



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0721064-7 A2



* B R P I 0 7 2 1 0 6 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 21/12/2007

(43) Data da Publicação: 25/02/2014

(RPI 2251)

(51) Int.Cl.:

C07C 29/141

C07C 29/145

C07H 3/00

C07H 3/04

C07H 1/00

(54) Título: PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO
CONTROLADA DE UMA CETOSE OU DE UMA
MISTURA DE AÇÚCAR CONTENDO CETOSE

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2006 EP 06026695.4,
22/12/2006 EP 06026696.2, 22/12/2006 EP 06026697.0

(66) Prioridade Interna: 860446

(73) Titular(es): Cargill, Incorporated

(72) Inventor(es): Udo Weichert

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007011402 de
21/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/077640de
03/07/2008

“PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO CONTROLADA DE UMA CETOSE OU DE UMA MISTURA DE AÇÚCAR CONTENDO CETOSE”

A presente invenção refere-se a um processo para a hidrogenação de um açúcar ou uma mistura de açúcar para a produção de uma
5 mistura de produto constituída pelo menos de dois álcoois de açúcar estereoisoméricos.

Fundamentos da invenção

Os ceto-açúcares (cetoses) ou misturas de açúcar contendo cetose (edutos) tipicamente são hidrogenados com hidrogênio em uma
10 solução aquosa de cetose cis/misturas contendo cetose em uma temperatura e pressão elevadas na presença de um catalisador. Esta hidrogenação de cetose usualmente resulta em uma relação entre os epímeros correspondentes de álcool de açúcar, de aproximadamente 1:1.

Com este tipo de eduto é possível preparar-se misturas de
15 álcoois de açúcar onde a relação entre epímeros é diferente de 1:1. Existe um interesse crescente em melhorar os produtos isentos de açúcar compostos de misturas enriquecidas de 1,1-GPM e 1,6-GPS. As aplicações destas misturas enriquecidas são apresentadas, por exemplo, na US 6.562.392.

É portanto desejável desenvolver-se um processo para certas
20 aplicações, que produza produtos de reação com uma relação predeterminada e eventualmente uma relação que é diferente de 1:1.

A técnica anterior apresenta várias tentativas para a produção de misturas de misturas de estereoisômeros (epímeros) onde a relação entre os referidos epímeros é controlada (predefinida).

25 Vários documentos apresentam processos para a produção de álcoois de açúcar a partir de açúcares (por exemplo, a WO 2006/063600 A1, DE 2520 173, US 3.912.804, US 6.020.472, Chen et al., Applied Catalysis A. General, 280 (2005), pp. 17 - 46, Albert et al., em: Moser: Catalysis of Organic Reactions (1978), pp. 421 - 439) em temperaturas e concentrações do

catalisador diferentes. No entanto, tipicamente os processos apresentados atingem uma relação de epímeros de aproximadamente 1:1. Em qualquer caso, o controle da relação entre os referidos epímeros não é tratada nestes documentos.

5 A DE 2217 628 apresenta a produção de 1,6-GPS somente pela hidrogenação de isomaltulose, quando são adicionados sais alcalinos no processo de hidrogenação, de forma que o pH da solução de açúcar fique acima de 9 depois da hidrogenação.

10 A US 3.329.629 apresenta a produção de manitol e sorbitol a partir de uma mistura aquosa de glicose e frutose nas condições onde o valor do pH da mistura aquosa é ajustado de tal forma que a hidrogenação é executada em condições neutras, e então alcalinas, e finalmente, ácidas.

15 A US 5.679.781 apresenta a hidrogenação de isomaltulose utilizando rutênio e/ou níquel como um catalisador em uma pressão abaixo de 50 atmosferas (5,1 mPa). De acordo com esta apresentação, são obtidos 1,1-GPM e 1,6-GPS em relações em peso entre 38:68 a 62:38; no entanto, aqui também, não é abordado o controle da relação obtida.

20 A EP 1 048 637 A1 descreve um processo em duas etapas de conversão de glucosona em uma mistura de produto contendo manitol e sorbitol em uma relação de pelo menos 3,5.

25 A US 5.936.081 discorre sobre uma hidrogenação seletiva de isomaltulose para a produção de uma mistura de 1-O-a-D-glucopiranosil-D-manitol (1,1-GPM) e 6-O-a-D-glucopiranosil-D-sorbitol (1,6-GPS), ocasionalmente referido como epímeros de manitol e sorbitol, respectivamente. Como declarado neste documento, a composição dos produtos (i.e., a relação de epímeros) pode ser controlada pela hidrogenação da isomaltulose sobre uma relação estequiométrica predeterminada entre hidrogênio e o eduto. Com um aumento da relação hidrogênio/isomaltulose, a relação de polímeros manitol/sorbitol deve ser reduzida. Assim sendo, se a

proporção do epímero de sorbitol deve ser elevada (dessa forma reduzindo a relação entre os epímeros manitol/sorbitol) seriam requeridas pressões especialmente elevadas de hidrogênio e/ou o fluxo de eduto isomaltulose teria que ser reduzido. Ambas as opções não são econômicas.

5 Assim sendo, há uma necessidade na técnica anterior para o ajuste da estéreo-seletividade da reação de hidrogenação, de tal forma que um dos estereoisômeros é formado em proporções maiores do que o outro estereoisômero. Assim sendo, é desejável produzir-se um processo que produza produtos de reação com uma relação predeterminada pelo menos de 10 um dos dois álcoois de açúcar estereoisoméricos (epímeros) resultantes da hidrogenação de uma cetose ou de uma mistura de açúcar contendo cetose.

A invenção

A presente invenção sugere um processo para a hidrogenação de uma cetose ou de uma mistura de açúcar contendo cetose, para a produção 15 de uma mistura de produto composta pelo menos de dois álcoois de açúcar estereoisoméricos, i.e., o isômero cis e o isômero trans de álcool de açúcar, que é composta do aquecimento de uma mistura de reação constituída de cetose ou da mistura de açúcar contendo cetose na presença de hidrogênio com uma concentração predeterminada específica de um catalisador sólido 20 com base em níquel, em uma temperatura inicial específica predeterminada e com uma taxa de aquecimento da temperatura inicial (T_1) até a temperatura final (T_2). Nesta reação de hidrogenação, a relação entre o produto de isômero cis e o produto de isômero trans pode ser controlada através de

i) Variando-se a concentração do catalisador sólido com base 25 em níquel, de preferência níquel de Raney,

ii) Variando-se a temperatura inicial da etapa de aquecimento, e/ou

iii) Variando-se a taxa de aquecimento da etapa de aquecimento.

Mais precisamente, a relação entre o isômero cis e o isômero trans é reduzida

i) através do aumento da concentração do catalisador sólido com base em níquel, de preferência, níquel de Raney,

5 ii) através da redução da temperatura inicial da taxa de aquecimento, e/ou

iii) através da redução da taxa de aquecimento da etapa de aquecimento.

10 Alternativamente, a relação entre o isômero cis e o isômero trans é aumentada

i) através da redução da concentração do catalisador sólido com base em níquel, de preferência, níquel de Raney,

ii) aumentando-se a temperatura inicial da etapa de aquecimento, e/ou

15 iii) aumentando-se a taxa de aquecimento da etapa de aquecimento.

20 O isômero cis refere-se à configuração cis dos grupos hidroxila nos átomos de carbono C2-C3 dos álcoois de açúcar, enquanto que o isômero trans refere-se à configuração trans dos grupos hidroxila nos átomos de carbono C2-C3 dos álcoois de açúcar.

25 Este processo pode ser utilizado vantajosamente na hidrogenação de frutose, sorbose, eritrulose, trealulose, maltulose, isomaltulose, eucrose, frutooligossacarídeos, e misturas dos mesmos. De preferência, isomaltulose, trealulose, frutose e misturas dos mesmos são hidrogenados. Em uma realização especialmente preferida, o processo da presente invenção utilizam uma mistura de reação composta de isomaltulose (6-O-a-D-glucopiranosil-D-frutose). Assim sendo, os álcoois de açúcar estereoisoméricos obtidos pela hidrogenação de isomaltulose contendo uma mistura de reagentes, contêm 1-O-a-D-glucopiranosil-D-manitol (1,1-GPM, o

isômero cis) e 6-O- α -D-glucopiranosil-D-sorbitol (1,6-GPS, o isômero trans) em uma relação controlada (predefinida).

A isomaltulose é a α -D-glucopiranosido-1,6-frutose e pode ser preparada a partir de sacarose através de conversão enzimática utilizando sistemas de células vivas ou imobilizadas através de métodos conhecidos.

A trealulose se refere à D-glucopiranosido-1,1-frutose. A lactulose é a 4-beta-galactopiranosil-D-frutose. Leucrose se refere a 5- α -glucopiranosil-frutose. Eritrulose é um carboidrato de tetrose com a fórmula química $C_4H_8O_4$, também conhecido como 1,3,4-triidroxibutan-2-ona.

O processo da invenção também pode ser utilizado vantajosamente para a hidrogenação de misturas de ceto-açúcar, tais como a mistura de isomaltulose e trealulose descrita na EP 625578.

Em outra realização preferida, a mistura da reação de hidrogenação é constituída de frutose, resultando nos álcoois de açúcar estereoisoméricos manitol (isômero cis) e sorbitol (isômero trans) em uma relação controlada (predefinida de manitol/sorbitol).

Tipicamente, a mistura da reação é uma solução aquosa composta de cetose ou uma mistura de açúcar contendo cetose em uma concentração de 10% a 70% em peso (como material seco). De preferência, a cetose ou mistura de açúcar contendo cetose está presente na solução aquosa em uma concentração de 15% a 60% em peso, e mais de preferência, de 30 a 50% em peso.

A hidrogenação poderá ser executada em uma pressão de hidrogênio entre cerca de 10 e 450 bar (1000 e 4000 kPa), de preferência, de 20 a 90 bar (2000 a 9000 kPa). O processo poderá ser executado em um modo contínuo, em um semi-contínuo ou em um modo de batelada.

No processo de acordo com a presente invenção, as cetoses ou misturas de açúcar contendo cetose, são hidrogenadas na presença de hidrogênio e um catalisador sólido com base em níquel, de preferência, um

catalisador de níquel de Raney. Estes catalisadores de Raney podem ser usados em várias formas, conforme descrito na técnica anterior (por exemplo, cf. Chen et al., Applied Catalysis A. General, 280 (2005), pp. 17 - 46, e nas referências citadas nas mesmas). Com o processo sendo executado geralmente na fase líquida, a mistura de catalisadores com o restante da mistura da reação será uma mistura heterogênea. O catalisador sólido com base em níquel utilizado no contexto da presente invenção é utilizado favoravelmente em uma concentração de 0,5% a 10% em peso, de preferência, entre 1% e 8% em peso, mais de preferência, entre 2% e 7%, todos com base no teor de açúcar seco da cetose ou da mistura de açúcar contendo cetose.

O inventor, com surpresa, verificou que mantendo-se os mesmos parâmetros de reação, mas variando-se a concentração do catalisador entre experiências diferentes, a relação entre epímeros pode ser significativamente alterada. Assim sendo, em uma realização da invenção, a relação entre o isômero cis e o isômero trans é controlada através do ajuste da concentração do catalisador sólido com base em níquel. A relação predefinida entre os epímeros pode ser obtida alterando-se a concentração do catalisador. Quanto maior for a concentração do catalisador, maior será a obtenção do isômero trans e menor a do isômero cis do álcool de açúcar resultante na mistura da reação. A concentração do catalisador sólido com base em níquel pode ser ajustada (em uma pressão de hidrogênio determinada), por exemplo,

- através da alteração da quantidade do catalisador para um determinado volume de solução de açúcar e concentração de solução de açúcar em um processo de batelada com agitação;

- alterando-se a concentração da solução de açúcar para um determinado volume de solução de açúcar e uma determinada quantidade de catalisador em um processo de batelada com agitação;

- alterando-se o volume da solução de açúcar para uma determinada concentração de solução de açúcar e uma determinada

quantidade de catalisador em um processo de batelada com agitação;

- alterando-se o volume da solução de açúcar por hora lavada sobre um determinado volume de catalisador e uma determinada concentração de solução de açúcar;

5 - alterando-se a concentração da solução de açúcar lavada sobre um determinado volume de catalisador e um determinado volume de solução de açúcar por hora.

As duas últimas opções, por exemplo, podem ser aplicadas em um reator contínuo de leito fixo.

10 O inventor atual verificou ainda que a relação entre epímeros resultante também pode ser controlada alterando-se a temperatura inicial da etapa de aquecimento. Assim sendo, uma outra realização da presente invenção é caracterizada pelo fato da temperatura inicial ser ajustada para controlar a relação pelo menos de dois álcoois de açúcar estereoisoméricos

15 obtidos na reação de hidrogenação. Reduzindo-se a temperatura inicial da etapa de aquecimento, a relação entre o isômero cis e o isômero trans é reduzida.

A reação é executada, de preferência, em uma temperatura entre 20 °C e cerca de 150 °C. Quanto maior for a temperatura inicial da

20 reação de hidrogenação será produzido mais isômero cis e menos isômero trans do álcool de açúcar resultante da reação. Por exemplo, para obter-se uma relação específica entre os epímeros, a temperatura inicial poderá ser menor do que 40 °C, como cerca de 30 °C ou cerca de 20 °C.. Alternativamente, a temperatura inicial poderá estar em uma faixa de 45 a 65 °C, como em torno

25 de 50 °C, ou ela poderá estar acima de 70 °C.

A relação entre os epímeros desejada, e portanto, a temperatura inicial da reação de hidrogenação necessária para obter-se esta relação, pode ser produzida de várias formas, como por exemplo,

- alimentando-se uma solução de açúcar para uma suspensão

de catalisador sob uma pressão de hidrogênio em um reator em batelada em uma temperatura inicial específica;

- adicionando-se o catalisador em uma solução de açúcar em um reator em batelada, e posteriormente, pressurizando-se o reator com hidrogênio em uma determinada temperatura inicial; ou

- alimentando-se continuamente uma solução de açúcar para dentro de um reator contendo um catalisador sólido de leito fixo em uma determinada temperatura inicial.

Além disso, com surpresa, o inventor verificou que, mantendo-se os mesmos parâmetros de reação, mas variando-se a taxa de aquecimento em experiências diferentes, a relação entre os epímeros também pode ser alterada. Assim sendo, uma realização da presente invenção é caracterizada pelo ajuste na taxa de aquecimento para a obtenção da relação desejada entre o isômero cis e o isômero trans dos álcoois de açúcar obtidos. Assim sendo, reduzindo-se a taxa de aquecimento da etapa de aquecimento, a relação entre o isômero cis e o isômero trans é reduzida.

A reação é ainda composta do aquecimento da referida mistura da reação que constitui uma etapa de aquecimento de uma temperatura inicial (T_1) até uma temperatura final (T_2) tendo uma diferença de temperatura $T_2 - T_1$ pelo menos de 20 °C ou pelo menos 30 °C, e que poderá ser ampliada até 130 °C. Por exemplo, esta etapa de aquecimento também poderia ser implementada através de uma velocidade de crescimento gradual, como uma taxa de aquecimento regular ou constante. Uma taxa de aquecimento preferida é de menos de 6 °C/min. Em uma realização mais preferida da invenção, a taxa de aquecimento está dentro de uma faixa de 0,5 a 5,0 °C/min.

Na prática da presente invenção, a temperatura inicial poderá ser a temperatura ambiente (como 20 °C; temperatura ambiente) e a temperatura final é a temperatura desejada para finalizar a conversão/hidrogenação da cetose ou da mistura de açúcar contendo cetose

em álcoois de açúcar estereoisoméricos (por exemplo, 130 °C). De preferência, a diferença de temperatura T_2-T_1 está na faixa de 40 - 70 °C ou maior. Por exemplo, a reação poderia ser iniciada a 50 - 60 °C e interrompida na temperatura final de 100-120 °C. Em uma realização específica, é preferível conduzir-se o processo com uma temperatura inicial de 20 °C a 35 °C para atingir com a taxa de aquecimento uma temperatura final de 120 °C a 140 °C.

Em uma realização preferida da presente invenção, o processo se refere à hidrogenação de uma mistura da reação composta de isomaltulose, de forma que pelo menos dois álcoois de açúcar isoméricos produzidos constituam 1,1-GPM e 1,6-GPS. Com os processos de acordo com a presente invenção, pode ser obtida uma larga faixa de relações GPM/GPS a partir do mesmo material inicial, através da escolha da concentração apropriada de catalisador, ao mesmo tempo levando-se em conta que os outros parâmetros de reação, tais como a taxa de aquecimento e a temperatura inicial são escolhidos também de forma apropriada. Adicionalmente, ou alternativamente, também pode ser obtida uma larga faixa de relações GPM/GPS a partir do mesmo material inicial, através da escolha da taxa de aquecimento apropriada e/ou do início da reação em uma temperatura inicial apropriados, desde que a concentração do catalisador seja também escolhida de forma apropriada. Desta maneira, por exemplo, podem ser obtidas relações GPM/GPS entre 0,6 e 1,2, ou mesmo entre 0,55 e 1,25.

Em uma realização específica, a hidrogenação de 50% de material seco de isomaltulose é executada a 30 bar (3000 kPa) e em uma temperatura inicial de 30 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, e aumentando-se a concentração do catalisador de 1 para 7%, a relação GPM/GPS (isômeros cis/trans) é reduzida de 0,96 para 0,78.

A relação entre os isômeros cis/trans é reduzida de 0,83 para 0,68 enquanto se aumenta a concentração do catalisador de 1 para 7%, ao

mesmo tempo trabalhando a 130 bar (13000 kPa) com um material seco a 50% de isomaltulose em uma temperatura inicial de 30 °C e uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.

Uma a redução adicional da relação de isômeros cis/trans é observada entre 0,8 a 0,63, enquanto se aumenta a concentração do catalisador de 1 para 7%, trabalhando a 80 bar (8000 kPa) de pressão de gás de hidrogênio com um material seco a 30% de isomaltulose em uma temperatura inicial de 30 °C e uma taxa de aquecimento de 3 °C/min.

Em uma outra realização específica, a hidrogenação de um material seco a 30% de isomaltulose é executada a 30 bar (3000 kPa) em uma temperatura inicial de 20 °C, na presença de uma concentração de 4% de catalisador e variando-se a taxa de aquecimento de uma experiência para a outra de 0,5 para 4,6 °C/min, a relação entre os isômeros cis/trans é aumentada de 0,61 para 0,74. Uma relação tão baixa quanto 0,57 pode ser obtida enquanto se traz a taxa de aquecimento para 0,5 °C/min a uma pressão de gás hidrogênio de 130 bar (13000 kPa). Quando trabalhando com um material seco de isomaltulose de 50% e 80 bar (8000 kPa), o aumento da taxa de aquecimento de uma experiência para a outra de 0,5 para 4,3 °C/min, resulta em um aumento da relação entre os isômeros cis/trans de 0,61 para 0,70.

Em outra realização, a hidrogenação de material seco a 30% de isomaltulose executada a 80 bar (8000 kPa) com uma taxa de aquecimento de 0,5 °C/min e aumentando a temperatura inicial de uma experiência para a outra de 20 °C para 80 °C, isto aumenta a relação entre os isômeros cis/trans de 0,59 para 1,2.

De forma semelhante à hidrogenação descrita de isomaltulose, as relações entre os epímeros obtidas das reações de hidrogenação que partem de outros mono- e oligossacarídeos também podem ser controladas através da escolha de uma concentração específica de catalisador, escolhendo-se uma

temperatura inicial específica e/ou escolhendo-se uma taxa de aquecimento específica. Além disso, misturas compostas de quantidades consideráveis de mais de uma cetose, como soluções de isomaltulose e trealulose, podem ser hidrogenadas e a relação entre estereoisômeros obtida pode ser controlada de acordo com a presente invenção, conforme ilustrado na seção de exemplos.

Uma outra realização da presente invenção é a hidrogenação de soluções de frutose. Por exemplo, a hidrogenação de material seco a 30% de frutose é executada a 30 bar (3000 kPa) e a uma temperatura inicial de 30°C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e aumentando-se a concentração do catalisador de 1 para 7%, a relação entre manitol/sorbitol (isômeros cis/trans) é reduzida de 0,89 para 0,71.

Em mais uma realização específica, a hidrogenação de material seco a 30% de frutose é executada a 30 bar (3000 kPa) em uma temperatura inicial de 20 °C, na presença de uma concentração de 4% de catalisador e variando-se a taxa de aquecimento de uma experiência para a outra de 0,5 para 4,3 °C/min, as relações entre os isômeros cis/trans é aumentada de 0,61 para 0,80.

Da mesma forma, a relação manitol/sorbitol obtida também pode ser controlada escolhendo-se uma temperatura inicial específica e/ou escolhendo-se uma taxa de aquecimento específica da reação.

Em geral, o processo de acordo com a invenção será executado na fase líquida. Em muitos casos, poderá ser apropriado conduzir-se a hidrogenação na presença de um solvente. Basicamente, todos os solventes comuns podem ser utilizados, desde que eles não se degradem durante as reações de hidrogenação. Exemplos de solventes normais incluem água, dioxano, tetraidrofurano, DMSO, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, cicloexanol, etileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, etileno glicol dimetil éter, e misturas dos mesmos, e semelhantes. No contexto da presente invenção, no entanto, é preferível o uso de água ou de misturas da

reação contendo água.

Depois da hidrogenação, as soluções de poliol usualmente são estripadas do catalisador. Em um processo em batelada, isto pode ser efetuado primeiramente pela sedimentação do catalisador. Posteriormente, o catalisador restante é removido do sobrenadante, através de meios de filtração, centrifugação ou separação magnética, tão completamente quanto possível. É claro, a primeira etapa de sedimentação não se aplica quando são utilizados catalisadores de leito com recheio. Em uma segunda etapa, os componentes dissolvidos, como por exemplo, sais, ácidos orgânicos, proteínas, etc, são removidos através de processos de troca de íons. Para este fim, a solução é tratada com resinas de troca de cátions com acidez fraca e/ou forte e com resinas de troca de ânions com alcalinidade fraca e/ou forte. Além disso, os contaminantes indesejáveis, como os componentes de cor, cheiro e/ou gosto, podem adicionalmente ser removidos por adsorção em carvão ativo, resinas de polimento, polímeros, etc. Finalmente, o teor de material seco desejado é ajustado através de vaporização do solvente.

Os álcoois de açúcar produzidos no processo de acordo com a invenção tipicamente são xaropes cristalizados, solidificados ou líquidos (xaropes líquidos concentrados contendo a substância seca a 50% ou mais). Estes produtos de xarope solidificado, cristalizado ou líquido ou os produtos imediatos de reação do processo podem ser usados na produção de vários produtos. Assim sendo, estas misturas de produtos podem ser utilizadas vantajosamente para o revestimento de produtos na indústria de adoçantes ou farmacêutica. Além disso, doces, especialmente doces rígidos, poderão ser preparados a partir do produto líquido ou viscoso no processo de acordo com a presente invenção, que é cozido em uma temperatura entre 145 °C e 170 °C (opcionalmente, na presença de um baixo vácuo) seguido por uma formatação convencional do doce final (tendo finalmente um teor de água de menos de 4% em peso, de preferência, menos de 2% em peso, com base no peso do

doce).

Outros objetivos e características da presente invenção ficarão aparentes a partir da seguinte descrição detalhada. Todos os valores em % no que se segue são apresentados em % por peso, a não ser que seja indicado de outra forma.

Exemplos e descrição detalhada das realizações preferidas

Exemplos 1-3

As realizações que se seguem da presente invenção se referem a um processo para a preparação de uma mistura de álcoois de açúcar estereoisoméricos 6-O-a-D-glucopiranosil-D-sorbitol (1,6-GPS) e 1-O-a-D-glucopiranosil-D-manitol (1,1-GPM) através da hidrogenação de isomaltulose utilizando um catalisador de níquel de Raney, onde a relação 1,5-GPS/1,1-GPM pode ser regulada ajustando-se a concentração do catalisador.

A isomaltulose foi hidrogenada em um reator de hidrogenação pressurizável com um volume interno de 1.000 ml (sem acessórios internos) equipado com um misturador operado indutivamente, contendo ainda um eixo com um agitador gaseificado, uma válvula de amostragem com uma frita metálica sinterizada para a amostragem da solução da reação e um sensor de temperatura PT 100. A mistura foi executada a 1220 rpm. O reagente de isomaltulose usado tinha a composição mostrada na tabela 1

Tabela 1

Ingrediente	Teor, como material seco
Isomaltulose	98,9%
Dextrose	<0,1%
Frutose	<0,1%
Isomaltose	<0,1%
Trealulose	0,4%
Outros	0,5%

A composição desta matéria-prima foi analisada através de cromatografia de íons e HPLC. As quantidades de isomaltulose, dextrose, frutose, isomaltose e trealulose (e, se presente, sacarose) foram determinadas em uma coluna CarboPac PA1 (Dionex GmbH, Idstein,

Germany); a quantidade de "outros", que é principalmente de oligossacarídeos, foi determinada em um trocador de cátions clássico da forma Ca^{2+} , como um Aminex HPX 87 C ((Bio-Rad Laboratories, Munich, Germany).

5 A composição das amostras de produto de hidrogenação obtidas foram determinadas em um trocador de cátions clássico da forma Ca^{2+} , como o Aminex HPX 87 C (Bio-Rad laboratories, Munich, Germany), exceto para isomaltulose, que foi quantificado em uma coluna Carbopac PA1 (Dionex GmbH, Idstein, Germany), se a quantidade de
10 isomaltose era abaixo de 2% em peso em base seca. A sacarose foi determinada através de teste enzimático (Art. Nr. 10 716 260 035, R-Biopharm, Darmstadt, Germany).

Exemplo 1

Hidrogenação de solução de isomaltose, 50% de material seco, 30 bar (3000
15 kPa).

816 g de solução aquosa de isomaltose (50% de material seco) foram introduzidas no reator de autoclave. Em uma temperatura de 30 °C, a solução foi suplementada com 4,1 g, 16,3 g e 28,6 g de catalisador de níquel (Degussa, BK 111 W), respectivamente, correspondendo a 1%, 4% a e 7% de
20 catalisador, respectivamente, com base no teor de açúcar seco da solução de isomaltose. O reator foi fechado e inertizado três vezes com nitrogênio. O nitrogênio foi substituído por hidrogênio três vezes e posteriormente, a pressão de hidrogênio foi ajustada a 30 bar (3000 kPa). A velocidade de rotação foi aumentada para 1220 rpm e a solução de isomaltose foi aquecida
25 de 30 °C para 130 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. O hidrogênio consumido foi automaticamente repostado, de forma que a pressão de 30 bar (3000 kPa) foi mantida durante todo o curso da reação de hidrogenação. Foram obtidas amostras quando foi alcançada a temperatura de 130 °C, tendo as composições apresentadas na tabela 2.

Tabela 2

Concentração de catalisador [% de açúcar seco]	1	4	7
Taxa de aquecimento [°C/min]	3	3	3
GPS* [% de açúcar seco]	48,3	53,9	55,5
1,1-GPM [% de açúcar seco]	46,5	45,1	43,6
Sorbitol [% de açúcar seco]	0,1	0,1	0,1
Manitol [% de açúcar seco]	0,1	0,1	0,1
Isomaltulose [% de açúcar seco]	3,5	<0,05	<0,05
Outros [% de açúcar seco]	1,5	0,9	0,8
Relação GPM/GPS	0,963	0,837	0,786

GPS*: GPS consiste principalmente de 1,6-GPS e pequenas quantidades de 1,1-GPS, o último sendo formado a partir de trealulose. 1,1-GPS e 1,6-GPS são eluídos simultaneamente no método HPLC utilizado.

Fica evidente da tabela 2 que a relação GPM/GPS é dependente da concentração de catalisador na velocidade constante de aquecimento. A relação de isômeros cis/trans (GPM/GPS) é reduzida com a concentração aumentada de catalisador.

A reação contendo 1% de catalisador foi continuada durante mais 1h a 130 °C para demonstrar que a reação pode ser completada, e o teor restante de isomaltose pode ser reduzido abaixo de 0,05% sem alterar a relação de GPM/GPS obtida significativamente.

10 Exemplo 2

Hidrogenação de solução de isomaltose, 50% de material seco, 130 bar (13000 kPa)

816 g de solução de isomaltose (50% de material seco) foram introduzidas no reator de autoclave. Em uma temperatura de 30 °C a solução foi suplementada com 4,1 g, 16,3 g e 28,6 g de catalisador de níquel (Degussa, BK 111 W), respectivamente, correspondendo a 1%, 4% e 7% de catalisador, respectivamente, com base no teor de açúcar seco da solução de isomaltulose. O reator foi fechado e inertizado três vezes com nitrogênio. O nitrogênio foi substituído por nitrogênio três vezes e posteriormente a pressão de hidrogênio foi ajustada para 130 bar (13000 kPa). A velocidade de rotação foi aumentada para 1220 rpm e a solução de isomaltose foi aquecida de 30 °C para 130 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. O hidrogênio

consumido foi automaticamente repostado, de forma que a pressão de 130 bar (13000 kPa) foi mantida durante todo o curso das reação de hidrogenação. Foram obtidas amostras quando a temperatura de 130 °C foi alcançada, tendo as composições apresentadas na tabela 3.

5 Tabela 3

Concentração de catalisador [% de açúcar seco]	1	4	7
Taxa de aquecimento [°C/min]	3	3	3
GPS* [% de açúcar seco]	53,8	57,6	58,9
1,1-GPM [% de açúcar seco]	45,0	41,6	40,3
Sorbitol [% de açúcar seco]	0,1	0,1	0,1
Manitol [% de açúcar seco]	0,1	0,1	0,1
Isomaltulose [% de açúcar seco]	<0,05	<0,05	<0,05
Outros [% de açúcar seco]	1,0	0,7	0,6
Relação GPM/GPS	0,836	0,722	0,684

Fica evidente, da tabela 3, que a relação GPM/GPS é dependente da concentração do catalisador na velocidade constante de aquecimento. A relação cis/trans de isômeros (GPM/GPS) se reduz com o aumento da concentração do catalisador.

10 Exemplo 3

Hidrogenação da solução de isomaltose, 30% de material seco, 80 bar (8000 kPa)

746 g de solução aquosa de isomaltose (30 % de material seco) foram introduzidas no reator de autoclave. Em uma temperatura de 30 °C a solução foi suplementada com 2,2 g, 9,0 g e 15,7 g de catalisador de níquel (Degussa, BK 111 W), respectivamente, correspondendo a 1%, 4% e 7% de catalisador, respectivamente, com base no teor de açúcar seco da solução de isomaltose. O reator foi fechado e inertizado três vezes com nitrogênio. O nitrogênio foi substituído por hidrogênio três vezes e posteriormente a pressão de hidrogênio foi ajustada para 80 bar (8000 kPa). A velocidade de rotação foi aumentada para 1220 rpm e a solução de isomaltulose foi aquecida de 30 °C para 130 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. O hidrogênio consumido foi automaticamente repostado de forma que a pressão de 80 bar

(8000 kPa) foi mantida durante todo o curso da reação de hidrogenação. Foram obtidas amostras quando foi alcançada a temperatura de 130 °C, tendo as composições apresentadas na tabela 4.

Tabela 4

Concentração de catalisador [% de açúcar seco]	1	4	7
Taxa de aquecimento [°C/min]	3	3	3
GPS* [% de açúcar seco]	54,6	58,7	60,7
1,1-GPM [% de açúcar seco]	44,1	40,5	38,6
Sorbitol [% de açúcar seco]	0,1	0,1	0,1
Manitol [% de açúcar seco]	0,1	<0,05	0,1
Isomaltulose [% de açúcar seco]	0,1	<0,05	<0,05
Outros [% de açúcar seco]	1,1	0,6	0,5
Relação GPM/GPS	0,808	0,690	0,636

- 5 Fica evidente da tabela 4 que a relação GPM/GPS é dependente da concentração do catalisador na velocidade constante de aquecimento. A relação cis/trans de isômeros (GPM/GPS) é reduzida com o aumento da concentração do catalisador.

Exemplo 4

- 10 Hidrogenação de solução de isomaltulose/trealulose, 30% de material seco, 30 bar (3000 kPa)

Tabela 5

Ingrediente	Teor, como material seco
Isomaltulose	85,8%
Dextrose	1,5%
Frutose	2,6%
Isomaltose	0,5%
Trealulose	8,0%
Sacarose	0,1%
Outros	1,5%

- 15 746 g de solução aquosa de isomaltulose/trealulose (30% de material seco) da composição mostrada na tabela 5 (quantificação de acordo com o método explicado para os exemplos 1-4) foram introduzidas no reator de autoclave. Em uma temperatura de 30 °C, a solução foi suplementada com 2,2 g, 9,0 g e 15,7 g de catalisador de níquel (Degussa, BK 111 W), respectivamente, correspondendo a 1%, 4% e 7% do catalisador, respectivamente, com base no teor de açúcar seco da solução de

isomaltulose/trealulose. O reator foi fechado e inertizado três vezes com nitrogênio. O nitrogênio foi substituído por hidrogênio três vezes e posteriormente, a pressão de hidrogênio foi ajustada para 30 bar (3000 kPa). A velocidade de rotação foi aumentada para 1220 rpm e a mistura de isomaltulose/trealulose foi aquecida de 30 °C para 130 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. O hidrogênio consumido foi automaticamente repostado, de forma que a pressão de 30 bar (3000 kPa) foi mantida durante todo o curso da reação de hidrogenação. Foram obtidas amostras quando foi alcançada a temperatura de 130 °C, tendo as composições apresentadas na tabela 6 (quantificação de acordo com o método explicado para os exemplos 1-3).

Tabela 6

Concentração de catalisador [% de açúcar seco]	1	4	7
Taxa de aquecimento [°C/min]	3	3	3
GPS* [% de açúcar seco]	44,8	52,4	54,4
1,1-GPM [% de açúcar seco]	40,5	41,3	39,4
Sorbitol [% de açúcar seco]	2,1	3,1	3,1
Manitol [% de açúcar seco]	1,2	1,2	1,2
Isomaltulose [% de açúcar seco]	5,5	<0,05	<0,05
Outros [% de açúcar seco]	6,0	1,9	1,9
Relação GPM/GPS	0,904	0,788	0,724

Fica evidente da tabela 6 que a relação GPM/GPS é dependente da concentração de catalisador na velocidade constante de aquecimento. A relação de isômeros cis/trans (GPM/GPS) é reduzida com o aumento da concentração do catalisador.

A reação contendo 1% de catalisador foi continuada durante mais 1h a 130 °C para demonstrar que a reação pode ser completada e o teor restante de isomaltulose pode ser reduzido abaixo de 0,05% sem alterar significativamente a relação GPM/GPS obtida.

Exemplo 5

Hidrogenação de solução de frutose, 30% de material seco, 30 bar (3000 kPa)

751 g de solução aquosa de frutose (30% de material seco,

composição: 99,7% de frutose; 0,2% de dextrose; 0,1% de outros; a composição foi analisada através de HPLC utilizando um trocador de cátions clássico da forma Ca^{2+} , como o Aminex HPX 87 C (Bio-Rad Laboratories, Munich, Germany)) foram introduzidas no reator de autoclave. Em uma temperatura de 30 °C a solução foi suplementada com 2,3 g, 9,0 g e 15,8 g de catalisador de níquel (Degussa, BK 111 W), respectivamente, correspondendo a 1%, 4% e 7% de catalisador, respectivamente, com base no teor de açúcar seco da solução de frutose. O reator foi fechado e inertizado três vezes com nitrogênio. O nitrogênio foi substituído por hidrogênio três vezes e posteriormente a pressão de hidrogênio foi ajustada para 30 bar (3000 kPa). A velocidade de rotação foi aumentada para 1220 rpm e a mistura de frutose foi aquecida de 30 °C para 130 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. O hidrogênio consumido foi automaticamente repostado, de forma que a pressão de 30 bar (3000 kPa) foi mantida durante todo o curso da reação de hidrogenação. Foram obtidas amostras quando foi alcançada a temperatura de 130 °C, tendo as composições apresentadas na tabela 7.

A composição das composições do produto de hidrogenação foi determinada em um trocador de cátions clássico da forma Ca^{2+} , como o Aminex HPX 87 C (Bio-Rad Laboratories, Munich, Germany), exceto para a frutose, que foi determinado por um teste enzimático (Art. Nr. 10 716 260 035, R-Biopharm, Darmstadt, Germany), se a quantidade de frutose era abaixo de 1% em peso em base seca.

Tabela 7

Concentração de catalisador [% de açúcar seco]	1	4	7
Taxa de aquecimento [°C/min]	3	3	3
D-Sorbitol [% de açúcar seco]	47,1	56,5	58,2
D-Manitol [% de açúcar seco]	42,3	43,1	41,5
L-Iditol [% de açúcar seco]	<0,05	0,1	0,1
D-Frutose [% de açúcar seco]	9,8	<0,05	<0,05
Outros [% de açúcar seco]	0,8	0,3	0,2
Relação Manitol/Sorbitol	0,898	0,763	0,713

Fica evidente da tabela 7 que a relação manitol/sorbitol é

dependente também da concentração do catalisador, em uma velocidade constante de aquecimento. A relação cis/trans de isômeros (manitol/sorbitol) é reduzida com o aumento da concentração do catalisador.

A reação contendo 1% de catalisador foi continuada durante mais 1h a 130 °C para demonstrar que a reação pode ser completada e o teor restante de frutose pode ser reduzido abaixo de 0,05% sem alterar significativamente a relação manitol/sorbitol obtida.

Estes dados demonstram que a dependência da relação de isômeros obtida pela hidrogenação em relação à concentração de catalisador é um princípio geral observável com reagentes diferentes.

Exemplos 6-8

As seguintes realizações da presente invenção se referem a um processo para a preparação de uma mistura de álcoois de açúcar estereoisoméricos 6-O-a-D-glucopiranosil-D-sorbitol (1,6-GPS) e 1-O-a-D-glucopiranosil-D-manitol (1,1-GPM) por hidrogenação de isomaltulose utilizando um catalisador de níquel de Raney em uma pressão de hidrogênio aumentada, onde a relação 1,6-GPS/1,1-GPM pode ser controlada alterando-se a taxa de aquecimento da mistura da reação. O reagente de isomaltulose é especificado na tabela 1 (acima). A isomaltulose foi hidrogenada conforme descrito para os exemplos 1-3 com temperaturas iniciais diferentes, conforme mencionado nos exemplos seguintes. Para a análise das amostras obtidas de produto de hidrogenação, foram utilizados os mesmos procedimentos mencionados acima.

Exemplo 6

Hidrogenação de solução de isomaltulose, 30% de material seco, 30 bar (3000 kPa)

746 g de solução aquosa de isomaltulose (30% de material seco), introduzidas no reator de autoclave, foram suplementadas com 9,0 g de catalisador de níquel (Degussa, BK 111 W), correspondendo a 4% de

catalisador com base no teor de material seco da solução de isomaltulose. O reator foi fechado e inertizado duas vezes com nitrogênio. O nitrogênio foi substituído por hidrogênio duas vezes e posteriormente, a pressão de hidrogênio foi ajustada para 30 bar enquanto se misturava a 333 rpm. A velocidade de rotação foi aumentada para 1220 rpm e a solução de isomaltulose foi aquecida de cerca de 20 °C para 130 °C em experiências diferentes, com uma taxa de aquecimento de 0,5 °C/min, 1,0 °C/min, 2,7 °C/min ou 4,6 °C/min, respectivamente. O hidrogênio consumido foi automaticamente repostado, de forma que a pressão de 30 bar (3000 kPa) foi mantida durante todo o curso da reação de hidrogenação. Em cada experiência, foi obtida uma amostra quando a temperatura alcançou 130 °C, tendo a composição apresentada na tabela 8.

Tabela 8

Temperatura inicial [°C]	20	20	20	20
Temperatura final [°C]	130	130	130	130
Taxa de aquecimento [°C/min]	0,5	1,0	2,7	4,6
GPS* [% de açúcar seco]	61,4	60,4	58,2	56,9
1,1-GPM [% de açúcar seco]	37,8	38,9	41,0	42,2
Sorbitol [% de açúcar seco]	0,1	0,1	0,1	0,1
Manitol [% de açúcar seco]	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Isomaltulose [% de açúcar seco]	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Outros [% bez. TS]	0,6	0,6	0,7	0,8
Relação GPM/GPS	0,616	0,644	0,704	0,742

Fica evidente da tabela 8 que a relação GPM/GPS é dependente da taxa de aquecimento da mistura da reação. A relação de isômeros cis/trans (GPM/GPS) aumenta com o aumento da taxa de aquecimento.

Exemplo 7

Hidrogenação de solução de isomaltulose, 30% de material seco, 80 e 130 bar (8000 e 13000 kPa)

Foram executadas reações semelhantes ao exemplo 6 com várias velocidades de aquecimento sob pressões de hidrogênio diferentes (ver tabela 9). Além do ajuste da pressão de hidrogênio para 80 bar e 130 bar (8000 e 13000 kPa), respectivamente, e mantendo estas pressões durante toda a

reação, as condições descritas acima permaneceram inalteradas.

As relações GPM/GPS obtidas são resumidas na tabela 9.

Tabela 9

Taxa de aquecimento [°C/min]	Isomaltulose (80 bar) (8000 kPa)	Isomaltulose (130 bar) (13000 kPa)
0,5	0,587	0,576
1,0	0,609	0,590

Exemplo 8

- 5 Hidrogenação de solução de isomaltulose, 50% de material seco, várias pressões

816 g de solução aquosa de isomaltulose (50% de material seco), introduzidas no reator de autoclave, foram suplementadas com 16,3 g de catalisador de níquel (Degussa, BK 111 W), correspondendo a 4% de catalisador, com base no teor de material seco da solução de isomaltulose. O reator foi fechado e inertizado duas vezes com nitrogênio. O nitrogênio foi substituído por hidrogênio duas vezes e posteriormente, a pressão de hidrogênio foi ajustada para 80 bar (8000 kPa) enquanto se misturava a 333 rpm. A velocidade de rotação foi aumentada para 1220 rpm e a solução de isomaltulose foi aquecida de cerca de 20 °C para 130 °C em várias velocidades de aquecimento, respectivamente. O hidrogênio consumido foi automaticamente repostado, de forma que a pressão de 80 bar (8000 kPa) foi mantida durante todo o curso da reação de hidrogenação. Foram obtidas amostras quando foi alcançada a temperatura de 130 °C, tendo as composições apresentadas na tabela 10.

20 Tabela 10

Pressão de hidrogênio [bar]	80	80	80	80
Temperatura inicial [°C]	20	20	20	20
Temperatura final [°C]	130	130	130	130
Taxa de aquecimento [°C/min]	0,5	1,0	2,9	4,3
GPS* [% de material seco]	61,5	60,8	59,2	58,1
1,1-GPM [% de material seco]	37,8	38,5	40,0	41,0
Sorbitol [% de material seco]	0,1	0,1	0,1	0,1
Manitol [% de material seco]	<0,05	<0,05	0,1	0,1
Isomaltulose [% de material seco]	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Outros [% de material seco]	0,6	0,6	0,7	0,8
Relação GPM/GPS	0,615	0,633	0,676	0,706

Fica evidente da tabela 10 que a relação GPM/GPS é dependente da taxa de aquecimento da mistura da reação.

Foram executadas experiências semelhantes em pressões de hidrogênio de 30 bar e 130 bar (3000 e 13000 kPa), respectivamente. Estes resultados (relação GPM/GPS) são resumidos na tabela 11.

Tabela 11

Taxa de aquecimento [°C/min]	Isomaltulose (30 bar) (3000 kPa)	Isomaltulose (80 bar) (8000 kPa)	Isomaltulose (130 bar) (13000 kPa)
0,5	0,650	0,615	0,602
1,0	0,673	0,633	0,620
2,9	0,754	0,676	0,650
4,3		0,706	
4,4			0,672
4,6	0,810		

Estes resultados demonstram que a dependência sobre a taxa de aquecimento é mantida ao longo de uma grande faixa de pressões aplicadas de H₂.

10 Exemplo 9

Hidrogenação de solução de isomaltulose, 30% de material seco, 80 bar (8000 kPa) com uma temperatura inicial de 80 °C

746 g de solução aquosa de isomaltulose (30% de material seco) foram introduzidas no reator de autoclave e aquecidas a 80 °C enquanto se agitava. Foram adicionadas 9,0 g de catalisador de níquel (Degussa, BK 111 W), correspondendo a 4% de catalisador, com base no teor de material seco da solução de isomaltulose. O reator foi fechado e inertizado duas vezes com nitrogênio. O nitrogênio foi substituído por hidrogênio duas vezes e posteriormente, a pressão de hidrogênio foi ajustada para 80 bar (8000 kPa). Durante a reação, a solução foi agitada a 1220 rpm e a temperatura foi elevada para 130 °C em várias velocidades de aquecimento, respectivamente. O hidrogênio consumido foi automaticamente repostado, de forma que a pressão de 80 bar (8000 kPa) foi mantida durante todo o curso da reação de hidrogenação. Foram obtidas amostras quando foi alcançada a temperatura de

130 °C, tendo as composições apresentadas na tabela 12.

Tabela 12

Temperatura inicial [°C]	80	80
Temperatura final [°C]	130	130
Taxa de aquecimento [°C/min]	0,5	1,0
GPS [% de material seco]	45,7	45,1
1,1-GPM [% de material seco]	52,9	53,3
Sorbitol [% de material seco]	0,1	0,1
Manitol [% de material seco]	0,1	0,1
Isomaltulose [% de material seco]	<0,05	<0,05
Outros [% de material seco]	1,2	1,4
Relação GPM/GPS	1,158	1,182

Exemplo 10

Hidrogenação de solução de frutose, 30% de material seco, 30 bar (3000 kPa)

- 5 751 g de solução aquosa de frutose (30% de material seco, composição: 99,7% de frutose; 0,2% de dextrose; 0,1% de outros; a composição foi analisada através de HPLC utilizando-se um trocador de cátions clássico com a forma Ca^{2+} , como o Aminex HPX 87 C (Bio-Rad Laboratories, Munich, Germany)), foram introduzidas no reator de autoclave
- 10 descrito acima, suplementadas com 9,0 g de catalisador de níquel (Degussa, BK 111 W), correspondendo a 4% de catalisador com base no teor de material seco da solução de frutose. O reator foi fechado e inertizado duas vezes com nitrogênio. O nitrogênio foi substituído por hidrogênio duas vezes e posteriormente, a pressão de hidrogênio foi ajustada para 30 bar (3000 kPa)
- 15 enquanto se misturava a 333 rpm. A velocidade de rotação foi aumentada para 1220 rpm e a solução de frutose foi aquecida de cerca de 20 °C a 130 °C com várias velocidades de aquecimento, respectivamente. O hidrogênio consumido foi automaticamente repostado, de forma que a pressão de 30 bar (3000 kPa) foi mantida durante todo o curso da reação de hidrogenação. Foram obtidas
- 20 amostras quando foi alcançada a temperatura de 130 °C, tendo as composições apresentadas na tabela 13.

A composição das composições de produto de hidrogenação foi determinada em um trocador de cátions clássico da forma Ca^{2+} , como o

Aminex HPX 87 C (Bio-Rad Laboratories, Munich, Germany), exceto para a frutose, que foi determinado através de um teste enzimático (Art. Nr. 10 716 260 035, R-Biopharm, Darmstadt, Germany), se a quantidade de frutose estava abaixo de 1% em peso em base seca.

5 Tabela 13

Temperatura inicial [°C]	20	20	20	20
Temperatura final [°C]	130	130	130	130
Taxa de aquecimento [°C/min]	0,5	1,0	2,9	4,3
D-Sorbitol [% de material seco]	61,7	60,2	57,0	55,1
D-Manitol [% de material seco]	37,9	39,4	42,5	44,0
L-Iditol [% de material seco]	0,2	0,2	0,1	0,1
D-Frutose [% de material seco]	<0,05	<0,05	<0,05	0,2
Outros [% de material seco]	0,2	0,3	0,4	0,5
Relação Manitol/Sorbitol	0,614	0,654	0,746	0,799

É evidente da tabela de 13 que a relação manitol/sorbitol é dependente da taxa de aquecimento da mistura da reação. A relação dos isômeros cis/trans (manitol/sorbitol) aumenta com o aumento da taxa de aquecimento.

10 Exemplo 11

Hidrogenação de solução de isomaltulose/trealulose, 30% de material seco, 30 bar (3000 kPa)

746 g de solução aquosa de isomaltulose/ trealulose (30% de material seco) de uma composição mostrada na tabela 6 (ver o exemplo 5; a
 15 quantificação de acordo com o método explicado para os exemplos 1-4), foram introduzidas no reator de autoclave descrito acima, e foram suplementadas com 9,0 g de catalisador de níquel (Degussa, BK 111 W), correspondendo a 4% de catalisador com base no teor de material seco da
 20 solução de isomaltulose/trealulose. O reator foi fechado e inertizado duas vezes com nitrogênio. O nitrogênio foi substituído por hidrogênio duas vezes e posteriormente, a pressão de hidrogênio foi ajustada para 30 bar (3000 kPa) enquanto se misturava a 333 rpm. A velocidade de rotação foi aumentada para 1220 rpm e a solução de isomaltulose/trealulose foi aquecida de cerca de 20°C para 130 °C com várias velocidades de aquecimento, respectivamente.

O consumo de hidrogênio foi automaticamente repostado, de forma que a pressão de 30 bar foi mantida durante o curso da reação de hidrogenação. Foram obtidas amostras quando foi atingida a temperatura de 130 °C, tendo as composições apresentadas na tabela 14 (a quantificação de acordo com o método explicado para os exemplos 1-3).

Tabela 14

Temperatura inicial [°C]	20	20	20	20
Temperatura final [°C]	130	130	130	130
Taxa de aquecimento [°C/min]	0,5	1,0	3,0	4,7
GPS* [% de material seco]	56,7	55,7	53,7	52,5
1,1-GPM [% de material seco]	37,1	38,2	40,1	41,1
Sorbitol [% de material seco]	3,2	3,1	3,1	3,0
Manitol [% de material seco]	1,1	1,2	1,2	1,2
Isomaltulose [% de material seco]	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Sacarose [% de material seco]	0,1	0,1	0,1	0,1
Outros [% de material seco]	1,8	1,7	1,8	2,1
Relação GPM/GPS	0,654	0,686	0,747	0,783

Fica evidente da tabela 14 que a relação GPM/GPS é dependente da taxa de aquecimento da mistura da reação.

Os dados dos últimos dois exemplos demonstram adicionalmente que a dependência da relação de isômeros obtida pela hidrogenação em relação à taxa de aquecimento é um princípio geral observável com reagentes diferentes e misturas diferentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a hidrogenação controlada de uma cetose ou de uma mistura de açúcar contendo cetose para produzir uma mistura de produto composta pelo menos de dois álcoois de açúcar estereo- isoméricos em uma relação predefinida entre o isômero cis e o isômero trans, constituindo

a) a produção de uma mistura de reação composta da referida cetose ou da mistura de açúcar contendo cetose,

b) a adição na referida mistura de reação de uma concentração de catalisador sólido com base em níquel, baseado no teor de açúcar seco da cetose ou da mistura de açúcar contendo cetose, de preferência, uma concentração de níquel de Raney, e

c) a execução na referida mistura da reação de uma reação de hidrogenação na presença de gás hidrogênio, caracterizado pelo fato do processo ser composto de uma etapa de aquecimento, e onde a relação entre o isômero cis e o isômero trans é reduzida

iv) aumentando-se a concentração do catalisador sólido com base em níquel, de preferência, níquel de Raney,

v) reduzindo-se a temperatura inicial da etapa de aquecimento, e/ou

vi) reduzindo-se a taxa de aquecimento da etapa de aquecimento.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da cetose ou da mistura de açúcar contendo cetose ser escolhida do grupo consistindo de frutose, sorbose, eritrulose, lactulose, trealulose, maltulose, isomaltulose, leucrose, frutooligossacarídeos, e mistura dos mesmos, de preferência, isomaltulose, trealulose, frutose, e misturas dos mesmos.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato da mistura da reação ser uma solução aquosa composta de cetose ou de mistura de açúcar contendo cetose, em uma concentração de 10% a 70% em peso.

5 4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato da hidrogenação ser executada em uma pressão de hidrogênio entre cerca de 10 e 450 bar (1000 e 45000 kPa).

10 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato da concentração de catalisador sólido com base em níquel ser entre 0,5% e 10% em peso, de preferência, entre 2% e 7% em peso, com base no teor de açúcar seco da cetose ou de uma mistura de açúcar contendo cetose.

15 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato da taxa de aquecimento ser menor do que 6°C/min.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizado pelo fato da taxa de aquecimento estar na faixa de 0,5 a 5,0°C/min.

20 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato da etapa de aquecimento ser implementada através de uma taxa de aquecimento da temperatura inicial (T_1) até uma temperatura final (T_2) com uma diferença de temperatura $T_2 - T_1$ pelo menos de 20 °C, de preferência, pelo menos 30 °C.

25 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato da reação de hidrogenação ser executada em uma temperatura entre 20 °C e 150 °C.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizado pelo fato da reação de hidrogenação ser executada em uma temperatura entre 30 °C e 130 °C, de preferência, 90 °C.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato da mistura da reação ser composta de isomaltulose, de tal forma que os referidos pelo menos dois álcoois de açúcar estereoisoméricos serem compostos de 1-O-a-D-glucopiranosil-D-manitol (1,1-GPM) e 6-O-a-D-glucopiranosil-D-sorbitol (1,6-GPS).

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1- 10, caracterizado pelo fato da mistura da reação ser composta de frutose, de tal forma que os referidos pelo menos dois álcoois de açúcar estereoisoméricos serem compostos de manitol e sorbitol.

RESUMO

“PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO CONTROLADA DE UMA CETOSE OU DE UMA MISTURA DE AÇÚCAR CONTENDO CETOSE”

É apresentado um processo para a hidrogenação de uma cetose ou de uma mistura de açúcar contendo cetose, para a produção de uma mistura de produto composta pelo menos de 2 álcoois de açúcar estereoisoméricos. O processo constitui a preparação de uma mistura de reação composta da referida cetose ou de uma mistura de açúcar contendo cetose, a adição de uma concentração de catalisador sólido baseado em níquel na referida mistura de reação, e a execução de uma reação de hidrogenação na referida mistura da reação, na presença de gás hidrogênio. Com este processo, é possível obter-se uma relação previamente definida entre o isômero cis e o isômero trans dos dois álcoois de açúcar estereoisoméricos. A relação entre o isômero cis e o isômero trans pode ser reduzida aumentando-se a concentração do catalisador sólido com base em níquel, reduzindo-se a temperatura inicial da etapa de aquecimento, e/ou reduzindo-se a taxa de aquecimento da etapa de aquecimento.