

Die Geschichte der Essigsäureproduktion

Special zum 100-jährigen Jubiläum von Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie

13.08.2014

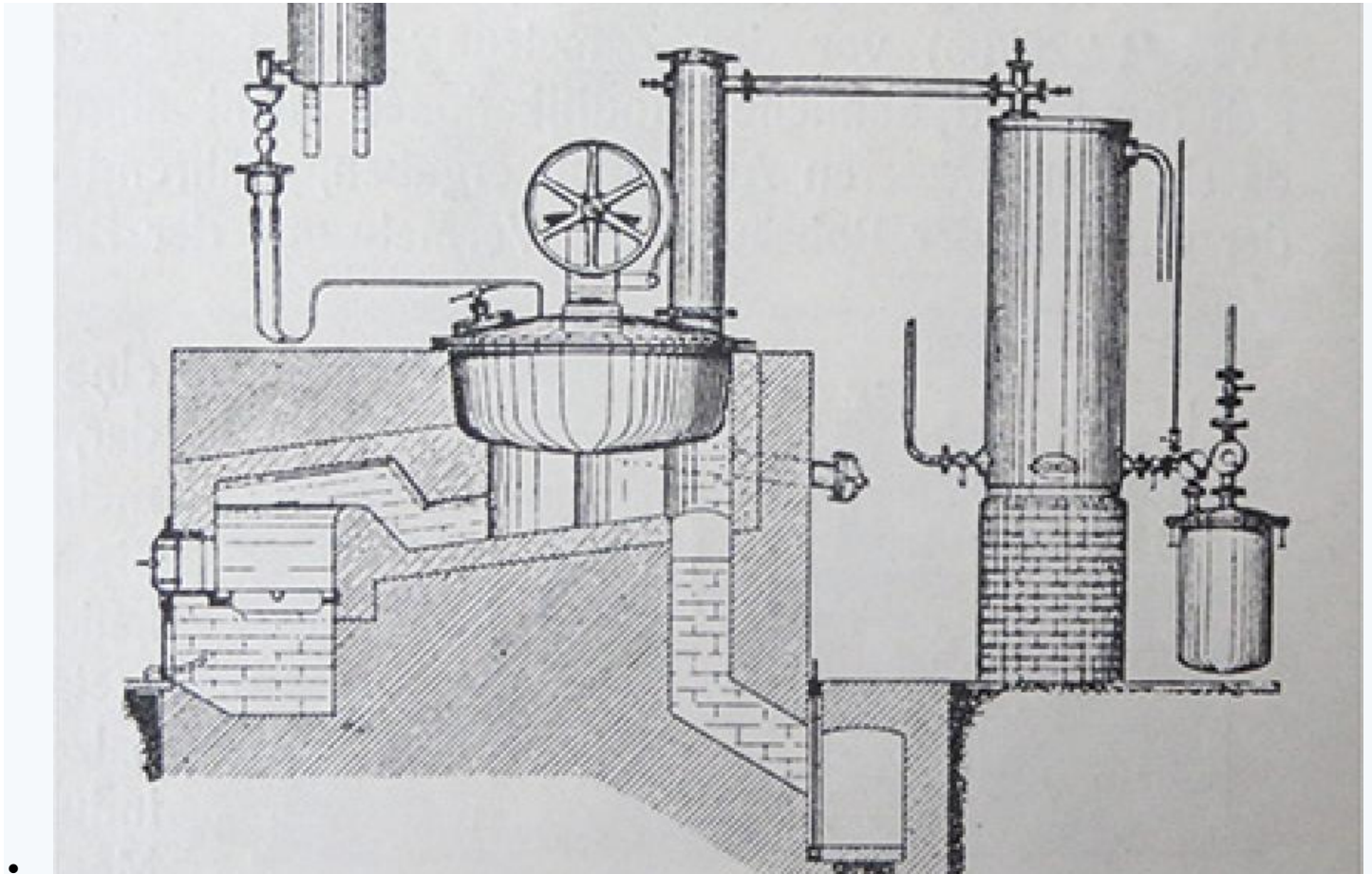


Abb. 1: Feuerbeheizter Apparat zu Herstellung von Essigsäure
(F. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Urban & Schwarzenberg, Berlin, 1914-1923, Band 5, Seite 5).

Essig besteht aus 5-6 %iger Essigsäure und war schon im Altertum bekannt. Er wird traditionell aus Wein oder anderen alkoholhaltigen Flüssigkeiten durch aerobe Gärung hergestellt. Seitdem wird Essig als Würzmittel zur Säuerung und Konservierung von Lebensmitteln genutzt. Die Rolle der Essigsäurebakterien wurde 1856 durch Louis Pasteur geklärt, der auch zur Entwicklung der technischen Essiggewinnung in Oberflächenfermentern beitrug. Heutige Verfahren zur Herstellung von biogener Essigsäure arbeiten mit Submersfermentern, wobei die Weltproduktion auf etwa 200.000 t/a (wasserfrei gerechnet) geschätzt wird.

Wesentlich größer ist mit derzeit über 10 Mio. t/a der Bedarf an technischer, wasserfreier Essigsäure. Die Entwicklung der Herstellverfahren für Essigsäure über die vergangenen 100 Jahre ist gekennzeichnet durch Veränderungen bei den Rohstoffen und Fortschritten in der Verfahrenstechnik sowie der Katalyse. Dieser rasante Technologiewandel lässt sich in den verschiedenen Auflagen des Ullmann's sehr gut nachvollziehen.

Rohstoff Holzessig

Verdünnte wässrige Essigsäure kann destillativ nur mit sehr hohem Aufwand in eine wasserfreie Qualität überführt werden. Deswegen konzentrieren sich die Verfahren zur Gewinnung wasserfreier Essigsäure, die in der ersten Auflage des Ullmann's 1914 beschrieben sind, auf die Freisetzung aus den Acetatsalzen durch Mineralsäuren, vorzugsweise mit Schwefelsäure (Abbildung 1). Das wichtigste Rohmaterial war der durch trockene Destillation von Holz gewonnene Holzessig, der kostengünstiger als Gärungsessig zur Verfügung stand. Durch Umsetzung mit Kalk wurde Graukalk gewonnen, der bis zu 83 % Calciumacetat enthielt. Die daraus durch Säurebehandlung erhaltene Rohessigsäure musste anschließend durch Rektifikation von den Nebenprodukten der Holzpyrolyse befreit werden. Seinerzeit wurden in Deutschland jährlich rund 35.000 t essigsaurer Kalk auf Essigsäure und ihre Derivate aufgearbeitet.

Rohstoff Acetaldehyd

Während in den beiden ersten Ullmanns-Auflagen die Oxidation von Acetaldehyd zu Essigsäure lediglich als Möglichkeit für zukünftige Anlagen beschrieben wurde, ist dieser Weg in der dritten Auflage bereits der dominierende. Zu diesem Zeitpunkt (1953) spielte der Holzessig praktisch keine Rolle mehr, und nach dem Gärverfahren wurden nur rund 10 % gewonnen (bezogen auf 100 %ige Essigsäure). Die Oxidation von Acetaldehyd gelingt mit hoher Selektivität über Peressigsäure als Zwischenstufe. Die Reaktion wird bei 50-70°C in Blasensäulenreaktoren in Essigsäure durchgeführt, wobei Katalysatoren wie Manganacetat zur Zersetzung der Peressigsäure eingesetzt werden. Große Anlagen wurden beispielsweise von den Farbwerken Hoechst und der Celanese Corp. betrieben. Bis Ende des 2. Weltkriegs wurde Acetaldehyd hauptsächlich durch die Quecksilber-katalysierte Wasseranlagerung an Acetylen hergestellt.

Da Acetylen über die Zwischenstufe Calciumcarbid aus gebranntem Kalk und Koks in den elektrisch beheizten Carbidöfen gewonnen wurde, war dies ein klassisches Beispiel einer Kohle-basierten Chemie. Mit dem Aufschwung der Petrolchemie nach dem 2. Weltkrieg wurde diese Synthese vollständig durch die Oxidation von Ethylen nach dem Wacker-Hoechst Verfahren verdrängt. Die Reaktion von Ethylen mit (Luft)Sauerstoff erfolgt in einem Blasensäulenreaktor durch den Redox-Katalysator $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2$. Dabei oxidiert das Palladium(II)chlorid Ethylen zu Acetaldehyd unter Bildung von metallischem Palladium(0). Dessen Re-Oxidation erfolgt durch Kupfer(II)chlorid, das seinerseits mit (Luft-)Sauerstoff regeneriert wird. Die Herstellung von Acetaldehyd ist ebenfalls durch die katalytische Dehydrierung von Ethanol in der Gasphase möglich. Dieser Weg war in der Vergangenheit wegen der zu hohen Kosten für Ethanol unwirtschaftlich, könnte aber in Zukunft wegen der besseren Verfügbarkeit von Bioethanol eine Rolle spielen.

Rohstoff C₂-C₄ Kohlenwasserstoffe

Bereits seit 1884 war die Direktoxidation von Butan oder Naphtha zu Essigsäure als Hauptprodukt bekannt. Mit dem starken Ausbau der Erdölverarbeitung fielen in den Raffinerien gasförmige Kohlenwasserstoffe an, die zunächst weder für Kraftstoffe noch in der chemischen Industrie verwendet wurden. Daher wurde ab 1952 die Butanoxidation von Firmen wie Union Carbide Corp., Celanese Corp. und den Chemischen Werken Hüls in Anlagen mit Essigsäurekapazitäten von bis zu 300.000 t/a genutzt. Die Reaktion verläuft in der Flüssigphase über Peroxyradikale bei 130-200°C unter Druck von 60-80 bar, wobei Essigsäure als Lösemittel unter vollständigem Sauerstoffumsatz verwendet wird. Die Aufarbeitung des Reaktorausstrags ist komplex, da neben Essig- auch Ameisen-, Propion- und Buttersäure sowie neutrale Produkte wie Ketone, Aldehyde, Ester und Alkohole entstehen. Nachteilig für die Investitionskosten ist der Zwang zur Verwendung teurer, korrosionsfester Materialien. Wegen der stark gestiegenen Energiepreise ist dieser Herstellweg nicht mehr wirtschaftlich und der Betrieb dieser Anlagen wurde eingestellt.

Rohstoff Synthesegas

Die Carbonylierung von Methanol ist heute der bevorzugte Weg zur Herstellung von Essigsäure und wird in praktisch allen Neuanlagen der letzten 30 Jahren genutzt. Hierfür gibt es zwei Gründe: neben der sehr hohen Selektivität dieser Synthese sind dies die gute Verfügbarkeit und niedrigen Kosten der Rohstoffe. Auch die Methanolcarbonylierung hat mehrere Innovationszyklen durchlaufen. Grundsätzlich seit 1913 bekannt, ergaben schließlich die systematischen Arbeiten von Reppe und Mitarbeitern 1941 technisch anwendbare Katalysatoren auf Basis von Metallcarbonylen. Wegen der drastischen Reaktionsbedingungen und der korrosiven Reaktionsmischung konnte aber erst 1960 in Ludwigshafen eine technische Anlage in Betrieb genommen werden, nachdem entsprechende Legierungen zur Verfügung standen. Dieses **BASF**-Hochdruckverfahren arbeitete bei 250°C und 700 bar mit einem homogenen Katalysator auf Basis von Cobaltiodid. Trotz dieser Pionierleistung konnte sich dieses Verfahren nicht durchsetzen, auch wenn diese Anlage stufenweise auf eine Kapazität von zuletzt rund 45.000 t/a erweitert und eine zweite Anlage in Lizenz betrieben wurde. Denn nur zehn Jahre nach Inbetriebnahme des BASF-Verfahrens nahm die Monsanto Corp. eine Essigsäureanlage nach einem neuen Niederdruckverfahren mit einer Kapazität von 135.000 t/a in Betrieb.

Basierend auf den Fortschritten der homogenen Katalyse mit Edelmetallkomplexen wurde ein Katalysator auf Basis löslicher Rhodiumverbindungen und von Methyljodid entwickelt, das bereits bei 180°C und einem Druck von nur 30 bar hochaktiv war. Gleichzeitig erreichte dieser Katalysator eine beeindruckende Essigsäure-Selektivität von rund 99 % bezüglich Methanol und rund 90 % bezüglich Kohlenmonoxid. Das Niederdruckverfahren war entsprechend sowohl bei den Rohstoff- als auch bei den investitionsbedingten Fixkosten deutlich günstiger und konnte sich so weltweit durchsetzen.

Das Monsanto-Essigsäureverfahren ist ein herausragendes Beispiel für die Leistungsfähigkeit der homogenen Katalyse und fehlt in keinem einschlägigen Lehrbuch. Erster Lizenznehmer des Verfahrens war die **Celanese Chem. Comp.** in einer Anlage in Clear Lake, Texas mit einer Kapazität von 270.000 t/a. Celanese entwickelte Anfang der 1980er das Verfahren unter anderem durch Modifikation des Katalysators durch anorganische Iodide weiter, wodurch die Reaktion bei niedrigen Wasserkonzentrationen durchgeführt werden konnte. Dieser neue Prozess erlaubte bei vergleichsweise geringen Investitionen die stufenweise Erweiterung der Anlage auf die dreifache Kapazität. Infolge der Neuorientierung der Monsanto wurden die Rechte an diesem Verfahren 1986 an BP Chemicals verkauft. Auch BP entwickelte das Niederdruckverfahren durch Verwendung von homogenen Iridium- / Methyljodidkatalysatoren weiter. Dadurch war es ebenfalls möglich, die Synthese bei niedrigen Wasserkonzentrationen mit sehr hohen Raum-Zeit-Ausbeuten zu betreiben.

Heutige world-scale Essigsäure-Anlagen von den Technologie- und Weltmarktführern BP oder Celanese besitzen Kapazitäten von rund 1 Mio. t/a. Auch wenn die heutigen Essigsäureverfahren eine beeindruckende Effizienz erreicht haben, besteht Potential für weitere Innovationen. So hat BP Chemicals kürzlich die Einführung einer neuen Technologie angekündigt, die auf der Carbonylierung von Dimethylether zu Methylacetat beruht. Laut Patentliteratur wird dabei ein nicht-korrosiver, heterogener Zeolith-Katalysator eingesetzt.