



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 312 591**

(51) Int. Cl.:

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

C07C 31/26 (2006.01)

C07C 29/141 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02747366 .9**

(96) Fecha de presentación : **10.06.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1412083**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de sorbita mediante hidrogenado de monosacáridos apropiados en un catalizador de Ru/SiO₂.**

(30) Prioridad: **11.06.2001 DE 101 28 203**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

(73) Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es: **Vanoppen, Dominic;**
Maas-Brunner, Melanie;
Kammel, Ulrich y
Arndt, Jan-Dirk

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 312 591 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de sorbita mediante hidrogenado de monosacáridos apropiados en un catalizador de Ru/SiO₂.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de sorbita mediante hidrogenado catalítico de un monosacárido apropiado.

La obtención a escala industrial de sorbita se efectúa mediante hidrogenado catalítico de glucosa, fructosa, sacarosa o azúcar invertido (véase H. Schiweck *et al.* "Sugar Alcohols" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM). Con este fin, hasta la fecha se emplearon como catalizadores en primer lugar catalizadores de níquel, por ejemplo catalizadores soportados de níquel o catalizadores de Raney. En diferentes ocasiones se informó también sobre el empleo de catalizadores que contienen rutenio para este fin. Por regla general, en el caso de catalizadores de rutenio se trata de los denominados catalizadores soportados, que contienen rutenio sobre un soporte oxidico u orgánico, como carbón.

De este modo, la US 4,380,680, la US 4,487,980, la US 4,413,152 y la US 4,471,144 describen la obtención de sorbita mediante hidrogenado catalítico de glucosa, en los que se emplean catalizadores que contienen rutenio sobre un material soporte estable bajo condiciones hidrotérmicas. Como materiales soporte hidrotérmicos se proponen óxido de alfa-aluminio (US 4,380,680), óxido de titanio(IV) (US 4,487,980), óxido de aluminio tratado con halogenuro de titanio(IV) (US 4,413,152) y óxido de teta-aluminio (US 4,471,144).

Por la US 4,503,274 son conocidos catalizadores para el hidrogenado de hidratos de carbono para dar los correspondientes alcoholes sacáricos, que se obtienen mediante impregnado de un soporte estable bajo condiciones hidrotérmicas con una disolución acuosa de halogenuro de rutenio, y su siguiente hidrogenado del producto sólido a temperaturas en el intervalo de 100 a 300°C.

La US 3,963,788 describe el hidrogenado de polímeros de almidón de maíz para dar sorbita en catalizadores de rutenio, en los que se soportó el rutenio con una zeolita especial a base de un alumosilicato. La US 3,963,789 propone como soporte para catalizadores de rutenio arcillas de alumosilicato cristalinas, en especial montmorillonita.

La FR-A 2526782 describe el empleo de un cloruro de rutenio obtenido mediante reacción de cloruro sódico y rutenio vía Na₂RuCl₆ para la obtención de catalizadores de rutenio soportados sobre dióxido de silicio para el hidrogenado de mono- y oligosacáridos, por ejemplo para la obtención de sorbita.

La solicitud paralela WO 02/100537 se refiere a catalizadores de rutenio que son obtenibles mediante: i) tratamiento simple o múltiple de un material soporte a base de dióxido de silicio amorfo con una disolución acuosa exenta de halógeno de un compuesto de rutenio de bajo peso molecular, y su siguiente secado del material soporte tratado a una temperatura por debajo de 200°C, ii) reducción del producto sólido obtenido en i) con hidrógeno a una temperatura en el intervalo de 100 a 350°C, llevándose a cabo el paso ii) inmediatamente a continuación del paso i). Los catalizadores se emplean para el hidrogenado catalítico de mono- o disacáridos.

La solicitud paralela WO 02/100536 se refiere a un procedimiento para el hidrogenado de compuestos aromáticos de uno o varios núcleos bajo empleo de tales catalizadores.

La solicitud paralela WO 02/100538 se refiere al empleo de tales catalizadores para la obtención de compuestos cicloalifáticos, que presentan cadenas laterales con grupos epóxido, mediante hidrogenado catalítico de compuestos aromáticos correspondientes.

Los procedimientos conocidos por el estado de la técnica para la obtención de sorbita mediante hidrogenado en catalizadores de rutenio proporcionan sorbita sólo con rendimientos espacio-tiempo moderados, referido al catalizador empleado, debido a la actividad apenas moderada de los catalizadores. Por lo tanto, en vista de los elevados costes para rutenio, la rentabilidad de estos procedimientos deja que desear. Además, las selectividades de catalizadores no son suficientes, de modo que es necesario gasto adicional en el aislamiento de productos de valor. En especial se observa con frecuencia un epimerizado de grupos hidroxilo.

Por lo tanto, la presente invención toma como base la tarea de poner a disposición un procedimiento para la obtención de sorbita mediante hidrogenado catalítico de los correspondientes monosacáridos que forman sorbita en el hidrogenado, que proporciona sorbita con mejores rendimientos espacio-tiempo, y que presenta una selectividad comparable o mejor respecto a la formación de sorbita, es decir, en el que ya no se producen, o preferentemente se producen menos productos secundarios que en los procedimientos del estado de la técnica.

Este problema se solucionó sorprendentemente mediante empleo de catalizadores de rutenio que contienen rutenio sobre un material soporte a base de dióxido de silicio amorfo, ascendiendo el contenido en rutenio a un 0,2 hasta un 10% en peso, referido al material soporte, y estando constituido el material soporte al menos en un 90% en peso, referido al material soporte, por dióxido de silicio, y en un menos de un 10% en peso por fases de dióxido de silicio cristalinas, siendo obtenible el catalizador mediante:

i) tratamiento simple o múltiple del material soporte a base de dióxido de silicio amorfo con una disolución acuosa de un compuesto de rutenio seleccionado entre nitrosilnitrato de rutenio (III), acetato de rutenio (III) y rutenatos metálicos alcalinos (IV), conteniendo la disolución acuosa, referido a su peso total, menos de 500 ppm de halógeno, y su siguiente secado del material soporte tratado a una temperatura por debajo de 200°C,

ii) reducción del producto sólido obtenido en i) con hidrógeno a una temperatura en el intervalo de 100 a 350°C, llevándose a cabo el paso ii) inmediatamente a continuación del paso i).

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de sorbita mediante hidrogenado catalítico de una disolución acuosa de un monosacárido que forma sorbita en el hidrogenado, en fase líquida, que está caracterizado porque el catalizador es seleccionado entre los catalizadores de rutenio definidos anteriormente. Estos catalizadores son nuevos y objeto de una solicitud de patente alemana paralela 10128205.2, así como su solicitud posterior WO 02/100537.

Los materiales de partida apropiados para la obtención de sorbita por la vía de hidrogenado catalítico son glucosa, fructosa y gulososa, así como productos que contienen glucosa, como azúcar invertido, que se obtiene mediante hidrólisis de sacarosa. El material de partida preferente es D-glucosa, así como siropes ricos en glucosa, como hidrolizados de almidón de maíz, almidón de trigo y almidón de patata. La obtención de D-sorbita mediante hidrogenado de la forma D de los monosacáridos citados anteriormente es de especial interés.

Se sospecha que la reactividad elevada de los catalizadores empleados según la invención se puede atribuir a la distribución especialmente buena de rutenio sobre la superficie del material soporte, y a la ausencia sensible de halógeno en el material soporte. Debido a la obtención, el rutenio se presenta como rutenio metálico en los catalizadores según la invención. Las investigaciones microscópicas electrónicas (TEM) de los catalizadores según la invención han mostrado que el rutenio se presenta sobre el material soporte en forma de dispersión atómica y/o en forma de partículas de rutenio, que se presentan casi exclusivamente, es decir, en más de un 90%, de modo preferente en más de un 95%, referido al número de partículas visibles, como partículas aisladas con diámetros por debajo de 10 nm, en especial por debajo de 7 nm. Con otras palabras, el catalizador no contiene esencialmente, es decir, contiene menos de un 10%, en especial menos de un 5% de partículas de rutenio y/o aglomerados de partículas de rutenio con diámetros por encima de 10 nm. Mediante el empleo de precursores de rutenio exentos de halógeno y disolventes en la obtención, el contenido en cloro de los catalizadores según la invención se sitúa además por debajo de un 0,05% en peso (<500 ppm), referido al peso total de catalizador. En este caso y a continuación, todos los datos de ppm se deben entender como fracciones ponderales, en tanto no se indique lo contrario.

Un componente esencial de los catalizadores empleados en el procedimiento según la invención es el material soporte a base de dióxido de silicio amorfo. En este contexto, se entiende bajo el concepto "amorfo" que la fracción de fases de dióxido de silicio cristalinas constituye menos de un 10% del material soporte. Los materiales soporte empleados para la obtención de los catalizadores según la invención pueden presentar, sin embargo, superestructuras que se forman mediante disposición regular de poros en el material soporte.

Como materiales soporte, en principio entran en consideración todos los tipos amorfos de dióxido de silicio, que están constituidos por dióxido de silicio al menos en un 90% en peso, pudiendo ser el 10% en peso remanente, de modo preferente no más de un 5% en peso del material soporte, también otro material oxidico, por ejemplo MgO, CaO, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ u óxido metálico alcalino. Se sobreentiende que el material soporte empleado está igualmente exento de halógeno, es decir, el contenido en halógeno asciende a menos de 500 ppm, referido al peso total del material soporte. El material soporte no contiene preferentemente más de un 1% en peso, y en especial no más de un 0,5% en peso, y en especial no contiene cantidades identificables (< 500 ppm) de óxido de aluminio, calculado como Al₂O₃. En una forma preferente de ejecución se emplean materiales soporte que contienen menos de 500 ppm de Fe₂O₃. La fracción de óxido metálico, resulta generalmente de la obtención de material soporte, y puede ascender hasta un 2% en peso. Esta asciende frecuentemente a menos de un 1% en peso. También son apropiados soportes exentos de óxido metálico alcalino (< 0,1% en peso). La fracción de MgO, CaO, TiO₂, o bien de ZrO₂ puede constituir a un 10% en peso del material soporte, y preferentemente no asciende a más de un 5% en peso. No obstante, también son apropiados materiales soporte que no contienen cantidades identificables de estos óxidos metálicos (< 0,1% en peso).

Son preferentes materiales soporte que presentan una superficie específica en el intervalo de 50 a 700 m²/g, en especial en el intervalo de 80 a 600 m²/g, y especialmente en el intervalo de 100 a 600 m²/g (superficies BET según DIN 66131). Entre los materiales soporte pulverulentos son preferentes en especial aquellos cuya superficie específica (BET) se sitúa en el intervalo de 200 a 600 m²/g. En el caso de material soporte en forma de cuerpos moldeados, la superficie específica se sitúa en especial en el intervalo de 100 a 300 m²/g.

Los materiales soporte amorfos apropiados a base de dióxido de silicio son comunes para el especialista, y adquiribles comercialmente (véase, por ejemplo, O.W. Flörke, "Silica" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed. on CD-ROM). Estos pueden ser de origen natural, o bien haberse obtenido por vía sintética. Son ejemplos de materiales soportes amorfos apropiados a base de dióxido de silicio Kieselgur, geles de sílice, ácido silícico pirógeno y ácido silícico de precipitación. En una forma preferente de ejecución de la invención, los catalizadores presentan geles de sílice como materiales soporte.

ES 2 312 591 T3

Según acondicionamiento del procedimiento según la invención, el material soporte puede presentar diferente configuración. En tanto el procedimiento esté configurado en procedimiento en suspensión, para la obtención de los catalizadores según la invención se emplea habitualmente el material soporte en forma de un polvo finamente dividido. El polvo presenta preferentemente tamaños de partícula en el intervalo de 1 a 200 μm , en especial 1 a 100 μm . En el caso de empleo del catalizador en lechos fijos de catalizador se emplea habitualmente cuerpos moldeados constituidos por el material soporte, que son obtenibles, por ejemplo, mediante extrusión, prensado por extrusión o tableado, y pueden presentar, por ejemplo, la forma de bolas, comprimidos, cilindros, barras, anillos, o bien cilindros huecos, estrellas y similares. Las dimensiones de estos cuerpos moldeados se mueven habitualmente en el intervalo de 1 mm a 25 mm. Frecuentemente se emplean barras de catalizador con diámetros de barra de 2 a 5 mm y longitudes de barras de 2 a 25 mm.

El contenido en rutenio en los catalizadores se sitúa preferentemente en el intervalo de un 0,2 a un 7% en peso, y en especial en el intervalo de un 0,4 a un 5% en peso, referido respectivamente al peso del material soporte, y calculado como rutenio elemental.

La obtención de los catalizadores de rutenio empleados en el procedimiento según la invención se efectúa generalmente de modo que en primer lugar se trata el material soporte con una disolución acuosa exenta de halógeno de compuesto de rutenio, a continuación denominado precursor (de rutenio), de modo que se absorbe la cantidad deseada de rutenio por el material soporte. Este paso se denomina a continuación también impregnado. A continuación, el soporte tratado de este modo se seca bajo cumplimiento de los límites superiores de temperatura indicados anteriormente. En caso dado, el producto sólido obtenido de este modo se trata de nuevo con la disolución acuosa de precursor de rutenio, y se seca nuevamente. Este proceso se repite frecuentemente hasta que la cantidad de compuesto de rutenio absorbida por el material soporte corresponde al contenido en rutenio deseado en el catalizador.

El tratamiento, o bien impregnado del material soporte se puede efectuar de diferentes maneras, y se ajusta de modo conocido al acondicionamiento del material soporte. A modo de ejemplo, el material soporte se puede pulverizar o lavar con la disolución de precursor, o el material soporte se puede suspender en la disolución de precursor. A modo de ejemplo se puede suspender el material soporte en la disolución acuosa del precursor de rutenio, y separar por filtración del exceso acuoso tras un cierto tiempo. A través de la cantidad de líquido absorbida y la concentración de rutenio de la disolución se puede controlar de manera sencilla el contenido en rutenio del catalizador. El impregnado del material soporte se puede efectuar también, a modo de ejemplo, tratándose el soporte con una cantidad definida de disolución acuosa de precursor de rutenio que corresponde a la cantidad de líquido máxima que puede absorber el material soporte. Con este fin se puede pulverizar, a modo de ejemplo, el material soporte con la cantidad de líquido deseada. Instalaciones apropiadas a tal efecto son los aparatos empleados habitualmente para el mezclado de líquidos con productos sólidos (véase Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 10ª edición, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, páginas 405 y siguientes), a modo de ejemplo secadores oscilantes, tambores de impregnado, mezcladores de tambor, mezcladores de pala y similares. Habitualmente, los soporte monolíticos se lavan con la disoluciones acuosas de precursor de rutenio.

Las disoluciones acuosas empleadas para el impregnado están exentas de halógeno según la invención, es decir, no contienen, o contienen menos de 500 ppm, preferentemente menos de 100 ppm de halógeno, referido al peso total de la disolución. Por lo tanto, como precursores de rutenio se emplean nitrosilnitrato de rutenio (III) ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$), acetato de rutenio (III), así como los rutenatos metálicos alcalinos (IV), como rutenato sódico y potásico (IV).

En este caso, el concepto “acuoso” designa agua, así como mezclas de agua con hasta un 50% en volumen, preferentemente no más de un 30% en volumen, y en especial no más de un 10% en volumen de uno o varios disolventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo mezclas de agua con alcanoles con 1 a 4 átomos de carbono, como metanol, etanol, n- o iso-propanol. Frecuentemente se emplea agua como disolvente único. El disolvente acuoso contendrá frecuentemente de modo adicional al menos un ácido exento de halógeno, por ejemplo ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido acético, preferentemente un ácido mineral exento de halógeno, para el estabilizado del precursor de rutenio en la disolución. Por lo tanto, en muchos casos se emplea un ácido mineral exento de halógeno diluido con agua, por ejemplo ácido nítrico diluido a semiconcentrado como disolvente para el precursor de rutenio. La concentración del precursor de rutenio en las disoluciones acuosas se ajusta naturalmente a la cantidad a aplicar de precursor de rutenio y a la capacidad de absorción del material soporte para la disolución acuosa, y se sitúa generalmente en el intervalo de un 0,1 a un 20% en peso.

El secado se puede efectuar según los procedimientos habituales de secado de producto sólido bajo cumplimiento de los límites superiores de temperatura citados anteriormente. El cumplimiento del límite superior de temperaturas de secado según la invención es importante para la calidad, es decir, la actividad de catalizador. Un exceso de las temperaturas de secado indicadas anteriormente conduce a una clara pérdida de actividad. Un calcinado del soporte a temperaturas más elevadas, por ejemplo por encima de 300°C o incluso 400°C, como se propone en el estado de la técnica, no sólo es superfluo, sino que influye negativamente sobre la actividad del catalizador. Para la consecución de velocidades de secado suficientes, el secado se efectúa generalmente a temperatura elevada, por ejemplo al menos a 40°C, y en especial al menos 70°C, y especialmente al menos 100°C.

El secado del producto sólido impregnado con el precursor de rutenio se efectúa habitualmente bajo presión normal, pudiéndose aplicar también una presión reducida para el fomento del secado. Frecuentemente, para el fomento del secado se hará pasar una corriente gaseosa por encima, o bien a través del producto a secar, por ejemplo aire o nitrógeno.

ES 2 312 591 T3

Naturalmente, el tiempo de secado depende del grado deseado de secado y de la temperatura de secado, y se sitúa generalmente en el intervalo de 2 horas a 30 horas, preferentemente en el intervalo de 4 horas a 15 horas.

Preferentemente, el secado del material soporte tratado se lleva a cabo hasta que el contenido en agua, o bien en componentes disolventes volátiles antes de la reducción ii) constituye menos de un 5% en peso, en especial menos de un 2% en peso, y de modo especialmente preferente no más de un 1% en peso, referido al peso total de producto sólido. Las fracciones ponderales indicadas se refieren en este caso a la pérdida de peso de producto sólido, determinada a una temperatura de 300°C, una presión de 1 bar y un tiempo de 10 minutos. De este modo se puede aumentar adicionalmente la actividad de los catalizadores empleados según la invención.

El secado se efectúa preferentemente bajo movimiento del producto sólido tratado con la disolución de precursor, a modo de ejemplo mediante secado del producto sólido en un horno tubular giratorio o un horno de bolas giratorio. De este modo se puede aumentar adicionalmente la actividad de los catalizadores empleados según la invención.

La transformación del producto sólido obtenido tras el secado en su forma con actividad catalítica se efectúa según la invención mediante hidrogenado del producto sólido a las temperaturas indicadas anteriormente de modo conocido en sí (paso ii).

Con este fin, el material soporte se pone en contacto con hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y un gas inerte a las temperaturas indicadas anteriormente. La presión parcial de hidrógeno es de significado subordinado para el resultado de la reducción, y por regla general se varía en el intervalo de 0,2 bar a 1,5 bar. El hidrogenado del material catalizador se efectúa frecuentemente a presión normal de hidrógeno en corriente de hidrógeno. El hidrogenado se efectúa preferentemente bajo movimiento del producto sólido obtenido en i), a modo de ejemplo mediante hidrogenado del producto sólido en un horno tubular giratorio o un horno de bolas giratorio. De este modo se puede aumentar adicionalmente la actividad de catalizadores empleados según la invención.

A continuación del hidrogenado, el catalizador se puede pasivar para la mejora de la actitud para manejo de modo conocido, por ejemplo tratándose el catalizador brevemente con un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire, pero preferentemente con una mezcla de gases inertes que contiene un 1 a un 10% en peso de oxígeno.

En el procedimiento según la invención, el hidrogenado de monosacárido se efectúa mediante hidrogenado de una disolución acuosa del respectivo monosacárido, o bien en el caso de azúcar invertido como material de partida, de la mezcla de monosacáridos. En este caso, el concepto "acuoso" se debe entender del modo definido anteriormente. Convenientemente se emplea agua como único disolvente, que contiene, en caso dado, cantidades reducidas de un ácido, preferentemente exento de halógeno, para el ajuste de valor de pH. En especial se emplea el monosacárido como disolución acuosa, que presenta un valor de pH en el intervalo de 4 a 10, y especialmente en el intervalo de 5 a 7.

La concentración de monosacárido en la fase líquida se puede seleccionar libremente en principio, y con frecuencia se sitúa en el intervalo de un 10 a un 80% en peso, y preferentemente en el intervalo de un 15 a un 50% en peso, referido al peso total de la disolución.

El verdadero hidrogenado bajo empleo de catalizadores se efectúa habitualmente en analogía a los procedimientos de hidrogenado conocidos para la obtención de alcoholes sacáricos, como se describen en el estado de la técnica citado inicialmente. A tal efecto, la fase líquida que contiene el educto se pone en contacto con el catalizador en presencia de hidrógeno. En este caso, el catalizador se puede suspender tanto en la fase líquida a hidrogenar (régimen en suspensión), o la fase líquida se conduce a través de un lecho fluido de catalizador (régimen de lecho fluidizado) o un lecho fijo de catalizador (régimen de lecho fijo). En este caso, el hidrogenado se puede configurar tanto de manera continua, como también de manera discontinua, el procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente en reactores de lecho fluidizado según el régimen de lecho fijo. En este caso, el hidrógeno se puede conducir tanto en corriente paralela con la disolución con educto a hidrogenar, como también en contra corriente por encima del catalizador.

Las instalaciones apropiadas para la puesta en práctica de un hidrogenado según el régimen de suspensión, como también para el hidrogenado en el lecho fluido de catalizador y en el lecho fijo de catalizador son conocidas por el estado de la técnica, por ejemplo por Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, tomo 13, páginas 135 y siguientes, así como por P.N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición en CD-ROM.

Por regla general, el hidrogenado se lleva a cabo a presión de hidrógeno elevada, por ejemplo a una presión parcial de hidrógeno de al menos 10 bar, preferentemente al menos 20 bar, y en especial al menos 40 bar. Por regla general, la presión parcial de hidrógeno no sobrepasará un valor de 500 bar, en especial 350 bar. De modo especialmente preferente, la presión parcial de hidrógeno se sitúa en el intervalo de 40 a 200 bar. Las temperaturas de reacción ascienden generalmente al menos a 40°C, y no sobrepasan frecuentemente un valor de 250°C. El procedimiento de hidrogenado se lleva a cabo en especial a temperaturas en el intervalo de 80 a 150°C.

Debido a la alta actividad de catalizador, se requieren cantidades relativamente reducidas de catalizador, referido al educto empleado. De este modo, en el régimen de suspensión discontinuo se empleará generalmente menos de

un 1% en moles, por ejemplo $10^{-3}\%$ en moles a un 0,5% en moles de rutenio, referido a 1 mol de azúcar. En el acondicionamiento continuo del procedimiento de hidrogenado se conducirá habitualmente el educto a hidrogenar en una cantidad de 0,02 a 2 kg/(1 (catalizador)*h), y preferentemente en una cantidad de 0,07 a 0,7 kg/(1 (catalizador)*h) por encima del catalizador.

En el procedimiento según la invención se produce una disolución de sorbita en el disolvente acuoso empleado en cada caso, a partir del cual se puede obtener según procedimientos conocidos (véase H. Schiweck *et al.* "Sugar Alcohols" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª ed. en CD-ROM). En las mezclas acuosas de reacción obtenidas preferentemente se puede obtener sorbita, a modo de ejemplo, mediante concentración por evaporación con su siguiente cristalización (DE-A 2350690, EP-A 32288, EP-A 330352) o secado por pulverizado (DK 133603, DD 277176). Si es necesario, previamente se separa el catalizador según procedimientos habituales, y la disolución de reacción se somete a una decoloración con agentes auxiliares de filtración apropiados y/o un tratamiento con cambiadores de iones para la eliminación de iones metálicos, gluconatos, u otros ácidos orgánicos.

En el caso de empleo de azúcar invertido o fructosa, además de sorbita se forma naturalmente también manita. A partir de las mezclas de reacción obtenidas en este caso se puede obtener sorbita mediante cristalización selectiva.

El procedimiento según la invención se distingue por una parte por los elevados rendimientos espacio-tiempo alcanzados, y en el caso de empleo de glucosa como material de partida también por una selectividad de producto elevada. Además, los catalizadores de rutenio empleados según la invención se distinguen por periodos de aplicación especialmente elevados, mediante lo cual el procedimiento se hace especialmente atractivo desde el punto de vista económico.

Naturalmente, los catalizadores empleados en este procedimiento se pueden regenerar en el caso de actividad descendente según los métodos habituales para catalizadores de metales nobles, como catalizadores de rutenio, conocidos por el especialista. En este caso se deben citar, por ejemplo, el tratamiento del catalizador con oxígeno, como se describe en la BE 882279, el tratamiento con ácidos minerales diluidos exento de halógeno, como se describe en la US 4,072,628, o el tratamiento con peróxido de hidrógeno, por ejemplo en forma de disoluciones acuosas con un contenido de un 0,1 a un 35% en peso, o el tratamiento con otras sustancias oxidantes, preferentemente en forma de disoluciones exentas de halógeno. Habitualmente, el catalizador se lava con un disolvente, por ejemplo agua, tras el reactivado, y antes del nuevo empleo.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación más detallada de la invención.

I. Obtención de catalizadores

1. Prescripción A

Catalizador pulverulento exento de halógeno, no calcinado

Una cantidad definida del respectivo material soporte se impregnó con la cantidad máxima de una disolución de nitrosilnitrato de rutenio (III) en agua, que se pudo absorber por el respectivo material soporte. La cantidad absorbida como máximo por el respectivo material soporte se determinó previamente por medio de una prueba auténtica. La concentración de la disolución se midió respectivamente de modo que resultó la concentración deseada en rutenio en el material soporte.

A continuación se secó el producto sólido obtenido 13 horas a 120°C en un armario secador. El contenido en agua residual se situaba por debajo de un 1% en peso, determinado como pérdida de peso de una muestra secada 10 minutos a 300°C y 1 bar.

El producto sólido obtenido de este modo se redujo en un tubo de reacción 4 horas a 300°C en corriente de hidrógeno a presión normal. Tras enfriamiento e inertizado con nitrógeno se pasivó el catalizador mediante paso de un 5% en volumen de oxígeno en nitrógeno durante un intervalo de tiempo de 120 minutos.

2. Prescripción B

Catalizador pulverulento exento de halógeno, calcinado

La obtención se efectuó análogamente a la prescripción A, pero se calentó el producto sólido obtenido tras el secado 4 horas a 400°C en corriente de aire antes del hidrogenado.

3. Prescripción C

Catalizador pulverulento, halogenado, no calcinado

La obtención se efectuó análogamente a la prescripción A, pero en lugar de nitrosilnitrato de rutenio (III) se empleó cloruro de rutenio (III).

ES 2 312 591 T3

4. Prescripción D

Catalizador en forma de barra, exento de halógeno, no calcinado

Una cantidad definida de barras de material soporte cilíndricas (diámetro 4 mm, longitud 3 a 10 mm) se impregnó con la cantidad máxima de una disolución de nitrosilnitrato de rutenio (III) en agua, que se pudo absorber por el respectivo material soporte. La máxima cantidad absorbida por el respectivo material soporte se había determinado previamente por medio de una muestra auténtica. La concentración de disolución se midió respectivamente de tal manera que resultó la concentración deseada de rutenio en el material soporte.

A continuación se secaron las barras obtenidas impregnadas 13 horas a 120°C en un horno de bolas giratorio. El contenido en agua residual se situaba por debajo de un 1% en peso.

Las barras secas obtenidas de este modo se redujeron en un horno de bolas giratorio 4 horas a 300°C en corriente de hidrógeno a presión normal. Tras enfriamiento e inertizado con nitrógeno, el catalizador obtenido de este modo se pasivó mediante paso de un 5% en volumen de oxígeno en nitrógeno durante un intervalo de tiempo de 120 minutos.

5. Prescripción E

Catalizador en forma de barras, halogenado, no calcinado

La obtención se efectuó análogamente a la prescripción D, pero en lugar de nitrosilnitrato de rutenio (III) se empleó cloruro de rutenio (III).

TABLA 1

Catalizadores

Catalizador Nº	Contenido en rutenio [% en peso]	Prescripción	Soporte
K1	1	A	SiO ₂ polvo ¹⁾
K2 (V)	1	C	SiO ₂ polvo ¹⁾
K3 (V)	1	B	SiO ₂ polvo ¹⁾
K4	1	A	SiO ₂ polvo ²⁾
K5	1	A	SiO ₂ polvo ³⁾
K6	1	A	SiO ₂ polvo ⁴⁾
K7 (V)	1	A	TiO ₂ polvo ⁵⁾
K8 (V)	1	A	ZrO ₂ polvo ⁶⁾
K9 (V)	1	A	γ-Al ₂ O ₃ polvo ⁷⁾
K10 (V)	1	A	Carbón activo ⁸⁾
K11 (V)	1	A	H-ZSM 5 ⁹⁾
K12 (V)	1	A	Óxido de magnesio ¹⁰⁾
K13 (V)	1	A	Alumosilicato ¹¹⁾
K14 (V)	1	A	θ-Al ₂ O ₃ polvo ¹²⁾
K15	1	D	SiO ₂ Barras ¹³⁾
K16 (V)	1	E	SiO ₂ Barras ¹³⁾

ES 2 312 591 T3

V Catalizador comparativo

1) Polvo de gel de sílice con un contenido en $\text{SiO}_2 > 99,95\%$ en peso,

una superficie BET específica de $523 \text{ m}^2/\text{g}$,

una absorción de agua de $1,4 \text{ ml/g}$,

un volumen de poro de $0,75 \text{ ml/g}$ (determinado mediante porometría de nitrógenos según DIN 66134).

un tamaño de poros definido de $60 \text{ \AA}$

un tamaño de partícula de $63 \text{ a } 200 \mu\text{m}$;

2) Polvo de gel de sílice con un contenido en $\text{SiO}_2 > 99,95\%$ en peso,

una superficie BET específica de $317 \text{ m}^2/\text{g}$,

una absorción de agua de $1,4 \text{ ml/g}$,

un tamaño de partícula de $< 63 \mu\text{m}$;

3) Polvo de gel de sílice con un contenido en $\text{SiO}_2 > 99,95\%$ en peso,

una superficie BET específica de $270 \text{ m}^2/\text{g}$,

una absorción de agua de $1,5 \text{ ml/g}$,

un tamaño de partícula de $< 63 \mu\text{m}$;

4) Polvo de gel de sílice con un contenido en $\text{SiO}_2 > 99,5\%$ en peso,

una superficie BET específica de $68 \text{ m}^2/\text{g}$,

una absorción de agua de $1,04 \text{ ml/g}$,

un tamaño de partícula de $< 63 \mu\text{m}$;

5) Polvo de dióxido de titanio con un contenido en $\text{TiO}_2 > 99,9\%$ en peso,

una superficie BET específica de $325 \text{ m}^2/\text{g}$,

una absorción de agua de $0,84 \text{ ml/g}$,

un tamaño de partícula de $< 63 \mu\text{m}$;

6) Polvo de dióxido de circonio con un contenido en $\text{ZrO}_2 > 99,5\%$ en peso,

una superficie BET específica de $138 \text{ m}^2/\text{g}$,

una absorción de agua de $0,7 \text{ ml/g}$,

un tamaño de partícula de $< 63 \mu\text{m}$;

7) Polvo de óxido de aluminio gamma con un contenido en $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99,5\%$ en peso,

una superficie BET específica de $226 \text{ m}^2/\text{g}$,

una absorción de agua de $1,1 \text{ ml/g}$,

un volumen de poros de $0,54 \text{ ml/g}$,

un tamaño de partícula de $< 63 \mu\text{m}$;

ES 2 312 591 T3

8) Carbón activo Norit CA1 con

una superficie BET específica de 1306 m²/g,

una absorción de agua de 1,7 ml/g;

9) H-ZSM 5 Zeolita, tipo ZSM 5 de la firma Vetikon.

10) Óxido de magnesio con un contenido en MgO > 99% en peso,

una superficie BET específica de 81 m²/g,

una absorción de agua de 3,2 ml/g,

un tamaño de partícula de < 63 µm;

11) Alumosilicato, con una proporción Al₂O₃/SiO₂ de 30/70

una superficie BET específica de 482 m²/g,

un volumen de poros de 0,33 ml/g

una absorción de agua de 0,57 ml/g,

un tamaño de partícula de < 63 µm;

12) Polvo de óxido de aluminio teta con un contenido en Al₂O₃ > 99,5% en peso,

una superficie BET específica de 80 m²/g,

una absorción de agua de 1,05 ml/g,

un volumen de poros de 0,67 ml/g (DIN 66134),

un tamaño de partícula de < 100 µm;

13) Barras de gel de sílice (d 4 mm, 11 a 10 mm) de gel de sílice con un contenido en SiO₂ > 99,5% en peso (0,3% en peso de Na₂O),

una superficie BET específica de 169 m²/g,

una absorción de agua de 0,95 ml/g,

un volumen de poros de 0,7 ml/g (DIN 66134).

II. Hidrogenado de D-glucosa en régimen de suspensión (ejemplo 1, ejemplos comparativos VI a V3)

Prescripción de hidrogenado general

En un autoclave de 2,5 litros con agitador, dispositivos para la extracción de muestras y un presionizador para hidrógeno se dispusieron 1200 ml de una disolución al 30% en peso de D(+)-glucosa en agua junto con 3 gramos del respectivo catalizador. El catalizador se inertizó con nitrógeno. A continuación se aplicó a presión 50 bar de hidrógeno, y se calentó el autoclave a 120°C. Durante la reacción se agitó con 1000 rpm. Para la determinación de la conversión se extrajeron durante la reacción muestras cada 20 minutos, y se determinó el contenido en sorbita y manita por medio de HPLC. La reacción se interrumpió a más tardar después de 20 horas. En la tabla 2 se indica el tiempo que es necesario para la consecución de un rendimiento máximo. Además se indica la selectividad respecto a la formación de sorbita, así como la formación de manita como producto secundario.

TABLA 2

Ejemplo	Catalizador N°	Soporte	t-max. [h]	Conversión [%]	Selectividad [h]	Manita [%]
1	K1	SiO ₂	1,5	99,7	97,9	1,08
V1	K2(V)	SiO ₂	3	99,8	95,6	1,34
V2	K3(V)	SiO ₂	10	99,4	99,1	n.b.
V3	K14(V)	θ-Al ₂ O ₃	20	98	98,7	0,51

III. Hidrogenado de D-glucosa en régimen de suspensión (ejemplos 2 a 5, ejemplos comparativos V4 a V10)

Análogamente a la prescripción de hidrogenado general indicada en II se hidrogenaron 180 ml de una disolución al 30% en peso de D-glucosa en agua junto con 0,9 g del respectivo catalizador en un autoclave de 300 ml a 100 bar de hidrógeno y a una temperatura de 90°C. Conversión y selectividad se determinaron como se describe en II por medio de HPLC. En la tabla 3 se indica el tiempo que es necesario para la consecución de un rendimiento máximo. Además se indica la selectividad respecto a la formación de sorbita.

TABLA 3

Ejemplo	Catalizador N°	Soporte	t-max. [h]	Conversión [%]	Selectividad [h]
V4	K7(V)	TiO ₂	22	100	95,5
V5	K8(V)	ZrO ₂	44	68	92,9
V6	K9(V)	γ-Al ₂ O ₃	17	99,6	97,8
V7	K10(V)	Carbón A	20	100	>99,5
V8	K11(V)	H_ZSM 5	19	100	97,0
V9	K12(V)	MgO	18	92	40
V10	K13(V)	Alumosilicato	19	100	95,7
2	K4	SiO ₂	2	100	>99,5
3	K5	SiO ₂	4	100	>99,5
4	K1	SiO ₂	6	100	>99,5
5	K6	SiO ₂	5	100	>99,5

III. Hidrogenado de D-glucosa en lecho fijo de catalizador (ejemplos 6 y ejemplo comparativo V11)

Como reactor sirvió un tubo de reacción calentable constituido por acero refinado, que estaba cargado con catalizador. La disposición de reacción presentaba una bomba de alimentación para los eductos, una bomba de circulación, dispositivos para la extracción de muestras, así como un separador con regulación de nivel y una regulación de gas de escape.

ES 2 312 591 T3

En esta disposición de reacción se condujeron en circuito 240 ml de una disolución al 30% en peso del respectivo mono-, o bien disacárido a una temperatura de 100°C y a una presión de hidrógeno de 50 bar, con una velocidad de 50 ml/(g (catalizador)*h), en circuito, y entre tanto se determinó la reducción de educto, el aumento de productos y la formación de productos secundarios por medio de la analítica descrita en II. Al alcanzar una conversión de un 99,4% se interrumpió la reacción. El tiempo de contacto necesario para la consecución del rendimiento máximo se indica en la tabla 4 junto con la selectividad.

Tiempo de contacto = volumen (disolución)/volumen(tubo de reacción) * tiempo de reacción.

TABLA 4

Ejemplo	Catalizador Nº	Soporte	t-contacto [h]	Conversión [%]	Selectividad [%]	Manita [%]
6	K15	SiO ₂	1,2	99,5	97,4	0,7
V11	K16(V)	SiO ₂	1,2	99,5	96,8	2,1

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de sorbita mediante hidrogenado catalítico de una disolución acuosa de un monosacárido, que forma sorbita en el hidrogenado, en un catalizador de rutenio que contiene rutenio sobre un material soporte a base de dióxido de silicio amorfo, ascendiendo el contenido en rutenio a un 0,2 hasta un 10% en peso, referido al material soporte, y estando constituido el material soporte al menos en un 90% en peso, referido al material soporte, por dióxido de silicio, y en un menos de un 10% en peso por fases de dióxido de silicio cristalinas, siendo obtenible el catalizador mediante:

10 i) tratamiento simple o múltiple del material soporte a base de dióxido de silicio amorfo con una disolución acuosa de un compuesto de rutenio seleccionado entre nitrosilnitrato de rutenio (III), acetato de rutenio (III) y rutenatos metálicos alcalinos (IV), conteniendo la disolución acuosa, referido a su peso total, menos de 500 ppm de halógeno, y su siguiente secado del material soporte tratado a una temperatura por debajo de 200°C,

15 ii) reducción del producto sólido obtenido en i) con hidrógeno a una temperatura en el intervalo de 100 a 350°C, llevándose a cabo el paso ii) inmediatamente a continuación del paso i).

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el material soporte presenta una superficie BET en el intervalo de 50 a 700 m²/g.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el catalizador de rutenio contiene menos de un 0,05% en peso de halógeno, referido al peso total de catalizador, y donde el rutenio se presenta como rutenio elemental, que se presenta sobre el material soporte en forma de dispersión atómica y/o en forma de partícula de rutenio, no presentando el catalizador esencialmente partículas de rutenio y/o aglomerados con diámetros por encima de 10 nm.

30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el monosacárido se emplea como disolución acuosa, que presenta un valor de pH en el intervalo de 4 a 10.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el monosacárido es glucosa.

35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el hidrogenado se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de 10 a 500 bar.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el hidrogenado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 40 a 250°C.

40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el hidrogenado se lleva a cabo en un lecho fijo de catalizador.

45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el hidrogenado se lleva a cabo en fase líquida, que contiene el catalizador en forma de una suspensión.

50

55

60

65

70