

Produktionsabteilung

Ingelheim, den 11. Dezember 1964  
Dr.Mz/Oe

11. DEZ. 1964

A k t e n n o t i s

Betr.: Übergabe unseres Verfahrens zur Herstellung von  
2,4,5-Trichlorphenol an Dow Chemicals Company,  
Midland USA

Am 7. und 8.12.1964 fand ein Besuch einiger Fachleute der Firma Dow in Ingelheim statt, um mit uns über die Probleme der Chlorakne-Entstehung bei der Trichlorphenol-Produktion zu sprechen. Teilnehmer waren folgende Herren:

Dow Midland: Dr. Walter Trapp, Research Chemist  
Mr. Albert Lueck, Chemical Engineer - Production  
Mr. Lawrence Silverstein, Industrial Hygienist -  
Toxicology  
Mr. Farnum, Attorney (zeitweise)

Dow International GmbH., Frankfurt/M.:

Herr Grote (zeitweise)  
Herr Kube (zeitweise)

CELA: Herr Dir. Doll  
Herr Wolf (zeitweise)

CHBS: Herr Dr. Kudzum (zeitweise)  
Herr Dr. Gerner  
Herr Dr. Knecht (zeitweise)  
Herr Dr. Mars.

Am 24.11.1964 war uns zur Kenntnis gebracht worden, dass bei Dow, Midland, Chlorakne aufgetreten ist und Dow an einer Diskussion mit unseren Fachleuten grosses Interesse hat, da man selbst keine Möglichkeit sieht, der Schwierigkeiten Herr zu werden. CELA erklärte daraufhin die grundsätzliche Bereitschaft zu einem solchen Gespräch und stellte Übergabe der Verfahrensbeschreibung und des Apparateschemas gegen Zahlung von 35.000 US-Dollar in Aussicht.

Bevor wir in die Diskussion der Verfahrenseinzelheiten eintreten konnten, wurden die Bedingungen für die Übergabe des Verfahrens ausgehandelt. Die Formulierung einer brieflichen Vereinbarung wurde in einem Entwurf vom 8.12.1964 fixiert, und beinhaltet, dass die Zahlung nur im Falle einer Lösung des Problems (Vermeidung von Chlorakne) erfolgen soll. Die beiderseitigen Unterlagen und Kenntnisse sollen vertraulich behandelt werden.

Im Laufe der Gespräche erhielten wir von Dow folgende Informationen:

1. Seit 7.12.1964 wurde die Produktion von Trichlorphenol eingestellt, da ca. 30 Personen an leichter Chlorakne erkrankt

+925+

- 2 -

- sind. Darunter sind 4 Operators, andere Beschäftigte und Handwerker, die im Gebäude tätig waren der Betriebsleiter. und
2. Die Erkrankungen traten nach Umstellung des chargenweise arbeitenden Verfahrens auf den kontinuierlichen Betrieb auf. Diese Umstellung hat vor einem Jahr begonnen und ist sukzessive durchgeführt worden.
  3. Auch beim früheren Chargen-Verfahren wurden Chlorakne erregende Stoffe als Nebenprodukte erhalten. Diese konnten aber relativ gut beherrscht werden, so dass keine Erkrankungen aufgetreten sind.
  4. Das Chargen-Verfahren arbeitete bei Temperaturen von 160 - 165° und gleichzeitigen Einsatz aller Komponenten (Tetrachlorbenzol, Methanol, Natronlauge). Die exotherme Reaktion wurde durch geeignete Kühl-Massnahmen gesteuert (geringe Sicherheit).
  5. Der kontinuierliche Prozess arbeitet bei Temperaturen, die 60 - 70° höher liegen als die von uns als ungefährlich erkannte Höchsttemperatur. Der Wassergehalt des Reaktionsgemisches liegt etwa 2 1/2-mal so hoch wie bei uns, die Reaktionszeit beträgt nur etwa 1/20 von unserem Prozess. Beides erklärt die Notwendigkeit für die extremen Reaktionsbedingungen. Das Anisol-Gemisch macht ca. 4 % der Ausbeute aus und enthält etwa 1 % Tetrachlordibenzodioxin (gaschrom. bestimmt), also eine horrende Menge.
  6. Das Ausgangsmaterial, sym. Tetrachlorbenzol, wird in trockenem Zustand eingesetzt. Die besondere Giftigkeit von Tetrachlorbenzol, die mit 0,1 ppm/m<sup>3</sup> Luft größer sein soll, als die aller übrigen untersuchten Chlorkohlenwasserstoffe, wurde besonders erwähnt. Man wird uns eine Ausarbeitung über die Probenahme der Luft, die UV-spektrophotometrische Bestimmung in n-Decan und die vergleichenden Toxizitätsuntersuchungen zuleiten (Lebergift)
  7. Die Anisol-Fraktion wird nicht zur Autoklavenreaktion eingesetzt, sondern in einem Verbrennungsofen mit 30 m hohem Kamin vernichtet. Da das Werk in Zentrum der Stadt Midland liegt, wiesen wir auf die ausserordentliche Gefahr hin, die durch Sublimation des toxischen Anteils gegeben ist.
  8. Zur Bestimmung des Tetrachlordibenzodioxins wurde eine gaschromatographische Methode erarbeitet, die bis zu 10 ppm reicht. Da die biologische Testung am Kaninchenohr weit empfindlicher ist, wird bei Dow diese Methode angewandt.
  9. Chlorakneaktiv ist die Anisol-Fraktion (Waste oil) und die Abluft der Wasserdampfdestillation des Anisols, die deshalb neuerdings zurückgeführt wird.  
Chloraknefrei ist die Phenolatlauge und das wiedergewonnene Methanol.

13 14252  
10012

- 3 -

10. Ein Fließschema AFL 1 vom 12.8.1964 wurde uns übergeben (Anlage 1).
11. Die wesentlichen Daten vom kontinuierlichen Dow-Prozess wurden dem eigenen Verfahren gegenübergestellt (Anlage 2).
12. Nachdem Tetrachlordibenzodioxin als Ursache für Chlorakne aus der Literatur bekannt war, wurden eine Reihe von chlor-substituierten Dibenzodioxinen synthetisiert und auf ihre Wirkung geprüft.
13. Nebenbei erfuhren wir, dass Dow über bromierte Salicylanilide arbeitet, die bessere Desinfektionsmittel als Hexachlorophen sind, milder wirken und höhere Konzentrationen als dieses erlauben. Dow arbeitet mit Procter & Gamble zusammen.

Von unserer Seite wurden Dow folgende Unterlagen übergeben:

1. Bericht Nr. 50 vom 27.11.1964 von Herrn Dr. Sorge, Exemplar 1,  
"Beschreibung und Schema des augenblicklichen Produktionsablaufs zur Gewinnung von 2,4,5-Trichlorphenolatläuge im Gebäude 74 (Stand vom November 1964),
2. Zeichnung Nr. 2192-00 vom 25.11.1964,  
Schema: 2,4,5-Trichlorphenolatläuge aus 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol.
3. Bericht über einen Vortrag von Herrn Prof. Dr. Oettel, Ludwigshafen anlässlich der Werksärzte-Konferenz Bad Dürkheim 1955 über  
"Klinische und tierexperimentelle Erfahrungen mit hochtoxischen Chlorkohlenwasserstoffen, ein Beitrag zum Fernproblem".
4. Publikation von Herrn Prof. Dr. Dr. Kimmig in "Die Naturwissenschaften", Heft 11 (1957) über  
"Chlorierte aromatische zyklische Äther als Ursache der sog. Chlorakne".
5. Zeitliche Übersicht über die 1. Produktionsperiode der 2,4,5-T-Herstellung vom 8.12.1964

In einer gemeinsamen Besprechung wurden alle Einzelheiten unseres Verfahrens übersetzt und ausführlich besprochen.

Weiter fand ein Besuch der Herren

Lusck und Silverstein

im Werk Hamburg statt, bei dem sie von Herrn Dr. Gerner begleitet wurden. Dort wurden alle apparativen Einrichtungen der Stufe Trichlorphenol mit den Herren Dr. Johnes und Dr. Sorge ausführlich

19906

- 4 -

Gezeigt und unsere Erfahrungen mitgeteilt. Sämtliche 3 Verfahrensschritte (Autoklavenreaktion, Methanolaustreiben, Anisolabblasen) waren gerade im Gange.

In einer abschliessenden Diskussion über die Anwendungsmöglichkeiten unseres Verfahrens auf die jetzige Anlage von Dow wurden zwei Möglichkeiten von uns vorgeschlagen:

1. Änderung des Reaktionsgemisches in Richtung auf wasserärmeres Lösungsmittel, Herabsetzung der Temperatur unter  $157^{\circ}$ , d.h. Verlängerung der Verweilzeit (= Vergrößerung des Reaktors). Die Gefährlichkeit der hohen Temperatur, auch bei kurzer Verweilzeit, wurde besonders herausgestellt. Ansetzen von Krusten im Reaktor muss unbedingt vermieden werden.

Kontinuierliche Methanol- und Anisolfentfernung sind bei dem verwendeten Niederdruckdampf ungefährlich.

2. Sollten wegen der Handhabungsschwierigkeiten des Kochsalzes unsere sicheren Bedingungen nicht kontinuierlich angewandt werden können, bestünde die Möglichkeit, die Druckstufe wieder diskontinuierlich zu gestalten. Dies würde möglicherweise eine Lohnkostenbelastung von ca. 1 h/100 kg Phenol bedeuten.

Es wurde empfohlen, die Kostengesichtspunkte der Sicherheit der Mitarbeiter unterzuordnen.

Weiter wurde empfohlen, die Verbrennung des Anisols im Hinblick auf die o.a. Gefahren unbedingt einzustellen. Wir teilten mit, dass wir Restbestände chloraktiver Substanzen in Metallfässer einzementieren (d X 1,5) und zur Versenkung bringen. Für unsere heutigen Anisolabfälle ist diese Vorsichtsmaßnahme nicht erforderlich, da diese keine Aktivität mehr zeigen. Trotzdem verbrennen wir nicht.

Produktionsabteilung

Verteiler:

Herrn Dr. E. Boehringer  
 Herrn Dr. Kudzus  
 Herrn Dir. Doll  
 Herrn Dir. Dr. John  
 Herrn Dr. Sorge  
 Herrn Dr. Gerner  
 Produktionsabteilung

19907  
 10954

Anlage 2

	Dow (kont. Prozess)	CHBS
<u>Verhältnis</u>		
Tetra : Methanol	1,0 : 2,77	1,0 : 2,2
NaOH : Wasser (kg)	0,56 : 1,86	0,545 : 0,545
Anfangstemperatur		138 - 140°C
Anfangsdruck		8 atü
Reaktionstemperatur	212 - 225°C	153 - 155°C X
Einpumpdauer	0	4 h
Reaktionsdauer	40 Min.	12 - 13 h
Enddruck	40 atü	17 - 17,5 atü
Gesamtzeit (Beginn bis Ende der Entleerung)		20 - 22 h
Eingangs-Dampfdruck beim Entfernen des Anisols	1,4 atü	5,0 atü
Dampfdruck indirekte Heizung	22 atü	5,0 atü
% Anteil Anisol	4 %	5 - 7 %
Endkonzentration der Phenolatlauge	12,6 %	35 - 40 %

19908  
10256