

INDUSTRIAL REVIEW — AUS DER INDUSTRIE

ERFAHRUNGEN AUF DEM GEBIET DER SORBITERZEUGUNG IN UNGARN

Von

E. HAIDEGGER, J. PÉTER, I. GÉMES und J. KÁROLYI

(Ministerium für Schwerindustrie, Institut für Hochdruckforschung)

Die Sorbitproduktion ist während der letzten 10—15 Jahre in der ganzen Welt in enormem Ansteigen begriffen. Es meldeten sich neue Verbraucher, und die steigenden Bedürfnisse führten zur Entwicklung von neuen, modernen Technologien [1]. In den

material geworden. Zu Beginn der 1960er Jahre wurden in den Vereinigten Staaten 29% des hergestellten Sorbits zur Herstellung von Vitamin C verwendet. Von der Gesamtproduktion wurden zur Erzeugung von Heilmitteln 13%, für die Nahrungsmittelindustrie

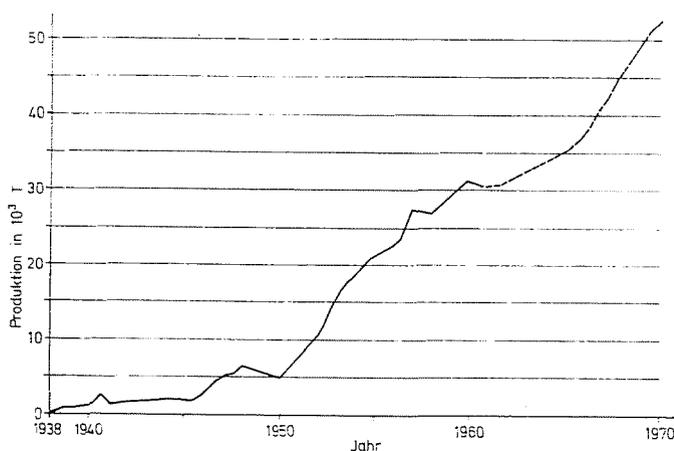


Abb. 1. Sorbitproduktion der Vereinigten Staaten

Vereinigten Staaten — wo man heute das meiste Sorbit erzeugt — hat sich die Sorbitproduktion zwischen 1938 und 1963 so entwickelt, wie dies die Abb. 1 darstellt [2]. Den voraussichtlichen Verbrauch bis 1970 bezeichnet die gestrichelte Linie.

Die Kapazität der Sorbitproduktion der Vereinigten Staaten betrug 1964: 59 500 t. Die Sorbitproduktion Japans betrug 1960: 3600 t und erreichte 1964: 11 600 t [3].

Bis zu den 30er Jahren wurde der Sorbit aus Früchten in Laboratorien gewonnen und zu diabetischen Präparaten verwendet. Später meldeten sich neue Verbraucher und der Sorbit ist in vielen Industriezweigen ein unentbehrliches Ausgangs- bzw. Hilfsmate-

rial verwendet; die Industrie der Kosmetik und Zahnpastenerzeugung, die Produktion von oberflächen-aktiven Stoffen, die Herstellung von Alkydharzen und Schaum-Polyuretanen sowie andere Verwendungsgebiete verbrauchen je 11% [4].

Wie ersichtlich, benötigt die Produktion von Vitamin C fast ein Drittel des erzeugten Sorbits. Das Vitamin C ist heute schon ein Zubehör vieler Nahrungsmittel geworden. Seine Verwendung erstreckt sich für die Verbesserung der Backfähigkeit des Mehls, der Gärungseigenschaften und der Färbung des Weins. Für den steigenden Verbrauch von Vitamin C ist es kennzeichnend, daß die Jahresproduktion der Vereinigten Staaten

von 850 t im Jahre 1954, bis 1964 schon auf 2940 t gestiegen ist, und sich in Japan in derselben Zeit von 45 t auf 610 t erhöhte [5].

Ebenso benützt man die chemischen Eigenschaften des Sorbits in der Industrie von synthetischen Waschmitteln für die Erzeugung von Sorbinaten, die ausgezeichnete Emulgiermittel sind und bei der Herstellung von Sorbit-Fettsäure-Estern durch Wasserentzug im Rahmen der Moleküle erzeugt werden können. Bei der *Produktion von Alkydharzen und Schaum-Polyuretanen* wird er gleichfalls als chemisches Hilfsmittel verwendet.

In anderen Verwendungsgebieten hat sich der Sorbit wegen seiner vorteilhaften physikalischen Eigenschaften verbreitet. Seine über 80% konzentrierten wässrigen Lösungen erreichten Viskositäten von einigen Tausend cP. Seine Hygroskopität ist mäßig, sie ist niedriger als beim Glycerin. Auf den Einfluß der Feuchtigkeit der Umgebung verändert die wässrige Lösung ihren Wassergehalt nur sehr zögernd und der Gleichgewichtszustand stellt sich nur langsam ein. Diesem Merkmal ist seine hervorragende Feuchtigkeitstabilisierungswirkung zu verdanken. Er ist nicht flüchtig und man kann ihn auch mit Wasserdampf nicht abdestillieren. Im Gegensatz zu Alkoholen mit niedrigerem Molekulargewicht, hemmt er die Schaumbildung nicht, sondern fördert sie.

Zu seinen hervorragenden Eigenschaften zählt es ferner, daß der Sorbit nicht giftig, farblos, geruchlos, angenehm süßlich schmeckend und stabil ist. Infolge seiner günstigen Eigenschaften hat er das Glycerin aus vielen Verwendungsgebieten verdrängt. Dies ist auch darum bedeutsam, weil sein Preis um ungefähr 30% geringer ist als der des Glycerins.

In der *kosmetischen Industrie* wird der Sorbit in weitem Kreis zur Herstellung von Kremen, Haarpflegemitteln, Gelees, Seifen, Handwaschpasten, Gesichtswassern usw. verwendet. Er verleiht den Produkten eine gute und angenehme Schmierbarkeit und gibt stabile Emulsionen, irritiert die Haut bei keiner Konzentration, stabilisiert gut den Wassergehalt des Produkts und hemmt nicht die Schaumbildung. Sein Geschmack kommt

dem des natürlichen Zuckers sehr nahe und so eignet er sich auch zur Erzeugung von Zahnkremen [6].

In der *Tabakindustrie* läßt sich die Verstaubung des Tabaks dadurch behindern, daß man seinen Feuchtigkeitsgehalt auf einer gleichen Stufe hält. Dazu muß man einen nicht feuchtigen, nicht giftigen Stoff verwenden, der mit seinem eigenen und den von seinen Verbrennungsprodukten herührenden Geruch den Geschmack des Tabakrauches nicht ungünstig beeinflusst. Der Sorbit ist ein idealer Stoff für diesen Zweck. Das Äthylenglykol ist giftig, und bei der Verbrennung von Glycerin entstehen unangenehm riechende Stoffe, so z. B. das Akrolein. Der Sorbit ist nicht giftig, nicht flüchtig und seine Verbrennungsprodukte sind ähnlich wie jene, die bei der Verbrennung von den im Tabak vorkommenden Zuckern entstehen.

In der *Textilindustrie* benützt man den Sorbit zur Stabilisierung der Feuchtigkeit von Garnen, zum Schlichten und zur Mercerisation. Er kann auch in der Textilfärberei, die viel Glycerin benötigt, mit gutem Erfolg verwendet werden. Beim Druck der Textilien erhöht er die Schärfe der Konturen, die Tiefe der Farben und den Glanz.

Auch in der *Arznei- und Heilkunde* sind viele Anwendungsmöglichkeiten bekannt. Bei der Herstellung der Arzneipräparate werden dieselben Eigenschaften ausgenützt wie bei der Verwendung in der kosmetischen Industrie. Da er fermentativ abbaubar ist, kann man ihn für Versüßung verwenden. Im Organismus verwandelt er sich langsam in Zucker, dann rasch zu Glykogen und erhöht dadurch nicht den Insulinbedarf des Organismus. Der Kaloriengehalt ist mit dem der Glykose gleich, 390 kcal/100 g. Darum erzeugt man diabetische Nahrungsmittel mit Sorbit. Wird er als Versüßungsmittel verwendet, so mengt man dem Sorbit eine künstliche Versüßungslösung, z. B. Natriumcyklammat bei; dann den Süßigkeitsgrad von Saccharose mit 1,0 gerechnet, beträgt er beim Sorbit nur 0,48. Als Infusionslösung intravenös angewendet ist der Sorbit vorteilhafter als die Glykose, weil er sich vom Orga-

nismus langsamer entfernt. Bei massenhaften Brandwunden kann seine Anwendung von Bedeutung sein. Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten behandelt das Werk »Sorbit in der Medizin« auf der Grundlage von 521 Literaturhinweisen [7].

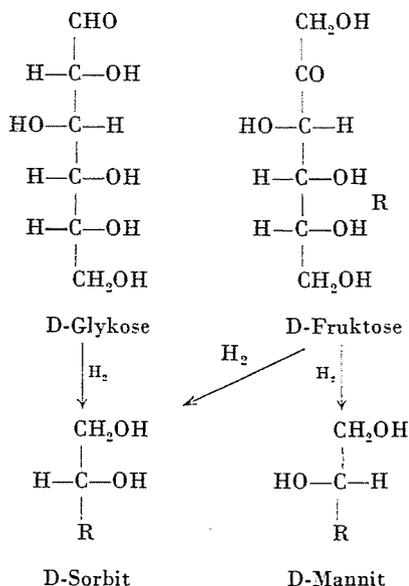
Im Süßigkeitsgewerbe benützt man den Sorbit um die Erzeugnisse frisch und weich zu erhalten. In der Lederindustrie wird er als fettfreier Weichmacher für Bekleidungsleder gebraucht, weil dadurch das Leder weich und

stoffartig wird. In der Papierindustrie verwendet, erhöht er die Biegsamkeit des Papiers und verringert die Maßänderung. Auch zur Herstellung von Leim und Gelatine wird er verwendet, da er die Verleimung fördert und die Biegsamkeit der Verklebungen erhöht. In der Nachrichtentechnik läßt sich der Sorbit zur Herstellung von elektrolytischen Kondensatoren verwenden.

Die Verwendungsmöglichkeiten von Sorbit sind also vielfältig und vielschichtig.

Die Herstellung des Sorbits

Der Sorbit kann aus D-Glykose durch Reduktion hergestellt werden. Aus D-Fruktose entstehen bei der Reduktion je zur Hälfte D-Sorbit und D-Mannit.



Die Glykose läßt sich mit Wasserstoff »in statu nascendi« oder mit molekularischem Wasserstoff unter stärkeren Reaktionsbedingungen und unter Druck, im Beisein eines Katalysators reduzieren.

Den literarischen Angaben nach wurde Sorbit im Wege von elektrolytischer Reduktion nur im Betrieb der Atlas Powder Co., Wellington, von 1937 bis 1947 erzeugt, da sich aber diese Produktionsweise als un-

wirtschaftlich erwies, wurde die Technologie der Hochdruckhydrierung eingeführt.

Mit der Reaktionskinetik der Hochdruckhydrierung haben sich HOFFMAN und BILL [8] sowie BRAHME und Mitarbeiter [9] beschäftigt. Sie konnten feststellen, daß jene Transportvorgänge am langsamsten verlaufen die sich zwischen den gasförmigen-flüssigen-festen Phasen, beziehungsweise an ihren Grenzflächen abspielen, der geschwindigkeitbestimmende Schritt ist also die Diffusion der gelösten Glykose beziehungsweise der Sorbitmoleküle durch den die Oberfläche des Katalysators bekleidenden Film.

Ein wertvolles Ergebnis [9] ist die Ermittlung und die Aufstellung der Gleichung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit. Sie lautet:

$$-R_0 = K C_{\text{OG}}^l C_{\text{K}}^m P_{\text{H}_2}^n$$

wobei K = die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit (h^{-1}),

R_0 = Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion (verwandelte Glykose mol g/l n),

C_{OG} = Anfangskonzentration der Glykose (mol g/l),

C_{K} = Konzentration des Katalysators (g/g Glykose mol),

P_{H_2} = effektiver Wasserstoffdruck (Atm.),

l, m, n = Ordnung der Reaktion.

Experimentell ergab sich für den Wasserstoff die Ordnung 0,5, auf der Basis der Katalysatorkonzentration errechnet die Ordnung 1.

Fabrikationstechnologien

Die Hochdruckhydrierung kann in periodischem oder kontinuierlichem Betrieb durchgeführt werden. Bei der letzteren gibt es zwei Möglichkeiten: die Technologie des fixen Katalysators, wobei der Katalysator im Reak-

Die Technologie des periodischen Betriebs wurde in der Vereinigten Arznei- und Nahrungsmittelfabrik, und der Leningrader Vitaminfabrik angewendet, und ähnliche Technologie verwendet für die Erzeugung von Sorbit

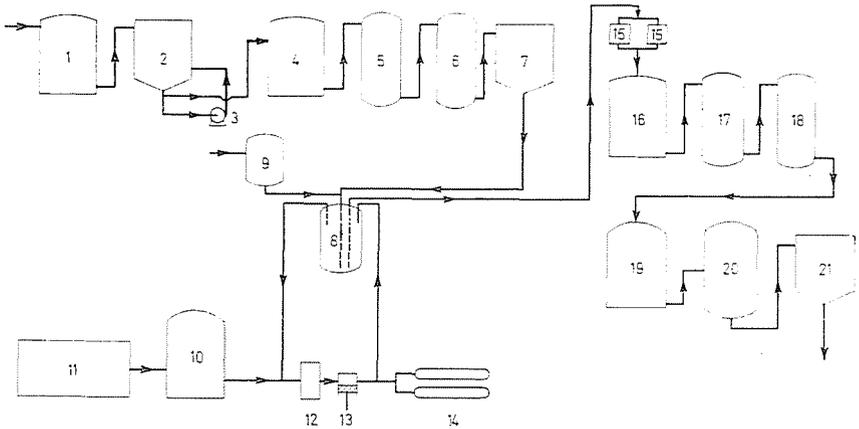


Abb. 2. Prozeßschema des Sorbitbetriebs Merck

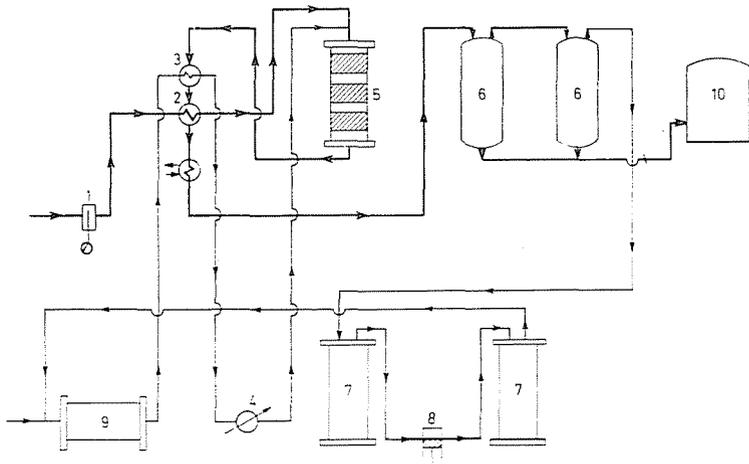


Abb. 3. Prozeßschema des Sorbitbetriebs im Hydrierwerk Rodleben

tionsraum befestigt liegt und die reagierenden Stoffe ihn durchströmen, und die sogenannte Technologie des suspendierten Katalysators, wobei der im flüssigen Rohmaterial schwebende Katalysator mit dem Wasserstoff gemeinsam den Reaktionsraum durchströmen.

die Firma Merck und auch die 1961 in Betrieb gestellte englische Firma Howard of Ilford Ltd. mit einer Jahreskapazität von 2100 t. [10].

In der Betriebsanlage der Firma Merck and Co. in Danville begann die Produktion des

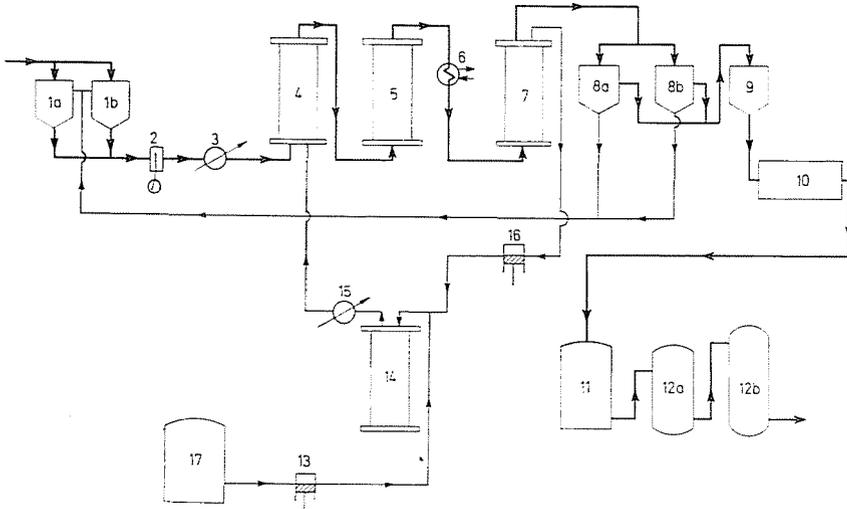


Abb. 4. Prozeßschema des Sorbitbetriebs in Pliva

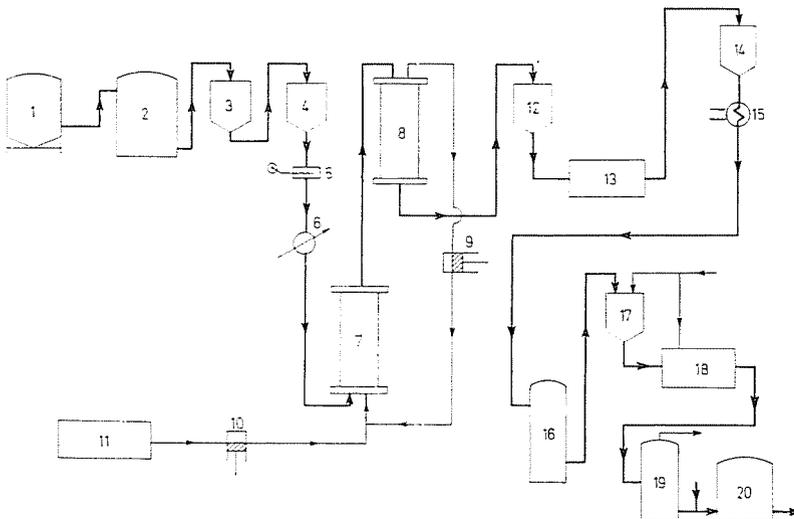


Abb. 5. Prozeßschema des Sorbitbetriebs in Atlas Powder

Sorbit 1956 [11]. Der Verlauf der Technologie ist in der Abbildung 2 dargestellt.

Von den kontinuierlichen, betrieblich verbreiteten Technologien sind die beim VEB Deutsches Hydrierwerk, Rodleben, der Zagreber Fabrik Pliva und der amerikanischen Firma Atlas angewendeten Verfahren zur Produktion von Sorbit zu erwähnen.

Die Hydrierung erfolgt beim Deutschen Hydrierwerk mit Hilfe eines fixierten Kupfer-Nickel-Katalysatorenbettes, (im Verhältnis 1 : 2) bei einer Temperatur von 135° C und unter einem Druck von 200 att, wie dies in der technologischen Skizze in Abbildung 3 dargestellt ist.

In der Zagreber Arzneifabrik Pliva ist

eine Anlage mit 500 t Jahreskapazität in Betrieb, deren technologischer Verlauf in Abbildung 4 dargestellt ist.

Die Atlas Powder Co. in Wilmington er-

zeugt Sorbit seit 1947 mit ihrer Hochdruck-hydrierungsanlage, deren Produktionstechnologie aus Abbildung 5 ersichtlich ist [11].

Ausarbeitung der ungarischen Technologie. Ergebnisse der Labor- und Betriebsversuche

Die experimentelle Arbeit begannen wir mit periodischen Autoklavversuchen am Lehrstuhl der Chemischen Technologie der Technischen Universität Budapest. Aus den Ergebnissen ging hervor, daß man mit Ammoniaksynthesegas dieselbe Konversion erreichen kann wie mit reinem Wasserstoff. Diese Tatsache ist deshalb bedeutend geworden, weil unter ungarischen Verhältnissen die Verwendung des Ammoniaksynthesegas aus industriellem Gesichtspunkt vorteilhaft erschien.

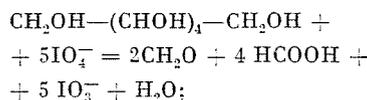
Die Versuche wurden in der Pétfürdőer Abteilung des Versuchsinstituts für Hochdruck fortgesetzt, wo wir zuerst die Strömungsbeziehungen unter atmosphärischen Verhältnissen abmaßen, und jene Reaktorabmessungen (Länge-Durchmesserhältnisse) ermittelten, mit denen sich ein Katalysator von unterschiedlicher Kornzusammensetzung im Schweben halten läßt. Nachher bestimmten wir im Versuchsreaktor die optimalen Werte der für die kontinuierliche Technologie kennzeichnenden Parameter: der Reaktionstemperatur, des Gesamtdrucks, des partiellen Wasserstoffdrucks, der Raumgeschwindigkeit, des Gas-Flüssigkeitsverhältnisses, der Konzentration des Katalysators und der Aktivität des Katalysators.

Die besten Versuchsergebnisse dieser kleinen Anlage wiederholten wir in der Hochdruckanlage mit einem Reaktor von 30 l Inhalt, der als eine halbbetriebliche Anlage gelten kann. Nach Feststellung der technologischen Parameter erzeugten wir in dieser halbbetrieblichen Anlage versuchsweise 300 t Sorbit zur Herstellung von Vitamin C.

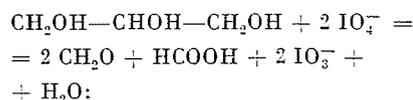
Die Qualität des erzeugten Sorbits konnte man mit dem Wirkungsgrad der Reaktion kennzeichnen, die den Sorbit in Sorbose oxydiert. Von den Werten des Wirkungsgrades

der fermentativen Umwandlung des erhaltenen Sorbits in Sorbose und des Wirkungsgrades der Ausbeute an Sorbose-Kristallen konnte man bei einzelnen Mustern die Gegenwart von größeren Mengen verunreinigender Komponenten feststellen. Für diese Bestimmungen benötigten wir eine analytische Methode, die vom Institut der Anorganischen und Analytischen Chemie der Eötvös-Lóránd-Universität Budapest auf Grund der Oxydation der einzelnen Komponenten mit Perjodsäure ausgearbeitet wurde. An der Oxydation finden folgende Reaktionen statt:

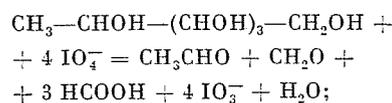
a) Bei Sorbit



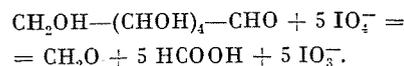
b) Bei Glycerin



c) Bei Desoxysorbit



d) Bei der Glykose



Durch die oxydierende Wirkung der Perjodsäure bilden sich die $-\text{CHOH}$ -Radikale in Ameisensäure um, und aus der $-\text{CH O}\ddot{\text{H}}$ -

Gruppe am Ende des Moleküls entsteht Formaldehyd.

Über die Messungen des Perjodsäure-Überflusses hinaus wurde es erforderlich, auch die bei der Oxydation durch Perjodat gebildeten Mengen der Ameisensäure und des Aldehyds zu bestimmen. Die quantitative Messung des Desoxysorbitis erfolgte durch selektive Bestimmung des bei der Perjodsäure-Oxydation entstandenen Acetaldehyds. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse läßt sich unter Bedacht auf verschiedene Faktoren und unter Korrektur von Meßwerten das Quantum der vier Komponenten ermitteln.

Auf Grund der Ergebnisse der Perjodat-Oxydation verwendeten wir zur raschen Kennzeichnung der Qualität des Sorbitis zwei Zahlen u. zw. das Molverhältnis: »Aldehyd/Ameisensäure« und das Verhältnis: »Aldehyd/Perjodat«. Das Molverhältnis: Ameisensäure/Formaldehyd ist bei Sorbit 2, bei Glycerin 0.5. Das Sinken des Molverhältnisses ist eindeutig als ein Zeichen der Kettengerbröckelung zu betrachten.

Bei der Bewertung des Aldehyd/Perjodatverhältnisses ist in Betracht zu ziehen, daß bei einer Verunreinigung mit Glycerin der auf der Basis der Aldehydmessung ermittelte Sorbitgehalt höher ist als der Wert der durch Messung des Perjodatüberflusses erhalten wurde. Bei der Verunreinigung mit Glykose steht der Fall umgekehrt. Wenn die Glykose und das Glycerin zusammen gemeldet werden, können die Resultate der beiden Messungen übereinstimmen, ohne daß das Produkt von verunreinigenden Komponenten frei wäre. Praktisch ist aber nur der eine oder andere Verunreinigungs-komponent in unverhältnismäßig höherer Menge vorhanden, weil das Glycerin bei einer kräftigen Reduktion entsteht und andererseits mit Glykose dann zu rechnen ist, wenn die Wirkung der Reduktion schwach ist.

Die skizzierte Analyse ist aber ohne Vorbehalt nur dann brauchbar, wenn die vorangehende papierchromatographische Untersuchung nicht auf das Vorhandensein von anderen Produkten hingewiesen hat. Obwohl es sich in einer Serie von Unter-

suchungen zeigte, daß die kennzeichnenden Verunreinigungsstoffe des aus kristallisierter Dextrose hergestellten Sorbitis nur die genannten Produkte sind, muß man doch jedes Muster in qualitativer Hinsicht kontrollieren.

Die Bestimmung des Mannitgehaltes wurde auf der Basis des optischen Drehvermögens der boraxhaltigen Sorbitlösung durchgeführt.

Die Anwesenheit von Glycerin ist schon in kleineren Mengen schädlich, da wegen seiner Kristallisationshemmenden Wirkung sich nur Sorbosekristalle von Mikrogröße bilden können, deren Trennung von der Mutterlauge sehr schwierig ist und den Wirkungsgrad der Ausbeute bedeutend verschlechtert.

Zur Herabsetzung des Mannitgehaltes im Produkt haben wir die Wirkung des neutralen bzw. sauren Mediums untersucht. Bei den vorangehenden Versuchen wurde nämlich der pH-Wert der Lösung NH_4OH vorher auf ungefähr 8 eingestellt, da die Reduktionsgeschwindigkeit des Zuckers in einer alkalischen Lösung höher ist. Ein Nachteil liegt darin, daß durch die Wirkung des alkalischen Mediums und der höheren Temperatur aus der Glykose D-Glykose, D-Mannose und D-Fruktose entstehen. Wenn man die Dextroslösung mit dem pH-Wert 8 unter gewissen Reduktionsverhältnissen hydrierte, erhielt man ein Produkt mit 5% Mannitgehalt, während das Produkt bei einer Hydrierung mit einer Lösung von pH 6.5 kein Mannit enthält.

Die durch Herabsetzung des pH-Wertes auftretende Verminderung der Reduktionsgeschwindigkeit konnten wir durch eine minimale Änderung der Reaktionsverhältnisse — ohne daß schädliche Nebenreaktionen aufgetreten wären — ausbalancieren. Aber weil Sorbit gegen Wärme weniger empfindlich ist als die Dextrose, erschien es uns zweckmäßig, die Hydrierung stufenweise durchzuführen, einen Teil der Dextrose schon bei niedriger Temperatur in Sorbit umzuwandeln und die Reaktion in einem weiteren Schritt, unter verstärkten Reaktionsverhältnissen, zu beenden. Wir führten mit einem zweistufigen Reaktor Labor-

versuche in thermostatischen Reaktoren je 1200 ml Rauminhalt durch. Die 50%ige Dextrose-Lösung von pH 7 wurde mit 3% Raney-Nickelkatalysator bei einem Gasflüssigkeitsverhältnis $3 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ und einer

Raumgeschwindigkeit von 2 kg/l. h. auf die Lösung berechnet, hydriert. Einige kennzeichnende Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

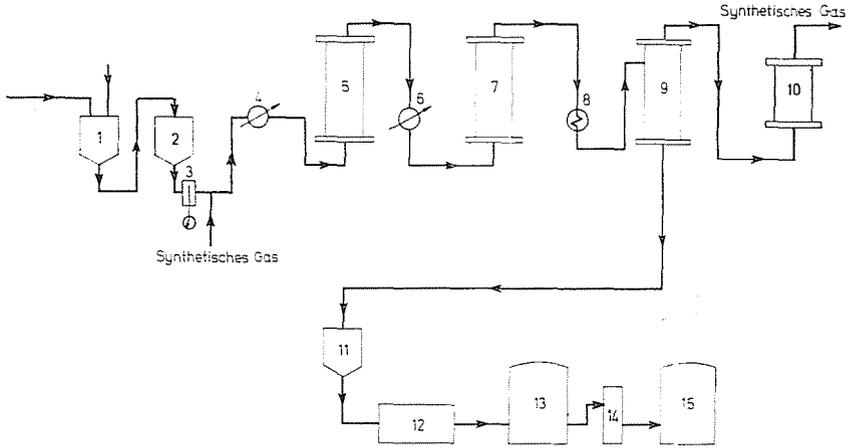


Abb. 6. Prozeßschema des Sorbitbetriebs der Stickstoffwerke von Pét

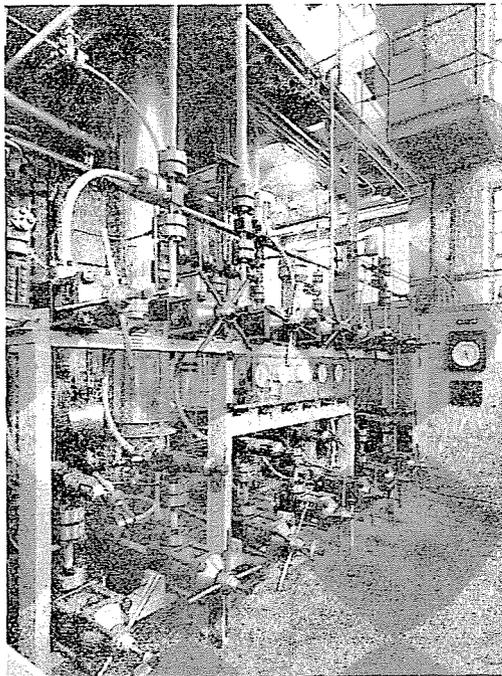


Abb. 7. Teil des Hochdruckbetriebes, mit der Ventilbrücke im Vordergrund, im Hintergrund die Hochdruckvorrichtung (Stickstoffwerke von Pét)

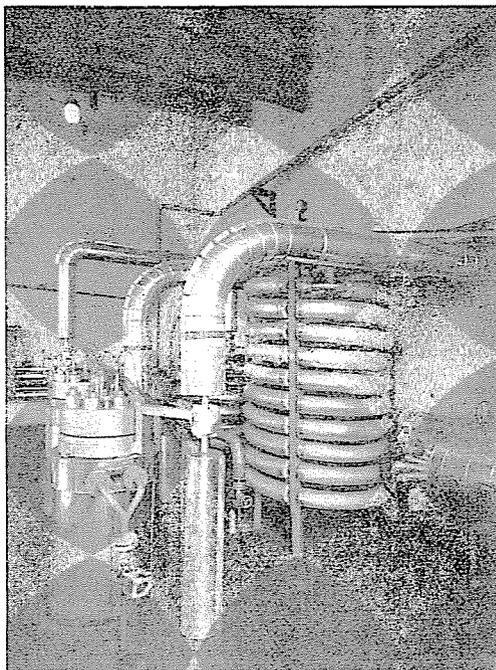


Abb. 8. Vorne, von rechts nach links stehen die Reaktoren I, II und der oberste Teil des Gas-Flüssigkeitsabscheiders, im Hintergrund die Vorwärmer I und II (Stickstoffwerke von Pét)

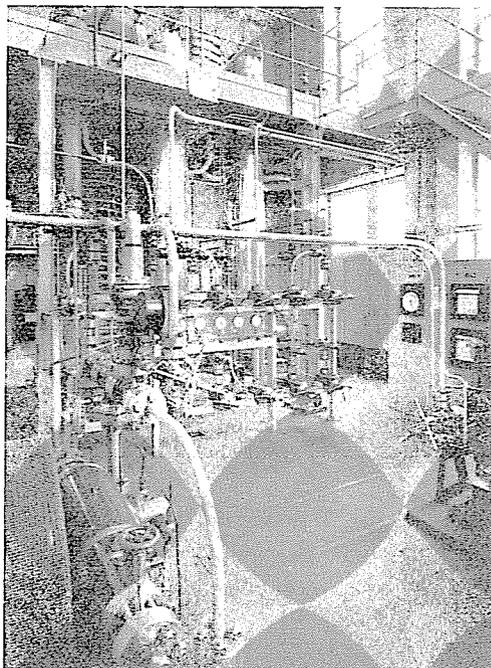


Abb. 9. Links in der unteren Ecke die Speispumpe, in der Mitte die Hochdruckapparate, rechts die Instrumententafel (Stickstoffwerke von Pét)

Beschreibung des Produktionsbetriebes

Auf Grund der Ergebnisse von Experimenten wurden bei den Nitrogenwerken Pét (Péti Nitrogénművek) die Pläne eines Sorbitbetriebes für die Jahreskapazität von 1000 t angefertigt und nach dem Bau des Betriebes in Pét wurde die Produktion Januar 1963 aufgenommen. Der technologische Verlauf des Betriebes ist in Abbildung 6, und die

Fotos der kennzeichnenden Einrichtungen sind in den Abbildungen 7—9 zu sehen.

Um die Qualität des Sorbits zu kontrollieren und mit Erzeugnissen anderer Betriebe zu vergleichen, haben wir uns verschiedene Proben verschafft und analysiert. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Vergleich der verschiedenen Technologien

Die technologischen Parameter der verschiedenen Vorgänge sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die periodischen Verfahren haben den Nachteil, daß die Kapazität des Hochdruckreaktors im Verhältnis zum Rauminhalt zu klein ist. Der periodische Typ benötigt größere Vorratsbehälter in den Betrieben und zufolge der längeren Reaktionszeit ist der Bedarf an der spezifischen Dampf- und elektrischen Energie, und auch an Arbeitskräften höher.

Bei der kontinuierlichen Betriebstechnologie kann man eine bedeutend höhere Reaktionsgeschwindigkeit erreichen. Bei ihren Versuchen in einem Autoklav mit periodischem Betrieb berechneten HOFFMAN und BILL [8] die Geschwindigkeitskonstante mit 6 h^{-1} . Bei unseren Versuchen mit kontinuierlichem Betrieb waren die bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten berechneten Konstanten die folgenden.

Raumgeschwindigkeit kg/l.h	1.0	2.0	2.5	3.8	6.0
Geschwindigkeitskonstante h^{-1}	196	114	164	185	190

In Rodleben erzeugt man Sorbit im kontinuierlichen Prozeß. Zur Hydrierung wird ein fixiertes Katalysatorenbett benutzt. Dies ist schädlich, weil die Reaktionswärme an der Oberfläche der Katalysatorkörner eine

lokale Überhitzung verursacht und das zur Isomerenbildung, Verkrackung, Karamelisierung führt. Dem ist es zuzuschreiben, daß im Produkt Mannit vorhanden ist. Es ist eine allgemein gültige Feststellung, daß die Strömungsverhältnisse bei einem fixierten Katalysator nicht so günstig sind wie in einem leeren Reaktor.

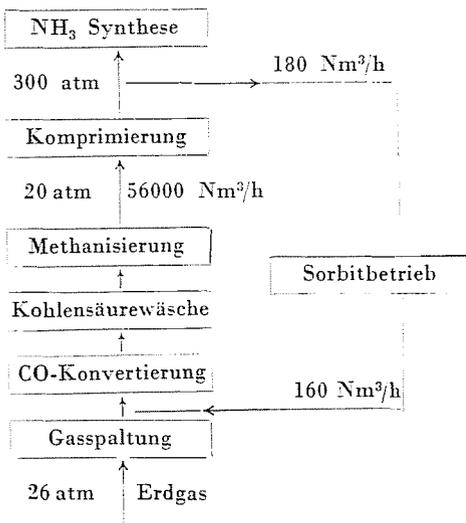
In der Arzneifabrik Pliva in Zagreb ist die Produktivität des Sorbitbetriebes mit kontinuierlichem Betrieb ziemlich gering, wie die Raumgeschwindigkeit zeigt. Dies ist dem zuzuschreiben, daß bei kontinuierlicher Zuführung der Rohstoffe, das Produkt periodisch entnommen wird; das im Separator angehäuften läßt man nämlich alle 20 Minuten expandieren, solange nicht Gas erscheint. In diesem Moment entsteht im Separator ein Vakuum und saugt mehr Produkte aus dem Reaktor herüber, wodurch das ganze Gleichgewicht im System umstürzt. Die Aufenthaltszeit im Reaktionsraum ist nicht gleichmäßig und dies muß sich auf die Qualität des Produkts auswirken, beziehungsweise ist man gezwungen, so »schwache« technologische Parameter zu wählen, die die Qualität des Produkts sichern. In diesem Fall ist aber die Kapazität des Betriebes gering, wie dies auch die Produktivität des Reaktors bezeugt.

Vom Atlas-Powder-Verfahren kennen wir nur die Abbildung des Vorgangs, doch auf Grund dessen könnte man annehmen, daß die angewandten Parameter dem ungarischen Verfahren am nächsten kommen. Hinsichtlich der Gaszirkulation besteht zwischen den zwei Betrieben der Unterschied, daß man

dort das Gas rückzirkulieren läßt, während bei den Nitrogenwerken Pét nur einmalige Zirkulation verwendet wird.

Die ungarische Technologie hat den Vorteil, daß sie mit Hilfe der stufenmäßigen Anheizung und Konversion bei hoher Kapazität ein Produkt von guter Qualität erzeugen kann. Im Verfahren ist eine Neuerung, daß es ohne Rückzirkulation des Wasserstoffs arbeitet. Das ist natürlich nur dadurch möglich geworden, daß wir den Betrieb neben einer Wasserstoffquelle mit hoher Kapazität, dem Ammoniaksynthese-Betrieb, erbaut haben. Es ist vollkommen neu, daß man zur Hydrierung kein reines Hydrogen, sondern ein Synthesegas mit 25 Volumenprozent Stickstoff verwendet.

In der Kooperation mit dem Ammoniak-Synthesebetrieb — bei einer Kapazität von 420 t NH_3 /Tag und von 1000 t Sorbit/Jahr — ändert sich der Materialumsatz des Synthesegases nach dem folgenden Schema:



Es werden also 0,32% des frischen Synthesegases abgeführt und strömen durch den Sorbit-Betrieb und gelangen nachher, um die Wasserstoffmenge, die zur Reduktion erforderlich ist, vermindert, und bei einem niedrigeren, etwa 20 atm expandiert, durch die Kohlendensäurewäsche in den Hauptstrom des Synthesegases zurück. Der im Sorbitbetrieb verbrauchte Wasserstoff vermindert den

75%igen H_2 -Gehalt des Synthesegases um 0,05%.

Diese Größenverhältnisse beweisen, daß diese kombinatorische Gaszirkulationsmethode den Betriebsgang der Ammoniaksynthese überhaupt nicht stört und nicht einmal beeinflusst, da ja die Schwankungen der Komprimationskapazität mit dem Temperaturwechsel Winter—Sommer und mit dem Wirkungsgrad der Gasreinigung bzw. des Ofens, viel größere Veränderungen hervorrufen können. Bei der Kapazität einer zehnfachen Sorbit-Produktion, also bei einer Jahreskapazität von 10 000 t Sorbit, beträgt das zum Sorbitbetrieb abgeführte Gas nur 3,2% des frischen Synthesegases, und die verbrauchte Wasserstoffmenge verringert den Wasserstoffgehalt des Gases nur um 0,5%.

Vom Standpunkt der optimalen Betriebsleitung aus gesehen, kann man die Wasserstoffabnahme vollständig dadurch kompensieren, daß man im Gasspalter in 75% Wasserstoff ein um so mehr angereichertes Gas erzeugt, daß es den Wasserstoffverbrauch im Sorbitbetrieb decken kann.

1. Hinsichtlich der Investitionen sind die Herstellungskosten eines Sorbitbetriebes, der in einen Synthesegasstrom eingeschaltet ist, geringer, da man in diesem Fall keine eigene Wasserstoffquelle, keinen Hochdruckgaskompressor, Gaszirkulator und Hochdrucktropfenfänger benötigt. Mehrkosten bedeuten der Bau einer Rohrleitung zwischen dem Ammoniaksynthesebetrieb und dem Sorbitbetrieb.

A. Investitionskosten zur elektrolytischen Herstellung, Komprimierung und Zirkulation des Wasserstoffs für eine Jahreskapazität von 1000 t Sorbit.

	Kosten Tausend \$
a) Elektrolytische Wasserstoffquelle mit einer Kapazität von 25 Nm^3/h , mit Gleichrichter und Gasometer . . .	23
b) Hochdruckkompressor, mit dem Zirkulator verbunden (zur Komprimierung von 25 Nm^3/h Frischgas und zur Zirkulation von 200 Nm^3/h Zirkulationsgas)	10
Zusammen	33

c) Hochdruckrohrleitung etwa... $\frac{4}{29}$

Der Wasserstoffbedarf pro Jahr beträgt $180 \times 10^3 \text{ Nm}^3$. Von den Investitionskosten der Einrichtung mit obiger Kapazität entfallen auf 1 Nm^3 Wasserstoff mit einem Druck von 250 att

$$\frac{29\,000 \text{ \$}}{180 \text{ TNm}^3} = 0,15 \text{ \$}$$

B. Investitionskosten zur Herstellung, Reinigung und Komprimierung des Ammoniaksynthesegases aus Erdgas bei einer Tageskapazität von 420 t NH_3 .

	M \\$
a) Kosten für die Gasherstellungs- und Reinigungs- vorrichtungen	3,6
b. Kompressoren und Hilfs- vorrichtungen	<u>2,4</u>
Zusammen.....	6,0

Die Menge des erzeugten Gases pro Jahr beträgt

$$445 \times 10^6 \text{ Nm}^3.$$

Von den Investitionskosten der Einrichtung mit obiger Kapazität entfallen auf 1 Nm^3 Synthesegas, mit einem Druck von 300 att

$$\frac{6 \times 10^6 \text{ \$}}{445 \times 10^6 \text{ Nm}^3} = 0,013 \text{ \$}$$

dies beträgt auf 1 Nm^3 Wasserstoff gerechnet 1,7 Cent.

Die Einsparung an Investitionskosten für die Einrichtung zur Herstellung von 1 Nm^3 Wasserstoff beträgt:

$$\begin{array}{r} 15 \\ - 1,7 \\ \hline 13,3 \text{ Cent} \end{array}$$

Die Summe der Einsparung beträgt auf die ganze Investition bezogen:

$$13,3 \times 180 \times 10^3 = 24\,000 \text{ \$}$$

2. Auf dem Gebiet der Selbstkosten ist durch die Kooperation mit dem Ammoniaksynthesebetrieb, die folgende Verminderungsmöglichkeit gegeben:

A. Die Selbstkosten des elektrolytischen Wasserstoffs betragen zusammen mit den Kosten der Komprimierung und Zirkulation für einen Sorbitbetrieb mit einer Jahreskapazität von 1000 t, auf 1 Nm^3 elektrolytischen Wasserstoff gerechnet, 7 Cent.

Die Selbstkosten des für die Erzeugung von 100 kg Sorbit erforderlichen Wasserstoffs sind:

Herstellungskosten des Wasserstoffs $20 \text{ Nm}^3 \times 7 \text{ Cent} \dots\dots\dots 140 \text{ Cent}$
 Kosten der Komprimierung und Zirkulation

Energie	11
Arbeitslohn	50
Amortisation.....	<u>7</u>
	Cent 208

B. Selbstkosten des komprimierten Ammoniaksynthesegases aus Erdgas, bei einer Tageskapazität von 420 t NH_3 .

Selbstkosten von 1 t Ammoniak.. 30 \\$
 Für die Erzeugung von 1 t Ammoniak sind 3000 Nm^3 Synthesegas erforderlich, folglich stellen sich die Selbstkosten für 1 Nm^3 komprimiertes Synthesegas auf 1 Cent.

Die Selbstkosten des für die Erzeugung von 100 kg Sorbit erforderlichen Synthesegases sind:

Selbstkosten von 20 Nm^3 Wasserstoff $20 \times 1 = \dots\dots\dots$	20 Cent
Selbstkosten der Rückkomprimierung von 80 Nm^3 Synthesegas $80 \times 0,3 = \dots\dots\dots$	<u>24 Cent</u>
	44 Cent

Als die Folge der zwei unterschiedlichen Wasserstoffquellen entsteht bei der Herstellung von 100 kg Sorbit eine Einsparung von $208 - 44 = \dots\dots 164 \text{ Cent}$

Bei einem Sorbitbetrieb der Kapazität von 100 t/Jahr ergibt sich infolge der geringeren Herstellungskosten eine Einsparung von $\$ 16\,400$.

Wenn die Sorbitproduktion der Gasbasis eines nur mittelgroßen Ammoniaksynthesebetriebes angeschaltet ist, vermin-

dern sich die Produktionskosten nach dieser skizzenhaften Kalkulation pro t um \$ 16,4. Dabei darf man auch den Vorteil nicht übersehen, daß die erforderli-

chen Investitionskosten für die Herstellung von 1 t Sorbit um \$ 24 geringer sind.

Tabelle I
Ergebnisse von Versuchen der Zweistufenhydrierung

Benennung	Angaben					
Temperatur, °C						
Reaktor I	125	140	155	125	140	140
Reaktor II	170	170	170	180	180	160
Glykoserückstand, auf festen Stoff gerechnet, %, nach dem						
Reaktor I	70	49	29	70	49	49
Reaktor II	0,1	0,6	0,2	0,2	0,2	0,5
Ameisensäure-Formaldehyd						
Molarverhältnis	1,91	1,96	1,88	1,98	1,86	1,95
pH	7	6	5	6	5—6	6
Ni, gamma/ml	12	50	80	45	65	20
Mannit	0	0	0	0	0	0

Tabelle II
Zusammensetzung verschiedener Sorbitproben

Herkunft der Probe	Sorbit	Desoxy-sorbit	Glyzerin	Glykose	Aldehyd/Periodat Verhältnis
Karion flüss. Merck	70,68	0,00	0,00	0,07	70,58/70,78
Neosorb 70% D-sorbitol Qualité spec. pour fabr. de Vit. C.	71,46	0,00	0,99	0,05	73,43/72,91
Atlas Sorbo R. 70% U.S.P. Atlas Powder	71,45	0,00	0,00	0,04	70,75/72,06
Esasorb. -N-70% SMIC Soc. Milanese Ind. Ch.	70,46	0,00	0,00	0,02	69,83/71,10
Sorbitol Syr. 70% Howards of Ilford	67,78	0,44	0,68	0,06	69,40/69,08
VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben	61,03	0,00	0,00	0,38	69,86/61,21
Sorbit I aus Pét	69,70	0,00	0,00	0,02	69,79/69,65
Sorbit II aus Pét	69,60	0,00	0,00	0,05	69,62/69,26

Kennzeichnende technologische Angaben von

Namen der Betriebe	Druck, att	Temperatur, C°	Aufenthaltszeit, h
<i>Periodische Technologien</i>			
Egyesült Gyógyszer és Tápszergyár	50	110	8
Leningrader Vitaminfabrik	100	135	3,5
Merck (USA)	70	140	3
Howards (englisch)	110	135	—
<i>Kontinuierliche Technologien</i>			
VEB D. Hydrierwerk (DDR)	200	135	—
Pliva (jugoslawisch)	200	120	—
Atlas (USA)	125	—	—
Péti Nitrogénművek	200	140—170	—

Der Rohstoff, die kristallinische Dextrose, kommt erst in einen Silo von 130 m³ Rauminhalt (1), und nachher in einen Lösungsbehälter von 36 m³ (2), wo er mit dem anfallenden Kondenswasser des Betriebs zu einer Lösung (50%) verarbeitet wird. Zum raschen Lösen läßt man die Lösung mit einer Pumpe (3) durch den Behälter zirkulieren. Die Lösung fließt durch den Vorratsbehälter (4), Kationen- (5) und Anionenaustauscher (6) in einen anderen Vorratsbehälter (7), von wo aus der Hydrierautoklav (8) zeitweise gespeist wird. Aus dem Vorratsbehälter des Katalysators (9) gibt man die Raney-Ni-Paste in den Autoklav, und nachdem die Rührung begonnen hat wird Wasserstoff unter hohem Druck zugeleitet. Die Hydrierung erfolgt bei 70 att Druck in 3 Stunden, dabei bleibt die Reaktionstemperatur unter 150° C. Nach Beendigung der Reaktion setzt sich der Katalysator ab; das Gas läßt man expandieren und führt es nachher in den Gasbehälter (10) zurück, wo es sich mit dem aus den alkalischen Elektrolysezellen (11) kommenden Wasserstoff vereinigt. Das Gas wird mit einem Hochdruckkompressor (13) durch einen Desoxydator (12) in den Hochdruckgasbehälter (14) geleitet. Der spezifische Wasserstoffverbrauch des Betriebes beträgt 118 m³ Wasserstoff/100 kg Dextrose. Die Sorbitlösung wird mit Hilfe des sogenannten Restgasdrucks, der noch im Autoklav verblieben ist, durch eine doppelte Mikrofiltervorrichtung (15) gepreßt, und der schwache Katalysator ausfiltriert. Zur Lagerung

des gelösten Produkts steht ein Behälter (16) zur Verfügung. Die Lösung wird in Anionen- (17) und Kationenaustauschssäulen (18) von den Ionen befreit und dann durch einen anderen Vorratsbehälter (19) in den Eindampfapparat (20) geführt. Das Eindampfen geschieht bei einer Temperatur von 45 bis 50° C und unter einem Torr-Vakuum 50—80, wobei die von den Ionen befreite 50%ige Lösung zu einer über 70% konzentrierten eingedickt wird. Die Einstellung des Konzentrationswertes von 70% geschieht im nächsten Behälter (21) durch Verdünnung.

Die Zumeßpumpe (1) speist die Dextroslösung durch einen Wärmeaustauscher (2) in einem sogenannten Mischkopf, der vor dem Hochdruckreaktor (5) steht. Die Lösung mischt sich mit Wasserstoff, der in einem anderen Wärmeaustauscher (3) und gasgefeuerten Ofen (4) vorgewärmt wurde. Die Dextroslösung und der Wasserstoff bewegen sich im Reaktor durch eine auf Tassen gelegte Katalysatorschicht und strömen dann durch zwei Wärmeaustauscher und Kühler in den Gas-Flüssigkeitsabscheider (6). Die hier abgeschiedene Flüssigkeit gelangt durch die Expansionsventile in den Produktbehälter (10). Der Wasserstoff wird durch den Tropfenfänger (7) mit dem Druckerhöher (8) komprimiert und in den Hochdruckgasbehälter (9) geliefert. Der Hochdruckkompressor führt das sogenannte frische Wasserstoffgas auch in diesen Behälter.

Die kristallinische Dextrose liefert man mit einer handbedienten Hebevorrichtung

verschiedenen Sorbit-Betrieben

Raumgeschwindigkeit, kg/l.h	Konz. der Dextrose- lösung, ‰	Katalysator		Produktivität des Reaktors, kg Sorbit/l.h	Kapazität, 10 ³ t/Jahr
		Qualität	Quantität, %		
—	50	Raney Ni	—	0,075	—
—	50	Raney Ni	—	0,171	—
—	50	Raney Ni	—	0,200	7,5
—	60	Raney Ni	—	—	2,1
1.0	25	Cu-Ni	—	0,250	0,8
0,3	50	Raney Ni	2,5	0,150	0,5
—	—	—	—	—	—
1—3	50—60	Raney Ni	2	0,500	1.0
				1,800	

in eines der zwei Lösegefäße (1a, b). Der Raney-Ni-Katalysator wird in einer Menge von 2,3% in die Lösung eingebracht. Die Hochdruckzuspumpen (2) speist durch eine dampfgeheizte Rohrspirale (3) die Lösung in den unteren Teil des Reaktors I (4), wo sie sich mit dem Hochdruckwasserstoff vereinigt. Das Material strömt durch den mit einem Dampfmantel versehenen Reaktor (4, 5), wird im Rohrkühler (6) abgekühlt und die Lösung scheidet sich im unteren Teil des Gas-Flüssigkeitsabscheiders (7) aus. Die Flüssigkeit gelangt durch die Expansionsventile in eines der zwei Entgasungsgefäße (8a, b), von wo sie dann nach der gänzlichen Expansion in einen Zwischenbehälter (9) strömt. Von hier preßt eine Pumpe das Material durch die Rahmenfilterpresse (10) und den Zwischenbehälter (11) in die Anionen- (12a) und Kationenaustauschssäulen (12b). Der Wasserstoff wird auf elektrolytischem Weg durch Wasserzersetzung gewonnen, für seine Zwischenlagerung benützt man den Gasometer (17). Der Wasserstoff gelangt mit Hilfe eines Gaskompressors (13) durch den Tropfenfänger (14) und den mit separater Beheizung versehenen Wärmeaustauscher (15) in den unteren Teil des ersten Reaktors. Der aus dem unter Druck stehenden Gas-Flüssigkeitsabscheider tretende Wasserstoff wird mit Hilfe des druckerhöhenden Gaszirkulationskompressors (16) mit frischem Wasserstoff vereinigt und zum Vorderteil der Vorrichtung zurückgeführt. Die Messung des Flüssigkeitsniveaus in dem unter Druck

stehenden Gas-Flüssigkeitsabscheider geschieht nicht kontinuierlich, sondern man läßt das flüssige Produkt periodisch ungefähr alle 20 Minuten expandieren, bis kein Gas mehr erscheint.

Die auf Achse (1) angekommene kristallinische Dextrose liefert man in einem pneumatischen Rohrsystem in die Vorratsilos (2). Von hier gelangt das Material in das Lösegefäß (3) und später in die Mischkessel des Katalysators (4), von wo eine triplex Speisepumpe (5) die Flüssigkeit durch den dampfgeheizten Vorwärmer (6) in den Reaktor (7) chargiert. Unmittelbar hierher wird auch der Wasserstoff gespeist. Das Gas und die Flüssigkeit trennen sich voneinander, wenn sie vom Reaktor in den Separator (8) übertreten. Der Gaszirkulator (9) vereinigt dieses Gas mit dem frischen Wasserstoff der Wasserstoffquelle (11) der vorher mit Hilfe des Hochdruckkompressors (10) komprimiert wurde. Die Sorbitlösung gelangt durch ein Expansionsgefäß (12) auf die Filterpresse (3), wo man den Katalysator ausfiltriert; der benützte Katalysator kann nach Regenerierung zur Hydrierung wiederholt verwendet werden. Die Sorbitlösung bewegt sich durch den Zwischenbehälter (14), den Wasserkühler (15) und die doppelte Ionenaustauschvorrichtung (16) und wird dann mit Aktivkohle (17) gereinigt. Die Filtrierung mit der Aktivkohle geschieht auf der Filterpresse (18), dann wird der Sorbit in Vakuum einkonzentriert (19) und die gewünschte Endkonzentration mit einer ionenfreien wässe-

rigen Verdünnung eingestellt (20). Auch kristallinischer Sorbit wird erzeugt.

Man löst die kristallinische Dextrose in einem mit Dampfmantel heizbaren Autoklav (1) von 1,2 m³ Rauminhalt in Kondenswasser auf und mischt zu dieser Lösung in einem mit Rührwerk versehenen Autoklav (2) 2—4% des Rany-Ni-Katalysators. Eine Hochdruckspeisepumpe (3) fördert diese Lösung zu einem Punkt, wo sie sich mit dem aus dem Ammoniakbetrieb unter hohem Druck kommenden Synthesegas von 75 Volumenprozent H₂ und 25 Volumenprozent N₂ vermischt. Der Betrieb hat also keine selbständige Wasserstoffquelle, sondern es strömt nur ein Teil des im Ammoniak-synthesebetrieb erzeugten komprimierten Synthesegases — nachdem es auf 200 att expandiert wurde — durch den Sorbitbetrieb. Während dieser Zirkulation vermindert sich sein Wasserstoffgehalt ein wenig und gelangt dann, vom flüssigen Produkt getrennt und auf 20 att expandiert, wieder in den Ammoniak-synthesebetrieb; hier wird es vor den wässerigen Kohlendioxidwascher geleitet. Im Sorbitbetrieb gelangt die Dextroselösung und das Synthesegas durch eine dampf-

geheizte Rohrspirale (4) in den Reaktor I (5) und strömt, in der Rohrspirale II (6) weiter erwärmt, in den Reaktor II (7). Um ein Produkt der gewünschten Qualität zu erreichen, sind die Werte der Temperatur des Reaktors bei jeder Raumgeschwindigkeit unterschiedlich. Jeder Reaktor hat ein Volumen von 120 l. Das am obersten Teil des Reaktors II austretende Produkt gelangt durch den Kühler (8) abgekühlt in den Gas-Flüssigkeitsabscheider (9). Das Gas strömt aus dem oberen Teil des Separators durch einen Tropfenfänger in den Ammoniak-synthesebetrieb, während das im unteren Teil angesammelte katalysatorhältige Produkt in den atmosphärischen Behälter (11) expandiert. Der Katalysatorgehalt wird von der Lösung mit einer Filterpresse (12) entfernt. Zur Lagerung der katalysatorfreien Lösung steht ein Betriebstank (13) zur Verfügung. Die Lösung kann man mit einem Filmeindicker (14) auf 70% Konzentration eindampfen und die Endkonzentration wird im Betriebstank (15) durch Verdünnung fein eingestellt. Der ausfiltrierte Katalysator wird in der Filterpresse gewaschen und so ist er für die Hydrierung wieder verwendbar.

1. HAIDEGGER, E.: Magyar Kémikusok Lapja (Ungarische Chemiker Zeitung) **10**, 351 (1961).
2. ASHCROFT, W. K.: Chemical Age **6**, 22, 907 (1963).
3. Chemische Industrie **17**, 237 (1965).
4. Chem. Eng. News **40**, 13 (1962).
5. URBAN, J.: Medicinskaja Promyschlenost No 11. 60 (1963).
6. BOYE, E.: Chemiker Zeitung **82**, 657 (1958).
7. SCHRAMM, G.: Sorbit in der Medizin. E. Merck AG Darmstadt. 1963.
8. HOFFMANN, H.—BILL, W.: Chemie Ing. Techn. **31**, 81 (1959).
9. BRAHME, P. H.—PAL, M. V.—NARSIMHAN, G.: Brit. Chem. Ing. **9**, 684 (1964).
10. The Industrial Chemist **39**, 233 (1963).
11. FEDOR, W. S.: Ind. Eng. Chem. **52**, 282 (1960).
12. Chemical Engineering **59**, 208 (1952).

Summary

The most important fields of utilization of sorbitol are outlined, then a short summary of physical and chemical characteristics of sorbitol, and the description of kinetic reaction of the production from dextrose by high pressure hydrogenization, follow. Technologies of the sorbitol plants of Merck, USA, Deutsches Hydrierwerk Rodleben, D. D. R. Pliva, Jugoslavia and Atlas Powder, USA are described.

The description of the results of the most important experiments as well as of the analytical method suitable for the determination of the by-products developed during the

thermic decomposition is followed by the technological description of the elaborated two-stage hydrogenization. Based on this process, a plant with a capacity of 1000 tons/year was erected with the Péti Nitrogen Works, where the production by the utilization of synthesis gas under pressure of 200 atm, has been going on for three years. At present the Hungarian foreign trade is dealing with the delivery of complete plants applying this process. At the end of the study the authors outline the construction of the elaboration of the technology as well as the building up of the plant.