

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949  
(WIGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM  
8. OKTOBER 1953

DEUTSCHES PATENTAMT

# PATENTSCHRIFT

Nr. 892 590

KLASSE 120 GRUPPE 503

D 6087 IV d / 120

Giulio Natta und Dr. Enrico Beati, Mailand (Italien)  
sind als Erfinder genannt worden

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,  
Frankfurt/M.

## Verfahren zum direkten Hydrieren von Stärke und anderen Kohlehydraten

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 7. Mai 1941 an  
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet

(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 5. Februar 1953

Patenterteilung bekanntgemacht am 27. August 1953

Die Priorität der Anmeldung in Italien vom 21. Mai 1940 ist in Anspruch genommen

Es ist bekannt, daß die löslichen Kohlehydrate, z. B. Glucose und Dextrin, leicht zu Sorbit hydriert werden können, und beim Arbeiten unter besonderen Bedingungen kann man auch schließlich zu Glycerin, Glykolen und Alkoholen gelangen.

Alle Versuche, direkt die kondensierten Polysaccharide, wie Stärke und Cellulose, zu hydrieren, ergaben bis jetzt keine befriedigenden Resultate, weil die Hydrierung nicht oder zu langsam eintrat. Die Notwendigkeit, bei erhöhten Temperaturen zu arbeiten, verursacht Verluste durch Sekundär-

reaktionen und in gewissen Fällen durch Bildung von pechartigen Substanzen, welche die Apparatur verunreinigen, dadurch den Katalysator unwirksam machen und seine katalytische Wirkung verhindern.

Die Hydrierung der Stärke kann nur bewirkt werden durch vorherige Hydrolyse in einer besonderen Apparatur und in Gegenwart von Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, welche jedoch auf Apparaturen aus Eisen oder Stahl korrodierend einwirken. Die Anwendung solcher Säuren zwingt

dazu, die Polyosen in säurefesten Apparaturen zu hydrolysieren, d. h. solchen, welche mit Blei ausgekleidet oder emailliert sind, sich aber nicht zur Hydrierung eignen, welche ihrerseits Stahlapparaturen mit starken Wänden erfordert, die dem hohen Wasserstoffdruck gewachsen sind und jede Korrosionsgefahr ausschließen.

Es war also nicht möglich, gewisse unlösliche Polyosen direkt zu hydrieren.

Das vorliegende Verfahren gestattet, direkt und schnell Stärke, Stärkemehl und andere Polyosen zu hydrieren.

Es besteht darin, daß man eine Suspension aus Stärke und dem Katalysator in einer wäßrigen Lösung mit kleinen Mengen Phosphorsäure direkt der Hydrierung unterwirft.

Bekanntlich ist Phosphorsäure eine schwache, außerordentlich wenig dissoziierte Säure, die Eisen und Stahl nicht angreift, aber gerade durch den geringen Grad der Dissoziation ihrer Lösungen die außerordentlich schwache katalytische hydrolysierende Eigenschaft erklärt.

Tatsächlich vollzieht sich die Hydrolyse der Stärke zu Dextrin und Glucose mit Hilfe verdünnter Phosphorsäurelösungen praktisch gar nicht oder nur mit außerordentlicher Langsamkeit.

Trotzdem wurde überraschenderweise gefunden, daß die Stärke direkt und rasch zu Sorbit hydriert wird, wenn man in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren und wäßrigen, sehr verdünnten Phosphorsäurelösungen arbeitet.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Hydrierungskatalysatoren, z. B. Nickel auf Kieselgur und Phosphorsäure, ergibt eine Reaktion, welche bei getrennter und aufeinanderfolgender Anwendung der beiden Katalysatoren nicht erhalten werden kann.

Kartoffelstärke wird beispielsweise zum größten Teil unverändert erhalten, wenn man sie im Autoklav mit Wasserstoff bei 200 at und bei einer Temperatur von 170° behandelt; sie bleibt aber auch unverändert, wenn man sie mit einer 2%igen Phosphorsäurelösung bei gleicher Temperatur in Abwesenheit von Wasserstoff behandelt.

Dagegen wird eine Suspension von Kartoffelstärke in 4 vol. Wasser mit 1% Phosphorsäure, in Gegenwart von Wasserstoff und einem Nickelkatalysator auf Kieselgur, rasch und vollständig zu Sorbit hydriert. Nach 3 Stunden Erwärmen auf 170° mit einem Wasserstoffdruck von etwa 200 at ist die Kartoffelstärke zu 99,6% in Sorbit umgewandelt.

Die Sorbitlösung kann schließlich noch zu Glycerin und Glykolen hydriert werden, jedoch nur nach Neutralisation der Phosphorsäure; das kann durch Zufügen von basischen Substanzen, wie

Alkali- oder Erdalkalicarbonaten oder -hydraten, geschehen.

Ein kleiner Überschuß an Erdalkalihydraten oder -carbonaten schadet nichts, sondern begünstigt eher die Hydrierung.

Es ist erfindungsgemäß möglich, in einer einzigen Operation die Stärke bis zu Glycerin und Glykolen zu hydrieren, wenn nur die Hydrierung in zwei Zeiten durchgeführt wird: eine erste bei 150 bis 170° in Gegenwart von Phosphorsäure und eine zweite bei Temperaturen von 200 bis 230° nach Neutralisation der Phosphorsäure durch Zufügen von beispielsweise Kalkmilch.

Die Hydrierung zu Sorbit wie auch die Hydrierung zu Glykolen und Glycerin kann diskontinuierlich durchgeführt werden, jedoch auch kontinuierlich, indem man die Suspension der Stärke zusammen mit dem Wasserstoff in einer oder mehr Hydrierungskolonnen passieren läßt, wobei sich im ersten Teil der Kolonnen die phosphorsäure Lösung befindet. Dort vollzieht sich bei 150 bis 170° die Hydrierung der Stärke zu Sorbit.

In den nachfolgenden Kolonnen neutralisiert man die Lösung nach der beendeten Hydrierung zu Sorbit beispielsweise mit Kalk und erhöht die Temperatur auf über 200°, damit die Hydrierung bis zum Ende durchgeführt werden kann.

Wird bei relativ niedriger Temperatur und mit kurzen Kontaktzeiten gearbeitet, so erhält man einen größeren Anteil an Glycerin im Verhältnis zum Glykol.

Man erhält auch einen erhöhten Anteil an Glycerin mit Nickelkatalysatoren und kurzen Kontaktzeiten in wäßrigen Lösungen, während ein Ansteigen der Kontaktzeit und der Temperatur zu einer erheblichen Reduktion an einwertigen Alkoholen führt. Wird dagegen mit langen Kontaktzeiten und in alkoholischer Lösung mit Kupferkatalysatoren gearbeitet, so erhält man vorzugsweise Propylenglykol.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum direkten Hydrieren von Stärke und anderen Kohlehydraten in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung mit Hilfe von verdünnten Phosphorsäurelösungen bei erhöhten Temperaturen vorgenommen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung bei erhöhtem Druck vorgenommen wird.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung nach vorheriger Neutralisation der Phosphorsäure bei einer der ersten Hydrierung gegenüber erhöhten Temperatur wiederholt wird.