

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

(11) N° de publication : **2 642 073**
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **89 01096**

(51) Int Cl⁵ : C 07 H 3/10; C 07 B 37/10.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 26 janvier 1989.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BCP « Brevets » n° 30 du 27 juillet 1990.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : *INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE et
SUCRE, RECHERCHES ET DEVELOPPEMENTS.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Jacques Barbier ; Jean-Paul Boitiaux ; Pa-
trick Chaumette ; Serge Leporq ; Jean Christophe Me-
nezo.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Institut Français du Pétrole.

(54) Procédé de production d'anhydrosorbitols et d'anhydromannitols à partir de sorbitol et de mannitol.

(57) On décrit un procédé de production d'anhydrosorbitols et
d'anhydromannitols par réaction d'hydrogène avec du sorbitol
et/ou du mannitol en présence d'un catalyseur renfermant du
cuivre et au moins un métal choisi parmi les métaux nobles du
groupe VIII et Icr.

FR 2 642 073 - A1

D

L'invention a pour objet un procédé de production de composés anhydrosorbitols et/ou mannitols à partir de sorbitol et/ou de mannitol sur des catalyseurs multimétalliques à base de cuivre.

L'utilisation des sucres du type glucose, fructose, sorbitol et mannitol en alimentation est pratiquée depuis de nombreuses années car ses sucres ont des propriétés intéressantes qui, dans certains cas, les font préférer au sucrose habituel (saccharose). On peut par exemple citer les propriétés dessicantes du sorbitol qui le rendent intéressant pour certaines formulations pharmaceutiques où son intérêt pour les régimes diététiques car il est peu assimilé par l'organisme humain.

D'autres utilisations plus chimiques sont envisageables et l'on peut citer notamment les produits de cyclisation du types isosorbides et isomannides.

Leur préparation est généralement réalisée en traitant le sorbitol ou le mannitol par un acide minéral comme l'acide sulfurique (brevet DE 3521809; G. Flèche et al. Starch/starke 38 (1986), 1, 26; K. Bock et al. Acta Chemica Scandinavia B 35 (1981), 441), l'acide acétique (brevet DE 31 11092) ou encore en présence d'une résine échangeuse fortement acide (brevet DE 30 41673, brevet japonais 55/79382). Ce mode de préparation donne des rendements initiaux satisfaisants en monoanhydro et dianhydrosorbitol ou mannitol mais une quantité importante de produits polymérisés rend le procédé difficile à mettre en oeuvre.

L'utilisation de catalyseurs métalliques sous pression d'hydrogène a été proposée pour hydrogénolyser le sorbitol et le mannitol en polyols non cycliques du type glycérol, propanediol, butanediol... Ces catalyseurs sont du nickel sur kieselguhr, du chromate de cuivre, du cobalt sur silice-alumine (brevet US 3,471,580

et US 4,380,678), du ruthénium sulfuré (brevet US 4,476,331) ou du cuivre de Raney (brevet FR 2 603 276).

L'objet de l'invention est d'utiliser un catalyseur métallique permettant d'obtenir à partir de sorbitol et/ou de mannitol
5 des composés anhydrosorbitols et/ou anhydromannitols au lieu d'obtenir les polyols linéaires habituels, tout en évitant les problèmes de polymérisation que présentent les synthèses basées sur l'utilisation d'acides minéraux et de résines échangeuses acides. Le produit de
10 départ peut également être constitué de glucose et/ou fructose et de leurs mélanges. On les soumettra alors, au préalable, à une hydrogénation.

Il a en effet été constaté que, de manière surprenante, la modification d'un catalyseur au cuivre par au moins un métal du groupe VIII, par exemple le palladium, le platine, le ruthénium ou par l'or,
15 change totalement le caractère des transformations que le catalyseur obtenu peut promouvoir. Alors que le cuivre permet l'obtention d'un mélange de polyols linéaires qui sont le butanetriol, le butanediol, le glycérol, le propanediol et les monoalcools correspondants, le
20 solide contenant du cuivre associé à au moins un métal de la liste ci-dessus catalyse une réaction de cyclisation du sorbitol, du mannitol ou de leur mélange, produisant majoritairement un mélange de 1,4 anhydrosorbitol et 1,4-3,6 dianhydrosorbitol et/ou mannitols.

Le catalyseur peut être sous forme de poudre, tel qu'on l'obtient par exemple en imprégnant un charbon actif ou tel qu'on
25 l'obtient en attaquant à la soude un alliage de cuivre Raney et on pourra l'utiliser après modification par au moins un métal du groupe VIII et/ou par l'or.

Le catalyseur peut être également utilisé en lit fixe et sera dans ce cas supporté sur tout support approprié comme le kieselguhr, l'alumine, la silice ou le charbon granulé, il pourra

également être obtenu par les techniques habituellement comprises sous le terme de coprécipitation ou de comalaxage qui permettent d'obtenir des catalyseurs massiques et ensuite mis en forme au moyen de tout procédé connu tel que l'extrusion, la dragéification, le pastillage ou
5 la coagulation en gouttes tel que décrit dans les brevets US 4,257,920 et US 4,126,581.

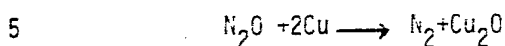
L'adjonction d'un métal du groupe VIII ou de l'or peut être réalisée selon le cas par l'une des techniques appropriées dont on donne ci-dessous quelques exemples. On peut citer les techniques de
10 coimprégnation dans le cas des catalyseurs supportés, les techniques de coprécipitations dans le cas des catalyseurs massiques, les techniques par imprégnations successives dans tous les cas : poudre de Raney, catalyseurs supportés ou catalyseurs massiques.

Les conditions dans lesquelles s'effectue la réaction
15 catalytique pourront être par exemple de 1 à 100 bars de pression d'hydrogène et de préférence de 10 à 50 bars, entre 200 et 280°C et de préférence entre 220 et 260°C.

Dans le cas de l'utilisation d'un procédé avec catalyseur sous forme de poudre, on séparera les produits de la réaction du
20 catalyseur par tout moyen connu de l'homme de l'art, par exemple grâce à une filtration; les composés anhydrosorbitols et anhydromannitols peuvent être ensuite concentrés par distillation de l'eau formée puis pourront par exemple être obtenus purs par cristallisation comme l'enseigne le brevet US 4,564,692.

25 Les catalyseurs considérés contiennent de 10 à 99% en poids de cuivre et de 0,01 à 10% en poids d'au moins un second métal de la liste ci-dessus. Le total pourra être égal à 100% ou l'emploi d'un support pourra compléter le chiffre à 100, s'il lui est inférieur.

On rapportera de préférence la quantité de métal ajouté à la teneur en cuivre de surface. Cette mesure de la quantité de cuivre en surface est réalisée par un titrage des atomes de cuivre de surface par N_2O selon la réaction :



On pourra utilement consulter la référence suivante pour plus de détails sur cette mesure :

B. Dvorak et J. Pasek J.Catal,18,108 (1970).

10 La teneur en second métal ajouté au cuivre sera dans ce cas de préférence comprise entre 0,1 et 0,8 atome-gramme de métal ajouté par atome-gramme de cuivre en surface du précurseur de catalyseur. On entend ici par le terme précurseur, le catalyseur au cuivre avant l'introduction du métal modificateur.

15 Les composés du cuivre utilisables pour la préparation des catalyseurs sont, de façon non limitative: l'alliage aluminium-cuivre, les sels tels que acétate, nitrate, ammine nitrate, carbonates, l'acétylacétonate ou l'octoate.

20 Les composés des métaux du groupe VIII et de l'or pourront être par exemple des chlorures, des amines chlorures, des nitrates, des carbonyles...

Exemple 1 :

On prépare divers catalyseurs selon l'invention de la façon suivante :

25 1°) on dépose 20% poids de cuivre sur du charbon en poudre d'une surface de 1100 m²/g à partir de nitrate de cuivre en solution dans l'eau, que l'on précipite par ajout de soude. Après lavage à

l'eau et réduction à 250°C sous courant d'azote renfermant 3% en volume d'hydrogène, le dosage du cuivre de surface par N_2O indiquant $0,30 \cdot 10^{-3}$ atg de cuivre par gramme de catalyseur, on dépose $0,10 \cdot 10^{-3}$ atg de ruthénium par gramme de catalyseur par échange pendant 4 heures avec une solution de chlorure de ruthénium.

Le catalyseur préparé, une fois séché, constitue le catalyseur A des exemples suivants :

- 2°) à partir du même précurseur de cuivre sur charbon, on dépose $0,20 \cdot 10^{-3}$ atg de platine par échange pendant 4 heures avec de l'acide chloroplatinique. Le solide obtenu, une fois séché, constitue le catalyseur B.
- 3°) on dépose 10% de cuivre sur une silice de 300 m²/g, se présentant sous forme de billes de 2 mm, de la façon suivante : on traite le support à l'ammoniaque à un pH de 10 pendant 1 heure, puis on remplace la solution ammoniacale par une solution d'acétate de cuivre diammine dans l'ammoniaque. On laisse l'échange se faire pendant 4 heures, on sèche, on réduit à 280°C sous un courant d'azote contenant 3% d'hydrogène. La mesure du cuivre de surface par la méthode à l'oxyde d'azote donne $1,59 \cdot 10^{-3}$ atome-grammes de cuivre par gramme de catalyseur. On dépose sur le précurseur réduit $0,30 \cdot 10^{-3}$ atome-grammes de ruthénium par gramme de précurseur à partir d'une solution aqueuse de chlorure de ruthénium que l'on laisse en contact 4 heures avec le solide. On sèche sous vide le catalyseur qui constitue le catalyseur C des exemples suivants .

Exemple 2 :

- 1°) Dans un ballon équipé d'une calotte chauffante, d'un système de réfrigération interne ainsi que d'un agitateur, on introduit un

litre d'une solution à 40% d'hydroxyde de sodium. A travers un système de sas permettant d'introduire un solide en isolant l'intérieur du ballon de l'air extérieur, on laisse tomber progressivement, par fractions de 2 grammes toutes les 2 minutes, 20 grammes d'alliage de Raney (50% Cu- 50% Al) en poudre fine. On maintient ensuite la température à 60°C pendant 3 heures. On lave alors le solide à l'eau. Le solide obtenu renferme 99% de cuivre et présente $0,49 \cdot 10^{-3}$ atome-grammes de cuivre en surface par gramme. Ce solide constitue le catalyseur D.

2°) On reprend la préparation précédente jusqu'à obtention du catalyseur D. On introduit alors une solution contenant 13 mg de ruthénium/gramme de précurseur sous la forme d'une solution de chlorure que l'on laisse 5 heures au contact du solide précédent. On lave à l'eau et on sèche sous vide. Le catalyseur obtenu est le catalyseur E.

3°) On reprend la préparation ci-dessus mais au lieu d'introduire une solution de chlorure de ruthénium, on introduit une solution d'acide chloroplatinique contenant 25 mg de platine/gramme de précurseur. Le catalyseur obtenu est le catalyseur F.

4°) On reprend la préparation ci-dessus mais au lieu d'introduire une solution de chlorure de ruthénium, on introduit une solution de chlorure de palladium à raison de 15 mg de palladium par gramme de précurseur. Le catalyseur obtenu est le catalyseur G

5°) On reprend la préparation du paragraphe 1 jusqu'à l'obtention du cuivre de Raney mais au lieu d'introduire du chlorure de ruthénium, on introduit une solution d'acide chloroaurique à raison de 48 mg d'or par gramme de précurseur. Le catalyseur obtenu est le catalyseur H.

Exemple 3 :

1°) on mélange 59,7 g de carbonate basique de cuivre et 55 g de ciment Sécarr (Laffarge). Ce ciment a la composition moyenne suivante :

5 $Al_2O_3 = 71$; $CaO = 27$; $Na_2O = 0,35$; $SiO_2 = 0,35$; $Fe_2O_3 = 0,25$ et contient moins de 0,2% poids de chacun des autres constituants. La poudre ainsi obtenue est broyée afin d'atteindre une granulométrie inférieure à 2 micromètres et mise en forme en billes comme il est enseigné par exemple dans le brevet US 4,257,920.

10 Le solide obtenu a un volume poreux total de 30 ml/100 g et une surface spécifique de 149 m²/g. La surface de cuivre mesurée par titrage avec N_2O indique $0,35 \cdot 10^{-3}$ atome-grammes de cuivre par gramme de catalyseur. Le catalyseur obtenu constitue le catalyseur I. On réduit le solide obtenu par traitement à 280°C pendant 2 heures sous un courant d'hydrogène dilué à 3% dans de l'azote puis
15 on l'introduit, à l'abri de l'air, dans un ballon contenant une solution de chlorure de ruthénium à raison de 6 mg de ruthénium par gramme de solide. Le solide obtenu, après séchage, constitue le catalyseur J.

20 2°) On reprend la même fabrication du précurseur au cuivre que ci-dessus jusqu'à la mise en forme sous forme de billes mais l'on dépose le ruthénium sous forme de ruthénium pentacarbonyle en solution dans l'heptane. Le solide est filtré, séché sous vide et constitue le catalyseur K.

Exemple 4

25 1°) On dépose 4% en poids de palladium sur du charbon poudre d'une surface de 1100 m²/g à partir de chlorure de palladium en solution dans l'eau que l'on précipite par ajout de soude. Le catalyseur préparé, une fois séché, constitue le catalyseur L

2°) On dépose de la même manière que ci-dessus 3% de ruthénium sur charbon à partir d'une solution aqueuse de chlorure de ruthénium. Le catalyseur préparé, une fois séché, constitue le catalyseur M.

Les exemples suivants décrivent les transformations que l'on peut réaliser avec ces catalyseurs. Dans tous les cas la caractérisation a été effectuée par couplage chromatographie-spectrométrie de masse pour la séparation et l'identification des produits après les avoir peracétylés par l'anhydride acétique ainsi que par la RMN (Résonance magnétique nucléaire) du carbone 13.

Exemple 5 (comparatif)

Dans un réacteur en verre équipé d'un système d'agitation, on introduit 500 cm³ d'une solution sulfurique de sorbitol contenant 150 g de sorbitol, la normalité de la solution sulfurique étant de 2,5. On porte l'ensemble sous reflux. Après 7 heures ou 200 heures de réaction, on refroidit l'ensemble et on analyse le mélange obtenu. Dans le fond du ballon on recueille un produit très visqueux que l'on appelle polymères dans le tableau I dans lequel sont indiqués les résultats obtenus en grammes.

Tableau I

	Durée de la réaction	7 heures	200 heures
5	Sorbitol	73,5 g	traces
	Mélange de divers monoanhydro-sorbitols	54,6 g	42 g
10	1-4, 3-6 dianhydrosorbitol	1,7 g	65 g
	Polymères	13,8 g	22 g

15 Exemple 6 : (selon l'invention)

Les catalyseurs en poudre précédemment dénommés A,B, E, F, G, H sont testés de la façon suivante :

On réduit 5 grammes de catalyseur à 280°C sous un courant de 10 l/h d'azote contenant 3% volume d'hydrogène. Sans remettre à
 20 l'air le catalyseur réduit, on l'introduit, sous gaz inerte, dans 200 cm³ d'une solution aqueuse de sorbitol à raison de 300 g/litre contenue dans un réacteur agité de type Grignard de 500 ml. On effectue la réaction dans les conditions suivantes :

25 Agitation : 1200 tours/minute
 Pression d'hydrogène : 40 bars
 Température : 260°C

On prélève un échantillon de solution pour analyses au bout de cinq heures de réaction. Les résultats sont présentés dans le Tableau II et sont exprimés en grammes de produits contenus dans le réacteur.

Tableau II

	CATALYSEUR	A	B	E	F	G	H
5	SORBITOL	traces	traces	traces	traces	traces	traces
	COMPOSES MONO- ANHYDROSORBITOLS	12,3	30,1	10,7	21,5	22,1	9,2
10	COMPOSES DIANHY- DROSORBITOLS	21,9	15,7	30,1	16,4	15,9	26,8
	POLYOLS LINEAIRES	15,2	4,7	8,5	12,5	13,2	13,1
15	POLYMERES	3,8	2,1	2,1	3,1	3,2	3,3

On voit donc que la réaction effectuée sur des catalyseurs
 20 métalliques fournit des quantités importantes de produits
 anhydrosorbitols et que la coproduction de polymères est limitée.

Exemple 7

On effectue la même manipulation que dans l'exemple 6 mais
 on remplace la solution de sorbitol par une solution de mannitol. Les
 25 résultats obtenus après cinq heures de réaction avec les catalyseurs A
 et H sont présentés en grammes de produits formés dans le Tableau III.

Tableau III

5	CATALYSEUR	A	M
	MANNITOL	traces	traces
	COMPOSES MONOANHYDROMANNITOLS	12,0	9,0
10	COMPOSES DIANHYDROMANNITOLS	22	26,7
	POLYOLS LINEAIRES	14,8	13,6
15	POLYMERES	4,1	3,0

Exemple 8 (Comparatif)

20 Les catalyseurs dénommés D, L, M sont testés dans les mêmes conditions que dans l'exemple 6; les résultats obtenus après cinq heures de réaction sont présentés dans le Tableau IV.

Tableau IV

	CATALYSEUR	D	L	M
5	SORBITOL	traces	traces	traces
	COMPOSES MONOHYDRO-SORBITOLS	1,2	non détecté	non détecté
10	COMPOSES DIHYDROSORBITOLS	0,5	non détecté	non détecté
	POLYOLS LINEAIRES	29	traces,	traces
15	POLYMERES	3	1,2	1,4

Les catalyseurs L et M dégradent profondément la molécule, produisant de grandes quantités de gaz carbonique et de méthane.

20 Exemple 9

Les catalyseurs sous forme de billes et d'extrudés précédemment dénommés C, I, J, K sont testés de la façon suivante :

On charge 20 cm³ de catalyseur dans un réacteur tubulaire et on le traite pendant 2 heures à 280°C par un courant d'azote
25 contenant 3% d'hydrogène.

Après refroidissement, on introduit en continu une solution aqueuse de sorbitol à 250 g/l. Les conditions opératoires de la réaction sont les suivantes :

Pression : 40 bars

Température : 260°C

Débit d'hydrogène : 15 l/h

Débit solution de sorbitol : 20 cm³/h

Les produits obtenus sont analysés comme précédemment. Les tableaux V et VI présentent les résultats obtenus respectivement après 10 heures et après 500 heures de fonctionnement du catalyseur . Les chiffres indiqués sont exprimés en g/l.

Tableau V
Produit formés après 5 h de fonctionnement.

10	CATALYSEURS	C	J	K	I
	SORBITOL	5,1	15,3	17,5	17,2
15	MONOANHYDRO-SORBITOL	45,2	50,5	43,2	non détecté
	DIANHYDRO-SORBITOL	110,5	90,5	92,7	non détecté
20	POLYOLS LINEAIRES	36,0	62,7	60,8	150

Tableau VI
Produits formés après 500 h de fonctionnement

	CATALYSEURS	C	J	K	I
5	SORBITOL	14,8	16,2	18,0	19,5
	MONOANHYDRO-SORBITOL	42,5	47,8	42,7	non détecté
10	DIANHYDRO-SORBITOL	80,2	85,8	90,5	non détecté
15	POLYOLS LINEAIRES	35,2	63,0	58,0	144

Exemple 10

Le catalyseur J a été testé dans les mêmes conditions que dans l'exemple 9 mais la solution contenant 250 g de mannitol.

20 Les résultats obtenus après 5 heures et 500 heures de fonctionnement sont présentés dans le tableau VII.

Tableau VII
Catalyseur J

5	FONCTIONNEMENT	5 heures	500 heures
	MANNITOL	16,4	18,1
	MONOANHYDROMANNITOL	48,2	45,4
10	DIANHYDROMANNITOL	91,6	86,2
	POLYOLS LINEAIRES	60,1	61,0

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'anhydrosorbitols et anhydromannitols, dans lequel on fait réagir l'hydrogène avec le sorbitol et/ou le mannitol ou leur mélange en présence d'un catalyseur renfermant du cuivre, caractérisé en ce que le catalyseur renferme à la fois du cuivre et au moins un second métal choisi parmi les métaux nobles du groupe VIII et l'or.
5
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on utilise au moins un métal noble choisi dans le groupe formé par le palladium, le platine, et le ruthénium.
- 10 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel on utilise un catalyseur renfermant 10-99% en poids de cuivre et 0,01-10% en poids du second métal.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on utilise de 0,1 à 0,8 atome-gramme de second métal par atome-gramme
15 de cuivre en surface, déterminé par titrage au protoxyde d'azote.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel on opère à 200-280°C sous 1 à 100 bars de pression d'hydrogène.