



Wirtschaftspatent

Erteilt gemä§ 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

206 149

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

C 07 C 31/26

C 07 C 29/136

B 01 J 23/74

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

WP C 07 C/ 2366 480

(22) 11.01.82

(44) 18.01.84

) siehe (72)

ARING, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; FOERSTER, HORST, DR. DIPL.-CHEM.;  
 SCHULZE, PAUL, GERHARD, DIPL.-CHEM.; THIEL, ROLF, DD;  
 SENS, WILLI, DIPL.-CHEM.; LAMBRECHT, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.;  
 THAETNER, RICHARD, DR. DIPL.-CHEM.; PHILIPP, HANNES, DIPL.-CHEM.; DD;  
 KOEGLER, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.; DD;

) siehe (72)

KACZMAREK, GUENTER VEB DEUTSCHES HYDRIERWERK RODLEBEN 4530 ROSSLAU POSTFACH 140

) VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HYDRIERUNG VON GLUCOSE

7) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydrierung von Glucose, bei dem mit geringem Katalysatorverbrauch und hohen Durchsätzen durch die Hydrieranlage Sorbit mit hoher Reinheit gewonnen wird. Die Aufgabe, die Hydrierung von Glucose zu Sorbit unter solchen Bedingungen durchzuführen, daß bei hohen Katalysatorbelastungen eine hohe Selektivität der Reaktion und eine weitgehende Nutzung des Katalysators zu realisieren sind, wird gelöst, indem die Hydrierung bei 353 K bis 423 K, 4 bis 28 MPa Wasserstoffdruck, Katalysatorbelastungen mit 30 bis über 50%iger Glucoselösung von 1 bis 1,7 t/th, Wasserstoffbelastungen des Katalysators von 100 bis 9000 Nm<sup>3</sup> und bei pH-Werten von 3 bis 7,5 mit einem fest angeordneten Nickel-SiO<sub>2</sub>-Katalysator durchgeführt wird, der einen Nickelgehalt von 55 bis 65% aufweist und durch schichtenweise gemeinsame Fällung von Nickel und Träger hergestellt wird, wobei in der ersten Stufe ein Nickelsilikat mit einem Ni-SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von ca. 1,5:1 ausgefällt wird, auf das in der zweiten Stufe weiteres Nickel niedergeschlagen wird.



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

206 149

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

C 07 C 31/26

C 07 C 29/136

B 01 J 23/74

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

WP C 07 C/ 2366 480

(22) 11.01.82

(44) 18.01.84

siehe (72)

ARING, HEINZ, DR. DIPL.-CHEM.; FOERSTER, HORST, DR. DIPL.-CHEM.;  
SCHULZE, PAUL GERHARD, DIPL.-CHEM.; THIEL, ROLF, DD;  
SENS, WILLI, DIPL.-CHEM.; LAMBRECHT, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.;  
THAETNER, RICHARD, DR. DIPL.-CHEM.; PHILIPP, HANNES, DIPL.-CHEM., DD;  
KOEGLER, WOLFGANG, DIPL.-CHEM., DD;

siehe (72)

KACZMAREK, GUENTER VEB DEUTSCHES HYDRIERWERK RODLEBEN 4530 ROSSLAU POSTFACH 140

1) VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HYDRIERUNG VON GLUCOSE

7) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Hydrierung von Glucose, bei dem mit geringem Katalysatorverbrauch und hohen Durchsätzen durch die Hydrieranlage Sorbit mit hoher Reinheit gewonnen wird. Die Aufgabe, die Hydrierung von Glucose zu Sorbit unter solchen Bedingungen durchzuführen, daß bei hohen Katalysatorbelastungen eine hohe Selektivität der Reaktion und eine weitgehende Nutzung des Katalysators zu realisieren sind, wird gelöst, indem die Hydrierung bei 353 K bis 423 K, 4 bis 28 MPa Wasserstoffdruck, Katalysatorbelastungen mit 30 bis über 50%iger Glucoselösung von 1 bis 1,7 t/th, Wasserstoffbelastungen des Katalysators von 100 bis 9000 Nm<sup>3</sup> und bei pH-Werten von 3 bis 7,5 mit einem fest angeordneten Nickel-SiO<sub>2</sub>-Katalysator durchgeführt wird, der einen Nickelgehalt von 55 bis 65% aufweist und durch schichtenweise gemeinsame Fällung von Nickel und Träger hergestellt wird, wobei in der ersten Stufe ein Nickelsilikat mit einem Ni-SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von ca. 1,5:1 ausgefällt wird, auf das in der zweiten Stufe weiteres Nickel niedergeschlagen wird.

Zur PS Nr. 206.149.

ist eine Zweitschrift erschienen.

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

236648 0

Titel der Erfindung

Verfahren zur selektiven Hydrierung von Glucose

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von wäßriger Glucoselösung zu hochreinem Sorbit.

Charakteristik 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 [1,2,3,7]. 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 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 Apparate-tteilen 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-Sumpfb-Reaktor, bei dem Glucoselösung und Wasserstoff von unten nach oben über den Katalysator geleitet werden, möglich. Für diese Verfahren wurden Ni/SiO<sub>2</sub>-, Ni/Cu/Mn- und Ni/Cu/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren vorgeschlagen. Die Reaktionstemperaturen und -drücke bei den Festbettverfahren sind gleich oder niedriger als bei der kontinuierlichen Sumpfbphasehydrierung 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 es, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, Glucose mit geringem Katalysatorverbrauch und hohen Raum/Zeit-Ausbeuten zu Sorbit hoher Reinheit zu hydrieren.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Hydrierung von Glucose zu Sorbit unter solchen Bedingungen durchzuführen, daß bei hohen Katalysatorbelastungen eine hohe Selektivität der Reaktion und eine weitgehende Nutzung des Katalysators ermöglicht wird. Die Aufgabe wird gelöst, indem erfindungsgemäß die Hydrierung bei Temperaturen von 353 K bis 423 K, Wasserstoffdrücken von 4 MPa bis 28 MPa, Katalysatorbelastungen mit 30 bis 50 %iger Glucoselösung von 1 bis 1,7 t/th, Wasserstoffbelastungen des Katalysators von 3 000 bis 9 000 Nm<sup>3</sup>/th und pH-Werten der Glucoselösung von 3 bis 7,5 in der Sumpfbphase 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 unter Verwendung eines Nickel-SiO<sub>2</sub>-Fällkatalysators durchgeführt wird, der durch gemeinsame Fällung des Nickels und des Trägers mit einem Fällungsmittel hergestellt wird, wobei im ersten Schritt aus einer Mischung der Lösungen des Fällungsmittels, vorzugsweise Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und des Alkalisilikates durch Zugabe von Nickelnitratlösung ein Nickel-

silikat mit einem Nickel-SiO<sub>2</sub>-Gewichtsverhältnis von ca. 1,5 : 1 gebildet und die Suspension des Nickelsilikates bei 325 K mindestens 60 Minuten gerührt wird und anschließend im zweiten Schritt Zugabe von weiterer Nickellösung erfolgt und nach Filtration, Waschen, Trocknen, Glühen und Verformen im Wasserstoffstrom reduziert, der Wasserstoff vom Katalysator vollständig desorbiert und der Katalysator anschließend mit sauerstoffhaltigem Inertgas stabilisiert wird, wonach der Katalysator 55 bis 65 Gew.-% Nickel enthält und vor Beginn der Hydrierung im Wasserstoffstrom aktiviert wird.

Dabei ist wichtig, daß die Aktivierung des Nickel-SiO<sub>2</sub>-Katalysators vor Beginn der Hydrierung im Hydrierreaktor mit einer Wasserstoffbelastung von 3 000 bis 9 000 Nm<sup>3</sup>/ht bei einem Druck von 2 MPa bis 20 MPa nach folgendem Temperatur-Zeit-Programm erfolgt:

Aufheizen innerhalb von 2 bis 4 Stunden auf 353 K

Aufheizen innerhalb von 1 bis 3 Stunden auf 373 K

Aufheizen innerhalb von 10 bis 15 Stunden auf 443 K.

Während der Hydrierung ist ein Glucoseumsatz von mindestens 99,8 % und eine Selektivität der Hydrierung zu Sorbit von mindestens 97 % einzuhalten. Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist außerdem, daß der Katalysator Tablettenform mit einem Durchmesser von 4 bis 6 mm und eine Höhe von 4 bis 6 mm besitzt und innerhalb des Hydrierreaktors in übereinander angeordneten Körben untergebracht ist. Als Hydriertemperatur ist der Bereich von 373 K bis 413 K besonders günstig.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht bei hohen Reaktordurchsätzen und hohen Glucosekonzentrationen lange Laufzeiten des Katalysators. Dadurch wird eine weitgehende Nutzung des Katalysators erreicht. Neben der Verringerung des Katalysatorverbrauchs wird damit eine wesentliche Verkürzung der Stillstandszeiten möglich, die sich infolge des häufig erforderlichen Katalysatorwechsels bei den bekannten Verfahren ergeben. Unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Sorbit hoher Reinheit gewonnen.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Ein Nickel-SiO<sub>2</sub>-Fällkatalysator wurde nach folgender Rezeptur hergestellt:

3,1 kg Natriumkarbonat wurden in 8 l Wasser aufgeschlämmt und auf 335 K erwärmt. Innerhalb von 2 Stunden wurden unter starkem Rühren 4,45 l einer Lösung von Natriumsilikat mit einem Gehalt von 45 g Siliciumdioxid/l und 7 l einer Nickelnitratlösung mit einem Nickelgehalt von 160 g Ni/l gleichzeitig in die Natriumkarbonataufschlammung gegeben. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen 10 Stunden bei 425 K getrocknet, bei 623 K gegläht, verformt, im Wasserstoffstrom bei 725 K reduziert, der Wasserstoff bei dieser Temperatur mit Hilfe eines Stickstoffstromes vollständig vom Katalysator desorbiert und der Katalysator nach dem Abkühlen auf 353 K in einem Stickstoffstrom mit einem Sauerstoffgehalt von 1 Vol.-% stabilisiert. Der Katalysator hatte einen Nickelgehalt von 74 %. 200 g dieses Katalysators wurden 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, 1 000 Normalliter Wasserstoffdurchgang/Stunde, pH-Wert der Glucoselösung 4

In Tabelle 1 sind die gemeinsamen Werte zusammengestellt.

Tabelle 1

| Glucosekonzentration (%)           | 50    |       | 30    |       |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Belastung mit Glucoselösung (ml/h) | 300   | 200   | 300   | 200   |
| Umsatz der Glucose (%)             | 99,68 | 99,79 | 99,89 | 99,96 |
| Sorbit-Selektivität (%)            | 96,4  | 96,1  | 97,2  | 96,5  |

In einem weiteren Versuch wurde 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 wurde. Aus der bis zu diesem Zeitpunkt hydrierten Glucosemenge und der eingesetzten Katalysatormenge wurde der Katalysatorverbrauch bestimmt.

Für die oben genannten Bedingungen wurden folgende Verbrauchswerte ermittelt:

|                                                              |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| Katalysatorverbrauch<br>(g Kat/kg 50%ige Glucose-<br>lösung) | 2,86 | 2,62 | 2,27 | 2,14 |
|--------------------------------------------------------------|------|------|------|------|

### Beispiel 2

Ein Nickel-SiO<sub>2</sub>-Fällkatalysator wurde nach folgender Rezeptur hergestellt:

2,5 kg Natriumkarbonat wurden in 6 l Wasser aufgeschlämmt und auf 335 K erwärmt. Innerhalb von 30 Minuten wurden unter starkem Rühren 6,6 l einer Lösung von Natriumsilikat mit einem Gehalt von 45 g Siliciumdioxid/l zugegeben. Anschließend wurden 3 l einer Nickelnitratlösung mit einem Gehalt von 150 g Nickel/l innerhalb von 2 Stunden zudosiert. Die Suspension wurde dann 1 Stunde bei 335 K gerührt. Danach wurden weitere 3,5 l einer Nickelnitratlösung mit einem Gehalt von 150 g Nickel/l innerhalb von 2 Stunden in die Fällsuspension eingeleitet. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen 10 Stunden bei 425 K getrocknet, bei 623 K geglüht, zu Tabletten von 5 mm Durchmesser und 5 mm Höhe verformt, im Wasserstoffstrom bei 725 K reduziert, der Wasserstoff bei dieser Temperatur mit Hilfe eines Stickstoffstromes vollständig vom Katalysator desorbiert und der Katalysator nach dem Abkühlen auf 353 K in einem Stickstoffstrom mit einem Sauerstoffgehalt von 1 Vol.-% stabilisiert. Der Katalysator hatte einen Nickelgehalt von 61,2 %.

200 g dieses Katalysators wurden in einen Hochdruckversuchsreaktor eingebaut und in einem Wasserstoffstrom von 1000 l/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 338 K und Spülen des Reaktors mit Wasser unter 25 MPa Wasserstoffdruck wurde eine wäßrige Glucoselösung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hydriert. In Tabelle 2 sind die gemessenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 2

| Glucosekonzentration (%)                | 50    |       | 40   |      |
|-----------------------------------------|-------|-------|------|------|
| Belastung mit Glucose-<br>lösung (ml/h) | 300   | 200   | 300  | 200  |
| Umsatz der Glucose (%)                  | 99,92 | 99,98 | 100  | 100  |
| Sorbit-Selektivität (%)                 | 98,3  | 97,2  | 98,7 | 97,9 |

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

|                                                             |      |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| Katalysatorverbrauch<br>(g Kat/kg 50 %ige<br>Glucoselösung) | 2,32 | 2,13 | 1,89 | 1,73 |
|-------------------------------------------------------------|------|------|------|------|

Die Ergebnisse aus dem Beispiel 2 machen 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 realisiert werden kann.

## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur selektiven Hydrierung von Glucose zu Sorbit bei Temperaturen von 353 K bis 423 K, Wasserstoffdrücken von 4 MPa bis 28 MPa, Katalysatorbelastungen mit 30 bis 50 %iger Glucoselösung von 1,0 bis 1,7 t/th, Wasserstoffbelastungen des Katalysators von 3 000 bis 9 000 Nm<sup>3</sup>/th und bei pH-Werten der Glucoselösung von 3 bis 7,5 in der Sumpffphase mit Führung der wäßrigen Glucoselösung im Gleichstrom mit dem Wasserstoff von oben nach unten durch eine fest angeordnete Katalysatorschüttung dadurch gekennzeichnet, daß ein Nickel-SiO<sub>2</sub>-Fällkatalysator eingesetzt wird, der durch gemeinsame Fällung des Nickels und des Trägers mit einem basischen Fällungsmittel hergestellt wird, wobei im ersten Schritt aus einer Mischung der Lösungen des Fällungsmittels, vorzugsweise Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, und des Alkalisilikates durch Zugabe von Nickelnitratlösung ein Nickelsilikat mit einem Nickel-SiO<sub>2</sub>-Gewichtsverhältnis von ca. 1,5 : 1 gebildet und die Suspension des Nickelsilikates bei 325 K mindestens 60 Minuten gerührt wird und anschließend im zweiten Schritt Zugabe von weiterer Nickellösung erfolgt und nach Filtration, Waschen, Trocknen, Glühen und Verformen im Wasserstoffstrom reduziert, der Wasserstoff vom Katalysator vollständig desorbiert und der Katalysator anschließend mit sauerstoffhaltigem Inertgas stabilisiert wird, wonach der Katalysator 55 bis 65 Gew.-% Nickel enthält und vor Beginn der Hydrierung im Wasserstoffstrom aktiviert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung des Nickel-SiO<sub>2</sub>-Katalysators vor Beginn der Hydrierung im Hydrierreaktor mit einer Wasserstoffbelastung von 3 000 bis 9 000 Nm<sup>3</sup>/th bei einem Druck von 2 MPa bis 20 MPa nach folgendem Temperatur-Zeit-Programm erfolgt:
  - Aufheizen innerhalb von 2 bis 4 Stunden auf 353 K
  - Aufheizen innerhalb von 1 bis 3 Stunden auf 373 K
  - Aufheizen innerhalb von 10 bis 15 Stunden auf 443 K
  - Halten der Temperatur während 2 bis 3 Stunden bei 443 K.
3. Verfahren nach Punkt 1 bis 2, 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 übereinander angeordneten Etagen untergebracht ist.