



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1561 75

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 31/26
C 07 C 29/14

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

1) WP C 07 C / 227 445 2 (22) 05.02.81 (44) 04.08.82

- 1) siehe (72)
 2) LAMBRECHT, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.; SCHOEDEL, RAINER, DR. DIPL.-CHEM.;
 ARING, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; FOERSTER, HORST, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
 SCHULZE, PAUL-GERHARD, DIPL.-CHEM.; THIEL, ROLF; SENS, WILLI, DIPL.-CHEM.; DD;
 3) siehe (72)
 4) GUENTER KACZMAREK, VEB DEUTSCHES HYDRIERW. RODLEBEN, 4530 ROSSLAU/ELBE, PSF 140

4) VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON GLUCOSE ZU SORBIT

(7) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydrierung von Glucose, bei dem mit geringem Katalysatorverbrauch und mit hohen Durchsaetzen der Hydrieranlage Sorbit mit hoher Reinheit gewonnen wird. Die Aufgabe, die Glucosehydrierung unter solchen Bedingungen durchzufuehren, daß eine hohe Selektivitaet bezueglich der Bildung von Sorbit, eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute und eine geringe Desaktivierung des Katalysators erreicht wird, wird erloest, indem die Hydrierung bei 373 bis 423 K, 5 bis 30 MPa Wasserstoffdruck, Katalysatorbelastungen mit 35 bis ueber 50%iger waeßriger Glucoseloesung von 1,1 bis 1,5 t/th, Katalysatorbelastung mit Wasserstoff von 4000 bis 10000 Nm³/th und einem pH-Wert der Glucoseloesung von 3,5 bis 7 mit einem festangeordneten, stabilisierten Nickel-Siliziumdioxid-Faellkatalysator durchgefuehrt wird. Der Katalysator, von dem nach der Reduktion der Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von 673 K mit einem Inertgasstrom desorbiert wird, wird vor seinem Einsatz im Hydrierreaktor aktiviert. Waehrend der Hydrierung wird eine Selektivitaet von mindestens 95% und ein Glucoseumsatz von mindestens 99,8 % erreicht.



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1561 75

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 31/26

C 07 C 29/14

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

1) WP C 07 C / 227 445 2

(22) 05.02.81

(44) 04.08.82

- 1) siehe (72)
 2) LAMBRECHT, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.; SCHOEDEL, RAINER, DR. DIPL.-CHEM.;
 ARING, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; FOERSTER, HORST, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
 SCHULZE, PAUL-GERHARD, DIPL.-CHEM.; THIEL, ROLF; SENS, WILLI, DIPL.-CHEM.; DD;
 3) siehe (72)
 4) GUENTER KACZMAREK, VEB DEUTSCHES HYDRIERW. RODLEBEN, 4530 ROSSLAU/ELBE, PSF 140

14) VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON GLUCOSE ZU SORBIT

17) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydrierung von Glucose, bei dem mit geringem Katalysatorverbrauch und mit hohen Durchsaetzen der Hydrieranlage Sorbit mit hoher Reinheit gewonnen wird. Die Aufgabe, die Glucosehydrierung unter solchen Bedingungen durchzufuehren, daß eine hohe Selektivitaet bezueglich der Bildung von Sorbit, eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute und eine geringe Desaktivierung des Katalysators erreicht wird, wird erloest, indem die Hydrierung bei 373 bis 423 K, 5 bis 30 MPa Wasserstoffdruck, Katalysatorbelastungen mit 35 bis ueber 50%iger waeseriger Glucoseloesung von 1,1 bis 1,5 t/th, Katalysatorbelastung mit Wasserstoff von 4000 bis 10000 Nm³/th und einem pH-Wert der Glucoseloesung von 3,5 bis 7 mit einem festangeordneten, stabilisierten Nickel-Siliziumdioxid-Faellkatalysator durchgefuehrt wird. Der Katalysator, von dem nach der Reduktion der Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von 673 K mit einem Inertgasstrom desorbiert wird, wird vor seinem Einsatz im Hydrierreaktor aktiviert. Waehrend der Hydrierung wird eine Selektivitaet von mindestens 95% und ein Glucoseumsatz von mindestens 99,8 % erreicht.

Zur PS Nr. 156 175.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d.Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

- 1 -

227445 2

Titel der Erfindung

Verfahren zur Hydrierung von Glucose zu Sorbit

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen katalytischen Hochdruckhydrierung von Glucose in wäßriger Lösung zu Sorbit an stationär angeordneten Katalysatoren. Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Sorbit wird insbesondere als Süßungsmittel für diätetische Erzeugnisse, zur Herstellung von Ascorbinsäure, als Bestandteil von Infusionslösungen, als Konditionierungsmittel zur Einstellung des Feuchtigkeitsgehaltes sowie als Polyol zur Synthetisierung zahlreicher Stoffe eingesetzt.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

Die katalytische Hochdruckhydrierung von Glucose zu Sorbit ist eine bekannte Reaktion und wird in vielen Ländern großtechnisch durchgeführt. Am häufigsten werden Ni-Skelett- und daneben Ni-Träger- und Ni/Cu/Mn-Katalysatoren eingesetzt [1, 2, 3].

Die kontinuierliche Glucosehydrierung wird vorwiegend mit suspendierten Ni-Skelett-Katalysatoren durchgeführt. Hydriert wird in senkrecht angeordneten Rohrreaktoren, durch die die Glucoselösung und ein großer Wasserstoffüberschuß von unten nach oben bei Drücken zwischen 5 und 30 MPa und Temperaturen zwischen 370 K und 455 K geleitet werden. Mit diesem Verfahren wird eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute bei hohem Sorbit-

gehalt im Hexit erzielt. Nachteilig ist jedoch die stets erforderliche, arbeitsaufwendige Katalysatordosierung und -abtrennung. Außerdem bewirken die Katalysatorpartikel in der Suspension an den damit beaufschlagten Maschinen- und Apparate teilen einen hohen abrasiven Verschleiß, der kostenaufwendige spezielle technische Lösungen und häufiges Erneuern erforderlich macht. Zur Erzielung ökonomischer Katalysatorverbräuche (kg Katalysator/t Produkt) ist ein Katalysatorwiedereinsatz erforderlich. Dazu muß ein technisch aufwendiger Katalysatorkreislauf aufgebaut werden. Diese Nachteile werden bei der kontinuierlichen Glucosehydrierung mit Festbett-Katalysatoren vermieden. Dabei ist die Hydrierung sowohl im Rieselfase-Reaktor, bei dem Glucoselösung und Wasserstoff von oben nach unten über Katalysator geleitet werden, wie auch im Festbett-Sumpf-Reaktor, bei dem Glucoselösung und Wasserstoff von unten nach oben über den Katalysator geleitet werden, möglich. Für diese Verfahren wurden Ni/SiO₂-, Ni/Cu/Mn- und Ni/Cu/SiO₂-Katalysatoren vorgeschlagen. Die Reaktionstemperaturen und -drücke bei den Festbettverfahren sind gleich oder niedriger als bei der kontinuierlichen Sumpffasehydrierung mit suspendiertem Katalysator. Von Nachteil gegenüber dem Verfahren mit suspendiertem Katalysator ist die relativ geringe Raum/Zeit-Ausbeute, die nur durch besonders hochaktive, langzeitstabile Katalysatoren verbessert werden kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Hydrierung von Glucose, bei dem eine laufende Katalysatordosierung und -abtrennung nicht erforderlich ist und das eine höhere Raum/Zeit-Ausbeute als sie dem Stand der Technik entspricht ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Hydrierung von Glucose in wäßriger Lösung an stationär angeordneten Katalysatoren mit hohen Raum/Zeit-Ausbeuten durchzuführen.

Die Aufgabe wird gelöst, indem erfindungsgemäß die Hydrierung bei Temperaturen von 373 K bis 423 K und Wasserstoffdrücken von 5 MPa bis 30 MPa in der Sumpfhase mit Führung einer wäßrigen Glucoselösung im Gleichstrom mit Wasserstoff von unten nach oben durch eine festangeordnete Katalysatorschüttung oder in der Rieselfase mit Führung der wäßrigen Glucoselösung im Gleichstrom mit Wasserstoff von oben nach unten durch eine festangeordnete Katalysatorschüttung durchgeführt wird. Dabei wird ein Nickel-Siliziumoxid-Fällkatalysator eingesetzt, der nach der Reduktion im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 673 K bis 723 K anschließend oberhalb von 673 K so lange mit einem Inertgasstrom von 300 bis 1000 V/Vh belastet wird, bis der Wasserstoff vollständig vom Katalysator desorbiert ist. Nach Abkühlung auf 433 K bis 333 K wird der Katalysator mit einem Inertgasstrom behandelt, in den Luft eindosiert wurde, bis im Abgas 1 bis 5 Vol-% Sauerstoff gemessen werden. Die Luftzufuhr wird beibehalten, bis die Temperatur auf 323 K abgesunken ist. Der Katalysator weist einen Nickelgehalt von 60 bis 75 % auf. Er wird vor Beginn der Hydrierung im Wasserstoffstrom aktiviert. Dabei ist wichtig, daß die Aktivierung des Nickel-Siliziumdioxid-Katalysators im Hydrierreaktor mit einer Wasserstoffbelastung von 4000 bis 8000 Nm³/t h bei einem Druck von 2 MPa bis 10 MPa nach folgendem Temperatur-Zeit-Programm erfolgt:

Aufheizen innerhalb von 3 Stunden auf 353 K
Aufheizen innerhalb von 2 Stunden auf 373 K
Aufheizen innerhalb von 12 Stunden auf 443 K
Halten der Temperatur während 5 Stunden bei 443 K.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer Katalysatorbelastung mit wäßriger Glucoselösung von 0,5 bis 1,5 t/th

und mit Wasserstoff von 1000 bis 12000 Nm³/t h durchgeführt, wobei der Wasserstoff im Kreislauf geführt wird. Die Glucoselösung weist dabei eine Konzentration von 35 % bis über 50 % Glucose auf, und der pH-Wert der Lösung liegt im Bereich von 3,5 bis 7. Außerdem ist erforderlich, daß der tablettenförmige Katalysator mit Abmessungen von 4 bis 6 mm Durchmesser und 4 bis 6 mm Höhe innerhalb des Reaktors in übereinander angeordneten Körben untergebracht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht bei hohen Reaktordurchsätzen und hohen Glucosekonzentrationen lange Standzeiten. Dadurch wird eine weitgehende Nutzung des Katalysators erreicht. Neben der Verringerung des Katalysatorverbrauches wird damit eine wesentliche Verkürzung der Stillstandszeiten möglich, die sich infolge des häufig erforderlichen Kontaktwechsels bei den bekannten Verfahren mit Festbett-Katalysatoren ergeben. Unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Sorbit hoher Reinheit gewonnen. Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlich, daß ein Glucoseumsatz von mindestens 99,8 % und eine Selektivität von mindestens 95 %, vorzugsweise mindestens 97 %, eingehalten wird.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Ein durch gemeinsame Fällung von Nickel und Siliziumdioxid aus Nickelsalzlösung und Natriumsilikatlösung hergestellter Nickel-Katalysator wird nach dem Erhitzen bei 623 K und nach dem Verformen zu Tabletten von 5 mm Durchmesser und 5 mm Höhe 8 Stunden bei 698 K im Wasserstoffstrom reduziert, im Wasserstoffstrom auf 353 K abgekühlt und anschließend bei dieser Temperatur eine Stunde im Inertgasstrom (Stickstoff) gespült. Danach wird der Katalysator mit einem Inertgas-Luft-Gemisch, das 1 Vol-% Sauerstoff im Eingang enthält, stabilisiert, bis keine merkliche Sauerstoffaufnahme durch den Katalysator erfolgt, d. h. die Sauerstoffkonzentrationen im Ein- und Ausgang des Stabilisierungsbehälters gleich sind. Die Belastung

beträgt in allen Fällen 500 V/Vh. Der Katalysator hat einen Nickelgehalt von 63 %.

200 g dieses Katalysators werden in einen Hochdruckversuchsreaktor eingebaut und in einem Wasserstoffstrom von 600 l/h innerhalb von 10 Stunden auf 443 K aufgeheizt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 398 K und Spülen des Reaktors mit Wasser unter 25 MPa Wasserstoffdruck wurde eine wäßrige Glucoselösung unter folgenden Bedingungen hydriert:

Druck 25 MPa, Temperatur 398 K, 1000 Nm³ Wasserstoffdurchgang/Stunde, pH-Wert der Glucoselösung 4,3. In Tabelle 1 sind die gemessenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 1

Glucosekonzentration (%)	50		30	
Belastung mit Glucoselösung (ml/h)	250	150	250	150
Umsatz der Glucose (%)	99,3	99,82	99,87	99,94
Sorbit-Selektivität (%)	91,8	90,0	94,1	93,2

In einem weiteren Versuch wird beginnend bei 398 K die Reaktionstemperatur bei Unterschreiten eines Umsatzes an Glucose von 99,8 % um je 5 Grad gesteigert bis eine Reaktionstemperatur von 418 K erreicht ist. Aus der bis zu diesem Zeitpunkt hydrierten Glucose und der eingesetzten Katalysatormenge wird der Katalysatorverbrauch bestimmt. Für die oben genannten Bedingungen wurden folgende Verbrauchswerte ermittelt:

Katalysatorverbrauch (g Kat./kg 50%ige Glucoselösung)	9,5	6,7	3,6	3,3
---	-----	-----	-----	-----

Beispiel 2 (erfindungsgemäßes Beispiel)

Ein durch gemeinsame Fällung von Nickel und Siliziumdioxid aus Nickelsalzlösung und Natriumsilikatlösung hergestellter Nickelkatalysator wird nach dem Erhitzen auf 623 K und nach dem Verformen zu Tabletten von 5 mm Durchmesser und 5 mm Höhe 8 Stunden bei 723 K im Wasserstoffstrom reduziert, 1 Stunde bei 723 K mit Stickstoff gespült und anschließend in dem Inertgasstrom auf 353 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird der Katalysator mit einem Inertgas-Luft-Gemisch, das im Eingang 1 Vol-% Sauerstoff enthält, stabilisiert, bis keine merkliche Sauerstoffaufnahme durch den Katalysator erfolgt, d.h. die Sauerstoffkonzentrationen am Ein- und Ausgang des Stabilisierungsbehälters gleich sind. Die Belastung beträgt in allen Fällen 500 V/Vh. Der Katalysator hat einen Nickelgehalt von 65 %.

200 g dieses Katalysators werden in einen Hochdruckversuchsreaktor eingebaut und in einem Wasserstoffstrom von $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ nach folgendem Temperatur-Zeit-Programm aufgeheizt:

Aufheizen innerhalb von 3 Stunden auf 353 K
 Aufheizen innerhalb von 2 Stunden auf 373 K
 Aufheizen innerhalb von 12 Stunden auf 443 K
 Halten der Temperatur während 5 Stunden bei 443 K

Nach Abkühlen auf 398 K und Spülen des Reaktors mit Wasser unter 25 MPa Wasserstoffdruck wurde eine wäßrige Glucoselösung unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 hydriert. In Tabelle 2 sind die gemessenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 2

Glucosekonzentration (%)	50		40	
Belastung mit Glucoselösung (ml/h)	250	150	250	150
Umsatz der Glucose (%)	99,84	99,92	99,93	100
Sorbit-Selektivität (%)	97,3	96,2	98,2	97,2

Der Katalysatorverbrauch wird in gleicher Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Für die oben genannten Bedingungen wurden folgende Verbrauchswerte ermittelt:

Katalysatorverbrauch (g Kat./kg 50%ige Glucose- lösung)	2,7	2,5	2,1	2,0
---	-----	-----	-----	-----

Ein Vergleich der Ergebnisse der beiden Beispiele macht deutlich, daß unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine höhere Selektivität, eine höhere Raum/Zeit-Ausbeute und eine wesentlich bessere Nutzung des Katalysators als bei den bekannten Verfahren erreicht wird.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Hydrierung von Glucose zu Sorbit, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung bei Temperaturen von 373 K bis 423 K, vorzugsweise bei 383 K bis 403 K, bei Wasserstoffdrücken von 5 MPa bis 30 MPa, vorzugsweise bei 15 MPa bis 25 MPa, bei Katalysatorbelastungen mit 35 bis über 50%iger Glucoselösung von 1,1 bis 1,5 t/th, bei einer Wasserstoffbelastung des Katalysators von 4000 bis 8000 Nm³/th und bei einem pH-Wert der Glucoselösung von 3,5 bis 7 in der Sumpfhase mit Führung der wäßrigen Glucoselösung im Gleichstrom mit dem Wasserstoff von unten nach oben durch eine fest angeordnete Katalysatorschüttung oder in der Rieselphase mit Führung der wäßrigen Glucoselösung im Gleichstrom mit dem Wasserstoff von oben nach unten durch eine fest angeordnete Katalysatorschüttung durchgeführt wird, wobei ein Nickel-Siliziumdioxid-Fällkatalysator eingesetzt wird, der nach der Reduktion im Wasserstoffstrom bei Temperaturen von 673 K bis 723 K anschließend oberhalb von 673 K so lange mit einem Inertgasstrom von 300 bis 1000 V/Vh, vorzugsweise 500 bis 800 V/Vh, belastet wird, bis der Wasserstoff vollständig vom Katalysator desorbiert ist und der dann nach Abkühlung auf 433 K bis 333 K mit einem Inertgasstrom behandelt wird, in den Luft eindosiert wird, bis im Abgas 1 bis 5 Vol-% Sauerstoff gemessen werden und die Luftzufuhr beibehalten wird, bis die Temperatur auf 323 K abgesunken ist, wonach der Katalysator einen Nickelgehalt von 60 bis 75 % aufweist und vor Beginn der Hydrierung im Wasserstoffstrom aktiviert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung des Nickel-Siliziumdioxid-Katalysators vor Beginn der Hydrierung im Hydrierreaktor mit einer Wasserstoffbelastung von 4000 bis 8000 Nm³/th bei einem Druck von 2 MPa bis 10 MPa nach folgendem Temperatur-Zeit-Programm erfolgt:

Aufheizen innerhalb von 3 Stunden auf 353 K
Aufheizen innerhalb von 2 Stunden auf 373 K
Aufheizen innerhalb von 12 Stunden auf 443 K
Halten der Temperatur während 5 Stunden bei 443 K.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß während der Hydrierung ein Glucoseumsatz von mindestens 99,8 % und eine Selektivität der Hydrierung zu Sorbit von mindestens 95 %, vorzugsweise mindestens 97 %, eingehalten werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Tablettenform mit einem Durchmesser von 4 bis 6 mm und einer Höhe von 4 bis 6 mm besitzt und innerhalb des Hydrierreaktors in 8 bis 12 übereinander angeordneten Körben untergebracht ist.