17 800	17,8 %
ICI	11 500	11,5 %
Solvay	7 900	7,9 %
Sonstige	8 300	8,3 %
Ausländische Produzenten:	46 500 *	46,5 %
Gesamtmarkt	100 000	100 %

* In der Zahl von Dow sind außer den von Wacker verkauften Mengen 1,1,1-Trichlorethan noch 1000 Tonnen Tri-Importe von Dow aus den USA enthalten, die den ausländischen Produzenten zugeordnet werden.

Die britische ICI, die nur mit 1,1,1-Trichlorethan und Methylenchlorid (größter europäischer Methylenchlorid-Hersteller) aus dem britischen Runcorn auf dem deutschen Markt präsent ist, kommt auf etwa 12 Prozent Marktanteil. ICI hat einen Teil der Kunden der Hüls AG übernommen, als diese 1988 die Produktion des hochstabilisierten Methylenchlorid "Driverit" einstellte. An dritter Stelle der Anbieter von Importware kommt Solvay mit ebenfalls allen vier CKW-Lösemitteln - aus dem französischen Taveaux und dem belgischen ~~Chemep~~ ^{Demeppe}: Marktanteil etwa 8 Prozent.

Sonstige ausländische Anbieter wie Akzo aus den Niederlanden (nur Per), Enimont (früher: Montedison) aus Italien (nur Tri und Methylenchlorid) und Pittsburgh Plate Glass (PPG) aus den USA (nur 1,1,1-Trichlorethan, das vom Handelshaus Klöckner & Co. eingeführt

und vertrieben wird) spielen auf dem deutschen Markt nur eine geringe Rolle.

Tabelle 3: Geschätzte Verkaufsmengen der vier wichtigsten CKW-Lösemittel auf dem deutschen Markt nach Herstellern - 1990 in Kilotonnen (kt = 1000 Tonnen)

	1,1,1-Tri (26 kt)	Tri (14 kt)	Methylenchlorid (33 kt)	Per (27 kt)
Dow	12	1	7,5	11
Hoechst	-	-	10	-
Wacker	(2,6) ¹	6,5	-	6,5
Ato	4,5	2,8	4,5	6
ICI	5	-	6,5	-
Solvay	2	1,4	1,5	3
PPG	2,5	-	-	-
EniMont	-	1,7	1,3	-
Akzo	-	-	1,3	-
Sonstige	-	0,6	0,4	0,5

1) Die Verkaufsmenge von 2,6 kt 1,1,1-Trichlorethan von Wacker ist in derjenigen von Dow enthalten. Wacker bezieht das Produkt von Dow und vertreibt es unter seinem Firmennamen.

1.5. Der Außenhandel

Die Differenz zwischen der inländischen Produktion und dem Inlandsabsatz der deutschen Hersteller ist der Export.

Tabelle 4: Produktion und Export bei den vier CKW-Lösemitteln 1990

Produktion	250 000 Tonnen
Inlandsabsatz	53 500 Tonnen
Export	196 500 Tonnen

Die drei bundesdeutschen Hersteller Dow, Hoechst und Wacker exportieren drei Viertel ihrer CKW-Lösemittel-Produktion - 196 500

Tonnen. Der deutsche Export von CKW-Lösemitteln ist vier mal so groß wie der Import: 196 500 zu 46 500 Tonnen. Der Außenhandelsüberschuß beträgt etwa 150 000 Tonnen jährlich.

Die Exportabhängigkeit ist allerdings besonders stark durch die Lage bei Dow bestimmt. So beliefern deren Anlagen zur Herstellung von 1,1,1-Trichlorethan, Methylenchlorid und Per in Stade den ganzen europäischen Markt. Zum Teil gehen Lieferungen bis Japan. Von den 190 000 Jahrestonnen werden fast 160 000 ausgeführt. Das sind über 80 Prozent. Bei Hoechst macht der Export etwa ein Drittel der Produktion aus, bei Wacker etwa die Hälfte.

1.6 Die Unterauslastung der CKW-Kapazitäten

Der seit Jahren merkliche Rückgang der Nachfrage hat eine chronische Unterauslastung der Kapazitäten zur Folge. Gegenwärtig liegt die Auslastung mit Ausnahme von Dows Methylenchlorid bei wenig mehr als der Hälfte des technisch Möglichen.

Selbst nachdem in den vergangenen drei Jahren 120 000 Tonnen CKW-Kapazitäten bei Hüls stillgelegt wurden, betragen die Produktionsmöglichkeiten immer noch 450 000 Jahrestonnen. Mit einer tatsächlichen Produktion von 250 000 Tonnen CKW-Lösemitteln, zu denen etwa weitere 15 000 Tonnen Per als chemische Zwischenprodukte außerhalb des Lösemittelmarkts kommen (bei Dow und Wacker, nicht mehr bei Hüls!), ist die Auslastung niedrig: Sie liegt im Durchschnitt unter 60 Prozent. Am höchsten liegt sie bei Dow Methylenchlorid mit 78 Prozent und bei Wacker Per/Tri mit 70

Kapazitätsabbau bei der Hüls AG

Der CKW-Lösemittel-Ausstieg bei der zur VEBA gehörenden Hüls AG begann mit dem Rückzug aus der Methylenchlorid-Herstellung im Jahre 1988. Der Stoff wurde aus Veresterung von Methanol gewonnen, nachdem das lange gleichzeitig betriebene Verfahren der Chlorierung von Methan schon vorher eingestellt worden war. Die Methylenchlorid-Kapazitäten betragen etwa 30 000 Tonnen. Den Kunden des "Driverit" genannten hochstabilisierten Produkts wurde die ICI empfohlen.

Als nächstes legte Hüls seine 30 000 Tonnen-Kapazität für Tri still, das noch aus dem auf Acetylenbasis hergestellten Tetrachlorethan durch Dehydrochlorierung (Entzug von HCl) hergestellt wurde. 1989 wurde schließlich die Perchlorierungsanlage für 60 000 Tonnen Per aus chlorhaltigen Rückständen bis auf kleine Mengen für die chemische Weiterverarbeitung "runtergefahren". Die Möglichkeit zur Stilllegung der Anlage waren andere Verfahren und Produktlinien (Einstellung der Propylenoxid-Herstellung), die zu weniger chlorolysefähigen Rückständen führten.

Prozent. Die Anlage von Hoechst und die Anlagen für 1,1,1-Trichlorethan und Per bei Dow sind zur Hälfte ausgelastet.

Tabelle 5: CKW-Kapazitäten der drei inländischen Hersteller 1991

Dow Methylenchlorid	90 000 Tonnen
Dow 1,1,1-Trichlorethan	130 000 Tonnen
Dow Per	120 000 Tonnen
Wacker Per und Tri ¹	40 000 Tonnen
Hoechst Methylenchlorid	70 000 Tonnen
Insgesamt:	450 000 Tonnen

Nachrichtlich: Die Produktion betrug 1990 ohne die Hüls AG etwa 265 000 Tonnen (Lösemittel plus chemische Zwischenprodukte).

1) Da Wacker Tri aus selbstproduziertem Per gewinnt, ist die Tri-Kapazität in der Per-Kapazität enthalten.

Ohne das Ausscheiden der Hüls AG vom Lösemittelmarkt wären die Überkapazitäten heute noch größer. Daß auch die Buna AG in Schkopau nach dem durch die Währungsumstellung bedingten Verlust der osteuropäischen Märkte mit der Stilllegung ihrer zu teuer produzierenden Anlagen für Tri, Per und Methylenchlorid reagierte,

ist angesichts der niedrigen Kapazitätsauslastung in den alten Bundesländern nur folgerichtig.

Kapazitätsabbau bei der Buna AG

Im Laufe des Jahres 1990 legte die Buna AG in Schkopau im Rahmen eines "Strukturanpassungskonzepts" ihre Kapazitäten von 43 000 Tonnen Tri und von 96 000 Tonnen Per still, die beide auf dem veralteten und nunmehr zu teuren Acetylen-Verfahren beruhten. Die Herstellung von Methylenchlorid aus Methanol sollte zunächst beibehalten werden, ist mittlerweile aber ebenfalls stillgelegt. Dessen Produktion betrug 1990 noch zwischen 5000 und 7000 Tonnen.

Die Überkapazitäten drücken selbstverständlich auf die Verkaufspreise, zumal die britische ICI, die französische Atochem und die belgischen und französischen Werke von Solvay die gleichen Absatzprobleme haben. Die niedrigen Verkaufspreise von neuproduzierten CKW-Lösemitteln blockieren wiederum das Recycling gebrauchter Ware. Der Preisvorteil von wiederaufbereiteten gegenüber "frischen" Lösemitteln sinkt bis auf wenige Pfennige pro Kilogramm. Damit geht beim Anwender der Anreiz zurück, seine ohnehin bestehenden Qualitätsvorbehalte gegenüber Regeneraten zu überwinden. ("Da kann ich ja gleich Frischware kaufen. Da weiß ich, was ich habe".)

So sind die Überkapazitäten der CKW-Lösemittelhersteller zugleich Mitverursacher der niedrigen Kapazitätsauslastung bei den Wiederaufbereitern.

Amtliche Statistik und selbst aus den Firmen erhobene Daten

Für Per, Tri und Methylenchlorid veröffentlicht das Statistische Bundesamt Zahlen über die inländische Produktionsmenge. Mit einer Einschränkung: Gibt es für ein Produkt weniger als drei Hersteller oder unter vielen Herstellern einen oder zwei eindeutig dominierende, werden die Daten geheimgehalten, weil sonst von der Menge des einen auf die Menge des andern geschlossen werden könnte. An Absatzproduktion - das ist der quantitativ entscheidende Teil der Gesamtproduktion, die außerdem noch die Produktion für die Weiterverarbeitung im Rahmen des gleichen oder eines anderen Betriebs desselben Unternehmens enthält - teilt das Statistische Bundesamt (jeweils ohne Regenerate) für 1990 auf Nachfrage mit: bei Methylenchlorid die amtliche Zahl von 123 kt, bei Per 100 kt und bei Tri 8,5 kt. (1,1,1-Trichlorethan wird nicht gesondert geführt, sondern mit "sonstigen gesättigten Ethanderivaten" zusammengefaßt.)

Unsere Daten beruhen überwiegend auf Ermittlungen aus den Unternehmen.

Sie decken sich im Falle von Tri weitgehend mit denen des Statistischen Bundesamts. Produktionsmenge (Gesamtproduktion ist in diesem Fall nahezu gleich Absatzproduktion) 1990 lt. Statistischem Bundesamt: 8,5 kt. Ermittelte Produktion bei Wacker für 1990: knapp über 8 kt.

Im Falle der Per-Gesamtproduktion (also einschließlich unternehmensinterner Weiterverarbeitung) meldet die Statistik 114 kt. Unsere Ermittlungen erbrachten 70 kt bei Dow für den Absatz (Lösemittel plus chemisches Zwischenprodukt), 15 kt bei Hüls (Zwischenprodukt für den Absatz), 18 kt bei Wacker (Lösemittel und Zwischenprodukt für den Absatz) sowie 10 kt für die interne Weiterverarbeitung von Per zu Tri. Das sind 113 kt. Die Abweichung von der Behördenstatistik ist minimal.

Gleiches gilt für die Per-Absatzproduktion, die, um die 10 kt Per für die Tri-Produktion bei Wacker gekürzt, 103 kt ergibt - nahezu deckungsgleich mit den 100 kt amtlicher Absatzproduktion.

Bei Methylenchlorid ist es weniger eindeutig. Unsere 35 kt bei Hoechst (Absatzproduktion) zusammen mit den 70 kt bei Dow (Absatzproduktion) ergeben 18 kt weniger Absatzproduktion als in der amtlichen Statistik, die 123 kt Absatzproduktion ausweist. Wer die Praxis statistischer Datenerhebung kennt, der wundert sich allerdings eher, daß die Daten insgesamt noch so nahe an der Realität liegen. Möglicherweise hat Dow der Behörde seine Kapazität anstatt seiner wirklichen Produktion gemeldet. Manchmal lassen sich statistische Differenzen auf so simple Art und Weise aufklären. Wir bleiben bei neuerzeugten 70 kt Methylenchlorid für den Absatz als Lösemittel bei Dow.

Eine Differenz zwischen unseren Ermittlungen und der amtlichen Statistik gibt es beim 1,1,1-Trichlorethan nicht, da diese Menge statistisch nicht gesondert geführt wird.

1.7 Export als Ventil für inländische Absatzverluste?

Es könnte vermutet werden, daß sich die inländischen CKW-Lösemittelproduzenten für den inländischen Nachfragerückgang durch verstärkte Exporte entschädigen. Die amtliche Statistik für den Export von Methylenchlorid, Per und Tri (1,1,1-Trichlorethan wird nicht erfaßt) gibt immerhin Anhaltspunkte in dieser Richtung. Die zusammengefaßte Exportmenge jener drei CKW ist als absolute Größe zwar nur mit Einschränkungen brauchbar: Sie unterscheidet nicht zwischen Lösemittel und chemischem Zwischenprodukt, sie enthält auch Regenerate und kann bei Ausfuhren nicht solche Mengen identifizieren, die vorher in die Bundesrepublik importiert wurden, ohne hierzulande hergestellt worden zu sein.

Trotz dieser Einschränkungen ist die Zahlenentwicklung nicht ohne Aussagefähigkeit.

Tabelle 6: Exporte von Methylenchlorid, Per und Tri 1986 bis 1990 nach amtlicher Statistik - in Kilotonnen

	1986	1988	1989	1990
Methylenchlorid	89,1	74,4	82,0	70,9
Perchlorethylen	98,8	96,6	100,1	79,4
Trichlorethylen	4,0	7,3	4,8	2,6
Summe	191,9	178,3	186,9	152,9

Abweichungen zwischen den Angaben von Herstellern, Verbänden (VCI) und Statistischem Bundesamt sind gang und gäbe und können in der Regel weder vom VCI noch vom Statistischen Bundesamt und seinen Landesämtern erklärt werden. Daher einige Vorbemerkungen zur Bewertung dieser Erhebungsdifferenzen.

Zur Bewertung der absoluten Zahlen.

Bei Per werden amtlich 79,4 kt Export für 1990 aufgeführt, wobei nicht zwischen Per als Lösemittel und chemischem Zwischenprodukt unterschieden wird. Nach unserer Erhebung (Absatzproduktion von Dow, Wacker und Hüls von 101 kt minus deren Inlandsverkäufe von 17,5 kt als Lösemittel) ergeben sich 83,5 kt. Die Differenz ist nicht groß und besteht zum Teil aus Exporten von chemischem Zwischenprodukt der Hüls AG. Die absolute Zahl ist demnach bei Per brauchbar.

Bei Tri werden 2,6 kt Export für 1990 aufgeführt. Nach unserer Berechnung beträgt die Differenz zwischen 7 - 8000 Tonnen Tri-Produktion bei Wacker und 6,5 kt Wacker-Inlandsverkäufen etwa 1,5 kt. Auch bei Tri sind die amtlichen Daten einigermaßen brauchbar.

Bei Methylenchlorid werden amtlich 70,9 kt Export für 1990 gezählt. Nach unserer Berechnung (Absatzproduktion von Dow und Hoechst im Bereich zwischen 95 kt und 125 kt - vgl. Kasten über die Datenqualität - minus deren Inlandsverkäufe von 17,5 kt) ergeben sich Exportwerte zwischen 77,5 und 107,5 kt. Unsere Werte liegen doch erheblich höher. Entweder erfaßt das Statistische Bundesamt manche Methylenchloridmengen nicht, wenn sie als Zubereitungen in Lackabbeizern usw. unter anderen Export-Warennummern gemeldet werden. Diese Vermutung spricht der VCI (1988) aus. Oder die Inlandsverkäufe sind bei Methylenchlorid wesentlich höher. Gegen letztere Annahme spricht die Stimmigkeit der Daten bei Per und Tri.

Zur Bewertung der relativen Exportwerte

Wie es auch um die absolute Höhe der Exportmengen letztlich steht - in der relativen Entwicklung von 1986 bis 1990 sind sie aussagekräftig. Demnach sind die Exporte bei den drei erfaßten CKW im genannten Zeitraum um 20 Prozent zurückgegangen - von 191,9 auf 152,9 kt. Die inländische Produktion bei diesen drei Produkten ist im gleichen Zeitraum nach amtlichen Quellen von 312 kt auf 251 kt gesunken, mithin ebenfalls um 20 Prozent.

Da der Inlandsmarkt bei diesen drei Lösemitteln (nur Lösemittel, und diese wiederum ohne 1,1,1-Trichlorethan) im gleichen Zeitraum von 135 kt auf 74 kt geschrumpft ist (vgl. Statistik im Anhang), mithin um 45 Prozent, läßt sich sagen, daß der Exportmarkt für die inländischen Hersteller zwar relativ an Bedeutung gewonnen hat, aber aufgrund seines absoluten Rückgangs nicht den inländischen

Nachfrageausfall kompensiert. Allerdings: Wäre der Export genauso stark geschrumpft wie der Inlandsmarkt, dann hätten die inländischen Hersteller gegenüber 1986 nicht nur 20 Prozent sondern 45 Prozent weniger herstellen können.

2. Die Wiederaufbereiter

In der Bundesrepublik gibt es zur Zeit (Mitte 1991) etwa 25 Wiederaufbereiter von CKW-Lösemitteln. Nicht mitgezählt sind Kleinst-Recycler (Lohndestillateure), die unter 12 Tonnen pro Tag verarbeiten und darum ihre Anlage nicht genehmigen lassen müssen. Von den 25 Wiederaufbereitern werden allerdings nur den fünf größten wirkliche Überlebenschancen auf dem engen Markt eingeräumt. Selbst diese fünf großen Recycler arbeiten bestenfalls mit halber Kapazitätsauslastung.

Die fünf großen Wiederaufbereiter geben übereinstimmend an, daß bundesweit jährlich etwa 35 000 Tonnen verschmutzte CKW-Lösemittel ins Recycling gehen, aus denen nach einem Destillationsprozeß und anschließender Wiederstabilisierung etwa 25 000 regenerierte CKW-Lösemittel in den Markt zurückgehen.

1. Richard Geiß GmbH, Offendingen/Donau.

Geiß gibt eine Aufarbeitungskapazität für CKW-Lösemittel von 20 000 Jahrestonnen an. Die aktuelle Verarbeitungsmenge beziffert er auf 9000 Tonnen, davon 6000 bis 8000 Tonnen aus der Textilreinigung mit über 40 Prozent Lösemittelanteil. Geiß ist in der Branche auf das Recycling von Per aus der Textilreinigung

spezialisiert und gibt an, als einziger in Europa Per in DIN-Qualität aufzuarbeiten. Solches Per gelte dann nicht als Regenerat. (Nur für Per gibt es zur Zeit eine DIN-Norm, für Tri ist eine im Entwurf). Anzumerken ist, daß von den vier CKW-Lösemitteln Per am einfachsten wiederzuerarbeiten ist, da es am wenigsten nachstabilisiert werden muß. Dazu kommt, daß das Per aus Chemisch-Reinigungen relativ wenig verschmutzt ist. Geiß gibt an, mit dem CKW-Lösemittelhändler Biesterfeld (Hamburg; zweitgrößter der Bundesrepublik) zusammenzuarbeiten.

2. Kruse Recycling GmbH, Lennestadt

Kruse Recycling, die zum Atochem-Vertraghändler Kruse gehört und von Atochem ihren Kunden empfohlen wird, hält eine Aufarbeitungskapazität von gebrauchten CKW-haltigen Lösemitteln von 20 000 Jahrestonnen vor. Die Kruse Recycling GmbH sieht keine Qualitätsprobleme, die von Anwendern besonders gegenüber 1,1,1-Trichlorethan genannt werden. Bekanntlich enthält dieser Stoff bis zu sieben Prozent Stabilisatoren, deren Rezeptur die Primärhersteller kaum veröffentlichen. Es handelt sich um etwa zwanzig verschiedene Substanzen, darunter als wichtigster 1,2-Epoxybutan (Butylenoxid), die dem Redestillat wieder beigegeben werden müssen. "Ein gutes Labor erledigt die Nachstabilisierung in Frischware-Qualität" heißt es bei Kruse stolz.

3. Recycling Chemie Niederrhein (RCN), Goch

Die Kapazität dieses Unternehmens, das über die Westab Holding GmbH, Duisburg, zum Veba-Konzern gehört, beträgt für CKW-Lösemittel etwa 9000 Jahrestonnen. Die Ausstoßleistung könnte bei Vollausslastung 6000 Jahrestonnen betragen. RCN gibt an, keine

Priorität für ein bestimmtes CKW-Lösemittel zu haben, sondern in der Lage zu sein, alle vier in einem Reinheitsgrad von über 99,5 Prozent regenerieren zu können. Da auch der größte deutsche CKW-Lösemittelhändler, die Brenntag AG, Mülheim/Ruhr, zum Veba-Konzern gehört, wird die RCN den Brenntag-Kunden als Wiederaufbereiter empfohlen. Brenntag liefert vor allem Dow-Produkte.

4. Bavaria Recycling GmbH, Anzing (Markt Schwaben)

Dieses Unternehmen in der Nähe von München hat eine CKW-Verarbeitungskapazität von 3500 Jahrestonnen. Der Schwerpunkt dieses Recycling-Unternehmens ist die Verarbeitung von CKW-Lösemitteln zu Kaltreinigern, wofür die Firma eigene Reinigungsmaschinen für Kleinanwender auf Mietbasis entwickelt hat. Die Bavaria Recycling wird von der Wacker Chemie GmbH ihren Kunden (im süddeutschen Raum) empfohlen. Bavaria übernimmt von der Sondermüll-Entsorgungsanlage (Verbrennung) in Schwabach jährlich 500 Tonnen hochkonzentrierter CKW-haltiger Lösemittel zur Wiederaufbereitung. Die Bavaria Recycling gehört seit kurzem ebenfalls zum Einflußbereich des Veba-Konzerns: Sie gehört der Weber Umwelttechnik GmbH Städtereinigung, Sonderabfallbeseitigung in Salach, die wiederum der Ruhrkohle AG gehört, an der die VEBa über 37 Prozent des Kapitals hält.

5. Weka-Destillation GmbH, Iserlohn

Dieses Unternehmen hat eine Wiederaufbereitungskapazität von 5000 Jahrestonnen und konzentriert sich auf Per. Wie von manchen anderen Recyclern ist auch hier der Vorwurf zu hören, von den Primärproduzenten vor allem als Konkurrenz und nicht als Partner behandelt zu werden, was sich an der Geheimhaltungspolitik in

bezug auf die herstellerepezifischen Rezepturen zeige. Die Weka-Destillation GmbH arbeitet mit dem großen Chemikalien-Händler Erich Rühl in Friedrichsdorf zusammen, der wiederum hauptsächlich von Dow seine Lösemittel bezieht und außerdem in der CKW-Sanierung und in der Umwelttechnik tätig ist.

Tabelle 6: Wiederaufarbeitungskapazitäten der fünf größten inländischen Unternehmen 1990

Richard Geiß	20 000 Tonnen
Kruse Recycling	20 000 Tonnen
Recycling Chemie Niederrhein	9 000 Tonnen
Bavaria Recycling	3 500 Tonnen
Weka Destillation	5 000 Tonnen
Summe:	57 500 Tonnen

Die Wiederaufarbeitungskapazitäten der fünf genannten Unternehmen betragen 57 500 Tonnen.

Zusammen mit den rund zwanzig kleineren CKW-Recyclern dürfte die deutsche Gesamtkapazität für die Wiederaufbereitung von CKW-Lösemitteln über 80 000 Jahrestonnen betragen. Bei einem Rücklauf von nur 35 000 Tonnen verschmutzter Lösemittel liegt die Auslastung im Mittel unterhalb von 50 Prozent.

Mit der seit 1990 gültigen HKW-Abfall-Verordnung hatten die Recycler auf ein besseres Geschäft gehofft. Bekanntlich schreibt die Verordnung vor, daß schmutzbeladene Lösemittel solange nicht als Abfall entsorgt werden dürfen, sondern wiederaufbereitet werden müssen, wie ihr Massegehalt noch mehr als fünf Prozent CKW beträgt.

In der Praxis, so wird aus Recyclerkreisen geklagt, schere sich kaum jemand um diese Vorschrift. Daß dies nicht der einzige Grund der Minderauslastung ist, versteht sich: Hauptgrund ist der CKW-Minderverbrauch bei der anwendenden Industrie, die entweder emissionsärmere CKW-Anlagen - häufig mit interner Redestillation - betreibt oder auf wäßrige Reinigungssysteme umsteigt. Der CKW-Minderverbrauch führt somit auch zu einem geringeren Wiederaufbereitungsbedarf in speziellen Recycling-Unternehmen.

Die noch 1988 von allen fünf genannten Firmen geplanten Erweiterungen ihrer Aufarbeitungskapazitäten um insgesamt 40 000 Jahrestonnen sind durchweg nicht realisiert worden.

3. Der CKW-Lösemittel-Handel

Wie bereits erwähnt, wird der CKW-Lösemittelmarkt unterhalb der Menge von Tankwagen nicht direkt vom Hersteller, sondern vom Chemikalienhändler beliefert. Auf den Handel entfallen etwa drei Viertel des Marktvolumens.

Im deutschen Chemikalienhandel (Groß- und Außenhandel) sind etwa 100 Firmen tätig, darunter auch zahlreiche Handelsvermittler ohne Lagerhaltung und Fahrzeuge. Mengenmäßig ausschlaggebend ist jedoch der über eigene Lager abgewickelte Verteilerhandel. Mit CKW-Lösemitteln handeln zur Zeit rund zwanzig lagerhaltende Unternehmen. Bei Säuren und Laugen und bei brennbaren Lösemitteln (zusammen 80 Prozent des Geschäfts des Chemikalienhandels) wächst der Umsatz noch oder bleibt zumindest stabil. Bei CKW und FCKW, die zwischen 2 und 3 Prozent des Handelsvolumens des gesamten

Chemikalienhandels ausmachen (bei auch im CKW-Lösemittel-Geschäft aktiven Chemikalienhändlern ist der Anteil natürlich höher), ist der Mengenabsatz seit 1987 rückläufig: Das Volumen sank von 160 Tonnen im Jahre 1987 auf 116 Tonnen im Jahre 1989. (Zahlen für 1990 liegen uns nicht vor.) Auch wenn in den Mengen die noch stärker rückläufigen FCKW-Lösemittel mitenthalten sind, ist die Abwärtstendenz eindeutig. Der Handel hat darauf reagiert und erstmals 1989 die Tanklager für CKW und FCKW abgebaut - von 30 600 auf 27 400 Kubikmeter.

Größter Chemikalien- und CKW-Händler in der Bundesrepublik ist die über die Stinnes AG zum VEBA-Konzern gehörende Brenntag AG in Mülheim/Ruhr, die ein flächendeckendes Netz von Verkaufsniederlassungen und Lagern unterhält.

Ebenfalls überregional arbeitet die Hamburger Firma Wilhelm E.H. Biesterfeld - zweitgrößter Chemikalien- und CKW-Lösemittelhändler.

Diese beiden Firmen handeln nicht exklusiv mit Produkten eines bestimmten Herstellers. Sowohl Dow als auch Hoechst, Wacker und andere vertreiben ihre CKW-Lösemittel über diese Händler.

Zu den großen, weitgehend überregional tätigen CKW-Händlern zählt weiterhin die Kruse Chemie KG in Helle (Siegerland), welche auf Lösemittel von Atochem spezialisiert ist und zugleich eine große CKW-Wiederaufbereitungsanlage in Lennestadt (siehe oben) unterhält.

Auch die Sparte Chemie der Klöckner & Co. AG, Duisburg, zählt zu den überregionalen CKW-Händlern. Bei Tri, Per und Methylenchlorid vertreibt Klöckner Atochem-Produkte. Bei 1,1,1-Trichlorethan ist Klöckner & Co. Alleinimporteur des US-Herstellers "Pittsburgh Plate Glass Industries" (via Rotterdam), von dem 1990 immerhin 2500 Tonnen auf dem deutschen Markt abgesetzt wurden.

Von den großen CKW-Lösemittelhändlern ist noch die Firma Erich Rühl Chemische Fabrik in Friedrichsdorf zu nennen. Rühl ist auf Dow-Produkte spezialisiert und arbeitet (siehe oben) beim Recycling eng mit der Weka Destillation GmbH zusammen.

Schließlich ist die PENTA Chemikalien GmbH & Co. erwähnenswert, die ein Büro in Aschaffenburg unterhält. Die PENTA ist kein Handelshaus, sondern eine Art Einkaufs-, Marketing- und Verkaufskoordinierungs-Genossenschaft von acht regionalen Chemikalienhändlern, die alle selbständig ihre Geschäfte abwickeln. Mit der PENTA stärken die Händler ihre Marktposition gegenüber den Herstellern aus der Großchemie und erlangen gleichfalls überregionale Bedeutung. Zur PENTA-Gruppe ("Pentisten") zählen:

CG Chemikaliengesellschaft mbH & Co. KG, Laatzen;

A. & E. Fischer, Wiesbaden-Schierstein;

Herkommer & Bangerter GmbH & Co., Stuttgart;

Wilhelm Jäkle, Nürnberg;

Gebr. Overlack Chemische Fabrik, Mönchengladbach;

Schuster & Sohn Handelsgesellschaft mbH, Kaiserslautern;

F.B.Silbermann, Augsburg;

Weinstock & Siebert GmbH & Co., Düsseldorf.

Den restlichen, nur regional tätigen Händlern wird angesichts des steigenden Investitionsbedarfs aufgrund der staatlichen Umweltschutzgesetzgebung und angesichts der rückläufigen Nachfrage nach CKW-Lösemitteln nur eine geringe Überlebenschance eingeräumt.

4. Strukturpassung an den Nachfragerückgang - Diagnose und Prognose

Auf den Nachfragerückgang nach CKW-Lösemitteln, der auf eine gegenüber Gefahrstoffen höher sensibilisierte Öffentlichkeit und auf erhöhte staatliche Umweltschutzauflagen bei Anwendung, Umschlag und Entsorgung maßgeblich zurückgeht, reagieren sowohl die Hersteller als auch die Regenerateure sowie die Händler mit Kapazitätsabbau. Der Marktrückgang wird nicht als vorübergehende Durststrecke betrachtet, sondern realistischerweise als noch nicht beendete Talfahrt. Der VCI rechnet bis zum Jahr 1995 mit einer weiteren Halbierung des Marktes für CKW-Lösemittel und einer möglichen Stabilisierung auf 50 000 Tonnen Jahresverbrauch frischer Ware.

Die Anpassung an die Marktschrumpfung vollzieht sich - wie bei industriellen Strukturkrisen üblich - über gesamtwirtschaftlichen Kapazitätsabbau durch den Rückzug der ökonomisch schwächeren Hersteller, Regenerateure und Händler vom Markt.

1. Bei den inländischen Herstellern ist nach dem Ausscheiden der Hüls AG und der Buna AG wohl nur das Überleben des Branchenprimus

Dow sicher. Wackers Chancen sind viel geringer, da ihre Per- und Tri-Produktion durch die kleinere Größenordnung und die relativ hohen Herstellungskosten belastet wird. Und für die Hoechst AG dürfte im Zuge des schrittweisen Ausstiegs aus der FCKW-Herstellung das daran gekoppelte Nebenprodukt Methylenchlorid für sich genommen uninteressant werden.

2. Da sich die Regenerateure mit den - selber unter wirtschaftlichem Druck stehenden - Herstellern grundsätzlich um den gleichen Kundenkreis streiten, werden sie es schwer haben, ihre nicht einmal zur Hälfte ausgelasteten Kapazitäten aufrechtzuerhalten. Die Überlebenden des Anpassungsprozesses werden kaum aus den Reihen der kleinen Wiederaufbereiter kommen, sondern aus dem Kreis der oben beschriebenen fünf größten Firmen. Zwei der fünf Firmen befinden sich im Einflußbereich der VEBA und haben dadurch eventuell Wettbewerbsvorteile bei Investitionsfinanzierungen. Besonders der RCN werden Marktchancen eingeräumt.

3. Bei den Händlern ist nur das Überleben von Unternehmen möglich, die erstens überregional präsent sind und zweitens eng mit einem Hersteller kooperieren. Am besten stehen die Chancen für den zur VEBA gehörenden Branchenführer Brenntag AG, zumal das Unternehmen eng mit Dow kooperiert und außerdem im Konzernrahmen mit Regenerateuren und Entsorgern zusammenarbeiten kann. Auch die Firma Kruse hat durch ihre enge Anbindung an Atochem sowie durch den Besitz eines eigenen Recycling-Betriebs Überlebensaussichten. Auch die Klöckner & Co. AG dürfte aufgrund ihrer hohen Finanzkraft weniger als andere - regional begrenzt tätige - Unternehmen gefährdet sein.

Die Konzentration beim Handel und bei den Regeneratoren wird durch die Hersteller selber aktiv gefördert: Im Juni 1990 veröffentlichten die sechs Lösemittelhersteller Atochem Deutschland GmbH, Deutsche ICI GmbH, Deutsche Solvay Werke GmbH, Dow Deutschland Inc., Hoechst AG und Wacker-Chemie GmbH über den VCI ein "CKW-Lösemittel-Konzept". Das Papier geht von der Einsicht aus, daß die Anwendung von CKW-Lösemitteln politisch längerfristig nur dann zu sichern ist, wenn der Umgang mit ihnen auf sämtlichen Stufen - bei Produktion, Verkauf, Transport, Lagerung, innerbetrieblicher Anwendung, Rücknahme, Wiederaufarbeitung und Entsorgung - ein Minimum an Umweltbelastung erzeugt. Zu den Eckpfeilern des Konzepts gehören daher die Punkte "Lieferung von CKW nur an kompetente Direktkunden oder kompetente Händler" und "Zusammenarbeit mit kompetenten Regenerierbetrieben".

Der Begriff "Kompetenz" drückt ziemlich unmißverständlich aus, daß die Hersteller nur noch mit einem Teil der Recycler und Händler kooperieren werden, und zwar demjenigen, der sich die erforderlichen Umweltschutzinvestitionen leisten kann.

Denn jeder künftige Umweltskandal mit CKW-Lösemitteln kann die Frage nach ihrem Totalverbot aufwerfen.

5. Die industriellen Produktionsverfahren für CKW-Lösemittel in der Bundesrepublik

Im folgenden geben wir einen skizzenhaften Überblick über die chemotechnischen Verfahren, die bei Dow, Wacker und Hoechst zur CKW-Lösemittel-Produktion angewandt werden. Wie sich zeigt, werden die CKW im Produktionsverbund mit anderen Produktionsprozessen im Werk erzeugt. Doch sind längst nicht alle CKW zwangsläufige Nebenprodukte:

Per wird bei Dow nahezu ausschließlich aus Produktionsrückständen erzeugt, die sonst anderweitig entsorgt werden müßten. Bei Wacker gilt dies jedoch nicht in gleichem Maße, da die Ausgangsstoffe für Per zu großem Teil frische Rohmaterialien (Propylen) sind. Allerdings wird der Abfall aus der Per-Produktion (Chlorwasserstoff) für die PVC-Herstellung genutzt.

Methylenchlorid fällt bei Hoechst als Kuppelprodukt der FCKW-Herstellung an. Bei Dow entsteht Methylenchlorid nicht so zwangsläufig, wengleich durch relativ einfache Weiterverarbeitung ("Weiterchlorierung") eines auch für andere Zwecke benötigten Zwischenprodukts (Methylchlorid).

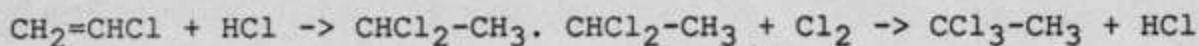
Trichlorethylen bei Wacker und 1,1,1-Trichlorethan bei Dow sind nur von den Ausgangsstoffen her mit anderen Produktionsprozessen verbunden. Beide Anlagen können stillstehen, ohne Störungen bei anderen Prozessen zu verursachen.

5.1 Dow Stade: 1,1,1-Trichlorethan aus Vinylchlorid

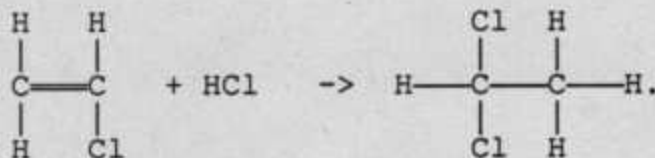
Dow geht in Stade zur Herstellung von 1,1,1-Trichlorethan vom Vinylchlorid ($\text{CHCl}=\text{CH}_2$) aus, das in diesem Falle nicht, wie sonst üblich, für die PVC-Polymerisation bestimmt ist. An Vinylchlorid, das durch thermische Spaltung von 1,2-Dichlorethan ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$) unter Chlorwasserstoffabgabe entsteht, wird Chlorwasserstoff angelagert (Hydrochlorierung). Zwischenergebnis: 1,1-Dichlorethan ($\text{CHCl}_2-\text{CH}_3$). Dieses reagiert im nächsten Schritt mit Chlor (Substitutionschlorierung) zu 1,1,1-Trichlorethan (CCl_3-CH_3) unter Bildung von Chlorwasserstoff. (Letzterer kann wieder zur Anlagerung an Vinylchlorid rückgeführt werden).

Die Anlage für 1,1,1-Trichlorethan (Handelsname: Chlorothene) ist Dows einzige in Europa und für 130 000 Jahrestonnen ausgelegt. Sie läuft nach Werksauskunft zur Zeit noch so gut wie in den vergangenen Jahren: Auslastung von etwa 50 Prozent, so daß rund 60 000 Tonnen jährlich produziert werden.

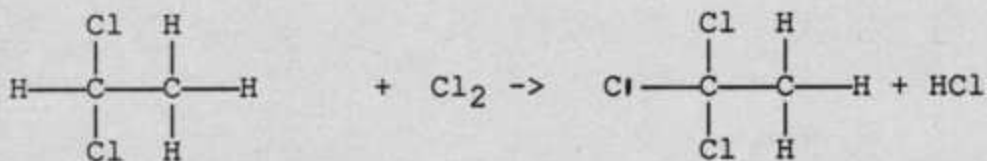
Niedrigsiedende Rückstände aus der Chlorothene-Anlage gehen in die Per-Chlorolyse. Schwersiedene Rückstände, die in einer Menge von etwa einem Prozent des gewonnenen 1,1,1-Trichlorethans anfallen, werden im Ofen im Werk verbrannt. Nach außen - etwa in die Untertagedeponie - gelangen keine unverbrannten Rückstände.

Reaktionsgleichung für 1,1,1-Trichlorethan bei Dow Stade


1. Vinylchlorid + HCl \rightarrow 1,1-Dichlorethan.



2. 1,1-Dichlorethan + Chlor \rightarrow 1,1,1-Tri + HCl



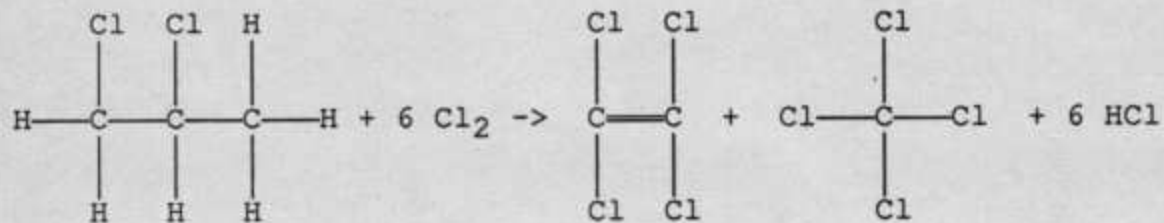
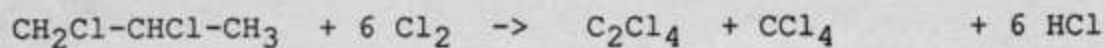
5.2 Dow Stade: Per aus chlorhaltigen Rückständen

Per wird bei Dow ausschließlich durch Perchlorierung von Chlorkohlenwasserstoff-Rückständen erzeugt, die bei der Herstellung von Propylenoxid, 1,2-Dichlorethan, Vinylchlorid, Allylchlorid, Methylenchlorid u.a. anfallen. Bei dem Niederdruck-Chlorolyse-Verfahren werden diese leichtsiedenden Rückstände im Bereich C₁ bis C₃ (Methan- bis Propan-Bereich) in den Reaktor geführt, dort thermisch gespalten und chloriert. Der gesamte Wasserstoff wird durch Chlor substituiert, so daß nur vollchlorierte Produkte wie Tetrachlormethan (Tetra) und Tetrachlorethylen (Perchlorethylen) entstehen - unter Anfall entsprechender Mengen von Chlorwasserstoff. Anders als bei Wacker, wo die Per-Anlage grundsätzlich von Propylen ausgeht und chlorhaltige Rückstände beigegeben werden können, handelt es sich bei Dow grundsätzlich um eine Rückstands-Perchlorierung, bei der Propylen höchstens zum "Anfahren" benutzt wird. Die Dow-Anlage

(Baujahr 1972) ist zur Zeit auf 170 000 Jahrestonnen Kapazität Per plus Tetra ausgelegt. Die bei der Chlorolyse unvermeidlich anfallenden höhersiedenden, teerigen "sechschlorigen" Nebenprodukte Hexachlorbenzol (C_6Cl_6), Hexachlorethan (C_2Cl_6) und Hexachlorbutadien (C_4Cl_6) machen etwa zehn Prozent des Gesamtausstoßes aus. Hexachlorethan und zum Teil auch Hexachlorbutadien können in die Chlorolyse rückgeführt werden. Der endgültige Rückstand beträgt 6 bis 8 Prozent der Ausbringung von Tetra und Per und besteht zu 4/5 aus Hexachlorbenzol und zu 1/5 aus Hexachlorbutadien. Dieser Rückstand wird nicht auf eine Deponie gebracht, sondern im Werk verbrannt (Werksjargon: "Hexenverbrennung"). Die Verbrennung erfolgt mit Luft bei über 1200 Grad, wobei Chlorwasserstoff rückgewonnen wird.

Das Verhältnis zwischen Per und Tetra kann durch Ausschleusung des einen Stoffs und Rückführung des anderen Stoffs variiert werden. Zur Zeit wird im Verhältnis 70 zu 30 Per gegenüber Tetra produziert. Die Auslastung liegt bei etwa 50 Prozent. Bei einer Produktionsleistung von etwa 85 000 Jahrestonnen Per und Tetra werden rund 60 000 Tonnen Per und 25 000 Tonnen Tetra hergestellt. (Dazu kommen noch teerige Rückstände in Höhe von etwa 4000 Tonnen für die Verbrennung). Tetra wird nicht im Werk weiterverarbeitet, sondern auf dem europäischen Markt als FCKW-Ausgangsstoff angeboten. Das Per geht vor allem in den Export als Lösemittel.

Dow Stade: Reaktionsgleichung der Rückstands-Perchlorierung
(Beispiel 1,2-Dichlorpropan zu Per)



5.3 Dow Stade: Methylenchlorid aus Methanol

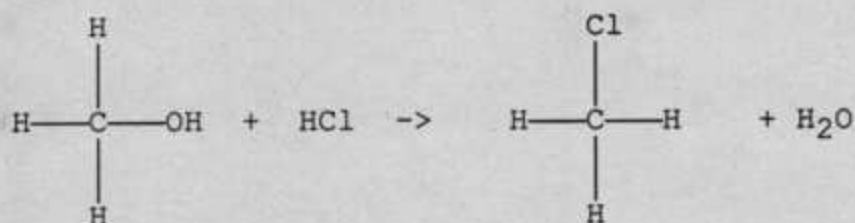
Dow gewinnt Methylenchlorid nicht wie Hoechst durch direkte Chlorierung von Methan (CH_4), sondern durch Chlorierung von Methylchlorid (CH_3Cl), dem niedrigsten Chlormethan. Dieses wiederum stammt aus der Veresterung von Methanol mit Chlorwasserstoff (Hydrochlorierung), der auf der nachfolgenden Stufe der Weiterchlorierung zwangsläufig anfällt und so teilweise wiederverwertet werden kann. Während Hoechst sein durch Hydrochlorierung von Methanol erzeugtes Methylchlorid nicht weiterchloriert, sondern als chemisches Zwischenprodukt für Methylierungen innerhalb und außerhalb des Konzerns verwendet, bringt Dow Stade das Methylchlorid zusammen mit Chlor in den Reaktor: Bei geringem Überdruck und Temperaturen zwischen 400 und 450 Grad wird die Weiterchlorierung auf thermischem Weg durchgeführt. Unter Abspaltung der Hälfte des Chloreinsatzes als Chlorwasserstoff bilden sich zusätzlich zu nicht umgesetztem Methylchlorid die drei höheren Chlormethane Methylenchlorid (CH_2Cl_2), Chloroform (CHCl_3) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4). Anders als Hoechst, das Chloroform und Tetra für seine eigene

FCKW-Produktion braucht, steuert Dow in Stade die Methanchlorierung auf Methylenchlorid hin. Die im Chlormethan-Gemisch trotzdem enthaltenen unerwünschten Mengen von Tetra werden abgetrennt und in die Per-Anlage zur Weiterverarbeitung geschickt.

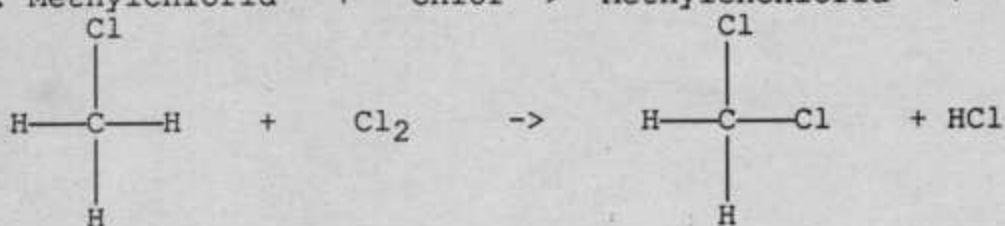
Die Kapazität der Chlormethananlage ist insgesamt auf 123 000 Jahrestonnen Chlormethane (M1 bis M4) ausgelegt. Neben dem angesteuerten Hauptprodukt Methylenchlorid (M2), das 1990 in einer Menge von knapp 70 000 Tonnen entstand, wurden noch 15 000 Tonnen Chloroform (M3) und 28 000 Tonnen Methylchlorid (M1) hergestellt.

Dow: Reaktionsgleichung für Methylenchlorid aus Methanol

1. Methanol + HCl -> Methylchlorid + Wasser.



2. Methylchlorid + Chlor -> Methylenchlorid + HCl



- Dow-Jahresproduktion 1,1,1-Trichlorethan: 60 000 Tonnen
- Dow-Jahresproduktion Perchlorethylen: 60 - 70 000 Tonnen
- Dow-Jahresproduktion Methylenchlorid: 70 000 Tonnen

5.4 Wacker Chemie in Burghausen: Tri- und Per-Produktion

Die Wacker Chemie GmbH bietet in der Bundesrepublik zwar die drei Lösemittel 1,1,1-Trichlorethan, Tri und Per an. Eigenproduktionen sind allerdings nur Tri und Per, während 1,1,1-Trichlorethan von Dow (Stade) bezogen und als "Wacker 3 x 1" verkauft wird.

Die Produktion von Tri und Per findet im Stammwerk Burghausen statt, wo Wacker seine größte PVC-Kapazität hat. (PVC wird außerdem noch im Wacker-Werk Köln-Merkenich hergestellt - dort allerdings ohne bedeutende eigene Vorproduktion.) Wacker ist der einzige Tri-Hersteller in der Bundesrepublik. Bei Per gibt es außer Wacker noch Dow in Stade. (In der ehemaligen DDR sind die beachtlichen Tri- und Per-Kapazitäten bei Buna in Schkopau 1990 stillgelegt worden.)

Die Herstellung von Tri in Burghausen ist derjenigen von Per nachgeschaltet. Seit 1981 geht Wacker bei Per nach einem Verfahren von Stauffer (USA) von Propylen aus, das von der ebenfalls in Burghausen angesiedelten Raffinerie DMP Mineralöl Petrochemie GmbH geliefert wird. Diese Raffinerie gehört der österreichischen ÖMV. Das Salz für die Chlorherstellung wird im firmeneigenen Salzbergwerk in Stetten in Württemberg gewonnen.

Wacker Per

In der ersten Stufe wird Propylen chloriert: Bei einer Reaktionstemperatur von 550 Grad Celsius ersetzen unter Bildung von Chlorwasserstoff die Chloratome die Wasserstoffatome, und das Propylen spaltet sich in vollchloriertes Ethylen und

vollchloriertes Methan: Es entstehen Tetrachlorethylen (Per) und Tetrachlormethan (Tetra) unter Abgabe von Chlorwasserstoff (HCl). Tetra wird zu Kühlzwecken eingesetzt bzw. wieder in den Reaktor zurückgeführt, und der Chlorwasserstoff wird in die PVC-Anlage geleitet, wo er zur Oxychlorierung des Ethylens zu 1,2-Dichlorethan - dem Vorprodukt von Vinylchlorid - gebraucht wird.

Die Anlage ist in der Lage, außer Propylen auch CKW-Rückstände aus dem Bereich der chlorierten Methane, Ethan/Ethene und Propan/Propene (Bereich C₁ bis C₃) zu verarbeiten. Dennoch ist sie nicht in erster Linie eine Rückstands-Verarbeitungs-Anlage (Chlorolyse) wie bei Dow in Stade.

Übrig bleibt das Per, dessen Produktionskapazität auf 40 000 Jahrestonnen ausgelegt ist. Allerdings ist die Auslastung der Per-Anlage sowohl vom Per-Absatz als auch vom Chlorwasserstoff-Bedarf der PVC-Anlage abhängig.

Der größere Teil des gewonnenen Per wird als Lösemittel verkauft. Ein gewisser Teil wird zur Hoechst AG nach Frankfurt geliefert, wo er als Ausgangsstoff für fluorchlorierte Ethane ("dreistellige" FCKW wie R 113) eingesetzt wird.

Die Hoechst AG stellt selbst kein Per her, hält aber an der Wacker Chemie GmbH 50 Prozent des Kapitals, was diesen Lieferverbund erklärt. Der dritte Posten Per - etwa 70 Prozent der für den Lösemittelmarkt bestimmten Menge - wird in die Tri-Anlage geschickt.

Wacker-Tri

Zur Tri-Herstellung geht Wacker seit 1986 nicht mehr von Acetylen (aus der obengenannten Raffinerie) aus, sondern nach einem selbstentwickelten Verfahren von Per. Dieses wird bei Anwesenheit eines Edelmetall-Katalysators bei 200 bis 240 Grad Celsius hydriert - ein Chloratom wird durch Wasserstoff substituiert. Das freigesetzte Chloratom verbindet sich seinerseits mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoff und geht ab. (Der Wasserstoff ist Zwangsanfall aus der werksinternen Chloralkali-Elektrolyse.) Dabei entsteht ein Gemisch, das zur Hälfte aus Tri und Per besteht. Das Tri wird abgetrennt und frisches Per nachgefüllt. Die Tri-Anlage ist für 10 000 Jahrestonnen genehmigt.

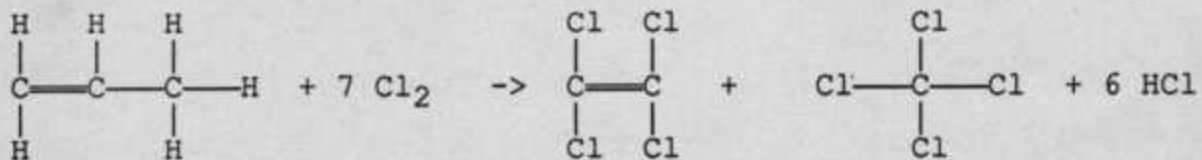
Die leichtsiedenden chlorhaltigen Rückstände aus der Per-, Tri- und insbesondere der PVC-Produktion werden werksintern verbrannt, sofern sie nicht in die Per-Anlage rückgeführt werden. Die Schwersieder wie Hexachlorbenzol, Hexachlorethan, Hexachlorbutadien kommen in die Untertagedeponie Herfa-Neurode.

Bei einer 70-prozentigen Auslastung der Per- und der Tri-Anlage hat Wacker 1990 etwa 28 000 Tonnen Per produziert. Davon wurden 10 000 Tonnen für die Herstellung von 8000 Tonnen Tri gebraucht (Per-zu-Tri-Faktor: 1,3 zu 1). An Hoechst wurden knapp 2000 Tonnen Per geliefert. Als Lösemittel standen 16 000 Tonnen zur Verfügung, die zu großem Teil auf den Inlandsmarkt kamen.

Reaktionsgleichungen für Per und Tri bei Wacker

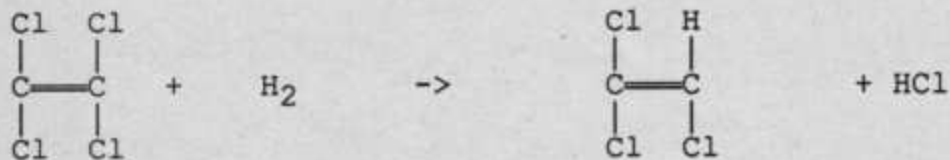
Per (Tetrachlorethylen)

Propylen + Chlor \rightarrow Tetrachlorethylen + Tetrachlormethan
+ Chlorwasserstoff



Tri (Trichlorethylen)

Per + Wasserstoff \rightarrow Trichlorethylen + Chlorwasserstoff



- Wacker-Produktion von Per (für den Markt): 16 000 Tonnen
- Wacker-Produktion von Tri: 7 000 Tonnen

5.5 Hoechst-Frankfurt: Methylenechlorid aus der Methanchlorierung

Die Hoechst AG produziert nur eine Art von leichtflüchtigen CKW, nämlich Methylenechlorid. Die thermische Methanchlorierung - Reaktion von Methan mit Chlor - führt zur gleichzeitigen Herstellung aller vier Chlormethane: Methylchlorid, Methylenechlorid, Chloroform und Tetrachlormethan. Beim ersten Stoff ist ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt, beim zweiten sind zwei substituiert, beim dritten drei, und bei Tetra sind alle vier Wasserstoffatome durch Chloratome ersetzt.

Die Hälfte des Chloreinsatzes wird als Chlorwasserstoff abgespalten. Methylchlorid, das niedrigste Chlormethan, wird aus

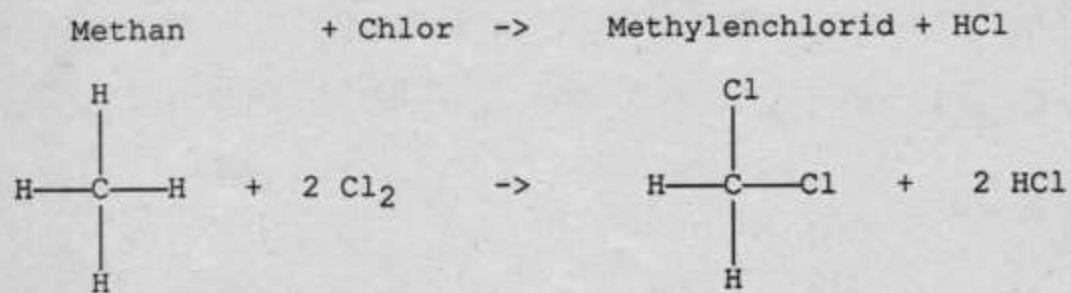
dem Stoffgemisch entfernt und wieder in die Chlorierung rückgeführt, da Hoechst nur an den drei höherchlorierten Stoffen interessiert ist. Genauer gesagt: Methylchlorid wird auf einer eigenen Anlage aus Methanol (durch Veresterung mit Chlorwasserstoff) für die Weiterverarbeitung hergestellt. Die Ausbeute der Chlormethane läßt sich in gewissen Proportionen steuern: Gegenwärtig werden pro 24 Stunden knapp 100 Tonnen Methylenchlorid, 60 Tonnen Chloroform und 100 Tonnen Tetra hergestellt. Tetra dient als Ausgangsstoff für vollhalogenierte FCKW wie FCKW 11 und 12, Chloroform ist - zur Zeit gesuchter - Ausgangsstoff für teilhalogenierte FCKW wie FCKW 22 sowie für den Kunststoff Polytetrafluorethylen (Hostaflon). Nur Methylenchlorid ist ausschließlich Endprodukt (Lösemittel).

Hoechst hat außerdem eine kleine Hochdruck-Chlorolyse zur Verarbeitung chlorhaltiger Rückstände - u.a. aus der Methanchlorierung und der Vinylchlorid-Herstellung. Diese Anlage erstellt mit ihrer Kapazität von 7500 Jahrestonnen unter einem Druck von 200 bar und bei Temperaturen über 600 Grad ausschließlich Tetra für die FCKW-Herstellung und ist fast vollständig ausgelastet. (Die Niederdruck-Chlorolysen bei Dow und bei Wacker zielen nicht auf Tetra, sondern auf Per). Die schwersiedenden, teerigen Rückstände aus der Rückstands-Chlorolyse wie Hexachlorbenzol und Hexachlorbutadien werden auch in diesem Fall in der Untertagedeponie Herfa-Neurode abgelagert.

Die Methanchlorierung ist zur Zeit etwa zu 50 Prozent ihrer Gesamtkapazität von 200 000 Jahrestonnen ausgelastet. Wegen des anstehenden FCKW-Verbots wird sie übrigens gewissermaßen "auf

Verschleiß" gefahren. Die Jahresleistung der Methanchlorierung beträgt zur Zeit etwa 35 000 Tonnen Methylenchlorid, 22 000 Tonnen Chloroform und 35 000 Tonnen Tetra. (Dazu kommen noch 7000 Tonnen Tetra aus der Chlorolyse.)

Hoechst AG: Reaktionsgleichung für Methylenchlorid



- Hoechst-Produktion von Methylenchlorid: 35 000 Tonnen.

Anhang

Die Handelsnamen der Hersteller für die wichtigsten in der Bundesrepublik vertriebenen CKW-Lösemittel

Lösemittel zur Leichtmetallentfettung müssen über die gängige Stabilisierung hinaus gegen Zersetzung besonders stabilisiert werden. Für "sonderstabilisierte" Lösemittel ist - mit Ausnahme von Perchlorethylen - alle fünf Jahre ein Gutachten durch die Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin erforderlich.

Erläuterung der Tabelle:

Erste Zeile: Normal-Lösemittel

Zweite - kursive - Zeile: sonderstabilisierte Lösemittel

Hersteller	Trichlorethylen <i>Tri - stabilisiert</i>	Perchlorethylen <i>Per - stabilisiert</i>
Dow	Neu-Tri	Dowper <i>Dowper MC</i>
Wacker	Wacker Tri <i>Wacker Tri L bzw. E</i>	Wacker Per <i>Wacker Per HS bzw. E</i>
Atochem	Trichlorethylen <i>Altene D 6</i>	Perchlorethylen <i>Perklene D 6</i>
Solvay	Tristabil <i>Tavoxene</i>	Perstabil <i>Solthene</i>

Hersteller	Methylenchlorid <i>Meth. - stabilisiert</i>	1,1,1-Trichlorethan <i>1,1,1 - stabilisiert</i>
Dow	Methylene Chloride <i>Methylene Chloride SVG</i>	Chlorothene <i>Chlorothene LM u.a.</i>
Hoechst	Methylenchlorid <i>Methylenchlorid SST</i>	-
Wacker	-	Wacker 3 x 1 <i>Wacker 3 x 1 L</i>
Atochem	Methylenchlorid <i>Ukasol</i>	Mecloran D <i>Baltane</i>
ICI	MethoKlone <i>Methoklone S</i>	Genklene
Solvay	Methylenchlorid <i>Methylenchlorid MS</i>	Solvethane <i>Solvethane SST</i>

2. CKW-Lösemittel-Markt Bundesrepublik Deutschland (alte Bundesländer)
(in Tausend Tonnen)

	'86	'87	'88	'89	'90	'95
Perchlorethylen	45	40	35	30	27	15
Trichlorethylen	30	25	22	18	14	15
1,1,1-Trichlorethan	45	40	35	30	26	3
Methylenchlorid	60	50	45	37	33	20
Summe	180	155	137	115	100	53

Frankfurt/Main, April 1991

Quelle: VCI