



213

PATENTE DE INVENCION

Ref. Cas.187-JP.

229946

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la preparación de polioles, en particular de sorbitol, por hidrogenación de azúcares".

=====

SOLICITANTES: LES USINES DE MELLE, entidad francesa, domiciliada en Saint-Léger-les-Melle, Deux-Sèvres, Francia.

=====

Se sabe que se puede obtener sorbitol por hidrogenación de la glucosa en solución acuosa sobre catalizador de níquel.

- Este método presenta varios inconvenientes: la
5. velocidad de hidrogenación es reducida, el catalizador se fatiga rápidamente: se observa, sobre todo a las temperaturas de reacción elevadas (80 a 100°), una destrucción de los productos con coloración de las soluciones y formación de pequeñas cantidades de ácidos orgánicos que hacen pasar en
 10. solución una parte del níquel.

22994621



La sociedad solicitante ha descubierto que era posible remediar estos inconvenientes, efectuando, en presencia de un alcohol alifático inferior la hidrogenación de la glucosa con el ácido de un catalizador de níquel.

5. La invención comprende más particularmente la ejecución de esta hidrogenación en un disolvente constituido por metanol, etanol o una solución acuosa que contenga, en peso, más de 50% de tal alcohol; se opera de preferencia con soluciones que contengan, en peso, 60 a 95% de alcohol.

10. Se puede utilizar igualmente una mezcla o una solución acuosa de estos dos alcoholes.

Cuando se utiliza un disolvente rico en alcohol (90% o más), se obtiene sorbitol cristalizado por simple refrigeración de la solución procedente de la hidrogenación.

15. La hidrogenación se puede realizar en discontinuo, en autoclave, con un catalizador de níquel Raney o de níquel sobre soporte (kieselguhr). En este caso, se carga el catalizador de níquel, de disolvente y de glucosa sólida.

20. Se pone en marcha la agitación, se introduce hidrógeno y se calienta hasta la temperatura de reacción. Terminada la hidrogenación, se interrumpe la agitación, se deja decantar el catalizador que decanta muy rápidamente en caliente, se extrae la solución hidro-alcohólica de sorbitol y después se introduce una ^{nueva} carga de glucosa y de disolvente.

25. Se puede efectuar la hidrogenación en continuo haciendo pasar la solución hidro-alcohólica caliente de glucosa a través de un lecho de catalizador dispuesto en un recinto bajo presión, por ejemplo, una columna alimentada de hidrógeno.

30. La temperatura de reacción está comprendida entre



50 y 170° y de preferencia entre 80 y 150°. Es conveniente trabajar a una temperatura elevada para aumentar la velocidad de reacción.

5. Se opera por lo general a una presión de 15 a 25 Kg. por cm², pero es evidente que se puede trabajar a una presión más elevada.

10. El procedimiento se aplica a la hidrogenación de la glucosa en sorbitol, de la levulosa en manitol, del azúcar invertido que dá una mezcla de sorbitol y de manitol, y por lo general a la hidrogenación de las "osas" para obtener los polioles correspondientes: en el caso de la levulosa, se obtiene una solución directamente cristalizable de manitol si el disolvente utilizado contiene 70% o más de alcohol.

15. Los ejemplos siguientes, no limitativos, permitirán comprender con facilidad el modo en que puede ejecutarse el presente invento.

EJEMPLO 1 -

20. En un autoclave con agitación, se carga:
33,5 kg. de alcohol etílico acuoso a 89% en peso de etanol.
16,5 kg. de glucosa monohidratada, o sean 15 kg. de glucosa pura (lo cual corresponde a 15 kg. de glucosa anhidra en 35 kg. de alcohol a 85% en peso).
25. 10 kg. de catalizador de níquel sobre kieselguhr, previamente reducido
- Se expulsa el aire contenido en el autoclave por el hidrógeno y se hace subir la presión de hidrógeno a 35 kg.
30. Se pone en marcha la agitación y vá elevándose la temperatura progresivamente hasta 120°, suministrándose, por



otra parte, una parte de las calorías por el calor de reacción.

Después de 2 horas de reacción, se ha transformado el 99,9% de la glucosa en sorbitol.

Se interrumpe la agitación, se deja decantar

5. 1/4 de hora y se extraen 40 kg. de solución clara de sorbitol, exento de catalizador. Por refrigeración a 20° se separan 10 kg. de sorbitol cristalizado y 30 kg. de solución alcohólica conteniendo 2 kg. de sorbitol que se vuelve a cargar en el autoclave. Se efectúa una nueva operación añadiendo
10. 11 kg. de glucosa monohidratada y la cantidad necesaria de solución hidro-alcohólica para compensar las pérdidas.

Después de 50 operaciones sucesivas en las mismas condiciones, la actividad del catalizador no ha descendido.

EJEMPLO 2 -

15. En un aparato de reacción constituido por un tubo de 6 metros de altura, se cargan 6 litros de catalizador de níquel reducido, en pastillas.

El tubo se calienta por una envoltura de vapor. Se envía hidrógeno a 25 kg. de presión y se introduce a la velocidad de 5 kg. hora, una solución al 30% de glucosa en alcohol a 70% en peso, recalentada a 120°. Se regula la calefacción para que la solución que circula por la base alcance la temperatura de 140°.

20.

25. En la solución recogida en la base, se halla que 99,8% de glucosa inicial se han transformado en sorbitol. La solución no se cristaliza en frío.

Se destila alcohol por calefacción hasta que se obtiene en la caldera una solución acuosa de sorbitol a 70% en peso.

30. EJEMPLO 3 -

En el autoclave de agitación se cargan:

229946 21 JUL



100 kg. de catalizador de níquel reducido y
400 kg. de solución a 20% en peso de azúcar
invertido en un disolvente constituido por una mezcla conte-
niendo 80% en peso de metanol y 20% en peso de agua

5. (composición global:

80 kg. de azúcar invertido
256 " de metanol
64 " de agua).

10. Se pone en marcha la agitación, se introduce hidró-
geno hasta que la presión alcanza 25 kg. y se calienta a
125° durante 3 horas. Pasado este tiempo, se ha convertido
el 99,7% de la mezcla de los azúcares en una mezcla de
sorbitol y de manitol.

15. Se interrumpe la agitación, se deja decantar el
catalizador y se extrae en caliente la solución de polioles
que, por refrigeración, suministra una mezcla cristalina de
sorbitol y de manitol. El líquido madre puede volverse a
utilizar para una nueva hidrogenación en las mismas condicio-
nes.

20. N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no
alteren su principio fundamental. También se hace constar
que el invento corresponde a una solicitud de patente
presentada en Francia con fecha 29 de julio de 1955, nº 696728
acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los
Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que consti-
tuye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

30.

21 JUL



Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la preparación de polioles, en particular de sorbitol, por hidrogenación de azúcares"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la preparación de polioles en particular de sorbitol, por hidrogenación de azúcares, con ayuda de un catalizador de níquel, caracterizándose por el hecho de que se opera en presencia de un alcohol alifático inferior y, más particularmente en el seno de un disolvente
10. de la categoría del metanol, del etanol y de las soluciones acuosas que contienen más del 50% en peso de por lo menos uno de estos alcoholes.
2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que se ejecuta la hidrogenación por cargas sucesivas en un autoclave, con agitación y,
15. después de tratamiento de una carga, se deja que el catalizador se deposite en caliente, se extrae la solución alcohólica o hidro-alcohólica, de poliol y se la reemplaza por una carga fresca de solución alcohólica o hidroalcohólica de
20. azúcar.
3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizándose por el hecho de que se hace pasar en continuo una solución alcohólica o hidro-alcohólica caliente de azúcar a través de un lecho que contiene el catalizador, en un
25. recinto a presión alimentado con hidrógeno.
4ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose por el hecho de que se efectúa la hidrogenación entre 50 y 170° de preferencia entre 80 y 150° a una presión de por lo menos 15
30. kg. por cm². en presencia de níquel Raney o de níquel



229946

depositado sobre un soporte.

5. 5º.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizándose por el hecho de que se utiliza un disolvente conteniendo de 70 a 95% en peso de alcohol, gracias a lo cual se pueden obtener soluciones directamente cristalizables.

10. 6º.- Procedimiento para la preparación de polioles, en particular de sorbitol, por hidrogenación de azúcares; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 de julio de 1956.

LES USINES DE MELLE:

J. GÓMEZ ACEBO Y MÓBEL
P.A.

