



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 34 830 T2** 2007.07.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 230 337 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 34 830.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/27338**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 960 460.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/036581**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.11.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **25.05.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.01.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.07.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C12C 3/08** (2006.01)

C07C 45/62 (2006.01)

C07C 49/743 (2006.01)

(73) Patentinhaber:
S.S. Steiner, Inc., New York, N.Y., US

(74) Vertreter:
Prinz und Partner GbR, 80335 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**SMITH, J., Robert, Yakima, WA 98908, US;
WILSON, H., Richard J., Copthorne, West Sussex
RH10 3EW, GB**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON HOPFENHARZSÄUREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung von hydrierten Formen von Hopfenharzsäuren, die zum Bittern oder zur Verbesserung des Schaums von Bier nützlich sind. (Mit Hopfenharzsäuren sind die α -Säuren oder β -Säuren gemeint, die aus getrockneten Hopfenzapfen der Pflanze *Humulus lupulus* extrahierbar sind, die isomerisierten Derivate von α -Säuren (insbesondere Iso- α -Säuren) und jegliche reduzierten Formen der oben genannten Hopfenharzsäuren, die zur weiteren Hydrierung durch unser Verfahren geeignet sind (insbesondere einschließlich Rho-iso- α -Säuren), und jegliches Gemisch davon). Sie betrifft insbesondere die Herstellung von hydrierten Formen von isomerisierten α -Säuren, insbesondere Tetrahydroiso- α -Säuren und Hexahydroiso- α -Säuren.

[0002] Es ist bekannt, dass der bittere Geschmack von Bier, das auf traditionelle Art und Weise hergestellt wird, größtenteils auf die natürlich vorkommenden α -Säuren (in erster Linie Cohumulon, Humulon und Adhumulon) zurückzuführen ist, die in den Lupulindrüsen der Hopfenzapfen vorhanden sind. Beim traditionellen Brauverfahren werden getrocknete Hopfenzapfen zur „süßen“ Würze hinzugefügt und für mindestens eine Stunde im Braukessel gekocht. Dieser Kochprozess extrahiert die α -Säuren und wandelt einen Teil in die entsprechenden isomeren Formen um, die als Iso- α -Säuren (in erster Linie Isocohumulon, Isohumulon und Isoadhumulon) bekannt sind. Es sind letztere Substanzen, die die Hauptbittersubstanzen ausmachen, die im Anschluss an die Gärung der gekochten Würze durch Hefe im Bier vorhanden sind. Es ist auch bekannt, dass sie wesentliche Bestandteile des Bierschaums sind. Die Ausnutzung von Hopfensubstanzen beim traditionellen Brauverfahren ist leider schlecht und typischerweise kommen nur etwa 30 % der im Hopfen vorhandenen α -Säuren als Iso- α -Säuren im Bier vor. Man hat jedoch vor langer Zeit herausgefunden, dass die gesonderte Extraktion der α -Säuren aus Hopfen durch ein unpolares Lösungsmittel, gefolgt von ihrer chemisch induzierten Umwandlung in Iso- α -Säuren, die Möglichkeit geboten hat, die Effizienz, durch die Bier mit Hopfen gebittert werden kann, außerordentlich zu steigern. Heutzutage wird bei einem typischen, modernen Verfahren der Hopfen zuerst mit flüssigem oder überkritischem CO_2 extrahiert. Der resultierende Extrakt enthält α -Säuren, β -Säuren (in erster Linie Colupulon, Lupulon und Adlupulon), Hopfenöle und einige Fette und Wachse von geringer Molekülmasse. Die im Extrakt vorhandenen α -Säuren können durch den Einsatz von Hitze und Alkali in einer wässrigen Suspension, typischerweise in der Gegenwart von Magnesiumionen, die dafür bekannt sind, dass sie die Isomerisierungsreaktion beschleunigen (siehe US-Patent 5 370 897 von Smith & Wilson), in Iso- α -Säuren umgewandelt werden. Die so gebildeten Iso- α -Säuren können dann von dem Reaktionsgemisch abgetrennt und gereinigt werden, typischerweise durch fraktionierte Fällungsschritte, die eine Mineralsäure verwenden, um den pH-Wert der wässrigen Phase zu verringern. Für gewerbliche Zwecke ist es gebräuchlich, dass die gereinigten Iso- α -Säuren in die Kaliumsalzformen umgewandelt und als eine klare, schwach alkalische, wässrige Lösung mit einer Konzentration von etwa 30 % eingestellt werden. Diese Lösung kann dann von Brauern bequem verwendet werden, um unmittelbar Würzen zu bittern, die schon vergärt wurden. Die Verwendung von derartigen Iso- α -Säurezubereitungen auf diese Art und Weise kann die Ausnutzung der ursprünglichen α -Hopfensäuren auf bis zu 80 % verbessern, und man stellt deshalb in den meisten Fällen eine wesentliche Verringerung der Kosten zum Bittern von Bier fest.

[0003] Obwohl die Zugabe einer Iso- α -Säurezubereitung zu Bier gang und gäbe ist, werden ihre Vorteile nicht den Bedürfnissen aller Brauer gerecht. Beispielsweise riskieren diejenigen Brauer, die Bier, das Iso- α -Säuren enthält, in durchsichtigen oder grünen Glasflaschen vermarkten wollen, die Entwicklung von so genanntem „lichtstichigem“, „sonnenstichigem“ oder „widerlichem“ Geschmack, wenn das Bier Sonnenlicht oder bestimmten Arten von künstlichem Licht ausgesetzt wird. Man weiß, dass dieser Geschmack auf die Bildung von 3-Methyl-2-buten-1-thiol (MBT) durch eine photolytische Reaktion zwischen Iso- α -Säuren und natürlich vorkommenden Schwefelverbindungen im Bier zurückzuführen ist. (Siehe den Übersichtsartikel von Templar, Arrigan & Simpson in *Brewers Digest*, Mai 1995, Seiten 18–25). MBT hat eine außergewöhnlich geringe Geschmackschwelle (unterschiedlich auf zwischen etwa 2 und 300 Teile pro Billion (ppt) in Bier geschätzt, je nach der Beschaffenheit des Bieres und dem Empfindungsvermögen des einzelnen Kosters) und seine Anwesenheit wird im Allgemeinen als unerwünscht angesehen. Die Möglichkeit für das Auftreten der photolytischen Reaktion hängt bekanntlicherweise von der Anwesenheit einer Isohexenoylseitenkette in den Iso- α -Säuren ab. Wenn die molekulare Struktur dieser Seitenkette modifiziert wird, z.B. durch die Reduktion von entweder der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder der Carbonylgruppe, dann kann MBT nicht mehr länger produziert werden. (Der Grund dafür besteht vermutlich darin, dass eine Bildung des 3-Methylbutenylnradikals, von dem man glaubt, dass es der Vorläufer von MBT ist, nicht länger möglich ist, wobei diese unerwünschte Substanz durch Kondensation mit einem freien Thiolradikal gebildet wird). Deshalb wurden verschiedene reduzierte Derivate von den Iso- α -Säuren hergestellt und ihre Eigenschaften beschrieben. Alle sind bitter, obwohl die erzielten Intensitäten der Bitterkeit, wenn diese Verbindungen zu Bier hinzugefügt werden, nachweislich verschieden sind. In jedem Fall hat man jedoch, wenn diese Verbindungen als die einzige Quelle zum Bittern von

einem Bier verwendet wurden, sei es allein oder als ein Gemisch, ausnahmslos gefunden, dass das Bier von der Bildung von lichtstichigem Geschmack wirksam geschützt wird, unter der einzigen Bedingung, dass es keine Verunreinigung durch nicht reduzierte Iso- α -Säuren gibt.

[0004] Gegenwärtig sind drei reduzierte Derivate von den Iso- α -Säuren handelsüblich und werden von vielen Brauern verwendet (für eine umfassende Zusammenfassung der Herstellungsverfahren, Eigenschaften und Verwendungen siehe European Brewery Convention Manual of Good Practice, „Hops and Hop Products“, (1997), Abschnitt 5.4.4 (Seiten 93–106), veröffentlicht durch Getränke-Fachverlag Hans Carl, Nürnberg, Deutschland). Dies sind speziell: die Rho-iso- α -Säuren (ein Dihydroiso- α -Säurederivat, das durch die Reduktion der oben genannten Seitenketten-Carbonylgruppe ($-C=O$) zu einer Hydroxylgruppe ($-CH(OH)$) gekennzeichnet ist); die Tetrahydroiso- α -Säuren (gekennzeichnet durch die Reduktion der oben genannten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ($-CH=CH-$) zu einer Einfachbindung ($-CH_2-CH_2-$) und auch durch die Reduktion einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in einer weiteren Isopentenylseitenkette) und die Hexahydroiso- α -Säuren (gekennzeichnet durch die Reduktion sowohl der oben genannten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen als auch der Carbonylgruppe der Isohexenoylseitenkette). Die Eigenschaften dieser drei Derivate sind dergestalt, dass sie dem Brauer nicht nur gestatten, die Möglichkeit zur Bildung von lichtstichigem Geschmack zu beseitigen, sondern auch die Schaumstabilität seines Biers nützlich zu modifizieren. Rho-iso- α -Säuren weisen im Verhältnis zu Iso- α -Säuren eine relativ geringe Bitterkeit auf und besitzen etwas verringerte schaumstabilisierende Eigenschaften. Auf der anderen Seite sind Tetrahydroiso- α -Säuren relativ gesehen bitterer und ihre Verwendung erhöht die Bierschaumstabilität, selbst bei einem entsprechenden Bitterkeitsniveau, Hexahydroiso- α -Säuren verbessern den Schaum außergewöhnlich, aber man nimmt an, dass sie eine bitternde Wirkung haben, die nur wenig größer ist als diejenige von Iso- α -Säuren. Zweifellos ist der Brauer durch wohlüberlegte Verwendung dieser Verbindungen imstande, zwei der wichtigen Charakteristika von Bier so zu beeinflussen, dass eine gewünschte Kombination von Qualitäten erzielt wird. Daraus folgt, dass die Verwendung dieser reduzierten Iso- α -Säuren nicht notwendigerweise nur auf diejenigen Brauer begrenzt ist, die lichtbeständige Biere herstellen wollen. Der wahrgenommene Wert dieser Verbindungen ist in der Tat so, dass der Hauptabsatzmarkt für die Tetrahydroiso- und Hexahydroiso- α -Säuren vermutlich durch ihre primäre Verwendung als schaumverbessernde Zusätze zu Bieren, die schon Iso- α -Säuren enthalten, welche von der herkömmlichen Zugabe von Hopfen, Hopfenpellets oder Extrakten zum Sudkessel herrühren, geschaffen wird.

[0005] Es wurden mehrere Verfahren zur Herstellung der reduzierten Iso- α -Säuren beschrieben. Im Falle der Rho-iso- α -Säuren wird dieses Produkt bei allen veröffentlichten Verfahren durch eine Borhydrid vermittelte Reduktion von Iso- α -Säuren erzielt. Westermann et al (US-Patent 3 558 326) zeigten zum Beispiel, wie der α -Säuregehalt eines konzentrierten Hexanextrakts von Hopfen in Gegenwart einer heißen, wässrigen, stark basischen Natriumborhydridlösung gleichzeitig unter Bildung von Rho-iso- α -Säuren isomerisiert und reduziert werden konnte. Nach der Abtrennung des Hexans, zur Entfernung der Hopfenöle und Wachse, wurde die wässrige Phase mit frischem Hexan in Kontakt gebracht und anschließend mit ausreichend Schwefelsäure angesäuert, um die reduzierten (Rho-)Iso- α -Säuren in die organische Lösungsmittelphase zu zwingen. Die letztgenannte Phase wurde dann durch Zentrifugation zurückgewonnen, und das Hexan wurde durch Eindampfen unter Zurücklassen eines Produkts entfernt, das ein Gemisch aus Rho-iso- α -Säuren und nicht umgesetzten β -Säuren enthält. Bei einem alternativen Verfahren lehren Goldstein et al (US-Patent 4 324 810) die Herstellung eines ähnlichen Produkts, wobei dieses Produkt auf eine Art und Weise hergestellt wird, welche die Verwendung von organischen Lösungsmitteln (nur ausgenommen solcher Lösungsmittel, die zur Herstellung des Hopfenextrakts verwendet wurden, der das Ausgangsmaterial für ihr Verfahren bildete) vermeidet. Außerdem wurden die Isomerisierung und die Reduktion der α -Hopfensäuren durch Auflösen und Erhitzen in einer basischen, wässrigen Natriumborhydridlösung erreicht. Eine derartige Reduktion der Seitenkettencarbonylgruppe durch Natriumborhydrid (oder Kaliumborhydrid) ist sehr spezifisch und tritt ohne merkliche Reduktion der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen auf.

[0006] Tetrahydroiso- α -Säuren wurden durch mehrere, im Wesentlichen verschiedene Verfahren und aus verschiedenen Hopfenharzsäuresubstraten hergestellt. Worden & Todd (US-Patent 3 552 975) beschreiben ein Verfahren zur Bildung von Desoxytetrahydro- α -Säuren durch katalytische Hydrogenolyse und Hydrierung von β -Säuren (ein Nebenprodukt der Herstellung von Iso- α -Säuren) durch Verwenden von Wasserstoffgas und einem Palladiumkatalysator auf Kohlenstoff oder einem anderen Edelmetallkatalysator. Diese Zwischenprodukte werden dann einem Oxidationsverfahren durch Peressigsäure unterworfen, gefolgt von der Isomerisierung der resultierenden Tetrahydro- α -Säuren unter Bildung der Tetrahydroiso- α -Säuren. Bei ihrem Verfahren werden wesentliche Mengen an organischen Lösungsmitteln verwendet und dadurch wird riskiert, dass unerwünschte Rückstände dieser Lösungsmittel im Endprodukt zurückgelassen werden. Cowles et al (US-Patent 4 644 084) verbessern dieses Verfahren durch Oxidieren der Desoxytetrahydro- α -Säuren in basischem, wässri-

gem Alkohol mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasstrom, aber dieses abweichende Verfahren ist noch immer komplex und erfordert auch die Verwendung von wesentlichen Mengen an Ethanol. Es erreicht jedoch auch die Isomerisierung der Tetrahydro- α -Säuren-Zwischenprodukte im gleichen Verfahrensschritt. Die Bildung von Tetrahydroiso- α -Säuren aus α -Säuren ist eine von Natur aus einfachere Aufgabe, als aus den weniger nützlichen β -Säuren. Verzele & Anteunis (in Bull. Soc. Chim. Belg., Bd. 68, (1959), Seiten 315–324) beschreiben beispielsweise ein einfaches Verfahren im Labormaßstab, bei dem Humulon, das zuvor aus einem Hopfenextrakt abgetrennt wurde, in Methanol mit Wasserstoffgas in Gegenwart eines Platinoxidkatalysators zu Tetrahydrohumulon hydriert wurde. Brown, Howard & Tatchell (J. Chem. Soc. (1959), Seiten 545–551) zeigten getrennt davon, wie eine derartige Tetrahydro- α -Säure (in ihrem Fall Tetrahydrocohumulon) dann durch Anwenden von Hitze und ethanolischem Alkali unter Bildung der korrespondierenden Tetrahydroiso- α -Säure isomerisiert werden konnte. Die alternative Möglichkeit, zuerst eine α -Säure zu isomerisieren und diese dann der katalytischen Reduktion durch Wasserstoffgas in einem organischen Lösungsmittel zu unterwerfen, um ein Tetrahydroiso- α -Säurederivat zu erzeugen, wurde ebenfalls in diesem Dokument beschrieben. Die beste Ausbeute, die für die Hydrierung (von Isohumulon) beschrieben wurde, betrug jedoch nur 70 %, und aus dieser Arbeit ist ersichtlich, dass es entweder eine Tendenz zu einer unvollständigen Reaktion (was zu einer wesentlichen Bildung von Dihydroisohumulon führt) oder zu einer Perhydrierung (wie durch die Bildung von Neo-Hydroisohumulon gezeigt wird) gibt. Nach Hay & Homiski (in J. Agric. Food Chem. Bd. 39, (1991), Seiten 1732–1734) hat der Stand der Technik bis zum Zeitpunkt des Artikels in der Tat darauf hingedeutet, dass die Herstellung von Tetrahydroiso- α -Säuren mit guten Ausbeuten durch die unmittelbare Hydrierung von vorher isomerisierten α -Säuren niemals erzielt wurde. Trotzdem hat Hay demonstriert (US-Patent 5 013 571), dass eine effiziente Umwandlung in der Tat möglich ist und über einen Pd/C-Katalysator erreicht werden kann, sei es in wässriger Lösung, wässriger alkoholischer Lösung oder Chlorkohlenwasserstoff-Lösung. Poyner et al (US-Patent 5 600 012) lehren ebenfalls die direkte Hydrierung von Iso- α -Säuren, wobei ihr Verfahren auf die Auflösung in reinem Ethanol und in Gegenwart von speziellen Katalysatoren auf der Basis von Palladiumoxid (im Gegensatz zu Palladiummetall), die nicht dazu neigen, die Perhydrierung des Substrats einzuleiten, beschränkt ist. Wichtigerweise hat Hay in seinem Patent auch behauptet, dass es möglich wäre, sowohl die Isomerisierung als auch die Hydrierung in einem einzigen Schritt zu erreichen, durch Aussetzen der α -Säuren an Wasserstoff und einen Edelmetallkatalysator in einer derartigen Lösung, mit der Maßgabe, dass die Temperatur über etwa 50° C läge. Somit konnte Hay zum ersten Mal die Möglichkeit zur Bildung von Tetrahydroiso- α -Säuren in einer rein wässrigen Umgebung zeigen, obwohl er die nachfolgende Abtrennung dieses Produkts aus dem Reaktionsgemisch ohne die Hilfe von zugefügtem Alkohol nicht zeigen konnte.

[0007] Die frühere Arbeit von Anteunis & Verzele (in Bull. Soc. Chim. Belg., 68, 456–583 (1959)) zeigte, dass die direkte Reduktion von α -Säuren zu Tetrahydro- α -Säuren, insbesondere unter sauren Bedingungen, durch die Bildung von wesentlichen Mengen an Humulohydrochinonen durch Hydrogenolyse begleitet wurde, wobei diese Substanzen von keinem bekannten Wert beim Brauen sind. Später behaupteten Stegink, Guzinski & Todd (US-Patent 5 296 637), dass das Auftreten von Hydrogenolyse und die Schwierigkeit, die Perhydrierung zu verhindern, dafür gesorgt hätten, dass „der Fachmann nicht in der Lage war, α -Säuren als eine Tetrahydrohumulatquelle zu verwenden, mit nachfolgender Isomerisierung zu Tetraisohumulaten“. Sie konnten jedoch zeigen, dass diese unerwünschten Reaktionen durch Hydrieren der α -Säuren als basische Metallsalze in wässriger oder alkoholischer Lösung, bei der der pH-Wert ausreichend hoch war, um die Abwesenheit ihrer natürlichen, sauren Form wirkungsvoll sicherzustellen, praktisch beseitigt werden konnte. Nachdem die erfolgreiche Hydrierung der α -Säuren erreicht wurde, haben Stegink et al bemerkt, dass, falls gewünscht, Tetrahydroiso- α -Säuren dann leicht durch Kochen der Tetrahydro- α -Säuren in wässriger Lösung bei pH 10 gebildet werden können. Stegink et al haben auch behauptet, dass sie gezeigt hätten, dass ihr Verfahren die Herstellung von Tetrahydroiso- α -Säuren mit einer überlegenen Reinheit und mit einer höheren Ausbeute als diejenige ermöglicht, die zu der Zeit technisch durch Hydrieren von Iso- α -Säuren erhalten wurden, vermutlich durch Anwenden des Hay-Verfahrens. Insbesondere haben sie behauptet, dass die Hydrierung über ihr Verfahren die Abwesenheit von Perhydrierungsreaktionen sicherstellt, die, wie sie gezeigt haben, leicht unter den von Hay beschriebenen Bedingungen auftreten, ein Problem, das, wie schon bemerkt wurde, später durch Poyner et al gelöst wurde, obgleich nur durch Beschränken ihres Verfahrens auf die Verwendung des Palladiumkatalysators in einer speziellen, oxidierten Form. Wie wir später zeigen werden, ist ein Vorteil unserer Erfindung, dass diese Beschränkung auf die Verwendung von Palladiumoxidkatalysatoren zur Vermeidung der Perhydrierung in unserem Verfahren unnötig ist.

[0008] Zwei grundlegende Herangehensweisen wurden verwendet, um Verfahren für die Bildung von Hexahydroiso- α -Säuren zu erfinden. Zuerst wird die Verwendung von Tetrahydroiso- α -Säuren als Ausgangspunkt beschrieben, bei der die gewünschte Bildung der Hexahydroiso- α -Säuren durch eine Borhydridreduktion der Tetrahydroiso- α -Säuren erreicht wurde. Demgemäß haben Worden & Todd (US-Patent 3 552 975) beschrieben, wie Kaliumborhydrid zu einer basischen Lösung von Tetrahydroiso- α -Säuren (vorher aus β -Säuren her-

gestellt) hinzugefügt wurde, und das Gemisch wurde mehrere Stunden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die resultierenden Hexahydroiso- α -Säuren wurden dann durch Ansäuern der Lösung und Extrahieren der Hopfenharzsäuren in Dichlormethan zurückgewonnen. Das Lösungsmittel wurde dann über Natriumsulfat getrocknet und schließlich verdampft, so dass die Hexahydroiso- α -Säuren als ein lösungsmittelfreies, schwach gelbliches Harz erhalten wurde. Worden und Todd konnten natürlich, durch die Herstellung aus Tetrahydroiso- α -Säuren, auch wirkungsvoll die Möglichkeit demonstrieren, Hexahydroiso- α -Säuren entweder aus den α -Säuren oder aus den β -Säuren von Hopfen (obwohl sie in der Tat die vollständige Synthese aus α -Säuren nicht zeigen) zu synthetisieren. Sehr viel später zeigte Hay (US-Patent 5 013 571), dass Hexahydroiso- α -Säuren auch aus α -Säuren gebildet werden können, durch eine Umkehr der notwendigen Reduktionsschritte. Somit beschreibt Hay, wie Rho-iso- α -Säuren in Ethanol über einem 10 %igen Palladiumkatalysator auf Kohlenstoff hydriert wurden. In einer Variante seines Verfahrens zeigte Hay auch, wie eine wässrige, basische methanolische Lösung von α -Säuren zu (in erster Linie) Hexahydroiso- α -Säuren, durch Umsetzen der α -Säuren mit basischem Borhydrid unter Erhitzen in Gegenwart von Wasserstoffgas und dem gleichen 10 %igen Pd/C-Katalysator, in einem einzigen Reaktionsschritt reduziert werden können.

[0009] Wie ersichtlich ist, hängt das vorstehend beschriebene Hydrierungsverfahren von der Verwendung von herkömmlichen organischen und/oder wässrigen Lösungsmitteln in der einen oder anderen Form ab. Zweifellos ist die Verwendung von (protischen) Lösungsmitteln während der Hydrierung von Iso- α -Säuren unter basischen Bedingungen, wie im Hay-Verfahren, eine absolute Bedingung, da die Iso- α -Säuren dem Katalysator in einer anionischen Form dargeboten werden müssen. Obwohl das Verfahren von Poyner et al auf die Beibehaltung der nichtionisierten, sauren Form der Iso- α -Säuren angewiesen ist, schlagen sie nirgends vor, dass die Katalyse ohne vorheriges Lösen des Substrats in einem organischen Lösungsmittel (in ihrem Fall auf Alkohol beschränkt) erfolgreich sein kann.

[0010] Hopfenharzsäuren sind in ihrer natürlichen, sauren Form in Wasser im Wesentlichen unlöslich, wenn der pH-Wert nicht, z.B. durch Zugabe eines Alkalimetallhydroxids, erhöht wird. Wie die Harzsäure in die Salzform umgewandelt wird, so erhöht sich die Löslichkeit, wobei ein Maximum erreicht wird, wenn der pH-Wert den pK_a der Hopfensäure um mindestens 3 pH-Einheiten übersteigt.

[0011] Umgekehrt wird die Hopfensäure, so wie der pH einer konzentrierten Lösung, z.B. durch Zugabe einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, verringert wird, nach und nach aus der Lösung ausgefällt. So verursacht beispielsweise die Verringerung des pH-Werts der Lösung durch Zugabe einer Mineralsäure auf unterhalb 4,0 eine Ausfällung der meisten Hopfensäuren als eine einigermaßen bewegliche Flüssigkeit, und eine weitere Verringerung auf unterhalb pH 2,0 verursacht das Auftreten einer fast vollständigen Ausfällung, während handelsüblich Iso- α -Säuren typischerweise als eine 30 %ige (w/v) klare, wässrige Lösung ihrer Kaliumsalze mit einem pH-Wert zwischen 9,0 und 10,0 verkauft werden. Es ist bekannt, dass dieses Prinzip in der gewerblichen Praxis während der Herstellung von Iso- α -Säuren verwendet wird und zur Bildung einer konzentrierten Iso- α -Harzsäure führt, die typischerweise zu etwa 90 % aus reinen Iso- α -Säuren besteht, wobei der Rest größtenteils harzartige, organische Säurennebenprodukte sind. Eine unvollständig gereinigte Hopfenharzsäure, die typischerweise ein Gemisch aus Homologen (und möglichen Stereoisomeren) und in ihrem natürlichen sauren Zustand enthält, weist, abhängig von der Temperatur, typischerweise die Form eines amorphen Feststoffs, einer klebrigen, halbfesten Paste oder einer harzartigen, relativ (bezüglich Wasser) viskosen Flüssigkeit auf. Beim letztgenannten Umstand wird dieses Phänomen oft als ein praktisches Mittel zur Herstellung eines Konzentrats der Hopfensäure verwendet, da die ausgefällte, bewegliche Hopfenharzsäure typischerweise eine andere Dichte als diejenige der wässrigen Phase hat und durch Gravitationsmittel, wie Zentrifugation, oder sogar nur durch ein Absetzungs- und Dekantierverfahren vollständig abgetrennt werden kann. Die Temperatur, bei der der Übergang von einem Feststoff oder Semifeststoff zu einer unterschiedlich beweglichen Flüssigkeit stattfindet, hängt von der genauen Zusammensetzung der Hopfenharzsäure ab. Verschiedene, reine Isomere von nahe verwandten, einzelnen Homologen der Hopfenharzsäuren können in dieser Hinsicht ganz unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Verzele und De Keukeleire (in Chemistry and Analysis of Hop and Beer Bitter Acids, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam/London/New York/Tokio 1991, Seiten 92, 93, 129 und 135) haben beispielsweise herausgefunden, dass, während cis-Isomulon einen Schmelzpunkt von 18° C aufwies, sein Diastereomer, trans-Isomulon, nicht schmolz, bis die Temperatur auf 65° C erhöht wurde. Die chemische Reduktion dieser Verbindungen erhöht normalerweise den Schmelzpunkt: so schmilzt trans-Tetrahydroiso- α -Säure wie berichtet bei 75,5–78° C und eines der zwei möglichen Stereoisomere der trans-Rho-iso- α -Säure bei 80° C. Da stets gefunden wurde, dass die α -Säurenfraktion von Hopfen drei Haupthomologe und mehrere Nebenhomologe enthält, und deren isomerisierten Derivate mehr als eine stereoisomere Form aufweisen, kann man nur erwarten, dass beispielsweise die physikalische Charakteristik, insbesondere die Viskosität von verschiedenen isomerisierten α -Harzsäurezubereitungen, die Gemische von Homologen und Isomeren enthalten, als variierend angesehen werden können, gemäß der Vielzahl an Hopfen

aus denen sie hergestellt sind und den Verfahren, die zu ihrer Herstellung verwendet wurden.

[0012] Selbstverständlich wird erwartet, dass die direkte Hydrierung einer relativ viskosen Hopfenharzsäure in ihrer natürlichen, sauren Form eher langsam und insbesondere schwierig ist, diese zur Vervollständigung zu führen. Es ist bekannt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei bestimmten Hydrierungsreaktionen die Übertragungsgeschwindigkeit des Substrats bzw. der Substrate (einschließlich Wasserstoff) und des Produkts bzw. der Produkte durch die Grenzschicht ist, welche die Katalysatorpartikel umgibt, ein Parameter, der invers mit der Viskosität des Mediums in Beziehung steht. Eine ähnliche Situation existiert innerhalb der Katalysatorporen, wo die Diffusionsgeschwindigkeit auch invers mit der Viskosität des Fluids in Beziehung steht. Wenn das Medium selbst ein viskoses Substrat ist, setzt die Reaktion vielleicht, aufgrund der hohen Substratkonzentration, mit einer annehmbaren Geschwindigkeit ein, aber es wird erwartet, dass sie ab einem gewissen Stadium allmählich langsamer wird, da das Medium selbst in das (normalerweise) noch viskose Produkt umgewandelt wird. Im Allgemeinen besteht bei industriellen Hydrierungsverfahren jedoch die hauptsächlichste Beschränkung bezüglich der erzielbaren Reaktionsgeschwindigkeit in der unzulänglichen Verfügbarkeit von Wasserstoffgas an den Reaktionsstellen auf der Oberfläche und innerhalb der Poren der Katalysatorpartikel. Eine derartige Beschränkung kann auf die innewohnende geringe Löslichkeit und schlechte Auflösung des Wasserstoffgases in dem flüssigen Medium zurückzuführen sein, was zu einer Übertragungsgeschwindigkeit durch die Grenzschicht und innerhalb der Katalysatorporen führt, die mit der Leistungsfähigkeit der Reaktionsstellen nicht zusammenpasst, um das verfügbare Substrat zu reduzieren. Bei derartigen Fällen findet man häufig, dass die geplante Reaktion teilweise oder vollständig durch Isomerisierungsreaktionen ersetzt wird, die bei Wasserstoffmangelbedingungen normalerweise bevorzugt werden. Die Verwendung von speziellen, häufig verwendeten „Eierschalen“-Katalysatoren (wo die Reaktionsstellen des Katalysators auf eine dünne Schicht, die die Matrix des Katalysatorpartikels selbst umgibt, beschränkt ist) wird meist als ein Mittel empfohlen, um zu vermeiden, dass sich eine derartige Situation während einer Hydrierung entwickelt. Verschiedene, häufig geschützte Verfahren, um ein äußerst kräftiges Mischen des Wasserstoffgases mit dem flüssigen Medium zu bewirken, werden gewöhnlich bei einer anderen, nicht exklusiven Strategie verwendet, um die Geschwindigkeit, mit der der Wasserstoff gelöst wird, zu maximieren, wodurch die Triebkraft für die Übertragung der Wasserstoffmoleküle durch die Grenzschicht erhöht wird. Dieser Ansatz zur Verbesserung der Übertragungsgeschwindigkeiten von Wasserstoff ist insbesondere notwendig, wenn eine Hydrierungsreaktion in Wasser durchgeführt wird, dem bevorzugten Lösungsmittel des vorstehend genannten Hay-Verfahrens zur Umwandlung von Iso- α -Säuren in Tetrahydroiso- α -Säuren, da die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser ziemlich gering ist (Braker & Mossman in Matheson Gas Data Book (5. Auflage, 1971, Matheson Gas Products, East Rutherford, NJ, USA), nennen 0,019 vol/vol bei 60° F, 1 atm.). In einer derartigen Situation können die Reaktionen durch Erhöhen des Wasserstoffdrucks beschleunigt werden (und die Möglichkeit von unerwünschten alternativen Reaktionen wird vermindert). Ein derartiger Reaktionsverlauf erfordert jedoch nicht nur die Bereitstellung eines teureren Reaktionsautoklaven, sondern kann auch den Nachteil aufweisen, dass die Reaktion, infolge des notwendigerweise bereitgestellten Wasserstoffüberschusses und der relativ geringen Änderung beim gemessenen Gasdruck, schwieriger zu verfolgen und zu kontrollieren ist. Im Falle der Hydrierung von Hopfenharzsäuren erhöht dies zwangsläufig die Möglichkeit, eine unerwünschte Perhydrierung des Substrats zu bewirken. Der höhere Wasserstoffdruck erhöht ebenfalls die Möglichkeit, auf ein gefährliches Austreten von hochentzündlichem Gas und die Erzeugung einer möglichen explosiven Atmosphäre in unmittelbarer Nachbarschaft des Autoklaven zu stoßen.

[0013] Eine Lösung für das Problem der ungenügenden oder schlechten Übertragungsgeschwindigkeit von entweder dem Wasserstoff oder den Substratmolekülen, oder beiden, zu den Reaktionsstellen des Katalysators wurde von Poliakoff et al in der internationalen PCT-Veröffentlichung WO 97/38955 beschrieben. Diese Autoren lehren ein Verfahren zur Hydrierung einer ganzen Reihe von funktionellen Gruppen in aliphatischen und aromatischen organischen Verbindungen, bei denen sowohl das Substrat als auch der Wasserstoff in niedrigen, aber ohne weiteres kontrollierbaren Konzentrationen in einem kontinuierlich fließenden Strom einer Trägerflüssigkeit, die sich unter überkritischen oder nahezu kritischen Bedingungen befindet, gelöst sind, wobei das so gebildete Gemisch dann durch ein ausreichendes Katalysatorbett geleitet wird, so dass die gewünschte Hydrierungsreaktion während des Hindurchströmens des Reaktionsgemisches durch die Katalysatorpartikel erfolgreich vervollständigt wird. Das Reaktionsprodukt kann mühelos durch ausreichendes Verringern des Drucks des Fluids, das den Reaktor verlässt, zurückgewonnen werden, so dass die Trägersubstanz in den gasförmigen Zustand übergeführt wird, wodurch das Produkt als eine separate Flüssigkeit oder möglicherweise als feste Phase abgeschieden wird. Die zwei Phasen können anschließend in ein Sammelgefäß ausgetragen werden, was das Zurückhalten des Produkts und das Austragen der gasförmigen Phase (einschließlich unreaktiertem Wasserstoff) an die Atmosphäre oder in ein geeignetes Recyclingsystem gestattet. Von einigen Trägerflüssigkeiten wird behauptet, dass sie für die Durchführung dieses Verfahrens geeignet wären, aber besonders erwähnt werden Propan und Kohlendioxid, wobei letztere Substanz aufgrund ihrer allgemein inerten

und nicht-entzündlichen Beschaffenheit besonders bevorzugt ist, und demgemäß wird sichergestellt, dass jegliches Entweichen von Fluid aus dem Verfahren notwendigerweise nichtentzündlich und explosions sicher gemacht wird. Es ist auch bekannt, dass diese beiden Substanzen in flüssiger Form sehr geringe absolute Viskositäten aufweisen, insbesondere wenn sie sich unter überkritischen Bedingungen befinden, anders als als Flüssigkeiten bei Temperaturen unter ihren kritischen Temperaturen. Ausgenommen bei sehr hohen Drücken (relativ zum kritischen Druck) ist ihre Dichte auch etwas verringert. Daher erwartet man, dass die Stoffübertragungsgeschwindigkeit von gelösten Stoffen im überkritischen Medium sehr viel schneller sein wird, als das bei herkömmlichen (d.h. nicht überkritischen) Hydrierungsverfahren aus dem Stand der Technik der Fall ist. Und obwohl Poliakoff et al in der Einleitung ihrer Anmeldung erwähnen, dass es frühere Versuche gab, um Substanzen in überkritischen Fluiden zu hydrieren, betrachten sie diese als unbefriedigend, wobei sie darlegen (Seite 4, Zeilen 22–27), dass „folglich ein Bedarf für ein Hydrierungsverfahren besteht, das so unter Bedingung ausgeführt werden kann, dass nur geringe Mengen der organischen Verbindung und des Wasserstoffs zu jeder Zeit im Reaktor benötigt werden, und das dennoch im industriellen Maßstab für die Herstellung der hydrierten Produkte verwendet werden kann“. Während Poliakoff et al einerseits wie berichtet das Stoffübertragungsproblem lösen und zusätzlich zeigen, dass sie ohne weiteres die Stöchiometrie von vielen möglichen Hydrierungsreaktionen durch Variieren der Schlüsselparameter, wie der Temperatur und des Verhältnisses von Wasserstoff zu Substrat, kontrollieren und manipulieren können, so verkomplizieren sie durch die Notwendigkeit, ihr Verfahren mit einem großen Überschuss an Trägerflüssigkeit durchzuführen, notwendigerweise die Angelegenheit.

[0014] Folgend auf die Arbeit von Poliakoff et al zeigen die weiteren Lehren von Hill, Muller und Swidersky (UK-Patentanmeldung GB 2 336 363) durch ihre Beispiele, wie Hopfen(harz)säuren durch Zusammenbringen der Hopfenharzsäure mit dem Wasserstoffgas (bei einem Partialdruck von 20 bar) und einem Palladiumkatalysator auf Kohlenstoff in Gegenwart von überkritischem CO₂ (d.h. bei einer Temperatur oberhalb 31 ° C und einem Druck über 73 bar) erfolgreich hydriert werden kann. Beim Erörtern der Durchführung ihres Verfahrens legen Hill et al (Seite 2) dar, dass „der Druck 1000 bar normalerweise nicht übersteigt, und er liegt typischerweise im Bereich von 200 bis 350 bar“, und sie fügen hinzu, dass „die Temperatur vorzugsweise über 40° C liegt und typischerweise um 75° C“. Trotz der Verwendung von hohen Drücken und Temperaturen, die wesentlich über Raumtemperatur liegen, erwähnen Hill et al (Seite 3) jedoch: „Die Hopfensäuren liegen in Lösung typischerweise in einer Beladung von etwa 2,5 bis 5 w/v von“, wodurch die Notwendigkeit mit einem relativ großem Überschuss an solvatisierendem Fluid zu arbeiten, bestätigt wird.

[0015] Ein Gegenstand der Erfindung ist es, zu zeigen, dass die Notwendigkeit zur Verwendung von herkömmlichen Lösemitteln, einschließlich Wasser und organischen Flüssigkeiten wie Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen, als Träger für die Hydrierung von Iso- α -Säuren und Rho-iso- α -Säuren in einem notwendigerweise gelösten Zustand überraschenderweise eliminiert werden kann.

[0016] So kann die Hydrierung von Iso- α -Säuren und weiteren Hopfenharzsäuren, im Gegensatz zu natürlichen Erwartungen und den Andeutungen im Stand der Technik, gänzlich ohne die Verwendung eines herkömmlichen Lösungsmittels erreicht werden, wodurch die Notwendigkeit beseitigt wird, einen Verfahrensschritt für die nachfolgende Entfernung des Lösungsmittels vorzusehen.

[0017] Ein speziellerer Gegenstand der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, durch das Iso- α -Harzsäuren (oder Rho-iso- α -Harzsäuren) unter Bildung von Tetrahydroiso- α -Harzsäuren (oder Hexahydroiso- α -Harzsäuren) von hoher Reinheit direkt hydriert werden können, welche ohne weiteres in eine lösliche, wässrige Form übergeführt werden können, die zur Verwendung durch Brauer, die begierig darauf sind, Biere mit verbesserten Schaumcharakteristika oder einer verbesserten Lichtstabilität herzustellen, geeignet sind.

[0018] Die Erfindung stellt ein Verfahren bereit, durch das eine spezielle Hopfenharzsäure (wobei eine solcher Bezeichnung Gemische aus nahe verwandten Homologen beinhalten soll) oder Gemische derartiger Säuren durch unmittelbaren Kontakt mit einem Edelmetallkatalysator unter einer Atmosphäre, die Wasserstoffgas enthält, und in vollständiger Abwesenheit von flüssigen organischen Lösungsmitteln, hydriert werden.

[0019] Spezieller ist das erfindungsgemäße Verfahren ein Verfahren zur Hydrierung von Hopfenharzsäuren in ihrer sauren Form und in Abwesenheit flüssiger organischer Lösungsmittel durch Zusammenbringen einer Reaktionsmischung der Hopfenharzsäuren mit Wasserstoffgas in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators unter einem Partialdruck von Kohlendioxid (CO₂), wobei der Druck des CO₂-Gases (a) ausreicht, um das Reaktionsgemisch zu fluidisieren, und (b) sich unterhalb desjenigen Druckes befindet, bei dem sich das CO₂-Gas unterhalb der kritischen Temperatur von CO₂ verflüssigt, oder bei einem Druck, der geringer ist als derjenige, bei dem die Dichte des CO₂-Gases die Dichte am kritischen Punkt übersteigt, wenn die Temperatur bei oder

oberhalb der kritischen Temperatur liegt.

[0020] Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind durch die zusätzlichen Merkmale der Patentansprüche 2 bis 6 gekennzeichnet.

[0021] Einige Hopfenharzsäuren sind bei Raumtemperatur besonders viskos oder können sogar teilweise kristallisieren oder eine halb feste Paste bilden. Um die Hydrierung derartiger Substanzen zu erleichtern, erhöht das vorliegende Verfahren die Fluidität der Hopfenharzsäuresubstrate, was ermöglicht, dass die Hydrierung entweder bei einer niedrigeren Temperatur stattfindet, als es sonst aufgrund der übermäßigen Viskosität des Hopfenharzsäure/Katalysatorgemischs praktisch ist, oder um alternativ den Effekt zu haben, die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Temperatur zu erhöhen. Diese Verbesserung wird durch Einleiten von CO₂-Gas in den Autoklaven mit einem ausreichend hohen Partialdruck erreicht, um die Lösung von genügend CO₂ im Substrat zu erzwingen, sowie um zu bewirken, dass die Viskosität wesentlich verringert wird, bis zu dem Punkt oder über den Punkt hinaus, bei dem der Bewegungsgrad innerhalb des Harz/Katalysatorgemischs ausreichend ist, um zu ermöglichen, dass die Hydrierungsreaktion mit brauchbarer Geschwindigkeit stattfindet und teilweise durch eine Erhöhung der Löslichkeit des Wasserstoffes erleichtert wird, die, wie wir glauben, durch die Anwesenheit von CO₂ in der Hopfenharzsäure bewirkt wird. Der Druck des hinzugefügten CO₂-Gases liegt typischerweise über demjenigen, der benötigt würde, um gerade eben sicherzustellen, dass jeder Ausritt von Gas aus dem Reaktor nicht entzündbar oder möglicherweise explosiv wäre, aber notwendigerweise ungenügend ist, um eine Verflüssigung zu bewirken, sollte die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur (31,0° C für reines CO₂) liegen. Wenn die gewählte Reaktionstemperatur die kritische Temperatur übersteigt, ist keine Verflüssigung möglich, und man kann zulassen, dass der Druck den Druck bei der kritischen Temperatur (7,4 MPa absolut [1072 psia]) geringfügig übersteigt, aber nicht bis zu dem Punkt, an dem die Gasdichte diejenige am kritischen Punkt (unter welchen Bedingungen das CO₂ in einem überkritischen Zustand betrachtet werden kann und fähig ist, zumindest einen wesentlichen Teil der Hopfenharzsäure zu lösen) übersteigt. In anderer Hinsicht können die Reaktionsbedingungen ähnlich oder sogar gleich sein, wie für die Durchführung eines nicht modifizierten Verfahrens, wie es vorstehend beschrieben ist, mit der Ausnahme, dass es nun für möglich erachtet wird, die im wesentlichen gleichen gewünschten Effekte zu erzielen, aber bei einer wahlweise geringeren Temperatur.

[0022] Die hydrierten Hopfenharzsäureprodukte können anschließend vom Katalysator abgetrennt werden, z.B. durch Filtrieren oder Zentrifugieren des Harz/Katalysatorgemischs bei oder etwas über der Temperatur, bei der das harzförmige Produkt noch ausreichend fluide ist, um das Abtrennungsverfahren zu vereinfachen. Bei einigen Fällen kann das gereinigte Produkt dann eine derartige Beschaffenheit aufweisen, die für die Verwendung durch einen Brauer zur Zugabe zu Würze oder Bier als geeignet erachtet wird. Typischer jedoch wird gewünscht, diese hydrierte Hopfenharzsäure in eine gelöste Form überzuführen, für gewöhnlich als eine wässrige, basische Lösung mit einer standardisierten Konzentration, aber gegebenenfalls als eine Lösung in einem nahrungsmittelgeeigneten Lösungsmittel, wie Propylenglykol oder Ethanol. Ein geeignetes, aber keineswegs exklusives Verfahren, durch welches ersteres erreicht werden kann, erfolgt durch Suspendieren des Harzes in Wasser in einem gerührten Becken bei einer Temperatur, so dass die hydrierte Hopfenharzsäure in einem fluiden Zustand ist, und durch Hinzufügen einer Base, wie z.B. einer konzentrierten Lösung eines Alkalimetallhydroxids, bis das Harz vollständig gelöst ist. Die erhaltene Lösung der hydrierten Hopfenharzsäuren kann dann auf eine Art und Weise verwendet werden, die der Brauer wünscht, um Geschmack und/oder weitere Charakteristika zur Würze oder zu dem Bier hinzuzufügen.

[0023] Bei einem alternativen Verfahren zur Überführung des hydrierten Hopfenharzsäure/Katalysatorgemischs in eine gelöste Form kann die Überführung des harzartigen Produkts in eine gereinigte und standardisierte Lösung vorteilhafter durch Lösen des Harzes vor dem Abtrennen vom Katalysator erreicht werden. Bei dieser Variante des Verfahrens, bei dem das Endprodukt eine wässrige, basische Lösung sein soll, kann das Harz/Katalysatorgemisch geeigneterweise zuerst in Wasser bei einer Temperatur, bei der das Harz nicht übermäßig viskos ist, suspendiert und gerührt und anschließend durch Zugabe einer konzentrierten Lösung eines Alkalihydroxids, wie Kaliumhydroxid, gelöst werden. Der Katalysator kann dann einfacher durch Filtrieren oder Zentrifugieren aus dem Gemisch entfernt werden, als es typischerweise für die Abtrennung von der hydrierten Hopfenharzsäure in ihrem harzförmigen Zustand der Fall ist. Manchmal ist die Rückgewinnung des gelösten Harzes am besten, wenn die Lösung vor dem Entfernen des Katalysators bewusst ziemlich verdünnt wird. In einem solchen Fall kann das Harz ohne weiteres durch Ausfällung und nachfolgende Sammlung als separate Phase wiedererhalten werden, durch die Zugabe zu der (gerührten) Lösung einer konzentrierten Mineralsäure, wie 50 %iger Schwefelsäure, in ausreichender Menge, um die anionische Form des Harzes in seinen sauren, nicht ionisierten Zustand zurückzuführen. Die Abtrennung der Phasen findet normalerweise nach der Einstellung des Rührens statt, und dann ist es ein leichtes, das Harz zurückzugewinnen, nur unter der Bedingung,

dass die Temperatur ausreichend hoch gehalten wird, um das Harz in einem fluiden Zustand zu halten. Die gewünschte wässrige, basische Lösung kann dann in der gewünschten Konzentration durch Suspendieren in Wasser und Zugabe von Lauge, wie es vorstehend für den Fall eines hydrierten Harzsäureprodukts, das durch Reinigen gebildet wurde, beschrieben wurde, wieder rekonstituiert werden, um den Katalysator direkt im Anschluss an die Hydrierungsreaktion zu entfernen. Ein Vorteil, der dem Einbezug der Schritte des Abscheidens, des Abtrennens und des Wiedererhaltens des Harzes in ein Verfahren innewohnt, ist, dass die Reinheit des Produkts dadurch erhöht werden kann, da jegliche äußerst sauren, organischen Verunreinigungen oder Nebenprodukte der Hydrierungsreaktion mit dem wässrigen, sauren Abfall aus dem Abtrennverfahren verworfen werden können.

[0024] Beispiel 1 veranschaulicht eine Ausführungsform der Erfindung, die ermöglicht, dass die Hydrierung vorteilhafterweise bei einer verringerten Temperatur, typischerweise etwa Raumtemperatur, durchgeführt werden kann. Es wurde früher angemerkt, dass das Problem einer unzureichenden Stoffübertragung früher durch Lösen der organischen Reaktanden in einem Trägergas, das sich in einem relativ dichten, nahezu kritischen flüssigen oder in der Tat überkritischen fluiden Zustand befindet, gelöst wurde. Es wurde erwähnt, dass Kohlendioxid in einem derartigen Zustand ein besonders geeignetes Lösungsmittel für viele organische, katalysierte Hydrierungsreaktionen ist, wenn auch die Konzentration des Reaktanden durch seine Löslichkeit im Trägerfluid notwendigerweise begrenzt ist. Dieses Beispiel zeigt, dass überraschenderweise der bloße Kontakt mit CO₂ in seinem rein gasförmigen Zustand die Viskosität einer ansonsten übermäßig viskosen Hopfenharzsäure hinlänglich verringern kann, so dass ihre direkte Hydrierung hinterher mit einer zufriedenstellenden Geschwindigkeit verlaufen kann.

BEISPIEL 1 (Direkte Hydrierung von Harz aus Iso- α -Säuren bei niedriger Temperatur und unter hohem Druck von CO₂-Gas)

[0025] 10,65 g Iso- α -Säuren („Zubereitung 1“) wurden zusammen mit 0,583 g 10 PdO/C-Katalysator („Katalysator 1“) in einen Autoklaven gegeben. Der Anteil des Katalysators in Bezug auf die Iso- α -Säuren betrug daher 3,1 % auf der Basis des Trockengewichts. Das Gefäß wurde dann von Luft entleert, evakuiert und dann mit Wasserstoffgas auf einen Innendruck von 0,45 MPa (65 psig) gebracht. CO₂-Gas wurde dann aus einer Laborgasflasche, die flüssiges CO₂ enthält, in den Autoklaven eingeleitet, und man ließ den Druck auf 4,9 MPa (715 psig) ansteigen, bevor das Gaseinlassventil geschlossen wurde. Der Autoklav wurde dann teilweise in ein Wasserbad, das bei nur 20° C gehalten wurde, eingetaucht. Der Inhalt des Gefäßes wurde 22 Minuten lang mit einem Magnetrührer gerührt, während dieser Zeit fiel der Druck auf 4,8 MPa (700 psig) ab. Während der Inhalt weiter gerührt wurde, wurde über einen kurzen Zeitraum weiteres CO₂-Gas eingeleitet, bis der Druck auf 5,1 MPa (745 psig) angestiegen war, und das Einlassventil wurde wieder geschlossen. Nach weiteren 25 Minuten war der Druck auf 4,96 MPa (720 psig) abgefallen, zu diesem Zeitpunkt wurde er wieder manuell erhöht, diesmal auf 5 MPa (730 psig). Der Rührer wurde schließlich nach einer Gesamtmischzeit von 2,2 Stunden angehalten, und das unter Druck stehende Gas wurde über einen Zeitraum von mehreren Minuten auf Atmosphärendruck entlüftet. Das Gefäß wurde dann geöffnet, und eine Probe des Inhalts wurde entnommen, mit Methanol verdünnt und für die nachfolgende Analyse filtriert. Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, wurde der ursprüngliche Iso- α -Säuregehalt des Substratharzes effizient in Tetrahydroiso- α -Säuren, die eine Reinheit (mittels HPLC) von 93,6 % und ein A_{254nm}/A_{270nm}-Verhältnis von 1,19 aufweisen, umgewandelt, was auf einen geringen Perhydrierungsgrad hinweist. Es gab weder eine Spur der ursprünglichen Iso- α -Säuren noch eines Zwischenprodukts von Dihydroiso- α -Säuren, was bestätigt, dass die Reaktion vollständig ablief.

[0026] Dieses Beispiel zeigt, wie die unmittelbare, lösungsmittelfreie Hydrierung eines Harzes, das anderweitig als übermäßig viskoses Harz angesehen werden kann, durch die Anwendung eines hohen Drucks von CO₂-Gas erreicht werden kann, aber ohne die Notwendigkeit, auf Bedingungen zurückzugreifen, bei denen dieses CO₂-Gas in einen flüssigen oder überkritischen Zustand übergeführt würde. Die Zugabe von CO₂-Gas auf derartige Art und Weise hat den zusätzlichen Vorteil, dass die gasförmige Phase nichtentzündlich und explosionsicher gemacht wird, wodurch das ernsthafte Risiko einer Feuer und Entzündung induzierten Explosion, das mit der Verwendung von reinem Wasserstoffgas verbunden ist, beseitigt wird. Ohne an die Theorie gebunden sein zu wollen, glaubt man, dass unter einem relativ hohen Druck – aber dennoch Bedingungen für einen gasförmigen Zustand – genug des CO₂-Gases in der Harzphase gelöst wird, so dass die Viskosität des Harzes genügend verringert wird, um eine wirksame Stoffübertragung des Substrates und der Produktmoleküle zu und von den Reaktionsstellen des Katalysators zu ermöglichen. Außerdem hält man es für möglich, dass die Geschwindigkeit der Hydrierung durch eine Zunahme der Löslichkeit des H₂-Gases in der Hopfenharzsäure weiter erhöht werden kann, die – so glauben wir – als Folge der Lösung von CO₂ in ihr auftritt.

BEISPIEL 2 (Direkte Hydrierung von Iso- α -Säuren unter nahezu verflüssigendem Druck von CO₂-Gas)

[0027] Dieses Verfahren zeigt, dass die Anwendung eines hohen Drucks von CO₂-Gas, um die Fluidität eines Hopfenharzsäure/Katalysator-Gemischs bei der Durchführung der Erfindung zu erhöhen, eingesetzt werden kann, um Temperatur/Druck-Kombinationen einzubeziehen, die unterkritisch (d.h. < 31 ° C), aber dennoch nahe an dem Punkt sind, an dem sich das CO₂ verflüssigt.

[0028] Ein Autoklav wurde zuerst mit 10,34 g Iso- α -Säurenharz („Zubereitung 1“) und 0,564 g PdO/C-Katalysator („Katalysator 1“) beladen (für eine Beladung von Katalysator zu Iso- α -Säuren von 3,1 % auf der Basis des Trockengewichts). Das Gefäß wurde dann entleert und evakuiert, bevor H₂ bis zu einem Druck von 0,45 MPa (65 psig) eingefüllt wurde. Der Druck wurde dann durch Zugabe von CO₂-Gas auf 5,5 MPa (800 psig) erhöht. Der Autoklav wurde in ein Wasserbad mit 20° C eingetaucht, und das Rühren wurde fortgesetzt. Nach 1,7 Stunden war der Druck auf einen konstanten Wert von 5,2 MPa (755 psig) abgefallen; zu diesem Zeitpunkt wurde der Rührer ausgeschaltet, der Gasdruck wurde auf Atmosphärendruck entspannt und das Gefäß wurde geöffnet. Eine Probe des Inhalts wurde genommen, mit Methanol gemischt und zur Analyse filtriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Das Produkt zeigt einen geringen Perhydrierungsgrad ($A_{254nm}/A_{270nm} = 1,20$), keine Spur von Iso- α -Säuren oder Dihydroiso- α -Säuren und eine fast identische Reinheit von 93,9 % (mittels HPLC).

[0029] Bei 20° C existiert Kohlendioxid bei Drücken über etwa 5,7 MPa (828 psig) als Flüssigkeit (siehe Handbook of Chemistry & Physics (54. Auflage) Seite B-94). Die Reaktionsbedingungen von Beispiel 2 (bei dem der Partialdruck des CO₂-Gases 5 MPa (735 psi) betrug), nähern sich folglich dem Punkt an, an dem sich CO₂ verflüssigt, liegen jedoch ganz bestimmt darunter. Zweifellos kann man erwarten, dass die Menge an CO₂-Gas, das sich im Iso- α -Säurenharz gelöst hat, mit zunehmendem Druck erhöhen wird. Daher glaubt man, dass je größer der Druck an zugefügtem CO₂ ist, desto größer die Menge an gelöstem CO₂-Gas sein wird, was zu einer niedrigeren Viskosität im gerührten Harz (und einer möglicherweise schnelleren Reaktionsgeschwindigkeit) bei einer gegebenen Temperatur führt.

[0030] Tabelle 1 zeigt, dass die Iso- α -Säuren in dem Harz effizient in Tetrahydroiso- α -Säuren umgewandelt wurden.

Tabelle 1: Reinheit der Reaktionsprodukte mittels HPLC und Spektralphotometrie

Beispiel Nr.	Reinheit von THIAA* (HPLC)	% DHIH **	<u>% THIAA (HPLC)</u> % THIAA (Spektrum)	A_{254nm}/A_{270nm}
1	93,6	0,0	0,90	1,19
2	93,9	0,0	0,90	1,20

DHIH = Dihydroisohumulon; THIAA = Tetrahydroiso- α -Säuren

* Reinheit von THIAA = [Fläche des THIAA Peaks \times 100]/Totale Peakfläche

** % DHIH = [Fläche des DHIH Peaks \times 100]/Totale Peakfläche

(N.B. die Detektion aller HPLC-Peaks wurde bei 270 nm durchgeführt)

DHIH = Dihydroisohumulon; THIAA = Tetrahydroiso- α -Säuren

* Reinheit von THIAA = [Fläche des THIAA Peaks \times 100]/Totale Peakfläche

** % DHIH = [Fläche des DHIH Peaks \times 100]/Totale Peakfläche

(N.B. die Detektion aller HPLC-Peaks wurde bei 270 nm durchgeführt)

[0031] Tabelle 2 zeigt, wie sich die Viskosität von Iso- α -Säuren und Tetrahydroiso- α -Säuren mit wechselnder Temperatur ändert.

Tabelle 2: Viskosität von Iso- α -Säuren und Tetrahydroiso- α -Säuren (cP)

Hopfenharzsäure	Temperatur (°C)	
	40	65
Iso- α -Säuren	175	39
Tetrahydroiso- α -Säuren	410	66

[0032] Bei unserem nächsten Beispiel zeigen wir, wie das Verfahren auf die Hydrierung eines β -Säurenharzes angewandt werden kann. Die gereinigte β -Säurenfraktion von Hopfen ist besonders viskos und bei Raumtemperatur ein halbkristalliner Feststoff oder eine äußerst viskose Paste und kann deshalb nicht einfach gehandhabt werden, wenn sie nicht wesentlich erhitzt wird, typischerweise auf über 50° C (siehe z.B. Forrest, Seaton & Moir in US-Patent 4 717 580).

[0033] Das nächste Beispiel zeigt, wie die Hydrierung einer von Natur aus halbfesten Hopfenharzsäure durch Anwendung eines hohen Drucks von CO₂-Gas bei einer Temperatur, die die kritische Temperatur (31° C) übersteigt, weiter vereinfacht werden kann.

BEISPIEL 3 (Direkte Hydrierung von β -Säurenharz unter einem hohen Druck von CO₂-Gas)

[0034] Ein kleiner Edelstahlautoklav (mit einem Innenvolumen von 885 ml), der mit einem PTFE-beschichteten Magnetrührstab ausgerüstet ist, wurde mit 7,21 g eines β -Säurenharzes, das 81,0 % β -Säuren (von denen 41,9 % in Form von Colupulon vorliegen), 6,8 % α -Säuren und 4,0 % Iso- α -Säuren enthält (mittels HPLC), befüllt. 0,672 g Pd/C-Katalysator (Katalysator 2) wurde hinzugefügt, um eine Beladung von Katalysator zu β -Säuren von 6,2 % (auf der Basis des Trockengewichts) zu erhalten. Der Autoklav wurde dann für kurze Zeit in 52° C warmes Wasser eingetaucht, um die Fluidisierung des Harzes zu unterstützen. Danach wurde Luft aus dem Gefäß entfernt, auf die Art und Weise von Beispiel 10, und Wasserstoff bis zu einem Druck von 0,45 MPa (65 psig) eingeleitet. Der Druck wurde dann durch Einleiten von CO₂-Gas auf 5,5 MPa (800 psig) erhöht. Das Gefäß wurde dann 3 Minuten lang in 52° C warmes Wasser teilweise eingetaucht, bevor das Rühren mit dem Magnetrührer aufgenommen wurde. Die Temperatur wurde 4 Stunden lang bei 45 bis 48° C gehalten; zu diesem Zeitpunkt wurde der Rührer ausgeschaltet und der Behälter in ein Wasserbad mit 20° C gestellt. Nachdem der Gasdruck über einen Zeitraum von 2 bis 3 Minuten sanft entlastet wurde, wurde das Gefäß geöffnet. Von dem Gemisch aus harzartigem Produkt und Katalysator wurde dann eine Probe entnommen und mittels HPLC analysiert. Die Analyse zeigte, dass die β -Säuren fast vollständig verschwunden waren (> 99,5 % Reduktion) und durch ein komplexes Gemisch aus hydrierten Produkten ersetzt wurde, von denen etwa 50 % in der Form von Hexahydro- β -Säuren vorlagen.

[0035] Hieraus ist ersichtlich, dass es aufgrund der Zugabe eines hohen Drucks von CO₂-Gas möglich ist, eine Hopfenharzsäurenzubereitung unter relativ geringen Temperaturbedingungen, bei denen das Harz-Katalysator-Gemisch ansonsten äußerst viskos und schwer zu rühren wäre, hydriert werden kann.

[0036] Bei den folgenden Beispielen 4A bis 4F wird gezeigt, dass die unerwartete Fähigkeit von CO₂-Gas zur Vereinfachung der Hydrierung von Hopfenharzsäuren nicht nur eine Funktion des angewendeten Drucks ist, der durch die Verwendung von z.B. Stickstoff, einem anderen, relativ inerten, nichtentzündlichen Gas, das im Allgemeinen verwendet wird, um das Entzündungsrisiko von Wasserstoff, der aus dem Reaktionsgefäß entweichen kann, zu verringern oder zu beseitigen, verdoppelt werden kann.

BEISPIELE 4A bis 4F (Direkte Hydrierung von Iso- α -Säuren in Gegenwart von Inertgas)

[0037] Bei jedem der sechs verschiedenen Hydrierungsläufe wurden 10,0 bis 10,1 g eines Iso- α -Säurenharzes (93,8 % Iso- α -Säuren mittels HPLC und mit einer Peakflächenreinheit von 94,1 %, Zubereitung 3) in den Autoklaven von Beispiel 3 gegeben. Als nächstes wurden 0,451 bis 0,454 g 10 % PdO-Katalysator auf Kohlenstoff (Katalysator 1) hinzugefügt und durch Schütteln des gesamten Gefäßes mit der Hand im Harz dispergiert. Das Gefäß wurde dann geschlossen und durch Spülen mit N₂ (nur für Beispiele 4E & 4F) oder CO₂ von der Luft befreit, gefolgt von dem Anlegen eines Vakuums. Wasserstoff wurde dann bis zu einem Enddruck von

0,4 MPa (60 psig) eingeleitet. Die Temperatur wurde bei 19° C gehalten, durch Eintauchen in ein Gefäß mit Wasser bei dieser Temperatur. Gemäß der Natur des jeweiligen Experiments, ließ man dann N₂- oder CO₂-Gas wie (und falls) benötigt auf einen Enddruck ein, wie in Tabelle 3 angegeben. Nach 3 Minuten wurde der Magnetrührer in Betrieb gesetzt und das Harz/Katalysator-Gemisch mit derselben Geschwindigkeitsreglereinstellung gerührt. Nach 2 Stunden wurde der Druck auf Atmosphärendruck entlastet, das Gefäß geöffnet und ein abgewogenes Aliquot des Inhalts in Methanol gelöst und mittels HPLC analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Auswirkung des Inertgasdruckes auf die Hydrierung von Iso- α -Säurenharz

Beispiel Nr.	Hinzugefügtes Inertgas	Partialdruck des Inertgases MPa (psi)	% Umwandlung von IAA in THIAA *
4A	keines	0	8
4B	CO ₂	2,1 (300)	69
4C	CO ₂	3,8 (550)	100
4D	CO ₂	4,8 (700)	100
4E	N ₂	4,8 (700)	8
4F	N ₂	4,8 (700)	9

* % Umwandlung = $\text{THIAA} \times 100 / [\text{THIAA} + \text{IAA} + \text{DHIH}]$

[0038] Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, wurde die unergiebigere Hydrierung von Iso- α -Säuren bei Raumtemperatur unter den besonderen Umständen von Beispiel 4A deutlich verbessert, wenn CO₂-Gas zugefügt wurde. Bei einem Partialdruck von CO₂-Gas von 2,1 MPa (300 psi) (Beispiel 4B) wurde die Umwandlung von Iso- α -Säuren in Tetrahydroiso- α -Säuren von einem gewerblich nutzlosen Wert von nur 8 % auf 69 % erhöht, während bei einem Anfangswert von 3,8 MPa (550 psi) (Beispiel 4C) die Reaktion tatsächlich innerhalb des 2-Stunden-Zeitraums vollendet wurde, so wie es auch der Fall war, wenn der Partialdruck von CO₂ auf 4,8 MPa (700 psi) (Beispiel 4D) eingestellt wurde. Im Vergleich dazu hat selbst die Anwendung von N₂-Gas bei 4,8 MPa (700 psi) (Beispiele 4E und 4F) keinen wesentlichen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse der Beispiele 4A bis 4F zeigen zweifellos, dass das CO₂-Gas in dem Iso- α -Säurenharz eine hohe Löslichkeit aufweist, die ausreicht, um möglicherweise einen wesentlichen Effekt auf die Viskosität des Harzes zu haben und dadurch zumindest teilweise für die beträchtliche Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit, die festgestellt wurde, verantwortlich ist. Darüber hinaus glaubt man, dass die Löslichkeit von Wasserstoff in einem Hopfenharzsäuren/Katalysator-Gemisch wesentlich und zweckdienlich durch die Gegenwart einer wesentlichen Menge an gelöstem CO₂ verbessert werden kann, wie sie auftreten kann, wenn die Hydrierung unter einem moderaten oder hohen (Partial)Druck dieses im allgemeinen eher inerten Gases, von dem man glaubt, dass es nicht unmittelbar an der Hydrierungsreaktion teilnimmt, durchgeführt wird.

[0039] Das nächste Beispiel zeigt, dass die Löslichkeit von CO₂-Gas unter hohem Druck in einer Hopfenharzsäure wesentlich, aber beschränkt ist.

BEISPIEL 5 (Löslichkeit von CO₂-Gas im Iso- α -Säurenharz)

[0040] 76,8 g eines Iso- α -Säurenharzes („Zubereitung 3“) wurden in den Autoklaven von Beispiel 3 gegeben. Der Autoklav wurde in ein Wasserbad mit 19° C teilweise eingetaucht. Luft wurde durch Spülen mit CO₂ aus dem Autoklaven entfernt, und das Gefäß wurde isoliert. Weiteres CO₂-Gas wurde dann über einen Zeitraum von 7 Minuten langsam in den Autoklaven eingeleitet, bis der Druck einen Wert von 4,8 MPa (700 psig) erreicht hat. Das Einlassventil wurde dann geschlossen, wobei der Autoklav von dem unter Druck stehenden Vorratsbehälter abgetrennt wurde. Nach 3 Minuten wurde das Rühren des Harzes durch Verwenden eines teflonbeschichteten Rührstabs eingeleitet. Die Temperatur des Wasserbads wurde bei 19° C gehalten. Es wurde beo-

bachtet, dass sich nach 1,3 Stunden sich der CO₂-Druck bei 4,1 MPa (601 psig) stabilisiert hat, wogegen in einem vorherigen Kontrollversuch, der in Abwesenheit jeglichen Iso- α -Säurenharzes durchgeführt wurde, der CO₂-Druck von 5 MPa (700 psig) auf 4,8 MPa (681 psig) abgefallen ist. Folglich betrug der Druckabfall des CO₂-Drucks aufgrund der Lösung von CO₂ im Iso- α -Säurenharz 0,55 MPa (80 psig). Durch Verwenden der Gleichung des idealen Gasgesetzes und Berücksichtigen des Volumens, das durch das Harz eingenommen wird, wurde diese Differenz im Druckabfall berechnet, um zu zeigen, dass die Menge an CO₂, die im Iso- α -Säurenharz gelöst ist, 10,5 % der Masse des Iso- α -Säurenharzes ausmacht.

[0041] Folglich haben wir, im Gegensatz zu den vorstehend genannten Lehren von Poliakoff et al und von Hill et al, herausgefunden, dass die Hydrierung in Gegenwart von Kohlendioxid effizient unter Bedingungen durchgeführt werden kann, bei denen das CO₂ nicht als ein eher schlechtes Lösungsmittel für die Hopfenharzsäuren vorliegt, sondern vielmehr als eine Hilfe bei der Durchführung, die ermöglicht, dass die Hydrierung von Hopfenharzsäuren in einer äußerst konzentrierten Form und bei einer relativ geringen Temperatur, oft unterhalb der kritischen Temperatur für CO₂ oder selbst unterhalb derjenigen, bei der die Hopfenharzsäure normalerweise als in einem fluidisierten Zustand betrachtet wird, stattfindet, wobei dies typischerweise durch die Anwendung eines Drucks von CO₂-Gas erreicht wird, der unterhalb oder auch wesentlich unterhalb des für dieses Gas kritischen Drucks liegt.

[0042] Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, erlaubt es ein bestimmter Vorteil des neuen Verfahrens, die katalytische, heterogene Hydrierung von Hopfenharzsäuresubstraten, insbesondere von Iso- α -Säuren und Rho-iso- α -Säuren, in vollständiger Abwesenheit von herkömmlichen organischen Lösungsmitteln durchzuführen, was die Lösung von gasförmigem Kohlendioxid in dem Substrat gestattet. Überraschenderweise wurde gefunden, dass es auf diese Art möglich ist, die gewünschte und effiziente Umwandlung von Substraten in hydrierte Produkte mit hohen Ausbeuten und mit Geschwindigkeiten zu erreichen, die für die kontrollierte, ökonomische Durchführung eines industriellen Verfahrens geeignet sind.

[0043] Darüber hinaus ist aus dem Vorstehenden ebenfalls ersichtlich, dass Tetrahydroiso- α -Säuren, die aus Iso- α -Säuren durch das neue Verfahren gebildet wurden, wenn unter geeigneten Bedingungen bearbeitet wurde, in hohem Maße als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Hexahydroiso- α -Säuren durch herkömmliche Verfahren geeignet wären.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von Hopfenharzsäuren in ihrer sauren Form und in Abwesenheit flüssiger organischer Lösemittel durch Zusammenbringen einer Reaktionsmischung der Hopfenharzsäuren mit Wasserstoffgas in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators unter einem Partialdruck von Kohlendioxid (CO₂), wobei der Druck des CO₂-Gases (a) ausreicht, um das Reaktionsgemisch zu fluidisieren, und (b) sich unterhalb desjenigen Druckes befindet, bei dem sich das CO₂-Gas unterhalb der kritischen Temperatur von CO₂ verflüssigt, oder bei einem Druck, der geringer ist als derjenige, bei dem die Dichte des CO₂-Gases die Dichte am kritischen Punkt übersteigt, wenn die Temperatur bei oder oberhalb der kritischen Temperatur liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Partialdruck des Kohlendioxidgases zwischen dem 0.4- und 0.9-fachen des Druckes liegt, bei dem sich das CO₂-Gas bei der unter der kritischen Temperatur liegenden Temperatur verflüssigt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Temperatur zwischen 10 und 100° C liegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Temperatur zwischen 15 und 50° C liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Wasserstoffgas in einer Menge zugeführt wird, die bei oder über dem theoretischen molaren Verhältnis für die vollständige Umwandlung der Hopfenharzsäure(n) in ein hydriertes Produkt definierter molekularer Struktur oder homologer Strukturreihen liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem das Wasserstoffgas in einem Molverhältnis zugeführt wird, das zwischen dem 1.0- und dem 2.0-fachen der für eine vollständige Umsetzung theoretisch erforderlichen Menge liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen