



Acetaldehyd aus Ethylen – ein Rückblick auf die Entdeckung des Wacker-Verfahrens**

Reinhard Jira*

Acetaldehyd · Technische Chemie · Wacker-Prozess · Wissenschaftsgeschichte

Reinhard Jira

Das Wacker-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd aus Ethylen ist eines der wichtigsten und erfolgreichsten Verfahren der chemischen Industrie nach dem 2. Weltkrieg. Heuer jährt sich zum fünfzigsten Mal die Erstveröffentlichung des Verfahrens in der *Angewandten Chemie* (Abbildung 1).^[1] Als einer der Autoren und Zeitzeugen wurde ich aus diesem Anlass gebeten, die damalige Situation zu schildern.

Heuer jährt sich zum fünfzigsten Mal die Erstveröffentlichung des Verfahrens.

Beim Wiederaufbau der chemischen Industrie nach den Zerstörungen des 2. Weltkriegs und den kriegsbedingten Demontagen griff man größtenteils auf die bekannten Verfahren der Vorkriegszeit zurück. Wichtigster Rohstoff für die Synthese niedriger aliphatisch-organischer Verbindungen war das Acetylen, das zumeist durch Hydrolyse von Calciumcarbid gewonnen wurde. Man erkannte jedoch bald, dass Olefine, insbesondere Ethylen, preisgünstigere, weil weniger Energie erfordern Ausgangsmaterialien für die großtechnische Synthese aliphatischer Verbindungen sind. Die mengenmäßig wichtigsten Folgeprodukte des Acetylens waren Acetaldehyd mit einem ganzen Stammbaum von weiteren Produkten sowie Vinylchlorid und Vinylacetat. Für diese sollten Verfahren auf Basis von Ethylen entwickelt werden. Diese Tatsachen wurden zumindest in den oberen Etagen der chemischen Industrie diskutiert, und zwischen den Farbwerken Hoechst und der Wacker-Chemie wurde eine Zusammenarbeit für das Gebiet Acetaldehyd aus Ethylen ins Auge gefasst.

[*] Dr. R. Jira
Kabastastraße 9, 81243 München (Deutschland)
(Früher Wacker-Chemie GbmH)
Fax: (+ 49) 89-831-467
E-Mail: rw.jira@t-online.de

[**] Ein moderner Überblick über den Reaktionsmechanismus der Wacker-Oxidation findet sich im nachfolgenden Kurzaufsatz von J. A. Keith und P. M. Henry.^[7]

Der wirtschaftliche Aufschwung in den Industrieländern bewirkte nicht nur einen steigenden Bedarf an Kraftstoffen – Otto- und Dieseltreibstoffen, Heizöl, Kerosin –, sondern auch einen solchen an Kunststoffen. Die Folge war die weltweite Errichtung von Raffinerien, die in den Industrieländern auch mit Crack-Anlagen zur Herstellung niedriger Olefine versehen waren.

Im Sommer 1956 informierte eine Delegation der Esso AG die Geschäftsführung der Wacker-Chemie, dass die Esso im Norden von Köln eine Raffinerie zu bauen beabsichtigte und dass sie die chemische Industrie mit niedrigen Olefinen versorgen könne. Ein geeignetes Grundstück, angrenzend an die Raffinerie, sei auch vorhanden. Das Consortium für elektrochemische Industrie (das Forschungsunternehmen der Wacker-Chemie) und dort der eben von der Hochschule kommende junge Chemiker Walter Hafner wurden beauftragt, eine Verwendungsmöglichkeit für Ethylen zu fin-

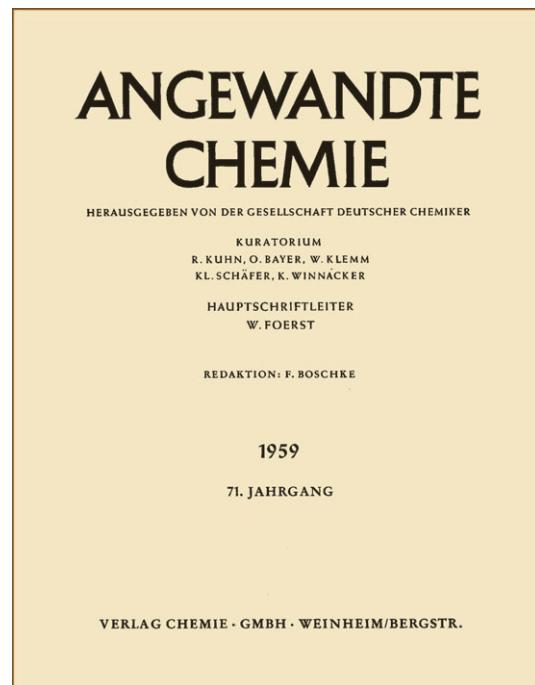


Abbildung 1. Titelseite der *Angewandten Chemie* von 1959.

den. Hafner hatte die Idee, Ethylen mit durch atomaren Wasserstoff aktiviertem Sauerstoff zu Etylenoxid zu oxidieren. (Die Herstellung von Etylenoxid aus Ethylen und Sauerstoff über einem Silberkontakt war bekannt.) Er leitete dazu ein Gemisch von Ethylen, Sauerstoff und einer Spur Wasserstoff über einen Palladium-auf-Kohle-Kontakt und „roch“ Acetaldehyd im austretenden Gas. Ein Gaschromatograph war zum damaligen Zeitpunkt im Consortium noch nicht vorhanden. Eine kurze Recherche in den *Chemical Abstracts* führte zu einer Arbeit von J. Chatt,^[2] in der die Zersetzung eines schon lange bekannten Ethylen-

oxidation von metallischem Palladium erklärt. Hinweise dafür wurden ebenfalls in der Literatur gefunden.^[4]

Die erste Patentanmeldung, die im Wesentlichen einen Gasphase-Prozess beschrieb, wurde am 4. Januar 1957^[5] eingereicht (Abbildung 2). Eine Pilotanlage, natürlich für ein Gasphaseverfahren, wurde geplant. Aber auch die Versuche in der Flüssigphase, also mit einem homogenen Katalysator, schienen erfolgreich zu verlaufen. Hierfür wurde eine umfangreiche Patentanmeldung vorbereitet, die aber aufgrund interner Diskussionen auf drei Anmeldungen aufgeteilt wurde. Für die Wacker-Chemie war dies fatal, wie im Folgenden ausgeführt wird.

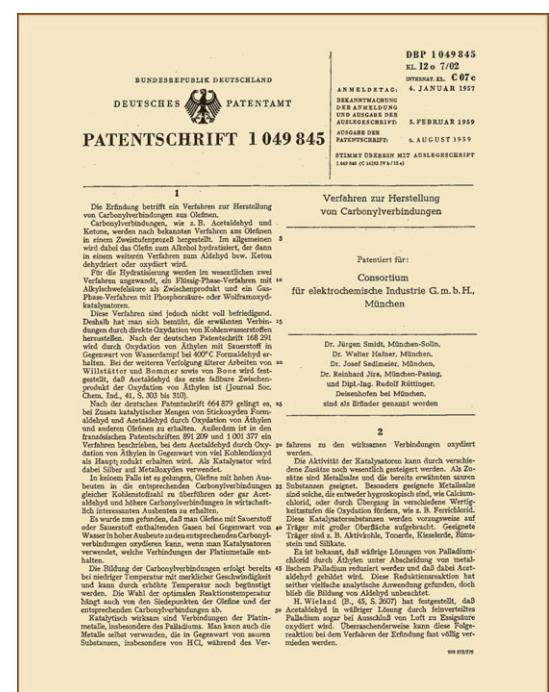
Ein Gaschromatograph war zum damaligen Zeitpunkt im Consortium noch nicht vorhanden.

Platin-Komplexes, des Zeise-Salzes, mit Wasser zu Acetaldehyd und Platin-Metall beschrieben wurde. Eine weitere Literatursuche erbrachte einen Hinweis im Palladium-Band des *Gmelin* auf eine Veröffentlichung von F. C. Phillips^[3] aus dem Jahr 1894, der beim Einleiten von Ethylen in eine wässrige Palladiumchlorid-Lösung Acetaldehyd fand, wobei metallisches Palladium ausfiel.

Einen wichtigen Hinweis auf das zugrundeliegende Reaktionsgeschehen gab folgende Beobachtung: Die zunächst schwarzen Katalysatorkörnchen überzogen sich manchmal während der Reaktion mit einem silbrigen Spiegel. Da metallisches Palladium nicht wandert, musste es zwischendurch in wasserlöslicher Form vorgelegen und an die Oberfläche diffundiert sein. Damit lag der Gedanke an das Vorliegen eines intermediären Olefinkomplexes nahe.

Jürgen Smidt, der Leiter des Consortiums, erkannte, nach der Vorgeschichte, natürlich sofort die Bedeutung dieser Entdeckung. Er konzentrierte wesentliche Kräfte des Consortiums auf die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Acetaldehyd aus Ethylen. Dabei stand entsprechend der Entdeckung der Reaktion die Entwicklung eines Gasphase-Katalysators im Vordergrund. Es wurden auch Verbindungen anderer Platinmetalle dafür untersucht sowie andere Olefine umgesetzt. Auch eine Umsetzung in wässriger Lösung wurde ins Auge gefasst. Diesen Teil der Untersuchung übernahm der Verfasser dieser Zeilen.

Nach den nun vorliegenden Erkenntnissen wurde ein Gemisch aus Ethylen und Sauerstoff über einen mit Palladiumchlorid imprägnierten Trägerkontakt zur Reaktion gebracht. Der Katalysator verlor rasch an Aktivität, aber Zusätze von Kupfer(II)- und Eisen(III)-chlorid beschleunigten die Reaktion erheblich. Dies wurde mit einer Re-



„erwartet werden können, dass auch die Fabrikationsreife dieses Verfahrens in absehbarer Zeit erreicht werde.“

rer Zeit erreicht werde“. Weiter im Protokoll: „Der Ankauf des Geländes in Köln wurde genehmigt, da eine genügend große Wahrscheinlichkeit für die Durchführbarkeit des Projektes gegeben sei.“

Das war hoch gepokert, hatten wir noch keinerlei Kenntnis über Verfahrensbedingungen, Katalysatorlebensdauer, Ausbeuten, Raum-Zeit-Leistung, Wirtschaftlichkeit usw. Unvermeidlich dabei war, dass auf diese Weise auch Hoechst Kenntnisse von den Arbeiten des Consortiums,

einschließlich Einzelheiten über den Katalysator, erhielt, sofort die Arbeiten aufnahm und frühzeitig ein Patent anmeldete, das zeitlich zwischen unser zweites und das entscheidende dritte Flüssigphasenpatent zu liegen kam. Damit bekam Hoechst einen Anteil an dem Verfahren. Dies zwang beide Firmen zu einer Zusammenarbeit und führte, allerding erst nach vielen langwierigen Verhandlungen, bei denen Wacker unter anderem das Recht zur Erstveröffentlichung erreichte, zur Gründung einer gemeinsamen Verwertungsgesellschaft der „Aldehyd GmbH“, die dann alle Lizenzverhandlungen führte. Diese umfassende Veröffentlichung erschien im Frühjahr 1959.^[1]

Im Sommer 1957 wurde eine Gasphase-Ver suchsanlage in Betrieb genommen. Dabei wurde ein Wasser-gesättigtes Ethylen/Sauerstoff-Gemisch, dessen Zusammensetzung über der oberen Explosionsgrenze lag, über den heterogenen Katalysator geleitet. Die Versuche schlugen fehl. In vorangegangenen Laborversuchen war es nicht gelungen, einen über längere Zeit stabilen Katalysator herzustellen. Das gleiche zeigte sich nun auch im Technikumsversuch. Ein „hot spot“ durchwanderte das Katalysatorbett und hinterließ einen inaktiven Katalysator.

Aber inzwischen war es gelungen, mit einem homogenen Katalysator, einer wässrigen Lösung, die neben $PdCl_2$ einen größeren Anteil an $CuCl_2$ enthielt, beim Durchleiten des gleichen Ethylen/Sauerstoff-Gemischs eine gleichbleibende Acetaldehydbildung zu erreichen. Eine Pilotanlage wurde eiligst errichtet und im Herbst 1957 in Betrieb genommen. Die Versuche leitete zunächst Rudolf Mittag und ab Januar 1958 Jobst Poßberg. Es wurde auch schon eine größere Pilotanlage (zur Herstellung von ca. einer Tagestonne Acetaldehyd) im Werk Burghausen geplant, die Poßberg im März 1958 in Betrieb nahm. Die Münchener Anlage übernahm der Verfasser. Mit zwei Versuchsanlagen sollte der Entwicklungsprozess beschleunigt werden. Es mussten geeignete Reaktoren erprobt werden. Zunächst waren es Füllkörpertürme, in denen Gas und Flüssigkeit im Gegen-, dann im Gleichstrom zur Reaktion gebracht wurden. Die größten Schwierigkeiten brachten Korrosionen. Gummierter oder mit Phenol-Formaldehydharzen ausgekleidete Leitungen, Reaktoren und Behälter wurden durch die aggressive Katalysatorlösung durchgefressen, und die unter Druck stehende Lösung trat mit großer Vehemenz aus. Der einzige stabile metallische Werkstoff Titan stand uns zunächst noch nicht zur Verfügung.

Zu diesem Zeitpunkt wurde auch schon die technische Anlage für das Werk Köln geplant, für die eine Produktionskapazität von 15000 Jahrestonnen vorgesehen war. Bei Verhandlungen mit potenziellen Sauerstofflieferanten zeigte sich, dass zu dem für die Inbetriebnahme geplanten Zeit-

punkt in Köln Sauerstoff zu einem angemessenen Preis nicht bereit gestellt werden konnte. Wir mussten nochmals das Verfahren umstellen und eine Zweistufenversion entwickeln, bei der Luft anstelle von Sauerstoff als Oxidationsmittel verwendet wird. An diese Möglichkeit war schon früher gedacht worden, und Laborversuche hatten gezeigt, dass die Realisierung dieser Version möglich war. Es wurden nun beide Versuchsanlagen umgestellt. Das Prinzip ist zunächst die Umsetzung von Ethylen mit dem Katalysator bei erhöhtem Druck, wobei Kupfer(II) zu Kupfer(I) reduziert wird. In einem Turm wird dieser entspannt. Dabei geht ein Wasser/Acetaldehyd-Gemisch über, das unter Ausnutzung der Reaktionswärme in einer Destillationskolonne auf einen Gehalt von 70–90% Acetaldehyd gebracht wird. Mittels einer Pumpe wird der Katalysator nun in den zweiten Reaktor gebracht und unter erhöhtem Druck mit Luft reoxidiert. Die Restluft, im wesentlichen Stickstoff, wird abgeschieden und der regenerierte Katalysator erneut mit Ethylen umgesetzt.^[6]

Es war ein Glücksfall, dass zu dieser Zeit Titan als Werkstoff für den chemischen Apparatebau zur Verfügung stand (Krupp, Essen) und dass auch ein Pumpenhersteller (Klaus, Bochum) in der Lage war, eine Pumpe aus Volltitan zu konstruieren. Meines Wissens war es das erste Mal, dass Titan in großem Umfang als Konstruktionsmaterial in der chemischen Industrie eingesetzt wurde. Aber auch dabei passierten Pannen. Die Verarbeitung musste nicht nur bei Krupp, sondern auch in unseren Werkstätten erst erlernt werden.

Es war ein Glücksfall, dass zu dieser Zeit Titan als Werkstoff für den chemischen Apparatebau zur Verfügung stand.

Parallel zur Entwicklung des Verfahrens wurden bereits die Apparate für die Kölner Anlage bestellt. Dabei konnte es nicht ausbleiben, dass immer wieder Verfahrensumstellungen berücksichtigt werden mussten. So ging man für die Reaktoren von den Rieseltürmen weg, weil sich diese immer wieder durch ausfallende Katalysatorbestandteile verlegten. Sie wurden jeweils durch ein mäanderartiges, senkrecht stehendes Rohrbündel ersetzt. Die bereits bestellten Türme funktionierte man zu Abscheidern um. Die Entwicklungsarbeiten liefen bis zuletzt, und noch in den letzten Wochen vor Inbetriebnahme wurde eine Katalysator-Regenerierung umgestellt. Beim Betrieb der Versuchsanlagen fiel unlösliches Kupferoxalat als Nebenprodukt an, das nicht nur dem Katalysator Kupfer entzieht, sondern auf vielfältige andere Weise stört. Das Kupfer musste also zurückgewonnen werden, und dies sollte diskontinuierlich

geschehen. Dazu hatte man zur Abtrennung eine Zentrifuge bestellt und für deren Aufstellung das Stahlgerüst der Anlage besonders stabil ausgeführt. Es zeigte sich aber, dass die Zersetzung des Kupferoxalats zweckmäßigerweise durch Erhitzen eines kleinen Teilstroms des Katalysators bewerkstelligt werden kann.

Die Inbetriebnahme der Anlage erfolgte in den ersten Januartagen 1960, also wenig mehr als drei Jahre nach der Entdeckung der Reaktion im Labor.

Hoechst hatte im Unterschied zu Wacker ein Einstufenverfahren mit Sauerstoff als Oxidationsmittel entwickelt. Die technische Anlage wurde, wie unsere, in den ersten Januartagen 1960 in Betrieb genommen.^[6]

Das Verfahren stieß weltweit auf großes Interesse. Acetaldehyd war ein wichtiges Zwischenprodukt in der technischen Chemie mit einem weiten Stammbaum von Folgeprodukten. Der Markt war schon vorhanden, womit das große Interesse erklärt werden kann. Das Verfahren wurde in beiden Versionen in viele Länder lizenziert. Die Produktionskapazität aller installierten Anlagen beträgt über 2 Millionen Tonnen pro Jahr. Allerdings hat die Bedeutung des Acetaldehyds nachgelassen, und eine Reihe von Folgeprodukten wird heute auf anderem Weg hergestellt. So wurde der Aldol-Prozess zur Herstellung von C₄-Verbindungen wie Butyraldehyd fast vollständig durch die Hydroformylierung von Propylen (Oxo-Synthese, Roelen) ersetzt. Auch für die Essigsäure wurde ein anderer Prozess, die Carbonylierung von Methanol (Monsanto-Prozess) mit einem Rhodium-Katalysator, entwickelt. In einigen Fällen konnte sich jedoch das klassische Verfahren behaupten. Bei Wacker ist Essigsäure heute noch das wichtigste Folgeprodukt des Acetaldehyds.

Es soll noch erwähnt werden, dass Hoechst nach demselben Prinzip ein Aceton-Verfahren aus Propylen und Wacker ein Verfahren zur Herstellung von Methylethylketon aus Butenen entwickelten. Zwei Aceton-Anlagen wurden in Japan errichtet. Ein technisches Methylethylketon-Verfahren wurde nicht realisiert.

Unsere Veröffentlichung^[1] erzeugte einen Boom von Arbeiten mit Palladiumverbindungen, der heute noch nicht nachgelassen hat. Hierzu gehören Studien über den Mechanismus (siehe den aktuellen Kurzaufsatz von Keith und Henry),^[7] Umsetzungen, die das Syntheseprinzip der regiospezifischen Oxidation einer olefinischen Doppelbindung zu einer Carbonylgruppe – heute meist als „Wacker-Reaktion“ bezeichnet – in mehrstufigen organischen Synthesen nützen, und neue Syntheseprinzipien, z. B. C-C-Verknüpfungen (Heck-Reaktion) oder Umlakenylierungsreaktionen.^[8] Besonders zu erwähnen sind die vielfältigen Arbeiten von Tsuji und Mitarbeitern.^[9] Verstärkt wurde der Boom in der Palladiumchemie noch, als Moiseev

und Mitarbeiter die Synthese von Vinylacetat^[10] beschrieben.

Da Moiseev keine Patente anmeldete, stürzten sich viele Firmen auf die Entwicklung eines Syntheseverfahrens für dieses wichtige Monomer. Vinylacetat wird heute jedoch in einem Gasphase-Prozess mit einem Gemisch aus Ethylen, Essigsäure und Sauerstoff über einem heterogenen, Palladium enthaltenden Kontakt technisch hergestellt. Die Korrosionsprobleme in dem nichtwässrigen Medium erlaubten einen homogen-katalytischen Prozess analog dem Acetaldehyd-Verfahren nicht.

Zum Schluss soll noch eine Verbindungsklasse erwähnt werden, auf die Walter Hafner bei seinen Arbeiten im Consortium stieß. Er erhielt eine gelbe kristalline Palladiumverbindung, die er erstmals als Allylkomplex des Palladiums beschrieb, in dem die Allylgruppe zwei Koordinationsstellen des Palladiums besetzt, also als einen π -Allyl-Komplex.^[11] Diese Priorität wird heute in der chemischen Literatur weitgehend ignoriert. π -Allylverbindungen sind Zwischenstufen bei vielen katalytischen Prozessen. Zum Wacker-Verfahren und verwandten Reaktionen siehe auch Lit. [12].

Eingegangen am 20. Juli 2009

Online veröffentlicht am 15. Oktober 2009

- [1] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, H. Kojer, R. Rütinger, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176.
- [2] *Chem. Abst.* **1954**, *48*, 5067.
- [3] F. C. Phillips, *Am. Chem. J.* **1894**, *16*, 255.
- [4] A. Bechamp, C. Saintpierre, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1861**, *52*, 757; C. Saintpierre, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1862**, *54*, 1078; C. P. Chapman, *Analyst* **1904**, *29*, 346.
- [5] J. Smidt, W. Hafner, J. Sedlmeier, R. Jira, R. Rütinger (Cons. f. elektrochem. Ind.), DE 1049845, **1959**, Anm. 04.01.1957.
- [6] Eine Beschreibung des technischen Verfahrens findet sich in *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, Acetaldehyd (auch in digitaler Form zugänglich).
- [7] J. A. Keith, P. M. Henry, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, DOI: 10.1002/ange.200902194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, DOI: 10.1002/anie.200902194.
- [8] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 93; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 80; A. Sabel, J. Smidt, R. Jira, H. Prigge, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2939; E. W. Stern, *Catal. Rev.* **1967**, *1*, 73, 125.
- [9] J. Tsuji, *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin, **1980**.
- [10] I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, J. K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1960**, *133*, 377.
- [11] J. Smidt, W. Hafner, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 284; W. Hafner, H. Prigge, J. Smidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *693*, 109.
- [12] R. Jira in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2. Aufl. (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 386, 1323.