

Anhörung des Umweltausschuss im Landtag NRW

am 17.10.2007

Stellungnahme des *BUND*

Anlage 1

Korrosion der Rohrleitung durch das transportierte Medium = Auflösung von *innen* heraus

1 Einleitung

Es ist gesetzlich gefordert, dass eine Pipeline gegen Korrosion zu schützen ist, wenn die verwendeten Werkstoffe nicht korrosionsbeständig sind, siehe TRFL Abschnitt 7 [1]. Dies schließt auch ausdrücklich die Korrosion von innen mit ein: „Kann durch das Fördermedium und die Betriebsbedingungen Innenkorrosion auftreten, sind entsprechende Vorkehrungen zu treffen. (Satz 7.1.3 [1])“. Die von Bayer für den Bau verwendeten Stahlrohre entsprechen einem einfachen, niedrig legierten Stahl, wie er für Rohrleitungen aller Art verwendet wird, eine besondere Stabilität gegenüber Kohlenmonoxid ist jedoch nicht spezifiziert.

Bei der Betrachtung, inwieweit Kohlenmonoxid zur Korrosion und damit zur Schwächung der Rohrfernleitung beiträgt, sind mehrere Angriffsmechanismen zu berücksichtigen. Diese haben alle unterschiedliche Voraussetzungen, so dass eine Abwägung ohne genaue Kenntnis *aller* Parameter nur schwer vorzunehmen ist.

Diskutiert werden sollen Carbonylbildung, *Metal Dusting* und *Stress Corrosion Cracking*. Diese Arten der Korrosion sind alle im Zusammenhang mit dem Umgang mit Kohlenmonoxid beobachtet und beschrieben worden. Sie bedeuten eine Schädigung des Behälters von innen heraus. Ein elektrochemischer Korrosionsschutz (Opferanode) ist hierbei nicht möglich, weil keine elektrisch leitende Verbindung zwischen dem

angreifendem Medium, also dem Kohlenmonoxidgas, und dem Rohrmaterial hergestellt werden kann.

2 Carbonylbildung

Seit dem späten 19. Jahrhundert ist bekannt, dass sich Kohlenmonoxid mit vielen Metallen unter Bildung leichtflüchtiger Substanzen, sogenannter Carbonyle, verbindet, und zwar meist schon bei sehr niedrigen Temperaturen [2]. Dies wird industriell z.T. für die Erzeugung sehr reiner Metalle ausgenutzt (Mond-Verfahren).

2.1 Thermodynamik

Die Beschreibung der dabei ablaufenden Reaktion ist kompliziert, weil sie zwischen Gas (Kohlenmonoxid), Festkörper (Eisenrohr) und einer Flüssigkeit, nämlich dem gebildeten Carbonyl [3], abläuft. Dadurch wird die Reaktion durch äußere Parameter wie Druck und Temperatur besonders stark beeinflusst. Aber auch die Oberflächenbeschaffenheit des aufzulösenden Metalls spielt eine Rolle [4] [5] [6].

Die Thermodynamik, d.i. die Lehre von den bei der Reaktion umgesetzten Energiemengen, der Reaktion $\text{Fe} + 5 \text{CO} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$ (zu lesen als: Ein Eisenatom reagiert mit fünf Kohlenmonoxidmolekülen zu einem Molekül Eisenpentacarbonyl) sagt aus, dass die Reaktion bei Temperaturen von 10 oder 20 °C genug Energie liefert, um freiwillig abzulaufen [7][8]. So hat Stoffel im Jahr 1914 gefunden, dass mehr als 4 % des Kohlenmonoxids bei 19 °C mit feinverteiltem Eisen zur Carbonylverbindung reagiert haben [9]. Eine Überschlagsrechnung, ob es sich dabei um eine relevante Menge handelt, findet sich am Ende dieses Textes [10].

Maßgeblich für das Auftreten dieser Reaktion sind die Betriebsparameter, die in einer Pipeline herrschen. Der alleinige Hinweis auf eine Leitung, die schon seit Jahren bestehe, ohne dass

sich ein Leck gezeigt hat, ist nicht ausreichend. Stoffel hat nämlich 1914 auch berichtet, dass sich das Eisenpentacarbonyl bei Temperaturen oberhalb von 50 °C wieder zersetzt. Dies ist zurückzuführen auf das Bestreben aller Systeme, den Zustand maximaler Unordnung (Entropie) zu erreichen: Der Zerfall des Carbonyl in die sechs Teilchen, aus denen es sich gebildet hat [11], findet bevorzugt bei höheren Temperaturen statt und bei 100 °C sind (bei einem Druck von einem Bar) nur noch die Ausgangsstoffe Eisen und Kohlenmonoxid zu finden [12]. Wenn nun ein heißes Gas, das direkt aus dem Erzeugungsprozess in die Pipeline gespeist wird in dieser nur ein kurze Strecke zurücklegt, kann es sein, dass es nicht oder nur in unmerklichem Umfang zur Reaktion nach oben stehender Gleichung kommt. Nach dem Transport über 67 km im Erdboden kann aber sicher davon ausgegangen werden, dass sich das Gas soweit abgekühlt hat, dass die Reaktion exotherm, d.h. unter Energieabgabe = freiwillig ablaufen kann.

Dass die Bildung von Eisenpentacarbonyl trotz seiner beschriebenen Eigenschaften immer wieder an unerwarteter Stelle auftritt, berichtet Mittasch 1928 sehr bildhaft in einem Artikel in der *Zeitschrift für angewandte Chemie* indem er beschreibt, dass in technischen Behältern und Anlagen mit Kohlenmonoxid immer wieder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als braune Flüssigkeit aufgefunden wird [13].

2.2 Einfluß des Kohlenmonoxid drucks

Ein weiterer wichtiger Betriebsparameter, der die Reaktion beeinflusst, ist der Druck: Wie bereits oben beschrieben bewirkt eine Erhöhung des Kohlenmonoxid drucks, dass mehr von der Carbonylverbindung gebildet wird. Weil jedes Carbonylmolekül 5 Teile CO enthält, ist die Zunahme dabei nicht linear vom Druck abhängig, sondern steigt in der vierten (oder fünften, je nach Temperatur) Potenz. D.h. bei einer Verdopplung des Drucks wird bei sonst gleichen Voraussetzungen bis zu zweiunddreißig mal mehr an $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gebildet. Dies nutzt

man bei der industriellen Herstellung der Verbindung aus, indem bei Temperaturen von 200 °C und 200 bar Druck gearbeitet wird. Unter diesen Bedingungen ist das Carbonyl auch noch bei dieser hohen Temperatur beständig und zerfällt nicht sofort wieder. Die Reaktion läuft schneller ab als bei Raumtemperatur und es wird mehr an Produkt gebildet als die oben erwähnten 4 % bei 19 °C und einem Bar.

Zwei Studien aus den Jahren 1953 [14] und 1967 [15] zeigen, dass sich verschiedene Stahlsorten oberhalb von 170 °C und Drucken von 125 bzw. 350 bar mit Geschwindigkeiten von bis zu 4 mm/Jahr durch Kohlenmonoxid abtragen lassen. Diese Bedingungen sind für die Rohrfernleitung nicht zu erwarten, die Versuche zeigen aber, dass auch feste, legierte Stähle durch CO mit z.T. beträchtlichen Umsatzraten angegriffen werden. Die Versuche wurden mit Volumenströmen von 5 m³/h über einen Zeitraum von drei Tagen durchgeführt. Es darf angenommen werden, dass kleinere Raten von weniger als 0.1 mm/Jahr, wie sie bei niedrigeren Temperaturen vorliegen, mit der damals zur Verfügung stehenden Technik nicht bestimmt werden konnten. Hierbei sei daran erinnert, dass Bayer 10 000 m³/h durch seine Fernleitung schicken möchte, d.h. die 2000fache Menge. Bei einer größeren Gasmenge sind höhere Umsatzraten, also eine stärkere Korrosion zu erwarten.

Eine weitere Untersuchung aus dem Jahr 1951 beschreibt, dass bereits geringe Beimengungen anderer Stoffe das Korrosionsvermögen von Kohlenmonoxid erheblich steigern können [16]. Dies lässt sich produktionstechnisch nicht immer ausschließen.

Alle drei Studien sagen aus, dass lediglich hoch legierte Cr/Ni-Stähle besonders resistent gegenüber der Reaktion mit CO sind, da vermutlich zuerst das Ni herausgelöst wird und eine beständige Chromschicht zurück bleibt. Eine andere beschriebene gängige Methode ist

das Auskleiden von Gefäßen für Kohlenmonoxid mit Kupfer, welches nicht mit dem Gas reagiert [14] [15].

2.3 Gibt es Anhaltspunkte für Korrosion?

Ja! Und zwar gleich mehrfach. Die Beobachtungen von Mittasch [13] sind bereits weiter oben erwähnt worden und sollen hier wiedergegeben werden, weil sie sehr bildhaft ist:

„Ein weiterer und noch kräftigerer Anstoß zur Beschäftigung mit Eisencarbonyl geschah bald darauf (Frühjahr 1916), und zwar handelte es sich um eine Beobachtung an einer mit Wassergas unter Druck gefüllten Gasbombe, die für katalytische CO-H₂-Versuche bereitgestellt war und längere Zeit unbenutzt gestanden hatte. Als diese Bombe eines Tages wieder benutzt werden sollte, ließ sich beim Transport ein Gluckern in Innern hören, das von einer Flüssigkeit stammen mußte. Die Flasche wurde auf den Kopf gestellt, ein Gefäß darunter und das Ventil geöffnet: Des Rätsels Lösung war gegeben in einer braunen Flüssigkeit, die in einer Menge von etwa 1/2 Liter auslief und sich ohne weiteres als fast reines Eisencarbonyl erwies, für dessen Bildung in der Flasche besonders günstige Bedingungen vorhanden gewesen sein müssen.“

Auf einen Vorfall aus jüngster Zeit wird weiter unten im Abschnitt 5.3 genauer eingegangen.

2.4 Zusammenfassung

Ob und wieviel Kohlenmonoxid mit dem Material der Rohrleitung reagiert hängt von der Temperatur, dem Druck und offensichtlich auch von der Reinheit des Gases ab. Die Zusammenhänge sind anhand der wissenschaftlichen Untersuchungen nicht -ohne weiteres- für den Fall der CO-Pipeline übertragbar. Der Nachweis, dass es unter den für die Pipeline

beabsichtigten Bedingungen zu keiner Korrosion durch Carbonylbildung kommt, sollte daher eingefordert werden.

3 Korrosion durch sogenanntes *Metal Dusting*

Metal Dusting ist ein Korrosionsmechanismus, der häufig in kohlenmonoxidhaltigen Atmosphären bei hohen Drucken und Temperaturen, z.B. bei der Bildung aus Koks und Luft, beobachtet wird. Hierbei reagiert das Gas mit dem Metall unter Bildung eines Karbids und Sauerstoff, der an die Oberfläche gebunden ist. Die Carbide reagieren dann mit dem Sauerstoff, so dass letztendlich Kohlenstoff und Metalloxide freigesetzt wird. Da diese feinverteilt vorliegen, spricht man vom *dusting* (Staub, stauben). Zurück bleibt ein Loch [17] [18] [19] [20] [21].

Da die Untersuchungen im Hinblick auf einen gut nachweisbaren Effekt bei Temperaturen von 400 °C und mehr durchgeführt werden, lässt sich nur spekulieren, ob dieser Korrosionsmechanismus auch bei niedrigeren Temperaturen eine Rolle spielt. Wesentlich scheint eine hohe Aktivität des Kohlenstoffs zu sein [18], was sich vereinfacht mit einer hohen Kohlenmonoxid-Konzentration gleichsetzen lässt.

4 *Stress Corrosion Cracking*

Der dritte Korrosionsmechanismus, der im Zusammenhang mit Kohlenmonoxid erwähnt wird ist das sogenannte *Stress Corrosion Cracking* (SCC), oder, auf deutsch Spannungsrißkorrosion. Hiermit wird das gleichzeitige Einwirken eines korrosiven Mediums und einer mechanischen Spannung auf das (Rohr)Material beschrieben, die zu einem plötzlichen Bruch führt. Die dabei auftretenden Schäden sind oft gravierend [22] [23]. Auslöser für die Korrosion kann **jede** Substanz sein, die die Metalloberfläche angreift, also z.B. Salzwasser oder Alkalilauge bei Eisen, Ammoniak bei Messing oder eben auch

Kohlenmonoxid für Stähle [24] [25] [26]. Der Angriff findet in Bereichen statt, die einer starken Zugspannung ausgesetzt sind oder waren, z.B. im Rahmen des Verarbeitungsprozesses oder bei unsachgemäßer Verlegung.

Für das SCC in kohlenmonoxidhaltiger Umgebung ist die gleichzeitige Anwesenheit von Spuren von Kohlendioxid und Wasser erforderlich. Für die Kohlenmonoxid-Rohrfernleitung kann dies aufgrund des Produktionsprozesses nicht ausgeschlossen werden [27].

5 Beispiele aus der Praxis

In diesem Abschnitt sollen kurz einige Beispiele auch aus der industriellen Praxis angeführt werden, dass Korrosion durch Kohlenmonoxid seit langem ein bekanntes Problem ist und dass es hierfür technische Richtlinien gibt.

5.1 Empfehlungen der EIGA [28]

Die European Industrial Gases Association [28] hat 2004 ein Dokument herausgegeben, dass sich mit der Gestaltung von Rohrfernleitungen für Kohlenmonoxid auseinandersetzt [29]. Eine Empfehlung für die Materialauswahl wird unter Berücksichtigung der Korrosion ausgesprochen. Demnach sind rostfreie Stähle mit einem hohen Chromgehalt weniger anfällig für Korrosion durch das transportierte Medium.

Auch die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) führt Bewertungen und Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit durch, siehe [30] und ist demnach ein offensichtlicher Ansprechpartner für Bayer und die Bezirksregierung in Fragen der Materialbeständigkeit.

5.2 Gaszylinder für CO von Linde

Das Produktdatenblatt für Kohlenmonoxid der Reinheit 4.7 der Firma Linde zeigt, dass selbst dieses sehr saubere Gas (99.997 % Kohlenmonoxid) noch Spuren von Wasser (bis zu 5 ppm), das für das Stress Corrosion Cracking mitverantwortlich ist, enthält. Angesichts des durchzuleitenden Volumens und der angestrebten Betriebsdauer kann auch diese kleine Menge in Laufe der Zeit für eine Schädigung der Rohrleitung ausreichend sein.

Im gleichen Datenblatt ist zu lesen, dass das Gas nicht in den sonst üblichen Stahlzylindern geliefert wird, sondern der Behälter aus Aluminium besteht. Dieses Metall bildet keine Carbonyle und besitzt an der Oberfläche eine schützende Oxidschicht, so dass Korrosion -vgl. [13]- nicht auftreten kann. Dies entspricht im übrigen einer Empfehlung der EIGA [31]. Und auch für andere bekanntermaßen korrosive Gase, wie zum Beispiel Chlor, werden nicht einfach Stahl-, sondern Edelstahlbehälter für den Transport unter Druck verwendet.

5.3 Kohlenmonoxid-Pipeline von Hart nach Trostberg

Die Pipeline zwischen den Chemiestandorten Trostberg und Hart transportiert seit 1956 Kohlenmonoxid. Der TÜV Süd hatte die Leitung im Jahr 1996 untersucht und für weiterhin benutzbar erklärt [32]. Im Jahr 2002 ist Kohlenmonoxid unkontrolliert aus der Pipeline ausgetreten so dass diese außer Betrieb gesetzt wurde [33].

Nach einer Reinigung wurde die gesamte Rohrleitung mit Molchen von innen untersucht: Es wurde gefunden, dass die Wandstärke der Rohre an mehr als zehn Stellen auf weniger als die Hälfte der ursprünglichen Dicke, d.h. weniger als 3 mm abgenommen hat [34] [35]. Die Zahl der dann als sanierungsbedürftig festgelegten Stellen wurde auf über dreißig bestimmt. Untersuchungen zur Korrosion sind ohne definitives Ergebnis geblieben, da durch die Reinigung vor der Untersuchung zuviele Hinweise fortgespült worden sind [34].

Es handelt sich nach der Beschreibung jedoch um einen Lochfraß, der für jeden der drei o.g. Mechanismen stehen kann.

Diese Pipeline unterliegt -noch- nicht dem Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung (UVPG) und der Rohrfernleitungsverordnung (RohrFLtgV), eine Anpassung ist seit Anfang 2007 in Vorbereitung.

5.4 Der *Stand der Technik*

Der Stand der Technik wird i.a. über sogenannte Technische Regeln bestimmt. Dabei handelt es sich um Verfahren und Einrichtungen, die sich über Jahre in der Industrie bewährt und bezahlt gemacht haben. D.h. eine preiswertere Lösung wird einer aufwendigen, die nur wenig mehr Sicherheit bietet, vorgezogen. Vor allem aber handelt es sich bei den Technischen Regeln um eine Art Selbstverpflichtung der Industrie, da der Gesetzgeber keinen festgeschriebenen Einfluss auf die Gestaltung der technischen Regeln und DIN-Normen, die diesen oft zugrunde liegen, hat. Nach § 9 der RohrFLtgV richtet die Bundesregierung lediglich einen Ausschuss ein und veröffentlicht die Regeln im Bundesanzeiger.

Für die Kohlenmonoxid-Pipeline sind die Technischen Regeln für Rohrfernleitungen (TRFL, [1]) maßgeblich. Die Substanz CO ist dort (im Anhang F) allerdings gar nicht erwähnt, weil es bisher keine *Fernleitungen* für den Transport dieses Gases gibt.

Damit stellt sich die Frage, was der Planfeststellungsbeschluss denn nun eigentlich meint, wenn davon die Rede ist, dass „alle gesetzlichen Auflagen erfüllt sind“ und die Sicherheitsstandards der Rohrleitung „weit oberhalb der Normen“ liegen?

Vielleicht ist es notwendig, den verantwortlichen Stellen mal eine maßgebliche gesetzliche Bestimmung in Erinnerung zu rufen: Im § 1 des **Gesetzes** über die Umweltverträglichkeitsprüfung (UVPG) steht zu lesen:

„Zweck dieses Gesetzes ist es sicherzustellen, dass bei bestimmten öffentlichen und privaten Vorhaben sowie bei bestimmten Plänen und Programmen zur wirksamen Umweltvorsorge nach einheitlichen Grundsätzen die Auswirkungen auf die Umwelt im Rahmen von Umweltprüfungen (Umweltverträglichkeitsprüfung und Strategische Umweltprüfung) frühzeitig und **umfassend** ermittelt, beschrieben und **bewertet** werden ..

Die Ergebnisse der durchgeführten Umweltprüfungen .. bei allen behördlichen Entscheidungen über die Zulässigkeit von Vorhaben .. so **früh wie möglich** berücksichtigt werden.“

Kann die Bezirksregierung auch hier behaupten, die gesetzlichen Bestimmungen alle erfüllt zu haben? Eine Rohrfernleitung, deren Material so beständig ist, dass sich das transportierte Gut nicht -langsam- durch die Wandung fressen kann ist demnach einem aufwändigen Leckdetektionssystem vorzuziehen, welches erst dann zum Tragen kommt, wenn alles eigentlich schon zu spät ist, weil die Pipeline ein Loch hat.

5.5 Andere Quellen zum Stand der Technik

Eine weitere nützliche Definition zum *Stand der Technik* findet sich im § 3 des Patentgesetzes (PatG): „Eine Erfindung gilt als neu, wenn sie nicht zum Stand der Technik gehört. Der Stand der Technik umfasst *alle* Kenntnisse, die vor dem für den Zeitrang der Anmeldung maßgeblichen Tag durch schriftliche oder mündliche Beschreibung, durch Benutzung oder in sonstiger Weise der Öffentlichkeit zugänglich gemacht worden sind.“

Das ist bei weitem umfangreicher als es RohrFLtgV oder TRFL vorsehen. Wenn die Bezirksregierung hiernach gehandelt hätte wären den Mitarbeitern sicherlich auch die schon älteren Patente und Publikationen, die sich mit dem (inneren) Korrosionsschutz für Rohrleitungen zum Transport von Kohlenmonoxid befassen, aufgefallen:

- (1) M. Appl, E. Voelkl, H. Stark, G. Peschau, G. Pforr: Apparate und Rohrleitungen für korrosive und heiße Gase, Offenlegungsschrift DE 29 080 414 (1980)
- (2) T. Fuga, S. Osuga, A. Murao, T. Takeda: A coating system for preventing stress corrosion cracking of steels, Corrosion Prevention & Control 33 (1986) 120
- (3) H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz: Protection of high alloy steels against metal dusting by oxide scales, Materials and Corrosion 49 (1998) 317
- (4) T. Masuda, H. Kawarai: Metal materials to be used in carbon monoxide gas environments and part made of the material, Patent JP 11323484 (1998)
- (5) H. Kimura, R. Ehara, M. Sato: Stainless Steel with Superior Mechanical Properties and Corrosion Resistance, Patent JP 2002069591 (2002)
- (6) T.A. Ramanarayanan, C. Chun, J.D. Mumford: Metal dusting resistant copper based alloy surfaces, Patent, US 2003029528 (2003)
- (7) A.M. Popli, A. Kumar, S. Srikanth, A. Bhattacharyya, P. Mohanty: Development and application of a corrosion resistant low alloy steel for fuel gas pipelines at Rourkela Steel Plant. Steel India 28 (2006) 126

Diese Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sie stellt lediglich das Ergebnis einer oberflächlichen Recherche im Internet dar. Aber es gibt ja stattdessen eine industriefreundliche Definition des Begriffs „Stand der Technik“, so dass diese Erkenntnisse, die immerhin *per Gesetz* (§3 PatG) zum **Stand der Technik** erklärt werden, nicht beachtet zu werden brauchen?

Fazit

Es gibt eine ganze Menge Berichte und Erfahrungen die alle aussagen, dass man den chemischen Eigenschaften von Kohlenmonoxid Rechnung tragen soll, wenn man es transportieren möchte. Wenn sich die Firma Bayer und die Bezirksregierung im Rahmen des Planfeststellungsverfahrens jedoch lediglich auf die TRFL beziehen, geschieht dies jedoch nicht, da Kohlenmonoxid dort nicht ausdrücklich berücksichtigt ist. Es kann auch nicht sein, dass die Bezirksregierung Düsseldorf die dort festgeschriebenen Richtlinien auf

CO überträgt ohne sich vorher fachkundig beraten zu lassen. Immerhin gibt es den Ausschuss für Rohrfernleitungen, der die TRFL erarbeitet.

Indem man sich aus dem Anhang F der TRFL Substanzen mit den vergleichbaren Gefahrenmerkmalen Hochentzündlich (F+ : z.B. Erdgas, Ethylen) *oder* Giftig (T: z.B. Acetaldehyd, Benzol, Ammoniak) heraussucht und deren problemlosen Transport per Pipeline herausstellt, vernachlässigt man die besonderen Gefahren von Kohlenmonoxid: Es ist eben hochentzündlich *und* giftig *und* gasförmig *und* geruchlos - das trifft für keine der im Anhang F der TRFL genannten Stoffe zu sondern nur auf CO. Weder Methanol (T, F) noch Vinylchlorid (F+ , T) sind in so geringer Konzentration wie CO toxisch, beide können durch ihren Geruch rasch bemerkt werden und mit Wasser niedergeschlagen werden. Vergiftungen können leichter behandelt werden als bei Kohlenmonoxid.

Die CO-Pipeline ist ein 67 km langes Strömungssystem, bei dem lediglich die Ausgangsbedingungen, d.h. die Zusammensetzung des eingeleiteten Gases sowie das Rohrmaterial bekannt sind. Über die Bedingungen, die sich durch das fließende Gas an verschiedenen Stellen innerhalb des Rohrs einstellen, kann nur spekuliert werden, da ein Nachstellen im Labor nicht möglich ist. Es kann also keinesfalls behauptet werden, die Bedingungen für die oben beschriebenen Korrosionsmechanismen sind von vorneherein ausgeschlossen.

An den Gutachter des TÜV ist die Frage zu richten wie dünn das Rohr werden darf, um noch alle „gesetzlich geforderten“ Sicherheitsauflagen erfüllen zu können. Die Frage nach der wahrscheinlichen Lebensdauer bzw. der Zeit bis sich die Rohrfernleitung durch innere Korrosion aufgelöst hat, wird er mit Sicherheit nicht so einfach beantworten können.

Eine fortwährende Untersuchung der Rohrleitung während des Betriebs auf Korrosion (Detektion der Reaktionsprodukte, Analyse der Oberflächen) sollte festgeschrieben werden, um dieses (ungeklärte) Risiko sicher ausschließen zu können.

Es ist bedauerlich, dass die Bezirksregierung keine Gutachter zu diesem wichtigen Aspekt vor der Erteilung des Planfeststellungsbeschlusses herangezogen hat. Oder sind die Erkenntnisse der EIGA, BAM, aus Trostberg in den Planfeststellungsbeschluss mit eingegangen? Ein Blick in das Sicherheitsdatenblatt, das in der frei zugänglichen Stoffdatenbank GESTIS der BGIA [36] hinterlegt ist, hätte den Verantwortlichen den Hinweis gezeigt, dass Behälter aus Eisen und Nickel für Drucke oberhalb von 35 bar nicht für Kohlenmonoxid geeignet sind.

Untersuchungen zeigen, dass sogar rostfreier Stahl unter bestimmten Bedingungen durch Kohlenmonoxid angegriffen wird [19]. Gleichzeitig gibt es aber auch Lösungsansätze, dies zu verringern oder vermeiden, indem die Oberflächen der Rohre durch spezielle Behandlungen passiviert werden, z.B. [18] oder (1) bis (7) oben.

Referenzen und Anmerkungen

- [1] Bekanntmachung der Technischen Regel für Rohrfernleitungen (TRFL) nach § 9 Abs. 5 der Rohrfernleitungsverordnung vom 19. März 2003
(Bundesanzeiger Nr. 100a vom 31.05.2003)
- [2] A. Stoffel: Über die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Eisen.
Zeitschrift für anorganische Chemie 84 (1914) 56
- [3] Der Schmelzpunkt von Eisenpentacarbonyl liegt bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, der Siedepunkt bei $107\text{ }^{\circ}\text{C}$, d.h. die Verbindung ist bei Raumtemperatur flüssig und verdampft vergleichbar mit Wasser.
- [4] V.K. Medvedev, R. Börner, N. Kruse: Nickel tetracarbonyl formation on non-equilibrium Ni surfaces, Surface Science 401 (1998) 371

- [5] H. Schäfer: Studien zum chemischen Transport von Nickel mit Kohlenmonoxid im geschlossenen Reaktionsraum,
Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 493 (1982) 17
- [6] D.B. Liang, G. Abend, J.H. Block, N. Kruse: Formation of Nickel Subcarbonyls from Nickel and Carbon Monoxide, Surface Science 126 (1983) 392
- [7] F.T. King, E.R. Lippincott: The Raman Spectrum and Thermodynamic Properties of Iron Pentacarbonyl, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 4192
- [8] L.W. Ross, F.H. Haynie, R.F. Hochman: Thermodynamic Functions of Nickel Carbonyl and Iron Pentacarbonyl, Journal of Chemical and Engineering Data 9 (1964) 339
- [9] A. Stoffel: Über die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Eisen,
Zeitschr. f. anorg. Chemie 84 (1914) 56
- [10] Ist 4 % hierbei eine relevante Größe? Die Rohrleitung ist 67 km lang, hat 25 cm Durchmesser und eine Wandstärke von 5.6 mm. Dies entspricht einem Volumen von etwa 295 m³ Metall, nehmen wir einfach mal an, es handle sich um reines Eisen. Das Gewicht beträgt 2320 t, die Stoffmenge an Eisen ist ca. $41.5 \cdot 10^6$ mol.
Die Firma Bayer beabsichtigt, 10 000 m³ Kohlenmonoxid in der Stunde durch die Pipeline zu transportieren. 4 % davon sind 400 m³/h oder, bei 20 °C, ca. 0.60 mol CO/s.
Wenn wir nun die 0.6 mol/s CO mit den vorhandenen $41.5 \cdot 10^6$ mol Rohrmaterial reagieren lassen bekommen wir einen Anhaltspunkt, wie schnell sich die Leitung auflösen könnte: $69 \cdot 10^6$ s oder nur etwas mehr als zwei Jahre, dann wäre alles zum Eisenpentacarbonyl umgesetzt.
Nun findet sich in der Pipeline kein feinverteiltes Eisen, oder nur sehr wenig und die Oberfläche ist durch andere Korrosionsprozesse chemisch verändert, so dass die Reaktion vermutlich langsamer ablaufen wird. Die Frage ist nur: Um wieviel langsamer?
- [11] D.h. es findet die umgekehrte Reaktion $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe} + 5 \text{CO}$ statt.

- [12] Wenn also Bayer also ein verhältnismäßig warmes oder heißes Gas durch seine Pipeline zwischen Dormagen und Leverkusen pumpt, wird dabei wenig oder gar kein $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entstehen. Das ist nicht unwahrscheinlich, da das Kohlenmonoxid direkt aus der Herstellung kommt, die bei hohen Temperaturen stattfindet. Eine Abkühlung des Gases vor dem Transport findet evtl. nicht statt. Wenn das CO allerdings auf eine 67 km lange Reise nach Uerdingen geschickt wird hat es genug Zeit, sich im Wärmeaustausch mit dem Erdreich abzukühlen und kann dann mit dem Rohrmaterial reagieren.
- [13] A. Mittasch: Über Eisencarbonyl und Carbonyleisen, Zeitschr. f. angew. Chemie, 41 (1928) 827
- [14] O. van Rossum: Werkstoff-Fragen bei den Hochdrucksynthesen, Chemie-Ing.-Techn. 25 (1953) 481
- [15] H. Gräfen, H. Spähn: Probleme der chemischen Korrosion in der Hochdrucktechnik, Chemie-Ing.-Techn. 39 (1967) 525
- [16] O. Sunden, E. Böhm: Korrosionsbeständigkeit legierter Stähle gegenüber reinem und schwefel-haltigem Kohlenoxyd, Chemie-Ing.-Techn. 23 (1951) 3
- [17] H.J. Grabke, C.B. Bracho-Troconis, E.M. Müller-Lorenz: Metal dusting of low alloy steels, Werkstoffe und Korrosion 45 (1994) 215
- [18] H.J. Grabke: Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting, Materials and Corrosion 49 (1998) 303
- [19] P. Szakalos, R. Pettersson: An active corrosion mechanism for metal dusting on 304L stainless steel, Corrosion Science 44 (2002) 2253
- [20] H.J. Grabke, M. Spiegel: Occurrence of metal dusting – referring to failure cases, Materials and Corrosion 54 (2003) 799
- [21] C.M. Chun, T.A. Ramanarayanan: Metal-Dusting Corrosion of Low-Chromium Steels, Oxidation of Metals 62 (2004) 71
- [22] Informationsschrift *Stress Corrosion Cracking* des National Physical Laboratory, Teddington (2000), www.npl.co.uk
- [23] E. Traversa, T. Calderon: Electrochemical investigation on carbon steel behaviour in $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ environment for the interpretation of the SCC mechanism. Werkstoffe und Korrosion 42 (1991) 35.
- [24] M. Tanimura, T. Nishimura, T. Nakazawa: Stress corrosion cracking of high strength steel in carbon monoxide-carbon dioxide gas. Nippon Kokan Technical Report Overseas 19 (1974) 9

- [25] R. Pöpperling, W. Schwenk: Untersuchung der Spannungsrißkorrosion eines niedriglegierten Röhrenstahls durch CO-CO₂ in wäßriger Lösung. *Materials and Corrosion* 46 (1995) 667
- [26] K.K. Kirkham: CO-CO₂ SCC failures of carbon steel equipment. *Materials Performance* 35 (1996) 64
- [27] siehe Produktdatenblätter der Firmen Linde und PraxAir (= Hersteller von Kohlenmonoxid für Bayer in Dormagen): dort wird angegeben, dass Wasser und Kohlendioxid immer als geringe Beimengungen im CO-Gas enthalten sind. Während dies für die Lieferung in wartungsfreundlichen (Stahl)Zylindern noch akzeptabel sein mag (vgl. [31]) sollte dies für eine Leitung mit hohem Durchsatz im Dauerbetrieb besser untersucht werden.
- [28] EIGA ist die European Industrial Gases Association AISBL, Avenue des Arts 3-5, B 1210 Brüssel, Belgien, <http://www.eiga.org>
- [29] European Industrial Gases Association: IGC DOC 120/04/E: Carbon Monoxide and Syngas Pipeline Systems, 2004, Brüssel
- [30] M. Weltschev, R. Bäßler: Beständigkeit von hochlegierten Sonderedelstählen und Nickelbasislegierungen als Tankwandungswerkstoffe für Behälter zum Transport von Gefahrgütern und wassergefährdenden Stoffen, Forschungsbericht 276, BAM Berlin 2006, ISBN 3-86509-482-1
- [31] European Industrial Gases Association: IGC DOC 95/07/E: Avoidance of Failure of CO and of CO/CO₂ Mixtures Cylinders, Revidierte Version (2007, 1998) des Dokuments von 1993, Brüssel
- [32] H. Schmitt, G. Ludwig, Hardtke: Gutachten zur Sicherheit der CO-Ferngasleitung Hart-Trostberg der Firma Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG (SKW), Trostberg. TÜV Bayern Sachsen, Geschäftsstelle Traunreut, Traunreut, München, 1996
- [33] G. Feser: Gutachterliche Äußerung zur CO-Fernleitung der SKW Stahl-Technik GmbH zwischen Hart und Trostberg. TÜV Bayern Hessen Sachsen Südwest e.V., München, 2003
- [34] G. Feser: Bericht über die Beurteilung der durchgeführten Untersuchungen und des weiteren Sanierungskonzepts zur CO-Fernleitung der SKW Stahl-Technik GmbH zwischen Hart und Trostberg. TÜV Bayern Hessen Sachsen Südwest e.V., München, 2004.

[35] T.I.S. GmbH: Bericht über die durchgeführten Prüfungen seit der Molchung im Oktober 2002 zur CO-Fernleitung der SKW Stahl-Technik GmbH zwischen Hart und Trostberg.

TÜV Süd Gruppe: TÜV Industrie Service GmbH, Traunreut, 2006.

[36] Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz,
<http://www.hvbg.de/d/bia/gestis/stoffdb/index.html>

Anhörung des Umweltausschuss im Landtag NRW

am 17.10.2007

Stellungnahme des *BUND*

Anlage 2

Alternativen:

Zukunftsträchtige umweltverträgliche Synthesen

Die Zeitschrift *Chemical Reviews* des Verbands der amerikanischen Chemiker hat ihre Juniausgabe unter den Titel „green chemistry“ gestellt und dort Artikel zu umwelt- und ressourcenschonenden chemischen Synthesen veröffentlicht. Insbesondere sei auf die beiden Artikel verwiesen, die sich mit dem direkten Einsatz von Kohlendioxid zur Produktion verschiedenster Substanzen [1], unter anderem auch Polycarbonat¹ beschäftigen [2]. Die Zwischenstufe Kohlenmonoxid wird dabei nicht benötigt und auch die daraus hergestellte und ebenfalls giftige Verbindung Phosgen wird in den beschriebenen Verfahren nicht mehr als Zwischenstufe eingesetzt. Die Weiterverwendung des „Klimagases“ CO₂, z.B. aus anderen chemischen Prozessen, ist weiterhin möglich. Der Transport dieses Gases ist als wesentlich weniger gefährlich einzustufen.

Der Wunsch und die Idee, gefährlich Substanzen aus Produktionsprozessen zu ersetzen ist nicht neu. Bereits 1995 haben McGhee und Mitarbeiter beschrieben wie eine kohlenmonoxidfreie Herstellung der von Bayer produzierten Kunststoffe Polyurethan und Polycarbonat aussehen kann [3] [4]. Weitere Arbeiten zu diesen Themen sind z.B. zu finden als [5] [6] [7] [8] [9].

Eine besondere Bedeutung nimmt dabei die Verbindung Dimethylcarbonat ein. Sie in ihrer Struktur mit der Kohlensäure verwandt, lässt sich in der chemischen Synthese aber oftmals anstelle von Phosgen/Kohlenmonoxid einsetzen. Der Vorteil ist, dass es auf einfache Weise z.B. aus Methanol und Kohlendioxid hergestellt werden kann [10]. Die Verbindung ist flüssig und im Gegensatz zu Kohlenmonoxid weder giftig noch hochentzündlich.

¹ welches Bayer in Uerdingen aus dem Kohlenmonoxid produzieren möchte

1 Fazit

Es ist für das Land NRW wünschenswert und förderlich, wenn die Industrie sich auch mit modernen Synthesemethoden auseinandersetzt. Weiterentwicklungen und Patente auf diesem Gebiet werden in den kommenden Jahren sicherlich auch ein wichtiger Exportfaktor werden. Gleichzeitig werden bei diesen Methoden oft weit weniger gefährliche Substanzen eingesetzt, so dass die Sicherheit für Mensch und Umwelt zunimmt.

2 Referenzen

- [1] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda: Transformation of Carbon Dioxide. *Chem. Rev.* **107** (2007) 2365.
- [2] D.J. Darensbourg: Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO₂. *Chem. Rev.* **107** (2007) 2388.
- [3] W. McGhee, D. Riley, K. Christ, Y. Pan, B. Parnas: Carbon Dioxide as a Phosgene Replacement: Synthesis and Mechanistic Studies of Urethanes from Amines, CO₂, and Alkyl Chlorides. *J. Org. Chem.* **60** (1995) 2820.
- [4] W. McGhee, D. Riley: Replacement of Phosgene with Carbon Dioxide: Synthesis of Alkyl Carbonates. *J. Org. Chem.* **60** (1995) 6205.
- [5] H.-J. Knölker, T. Braxmeier, G. Schlechtingen: A Novel Method for the Synthesis of Isocyanates Under Mild Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 2497.
- [6] A. Inesi, V. Mucciante, L. Rossi: A Convenient Method for the Synthesis of Carbamate Esters from Amines and Tetraethylammonium Hydrogen Carbonate. *J. Org. Chem.* **63** (1998) 1337.
- [7] T. Ren, Y. Wang, P. Li: Advances of research on the nonphosgenated process for isocyanates. *Huaxue Tongbao* **66** (2003) 117.
- [8] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy: Syntheses of polycarbonate and polyurethane precursors utilizing CO₂ over highly efficient, solid as-synthesized MCM-41 catalyst. *Tetrahedron Letters* **47** (2006) 4213.

- [9] D. Chaturvedi, S. Ray: Versatile Use of Carbon Dioxide in the Synthesis of Carbamates. *Monatshefte für Chemie* **137** (2006)
D. Chaturvedi, S. Ray: Versatile use of carbon dioxide in synthesis of organic carbamates. *Current Organic Chemistry* **11** (2007) 987.
- [10] F. Rivetti: The role of dimethylcarbonate in the replacement of hazardous chemicals. *Comptes Rendu Academie des sciences Serie IIc* **3** (2000) 497.