



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 312 596**

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: **02748756 .0**  
96 Fecha de presentación : **10.06.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1399255**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.2004**

54 Título: **Hidrogenado catalítico de sacáridos en catalizadores de rutenio sobre un soporte de SiO<sub>2</sub>.**

30 Prioridad: **11.06.2001 DE 101 28 205**

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 2 312 596 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).

# ES 2 312 596 T3

## DESCRIPCIÓN

Hidrogenado catalítico de sacáridos en catalizadores de rutenio sobre un soporte de SiO<sub>2</sub>.

5 La presente invención se refiere a nuevos catalizadores de rutenio, a un procedimiento para su obtención, y a su empleo para el hidrogenado catalítico de mono- y oligosacáridos en la obtención de alcoholes sacáricos, exceptuando sorbita.

10 La obtención a escala industrial de alcoholes sacáricos se efectúa generalmente mediante hidrogenado catalítico de correspondientes mono- y disacáridos (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  
15 sobre un soporte oxídico u orgánico, como carbón.

20 De este modo, la US 4,380,680, US 4,487,980, US 4,413,152 y la US 4,471,144 describen catalizadores para el hidrogenado de hidratos de carbono para dar los correspondientes alcoholes sacáricos que contienen rutenio sobre un material soporte estable bajo condiciones hidrotérmica. 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 tetra-aluminio (US 4,471,144).

25 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.

30 La US 3,963,788 describe catalizadores de rutenio para el hidrogenado de hidratos de carbono, 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.

35 La FR-A 2526782 describe el empleo de un cloruro de rutenio obtenido mediante reacción de cloruro sódico y rutenio vía Na<sub>2</sub>RuCl<sub>6</sub> para la obtención de catalizadores de rutenio soportados sobre dióxido de silicio para el hidrogenado de mono- y oligosacáridos.

40 La EP 992475 describe un procedimiento para la obtención de alcoholes mediante hidrogenado catalítico de aldehídos o cetonas bajo empleo de catalizadores de rutenio unidos a un soporte. El ejemplo B5 describe la obtención de sorbitol mediante hidrogenado de glucosa en un catalizador que presenta un 2% de rutenio sobre dióxido de titanio.

45 La EP 949233 describe un procedimiento para la obtención de alcoholes sacáricos mediante hidrogenado de azúcares, en el que se pone en contacto azúcares con hidrógeno en presencia de un catalizador, comprendiendo el catalizador al menos un metal del grupo secundario VIII del Sistema Periódico.

50 La solicitud paralela WO 02/100539 se refiere a un procedimiento para la obtención de sorbita mediante hidrogenado catalítico de un monosacárido, que forma sorbita en el hidrogenado, en fase líquida, que está caracterizado porque el catalizador empleado es seleccionado entre 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).

55 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.

60 Los catalizadores de rutenio conocidos por el estado de la técnica presentan sólo reactividades moderadas en el hidrogenado de hidratos de carbono, con la consecuencia de que los rendimientos espacio-tiempo alcanzados en alcoholes sacáricos, referido al catalizador empleado, son reducidos. 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  
65 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 alcoholes sacáricos mediante hidrogenado catalíticos de los correspondientes hidratos de carbono, presentando

## ES 2 312 596 T3

los catalizadores reactividades elevadas. Además, los catalizadores presentarán una selectividad de producto elevada, no en último término respecto a un acondicionamiento continuo de hidrogenado.

5 Sorprendentemente, este problema se solucionó mediante catalizadores de rutenio que contienen rutenio sobre un material soporte a base de dióxido de silicio amorfo en una cantidad de un 0,2 a un 7% en peso, referido al material soporte, estando constituido el material soporte por dióxido de silicio al menos en un 90% en peso, referido al material soporte, y presentando menos de un 10% en peso de fases de dióxido de silicio cristalinas, y siendo obtenible el catalizador mediante:

- 10 i) tratamiento simple o múltiple del material soporte con una disolución acuosa de un compuesto de rutenio seleccionado entre nitrosilnitrato de rutenio (III), acetato de rutenio (III), y rutenato potásico (IV), conteniendo la disolución acuosa, referido a su peso total menos de 500 ppm, y su siguiente secado del material soporte tratado a una temperatura por debajo de 200°C, preferentemente  $\leq 180^\circ\text{C}$ , y en especial  $\leq 150^\circ\text{C}$ ,
- 15 ii) reducción del producto sólido obtenido en i) con hidrógeno a una temperatura en el intervalo de 100 a 350°C, preferentemente 150 a 350°C y en especial 200 a 320°C,

llevándose a cabo el paso ii) inmediatamente a continuación del paso i).

20 Por consiguiente, la invención se refiere al empleo de tales catalizadores en la obtención de alcoholes sacáricos mediante hidrogenado catalítico de los correspondientes mono- y oligosacáridos, exceptuando el empleo para la obtención de sorbita. El empleo para la obtención de sorbita (=sorbitol) es objeto de la solicitud de patente alemana paralela 101282036.6 y su solicitud posterior WO 02/100539.

25 Los catalizadores empleados según la invención se distinguen por una actividad acrecentada, y selectividad de producto elevada en el hidrogenado de mono- y oligosacáridos.

30 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.

45 Un aspecto esencial de los catalizadores según la invención es el empleo de un 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.

50 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, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En una forma preferente de ejecución se emplean materiales soporte que contienen menos de 500 ppm de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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, TiO<sub>2</sub>, o bien de ZrO<sub>2</sub> 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).

65 Son preferentes materiales soporte que presentan una superficie específica en el intervalo de 50 a 700 m<sup>2</sup>/g, en especial en el intervalo de 80 a 600 m<sup>2</sup>/g, y especialmente en el intervalo de 100 a 600 m<sup>2</sup>/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 m<sup>2</sup>/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 m<sup>2</sup>/g.

## ES 2 312 596 T3

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.

Según acondicionamientos de los procedimientos de hidrogenado en los que se emplean los catalizadores 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  $\mu\text{m}$ , en especial 1 a 100  $\mu\text{m}$ . 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 empleados según la invención se sitúa, referido al peso de material soporte, y calculado como rutenio elemental, 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.

Para la obtención de catalizadores de rutenio empleados según la invención, el material soporte se trata en primer lugar con una disolución acuosa exenta de halógeno de un compuesto de rutenio de bajo peso molecular, a continuación denominado precursor (de rutenio), de modo que la cantidad de rutenio deseada se absorbe 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 halógenos 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 sólo aquellos compuestos de rutenio que no contienen halógeno unido mediante enlace químico, y que son suficientemente solubles en el disolvente acuoso, y son seleccionados entre nitrosilnitrato de rutenio (III)  $(\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3)$ , acetato de rutenio (III), así como rutenatos de metales 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

## ES 2 312 596 T3

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  $\geq 100^\circ\text{C}$ .

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.

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 medida especial, los catalizadores empleados según la invención son apropiados para el hidrogenado de la función carbonilo de mono- y oligosacáridos. Estos se distinguen frente a estos sustratos por actividades muy elevadas por una parte, de modo que se alcanzan rendimientos espacio-tiempo elevados, referido al catalizador empleado, en especial al rutenio empleado. Además se obtienen los correspondientes alcoholes sacáricos en rendimientos elevados. Además, la selectividad de producto es elevada, es decir, la presencia de reacción secundaria, como epimerizado, descarbonilado, oligomerizado y similares, que conducen a pérdidas de rendimiento, es menor que en los catalizadores de rutenio del estado de la técnica. Mediante la selectividad de producto elevada se reduce además el gasto para el aislamiento del producto de hidrogenado deseado. Además, de este modo se simplifica una puesta en práctica continua de la reacción. Además, los catalizadores empleados según la invención se distinguen por periodos de aplicación elevados, incluso bajo las condiciones agresivas de un hidrogenado en un medio de reacción acuoso. Una pérdida de actividad de los catalizadores según la invención no se observa, o no en medida digna de mención, tampoco tras un tiempo de empleo más largo en el procedimiento de hidrogenado según la invención, por ejemplo después de 1100 horas.

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.

Por lo tanto, la invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de alcoholes sacáricos mediante hidrogenado catalítico de los correspondientes mono- y oligosacáridos, en especial de mono- y disacáridos, en fase líquida en un catalizador de rutenio heterogéneo, que está caracterizado porque el catalizador de rutenio heterogéneo

## ES 2 312 596 T3

es seleccionado entre un catalizador de rutenio según la invención, exceptuando un procedimiento para la obtención de sorbita (=sorbitol), que es objeto de la solicitud de patente alemana paralela 10128203.6.

5 Los sacáridos apropiados comprenden en principio todas las tetrasas, pentosas, hexosas y heptosas conocidas, y ciertamente tanto aldosas, como también cetosas, así como sus di- y oligosacáridos, exceptuándose glucosa, fructosa, gulosa y sacarosa, ya que en el hidrogenado proporcionan sorbita. Entre los monosacáridos que se pueden emplear en el procedimiento según la invención cuentan, a modo de ejemplo, eritrosa, treosa, ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, alosa, atrosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, eritrolosa, ribulosa, xilulosa, psicosa y tagatosa, y ciertamente tanto la forma D, como también la forma L. Son ejemplos de disacáridos: maltosa, isomaltosa, lactosa, celobiosa y melobiosa. Los mono- y oligosacáridos se pueden emplear como tales o como mezclas, empleándose preferentemente los eductos en forma pura.

15 Como mono- y oligosacáridos apropiados para el procedimiento de hidrogenado según la invención se deben citar en especial los monosacáridos manosa para la obtención de manita, galactosa para la obtención de dulcita (galactita) y xilosa para la obtención de xilita, preferentemente la forma D de monosacáridos, así como los disacáridos maltosa para la obtención de maltita, isomaltulosa (palatinosa) para la obtención de isomaltita, y lactosa para la obtención de lactita. Pero también los demás mono- y oligosacáridos citados se pueden hidrogenar en presencia de los catalizadores de rutenio según la invención para dar los correspondientes alcoholes sacáricos. En este caso, el hidrogenado de aldosas conduce a alcoholes sacáricos, que presentan la misma configuración que el azúcar empleado respecto a los grupos OH, y el hidrogenado de furanosos conduce generalmente a mezclas de dos alcoholes sacáricos diastereómeros, que se diferencian sólo en la configuración del átomo de carbono, que porta la función carbonilo en la furanosa. El aislamiento del respectivo alcohol sacárico puro de esta mezcla es posible sin problemas por regla general.

25 El hidrogenado se efectúa preferentemente mediante hidrogenado de una disolución del respectivo mono- u oligosacárido en un disolvente acuoso. El concepto "acuoso" se debe entender en este caso del modo definido anteriormente.

30 De modo conveniente se emplea agua como único disolvente, que contiene, en caso dado, cantidades reducidas de un ácido, preferentemente exento de halógeno, para el ajuste del valor de pH, en especial se emplea el mono- o el oligosacárido 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.

35 La concentración de eductos en la fase acuosa se puede seleccionar libremente en principio, y se sitúa con frecuencia 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.

40 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.

45 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.

50 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.

60 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<sup>-3</sup>% 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.

## ES 2 312 596 T3

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

### I. Obtención de los catalizadores empleados según la invención

#### 5 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 u 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 2 horas.

#### 20 2. Prescripción B: Catalizador pulverulento exento de halógeno, agitado, desecado, no calcinado

La obtención se efectuó análogamente a la prescripción A, pero se llevó a cabo secado en un horno de bolas giratorio. El contenido en agua residual se situaba por debajo de un 1% en peso.

#### 30 3. Prescripción C: Catalizador pulverulento, exento de halógeno, calcinado

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

#### 35 4. Prescripción D: Catalizador pulverulento halógeno, no calcinado

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

#### 40 5. Prescripción E: 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 2 horas.

TABLA 1

Catalizadores

Catalizador N°	Contenido en rutenio [% en peso]	Prescripción	Soporte
K1	5	B	SiO <sub>2</sub> polvo <sup>1)</sup>
K2 (V)	5	D	SiO <sub>2</sub> polvo <sup>1)</sup>
K3	5	A	SiO <sub>2</sub> polvo <sup>1)</sup>

ES 2 312 596 T3

K4 (V)	5	C	SiO <sub>2</sub> polvo <sup>1)</sup>
K5 (V)	5	B	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> polvo <sup>2)</sup>
K6 (V)	5	B	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> polvo <sup>3)</sup>
K7 (V)	5	B	TiO <sub>2</sub> polvo <sup>4)</sup>
K8	1	E	SiO <sub>2</sub> Barras <sup>5)</sup>
<p>V Catalizador comparativo</p> <p>1) Polvo de gel de sílice con un contenido en SiO<sub>2</sub> &gt;99,95 % en peso, una superficie BET específica de 523 m<sup>2</sup>/g, una absorción de agua de 1,4 ml/g, un volumen de poro de 0,75 ml/g (determinado mediante porometría de nitrógenos según DIN 66134).  un tamaño de poros definido de 60 Å  un tamaño de partícula de 63 a 200 µm;</p> <p>2) Polvo de óxido de alfa-aluminio con un contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> &gt; 99,95 % en peso, una superficie BET específica de 7 m<sup>2</sup>/g, una absorción de agua de 0,84 ml/g, un tamaño de partícula de &lt; 100 µm;</p> <p>3) Polvo de óxido de aluminio teta con un contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> &gt; 99,95 % en peso, una superficie BET específica de 80 m<sup>2</sup>/g, una absorción de agua de 1,05 ml/g, un volumen de poro de 0,67 ml/g (DIN 66134), un tamaño de partícula de &lt; 100 µm;</p> <p>4) Polvo de dióxido de titanio con un contenido en TiO<sub>2</sub> &gt; 99,9 % en peso una superficie BET específica de 325 m<sup>2</sup>/g, una absorción de agua de 0,84 ml/g, un tamaño de partícula de &lt; 63 µm;</p> <p>5) Barras de gel de sílice (d 4 mm, 11 a 10 mm) de gel de sílice con un contenido en SiO<sub>2</sub> &gt; 99,5 % en peso (0,3 % en peso de Na<sub>2</sub>O), una superficie BET específica de 169 m<sup>2</sup>/g, una absorción de agua de 0,95 ml/g, un volumen de poros de 0,7 ml/g (DIN 66134).</p>			

II. Hidrogenado de xilosa en régimen de suspensión (ejemplos 1 y 2, ejemplos comparativos V1 a V5)

*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 xilosa en agua junto con 3 gramos del respectivo catalizador. El autoclave se inertizó con nitrógeno. A continuación se aplicaron a presión 100 bar de hidrógeno y se calentó el autoclave a 90°C. Durante la reacción se agitó con 1000 rpm. Para la determinación de la conversión, durante la reacción se extrajeron regularmente muestras y se determinó el contenido en xilosa, xilita y otros productos por medio de HPLC. La reacción se interrumpió a más tardar después de 10 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 xilita, que se pudo determinar con una exactitud de aproximadamente un 0,5% (absoluto).

TABLA 2

Ejemplo	Catalizador N°	Soporte	t-max. [h]	Conversión [%]	Selectividad [h]
1	K1	SiO <sub>2</sub> polvo	3	99,85	>98,5
V1	K2 (V)	SiO <sub>2</sub> polvo	7	99,85	>98,5
2	K3	SiO <sub>2</sub> polvo	5	99,95	>98,5
V2	K4 (V)	SiO <sub>2</sub> polvo	10	99,96	>98,5
V3	K5 (V)	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> polvo	10	94,15	98,5
V4	K6 (V)	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> polvo	10	99,53	>98,5
V5	K7 (V)	TiO <sub>2</sub> polvo	10	76,84	98,2

Los resultados muestran que los catalizadores según la invención presentan mejores reactividades con selectividades comparables o mejores que catalizadores no correspondientes a la invención.

### III. Hidrogenado de manosa, maltosa y lactosa en régimen de suspensión (ejemplos 3, 4 y 5)

Análogamente a la prescripción de hidrogenado general indicada en II se hidrogenaron 1200 ml de una disolución al 30% en peso del respectivo mono-, o bien disacárido en agua junto con 3 g del respectivo catalizador a 50 bar de hidrógeno y a una temperatura de 120°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 una conversión máxima (>99,8%). Además se indica la selectividad respecto a la formación del alcohol sacárico deseado.

TABLA 3

Ejemplo	Catalizador N°	Educto	Producto	t-max. [h]	Conversión [%]	Selectividad [h]
3	K1	Manosa	Manita	2	>99,8	96
4	K1	Maltosa	Maltita	1	>99,8	69
5	K1	Lactosa	Lactita	3	>99,8	87

### III. Hidrogenado de xilosa y lactosa en lecho fijo de catalizador (ejemplos 6 y 7)

Como reactor sirvió un tubo de reacción calentable de acero refinado, que estaba cargado con catalizador K8. 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 regulación de gas de escape.

En esta disposición de reacción se condujo en circuito una disolución al 30% en peso del respectivo mono-, o bien disacárido a una temperatura de 100°C y una presión de hidrógeno de 50 bar con una velocidad de 50 ml/(g (catalizador)\*h), y entre tanto se determinó la reducción de educto, el aumento de producto 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 de la conversión máxima se indica en la tabla 4 junto con la selectividad. Tiempo de contacto = volumen (disolución)/volumen(tubo de reacción)\*tiempo de reacción.

# ES 2 312 596 T3

TABLA 4

<b>Ejemplo</b>	<b>Educto</b>	<b>Producto</b>	<b>Tiempo de contacto [h]</b>	<b>Selectividad [%]</b>
6	Xilosa	Xilita	0,81	97,2
7	Lactosa	Lactita	1,0	94,1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

5 1. Empleo de un catalizador de rutenio en la obtención de alcoholes sacáricos mediante hidrogenado catalítico de los correspondientes mono- y oligosacáridos, exceptuando la obtención de sorbita, **caracterizado** porque el catalizador de rutenio contiene rutenio sobre un material soporte a base de dióxido de silicio amorfo en una cantidad de un 0,2 a un 7% en peso, referido al material soporte, estando constituido el material soporte al menos en un 90% en peso, referido al material soporte, por dióxido de silicio, y en menos de un 10% en peso por fases de dióxido de silicio cristalinas, y siendo obtenible el catalizador mediante:

- 10 i) tratamiento simple o múltiple del material soporte con una disolución acuosa de un compuesto de rutenio, seleccionado entre nitrosilnitrato de rutenio (III), acetato de rutenio (III), rutenato de sodio y potasio (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. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material soporte a base de dióxido de silicio amorfo presenta una superficie BET en el intervalo de 50 a 700 m<sup>2</sup>/g.

25 3. Empleo según una de las reivindicación precedentes, **caracterizado** porque el catalizador de rutenio contiene rutenio en una cantidad de un 0,4 a un 5% en peso, referido al peso del soporte.

4. Empleo según una de las reivindicación precedentes, **caracterizado** porque el material soporte contiene menos de un 1% en peso de óxido de aluminio, calculado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

30 5. Empleo según una de las reivindicación precedentes, **caracterizado** porque el catalizador de rutenio contiene menos de un 0,05% en peso de halógeno, referido al peso total de catalizador, y está constituido por el material soporte y rutenio elemental, que se presenta en forma de dispersión atómica sobre el material soporte y/o en forma de partículas de rutenio, no presentando el catalizador esencialmente partículas de rutenio y/o aglomerados con diámetros por encima de 10 nm.

35 6. Procedimiento para la obtención de alcoholes sacáricos mediante hidrogenado catalítico de los correspondientes mono- y oligosacáridos en fase líquida en un catalizador de rutenio heterogéneo, exceptuando un procedimiento para la obtención de sorbita, **caracterizado** porque el catalizador de rutenio heterogéneo es seleccionado entre catalizadores de rutenio según una de las reivindicaciones 1 a 5.

40 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el mono- y oligosacárido se emplea como disolución acuosa que presenta un valor de pH en el intervalo de 4 a 10.

45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado** porque el hidrogenado se lleva a cabo a una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de 10 a 500 bar.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado** porque el hidrogenado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 40 a 250°C.

50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado** porque el hidrogenado se lleva a cabo en un lecho fijo de catalizador.

55 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado** porque el hidrogenado se lleva a cabo en fase líquida, que contiene el catalizador en forma de una suspensión.

60

65