



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1  
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **147 842 B1**

4(51) **C 07 C 31/26**  
**C 07 C 29/14**  
**C 07 H 3/02**

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

---

(21)	WPC 07 C / 217 674 8	(22)	14.12.79	(45)	07.01.87
				(44)	22.04.81

---

(71) siehe (72)

(72) Aring, Heinz, Dr. Dipl.-Chem., 4500 Dessau, Tempelhofer Straße 22; Busch, Kurt; Förster, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Höhne, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Konetzke, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; König, Edgar, Dr. Dipl.-Chem.; Lamprecht, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Schulze, Paul-Gerhard, Dipl.-Chem.; Thätner, Richard, Dr., DD

---

(54) **Verfahren zur kontinuierlichen Hydrierung von Glucose**

---

### Erfindungsanspruch:

Verfahren zur kontinuierlichen Hydrierung von Glucose zu Sorbit in 30 bis 50%iger Lösung im Sumpffaseverfahren bei Temperaturen von 370K bis 420K, Drucken von 15MPa bis 30 MPa und Produktdurchsätzen von 0,3 bis 1,1V/V · h an stationär angeordneten Ni-SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Hydrierung bei Wasserstoffdurchsätzen des 5- bis 50fachen der theoretisch benötigten Wasserstoffmenge und an einem Katalysator durchgeführt wird, der nach dem an sich bekannten Fällen und Trocknen bei ansteigenden Temperaturen bis 825K über einen Zeitraum von 1 bis 10 Stunden getempert und anschließend bei hohen Preßdrucken verpillt wurde.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen katalytischen Hochdruckhydrierung von Glucose in wäßriger Lösung zu Sorbit in der Sumpffase 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 zur Sorbit ist eine bekannte Reaktion und wird in vielen Ländern großtechnisch durchgeführt. Am häufigsten werden Ni-Skelett, Ni-Träger- und Ni/Cu/Mn-Katalysatoren eingesetzt [1, 2]. Die kontinuierliche Glucosehydrierung wird im allgemeinen 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 höherem Sorbitgehalt 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 Apparateanteilen einen hohen erosiven Verschleiß, der kostenaufwendige spezielle technische Lösungen und häufigeres 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 Rieselfasehydrierung mit Festbett-Katalysator vermieden. Bei diesem Verfahren werden Glucoselösung und Wasserstoff von oben nach unten über den in senkrecht aufgestellten Rohrreaktoren befindlichen stückigen Katalysator geleitet. Für dieses Verfahren wurden Ni/SiO<sub>2</sub>- und Ni/Cu/Mn-Katalysatoren vorgeschlagen. Die erforderlichen Reaktionstemperaturen und -drücke sind gleich oder nur wenig höher als bei der Sumpffasehydrierung, jedoch erlaubt dieses Verfahren nur relativ niedrige Raum/Zeit-Ausbeuten und ergibt höhere Anteile epimerer Zuckeralkohole im Hydrierablauf als bei der Sumpffasehydrierung. Entscheidender Nachteil dieses Verfahrens ist aber die große Anfälligkeit gegenüber geringen Prozeßstörungen, die zu örtlichen Austrocknungen im Reaktor führen, wodurch Glucose am Katalysator karamelliert und diesen inaktiv macht.

Die Vermeidung der Nachteile bei der kontinuierlichen Hydrierung von Glucoselösung nach dem Sumpffaseverfahren mit suspendiertem Katalysator sowie nach dem Rieselfaseverfahren mit Festbett-Katalysatoren ist durch Anwendung des Sumpffaseverfahrens unter Einsatz von Festbettkatalysatoren möglich. Bei diesem Verfahren werden Glucoselösung und Wasserstoff von unten nach oben über den in senkrecht aufgestellten Rohrreaktoren befindlichen stückigen Katalysator geleitet. Dies erfordert aber besonders stabile, abriebfeste Katalysatoren, die zur Erzielung einer großen Raum/Zeit-Ausbeute zugleich eine hohe Aktivität bei hoher Schüttdichte besitzen müssen. Durch festeres Pressen beim Formen gebräuchlicher Katalysatoren entstehen zwar stückige Katalysatoren mit hoher mechanischer Festigkeit, die zugängliche Oberfläche und damit das katalytische Leistungsvermögen sind jedoch unbefriedigend. Auch die speziell für die Glucosehydrierung im Festbett-Sumpff-Reaktor vorgeschlagenen Katalysatoren, bestehend aus Nickel oder Kupfer auf Kieselgelstücken oder aus Stücken von angeätzten Legierungen des Kupfers oder Nickels mit Aluminium oder Silicium, entsprechen den Anforderungen nicht. Sie erlauben nur die Verarbeitung einer ca. 20%igen Glucoselösung. Die Raum/Zeit-Ausbeute liegt trotz Zusatz alkalisch reagierender anorganischer Stoffe nur bei 0,2V/V · h [3].

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Hydrierung von Glucose, bei dem eine laufende Katalysatordosierung und -abtrennung nicht erforderlich ist, bei dem die Nachteile der Rieselfasehydrierung umgangen werden und das eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute ermöglicht.

[1] Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie  
III. Aufgabe, Bd. 9, S. 674 ff., München 1957.

[2] DD-PS 33788.

[3] DE-PS 845340.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Hydrierung von Glucose in wäßriger Lösung im kontinuierlichen Sumpfpfase-Verfahren an stationär angeordneten stückigen Katalysatoren (Festbett-Sumpfreaktor) durchzuführen.

Die Hydrierung von Glucose in Festbett-Sumpfreaktoren ist wie bereits ausgeführt prinzipiell bekannt. Die ökonomisch und technisch vorteilhafte Nutzung dieser Verfahrensweise für die Glucosehydrierung erfordert jedoch einen mechanisch stabilen, stückigen Katalysator hoher katalytischer Aktivität. Gelöst wurde die Aufgabe dadurch, daß in üblicher Weise mit  $\text{NaCO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$  gefällte  $\text{Ni/SiO}_2$ -Katalysatoren nach der Trocknung 0,5 bis 50h, vorzugsweise 1 bis 10h, bei Temperaturen bis max. 825K, vorzugsweise 570K bis 670K, an Luft oder Inertgas thermisch behandelt werden. Dabei erfolgt eine Zersetzung vorliegender Hydroxy-Carbonate des Nickels und überraschend eine solche Gefügeveränderung, daß diese Katalysatoren unter hohen Preßdrücken zu mechanisch sehr langzeitstabilen stückigen Katalysatoren verpreßt werden können, ohne daß ihre zugängliche Oberfläche und damit ihre Aktivität gegenüber bekannten, mechanisch weniger stabilen Katalysatoren abfällt. Die Reduktion und Luftstabilisierung der so vorbehandelte Katalysatoren erfolgt wieder nach bekannten Methoden und hat wenig oder keinen Einfluß auf die mechanische Stabilität.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren werden im Hydrierreaktor mit Wasserstoff bei Temperaturen bis 470K aktiviert. Danach wird wäßrige Glucoselösung zusammen mit Wasserstoff unter einem Druck von 5MPa bis 30MPa und bei einer Temperatur von 370K bis 420K von unten her durch das Katalysatorbett geleitet und der Produktdurchsatz so eingestellt, daß am oberen Ende des Reaktors neben dem im Kreislauf geführten überschüssigen Wasserstoff fast vollständig hydrierte Lösung (Restglucosegehalt  $< 0,1\%$ ) abgezogen wird.

Die hohe Aktivität der erfindungsgemäß eingesetzten Festbett-Katalysatoren in Kombination mit der Prozeßführung nach dem Sumpfpfaseverfahren, bei dem infolge der Flüssigkeitssäule im Reaktor eine stete Benetzung des Katalysators sowie ein sehr guter Wärmeausgleich gegeben sind, ermöglicht analog der Verwendung von suspendiertem Katalysator die Verarbeitung einer bis zu 50%igen Glucoselösung. Bei simulierten Betriebsstörungen durch Energieabschaltung oder durch Überschreiten der vorgegebenen Glucosekonzentration gibt es keine die Katalysatoraktivität wesentlich beeinflussende Karamelisierungen.

Beim Rieselfaseverfahren mit Festbettkatalysatoren darf die Konzentration der Glucoselösung zur Vermeidung örtlicher Austrocknungen oder Überhitzungen und damit verbundener Katalysatorschädigungen nur maximal 42% betragen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Festbettkatalysatoren haben eine solche mechanische Stabilität, daß eine gleiche Gasbelastung wie die gebräuchliche beim Rieselfaseverfahren möglich ist, ohne daß nennenswerter Abrieb ausgetragen wird. Gefunden wurde jedoch, daß das Wasserstoff/Produkt-Verhältnis vorteilhaft auf  $1/5$  bis  $1/10$  des Rieselfaseverfahrens reduziert werden kann. Dies bewirkt keine Behinderung des Hydrierablaufs und führt nicht zu unerwünschten Reaktionen. Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Hydrierung von Glucose führt bei reduziertem Gasumlauf gegenüber den optimalen Werten des Rieselfaseverfahrens zu einer Vergrößerung der Raum/Zeit-Ausbeute bis zu 40% bei gleichzeitiger Absenkung des Gehaltes an epimeren Zuckeralkoholen im erhaltenen Sorbit. Ferner ist im Vergleich zum Rieselfaseverfahren die Hydrierung bei niedrigerer Temperatur möglich, wodurch Energieeinsparungen und weitere Produktverbesserungen möglich werden. Zusammenfassend erweist sich das erfindungsgemäße Verfahren als ökonomisch vorteilhaft. Der durchschnittlich höhere Gehalt an Sorbit im Hexit begünstigt den Einsatz des Produktes auf medizinischem Gebiet, z. B. für Infusionslösungen, und ergibt im Falle der Weiterverarbeitung zu Ascorbinsäure besonders hohe Ausbeuten. Die ohne Störungen stabil fahrbare hohe Glucosekonzentration von 42 bis 50% ergibt beim Hydrierverfahren selbst sowie bei der Aufarbeitung gegenüber dem derzeitigen Stand Energieeinsparungen und Kapazitätsgewinn. Durch die erfindungsgemäße Lösung werden gegenüber dem Rieselfaseverfahren durchschnittlich 0,5 bis 1,5kg geringere Katalysatorverbrüche je t Sorbitlösung 50%ig erzielt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird an folgenden Beispielen näher erläutert.

### Beispiel 1 (Rieselfaseverfahren mit handelsüblichem Katalysator)

600kg eines handelsüblichen  $\text{Ni/SiO}_2$ -Katalysators, der in Form zylindrischer 5mm-Tabletten vorliegt, werden in einen senkrecht aufgestellten Rohrreaktor gefüllt und unter einem Wasserstoff-Kreislauf von  $3000\text{Nm}^3/\text{h}$  und einem Druck von 25MPa bis auf 393K aufgeheizt. Anschließend wird mit einem Durchsatz von  $500\text{kg}/\text{h}$  2 Stunden Wasser und danach 42%ige Glucoselösung gemeinsam mit dem Kreislauf-Wasserstoff von oben in den Reaktor geleitet. Nach Einstellung stationärer Betriebsverhältnisse hat der Ablauf folgende Kennzahlen:

Restglucosegehalt	0,12 %
Sorbitgehalt im Hexit:	97,1 %
Farbe:	farblos

Bei mehrtägigem Betrieb bleiben die Kennwerte stabil.

Nach Absenkung der Wasserstoff- Kreislaufmenge auf  $500\text{Nm}^3/\text{h}$  und Einstellung stationärer Betriebsverhältnisse hat der Hydrierablauf folgende Kennzahlen:

Restglucosegehalt	0,28 %
Sorbitgehalt im Hexit	96,4 %
Farbe	bräunlich gefärbt

Nach 2tägigem Betrieb ergeben sich folgende Kennzahlen:

Restglucosegehalt	1,3 %
Sorbitgehalt im Hexit	95,5 %
Farbe	braun, karamelisiertes Produkt

### Beispiel 2 Festbett-Sumpfpfaseverfahren mit handelsüblichem Katalysator)

600kg eines handelsüblichen  $\text{Ni/SiO}_2$ -Katalysators, der in Form zylindrischer 5mm-Tabletten vorliegt, die mit einem Preßdruck von  $4 \cdot 10^8\text{Pa}$  verpillt werden, werden in einen senkrecht aufgestellten Rohrreaktor gefüllt und unter einem Wasserstoffkreislauf von  $500\text{Nm}^3/\text{h}$  entsprechend  $0,8\text{Nm}^3\text{H}_2/\text{kg}$  Katalysator und Stunde und einem Druck von 25MPa bis auf 393K aufgeheizt. Anschließend wird mit einem Durchsatz von  $500\text{kg}/\text{h}$  2 Stunden Wasser und danach 50%ige Glucoselösung entsprechend  $0,42\text{kg}$  Glucose/kg Katalysator und Stunde gemeinsam mit dem Kreislaufwasserstoff von unten in den Reaktor geleitet. Nach Umstellung von Wasser auf Glucoselösung kommt es zu starkem Austrag von Katalysatorabrieb, die Glucosegehalte im

Hydrierablauf steigen laufend von anfangs 0,13% auf Werte > 1% nach 2 Tagen. Im Reaktor befindet sich nur noch schlammiger Katalysatorabrieb.

#### Beispiel 3 (erfindungsgemäßes Verfahren)

In bekannter Weise mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$  gefällter und getrockneter  $\text{Ni/SiO}_2$ -Katalysator wird an Luft 4 Stunden ansteigend bis 625 K geröstet. Danach wird der geröstete Katalysator zu zylindrischen 5 mm-Tabletten, die mit einem Preßdruck von  $10 \cdot 10^8 \text{ Pa}$  verpillt wurden, verpreßt und nach bekannten Methoden reduziert und stabilisiert. 600 kg dieses Katalysators werden in einen senkrecht aufgestellten Rohrreaktor gefüllt und unter einem Wasserstoff-Kreislauf von  $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  entsprechend  $0,8 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  Katalysator und Stunde und einem Druck von 25 MPa bis auf 388 K aufgeheizt. Anschließend wird mit einem Durchsatz von  $600 \text{ kg/h}$  2 Stunden Wasser und danach 50%ige Glucoselösung entsprechend  $0,50 \text{ kg Glucose/kg}$  Katalysator und Stunde gemeinsam mit dem Kreislauf-Wasserstoff von unten in den Reaktor geleitet. Nach Einstellung stationärer Betriebsverhältnisse hat der Hydrierablauf folgende Kennzahlen:

Restglucosegehalt	0,09 %
Sorbitgehalt im Hexit	98,4 %
Farbe	farblos

Bei mehrtägigem Betrieb bleiben die Kennwerte stabil, ein nennenswerter Katalysatorabrieb und -austag tritt nicht auf. Nach Simulierung eines Energieausfalls von 30 Minuten wurde bei Wiederanfahrt keine Störung im Hydrierprozeß festgestellt. Die Kennzahlen nach Einstellung stationärer Betriebsverhältnisse betragen:

Restglucosegehalt	0,11 %
Sorbitgehalt im Hexit	98,8 %
Farbe	farblos

Die Kennzahlen nach der simulierten Betriebsstörung zeigen nur unwesentliche Unterschiede von den Ausgangswerten. Nach einer Betriebszeit von 22 Tagen muß die Reaktionstemperatur um 10 K erhöht werden. Produktdurchsatz und Kennzahl des hydrierten Produktes sind fast unverändert.

#### Beispiel 4 (Festbett/Sumpffaseverfahren mit handelsüblichem Katalysator, der mit einem Preßdruck von $10 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ verpreßt wurde)

600 kg eines handelsüblichen  $\text{Ni/SiO}_2$ -Katalysators, der in Form zylindrischer 5 mm-Tabletten mit einem Preßdruck von  $10 \cdot 10^8 \text{ Pa}$  verpillt wurde, werden in einen senkrecht aufgestellten Rohrreaktor gefüllt und bei einem Wasserstoffkreislauf von  $500 \text{ Nm}^3/\text{h}$  entsprechend  $0,8 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{kg}$  Katalysator und Stunde und einem Druck von 25 MPa bis auf 393 K aufgeheizt. Anschließend wird mit einem Durchsatz von  $300 \text{ kg/h}$  2 Stunden Wasser und danach 50%ige Glucoselösung entsprechend  $0,25 \text{ kg Glucose/kg}$  Katalysator und Stunde gemeinsam mit Kreislaufwasserstoff von unten in den Reaktor eingeleitet. Der Hydrierablauf hat folgende Kennzahlen:

Restglucosegehalt	0,25 %
Sorbitgehalt im Hexit	92 %

Der Glucosegehalt steigt innerhalb von 2 Tagen auf > 1% an. Das Produkt ist zu diesem Zeitpunkt durch Karamelisierung gelb gefärbt und hat einen unangenehmen Geruch und Geschmack.

#### Beispiel 5

600 kg eines nach Beispiel 3 hergestellten Katalysators werden in einem senkrecht aufgestellten Rohrreaktor eingefüllt und bei einem Wasserstoffkreislauf von  $150 \text{ Nm}^3/\text{h}$  entsprechend  $0,25 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  Katalysator und Stunde und einem Druck von 25 MPa bis auf 389 K aufgeheizt. Anschließend wird mit einem Durchsatz von  $600 \text{ kg/h}$  2 Stunden Wasser und danach 50%ige Glucoselösung entsprechend  $0,50 \text{ kg Glucose/kg}$  Katalysator und Stunde gemeinsam mit dem Kreislauf-Wasserstoff von unten in den Reaktor eingeleitet. Der Hydrierablauf hat folgende Kennzahlen:

Restglucosegehalt	0,15 %
Sorbitgehalt im Hexit	90 %
Farbe	hellgelb
Geruch und Geschmack	unangenehm

Bereits nach 2 Tagen Laufzeit ist der Restglucosegehalt auf über 1% angestiegen und die Farbe des Ablaufes braun. Das Produkt läßt sich nicht für den Lebensmittelsektor verwenden.

Dieses Beispiel zeigt, daß bei Unterschreitung des erfindungsgemäß erforderlichen Gasumlaufes eine stabile Hydrierung der Glucose trotz Einsatz des erfindungsgemäß behandelten Katalysators nicht mehr gewährleistet ist.

#### Beispiel 6 (erfindungsgemäßes Beispiel)

600 kg eines nach Beispiel 3 hergestellten Katalysators werden in einem senkrecht aufgestellten Rohrreaktor eingefüllt und bei einem Wasserstoffkreislauf von  $240 \text{ Nm}^3/\text{h}$  entsprechend einem Wasserstoff/Katalysatorverhältnis von  $0,4 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  Katalysator und Stunde und einem Druck von 25 MPa bis auf 388 K aufgeheizt. Anschließend wird mit einem Durchsatz von  $600 \text{ kg/h}$  2 Stunden Wasser und danach 50%ige Glucoselösung entsprechend einem Glucose/Katalysatorverhältnis von  $0,5 \text{ kg Glucose/kg}$  Katalysator und Stunde von unten in den Reaktor eingeleitet.

Der Hydrierablauf hat folgende Kennzahlen:

Restglucosegehalt	0,08 %
Sorbitgehalt im Hexit	98,1 %
Farbe	farblos

Bei mehrtägigem Betrieb bleiben die Kennwerte stabil.

#### Beispiel 7 (erfindungsgemäßes Beispiel)

600 kg eines nach Beispiel 3 hergestellten Katalysators werden in einem senkrecht aufgestellten Rohrreaktor eingefüllt und bei einem Wasserstoffkreislauf von  $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  entsprechend einem Wasserstoff/Katalysatorverhältnis von  $1,7 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  Katalysator

und Stunde und einem Druck von 25 MPa bis auf 388 K aufgeheizt. Anschließend wird mit einem Durchsatz von 600 kg/h 2 Stunden Wasser und danach 50%ige Glucoselösung entsprechend einem Glucose/Katalysator-Verhältnis von 0,5 kg Glucose/kg Katalysator und Stunde von unten in den Reaktor eingeleitet.

Der Hydrierablauf hat folgende Kennzahlen:

Restglucosegehalt	0,11 %
Sorbitgehalt im Hexit	97,9 %
Farbe	farblos

Bei mehrtägigem Betrieb bleiben die Kennwerte stabil.

---