

AÑO 1958

Expediente núm.



245288

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

245288

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

ENGELHARD INDUSTRIES, INC

, de nacionalidad

norteamericana

domiciliado en

113 Astor Street, Newark,

California, N. D., Estados Unidos de América.

~~XXXXXX~~

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE SACARIDOS'

Nº 11025

Agente Sr. ELZABURU

27 FEB 1959

P.- 17.562

7

Case B-465

27 FEB



245288

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ENGELHARD INDUSTRIES, INC., entidad norteamericana, establecida en 113 Astor Street, Newark, N.J. Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE SACARIDOS".

Este invento se refiere a la reducción catalítica de azúcares y mas en particular a la reducción de dextrosa produciendo sorbita.

5 En la reducción catalítica de sacáridos, la eficacia de la reacción y el rendimiento del producto final deseado depende generalmente de condiciones de reacción críticas y especialmente del catalizador particular empleado. La economía es un factor importante en la reducción de azúcares en gran escala, estando condicionada esta economía generalmente por el azúcar
10 particular que se trate, la cantidad de catalizador necesaria para la conversión óptima, y las temperaturas y presiones óptimas empleadas en el proceso.



245288

Como metales catalizadores para la reducción de azúcares pueden utilizarse el platino y el paladio y aún cuando estos catalizadores requieren menos metal catalizador que los catalizadores de níquel para producir una reducción equivalente en condiciones análogas de reacción, ni los catalizadores de níquel, ni de platino, ni de paladio presentan conversiones de eficacia elevada a temperaturas y presiones relativamente bajas.

La patente española nº 238.144 presentada el 18 de Octubre de 1957 se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de monosacáridos y polisacáridos a alcoholes polihidroxílicos en el que el catalizador empleado es extraordinariamente eficaz, incluso utilizando presiones de hidrógeno por debajo de 105 kg/cm^2 y temperaturas por debajo de 160° C . El catalizador empleado en este proceso es un catalizador que contiene rutenio, de preferencia rutenio elemental u óxido de rutenio, bien como tal o mezclado con una pequeña cantidad con otro metal del grupo del platino u óxido del mismo. Acaba de mencionarse una mezcla como admisible. La posibilidad de mejorar la acción del rutenio mediante el empleo junto con él de otro metal específico del grupo del platino en una proporción específica no ha sido admitida, Esto ha sido descubierto actualmente.

Aunque mediante el empleo de un catalizador que contenga rutenio todo el azúcar dextrosa se reduce y desaparece, el producto de reducción contiene, además de sorbita, productos de reacción secundarios como isómeros de la sorbita y determinados éteres cíclicos que se forman por deshidratación. El Gobierno de los Estados Unidos ha publicado un método cromatográfico para el análisis de soluciones de sor-

245288



359

bita que es capaz de detectar productos secundarios de reacción extraños en el producto de reacción, describiéndose este método en el National Formulary 10th Ed., (1955) páginas 551-3.

5 Mediante el empleo de estos análisis se ha encontrado que la sorbita obtenida mediante la reducción de la dextrosa utilizando un catalizador de rutenio solo, no es completamente pura.

De acuerdo con el presente invento, se introduce un catalizador que contenga como parte esencial del metal catalizador paladio además de rutenio para su utilización en la reducción de dextrosa a sorbita; el empleo de este catalizador en el proceso de reducción proporciona un producto mejorado, totalmente satisfactorio. Esto es un fenómeno inesperado si se considera el hecho de que el paladio, que es un componente de dicho catalizador, es esencialmente inactivo como catalizador para esta reacción de reducción, cuando se utiliza solo en condiciones de baja temperatura y presión.

15 En general, el procedimiento puede realizarse a una presión en el intervalo de unos 4 a unos 350 kg/cm², de preferencia 35 a 70 kg/cm². El rendimiento de sorbita guarda una relación directa con la temperatura de reacción y la temperatura debe hallarse en el intervalo de 90 a 130° C. El proceso puede realizarse a temperaturas por debajo de 90° C. pero la velocidad es insuficientemente rápida.

25 El catalizador está formado por paladio y rutenio sobre un soporte adecuado, siendo el paladio un constituyente principal formando del 50 al 90 por ciento del contenido en peso del metal activo catalíticamente del catalizador. Son soportes adecuados para el catalizador metálico el carbón, alúmina, sílice, kieselgur, gel sintético, carbonato cálcico, sulfato bario y similares.

30



21 FEB 1933
245288

Los catalizadores sobre un soporte preferidos incluyen un contenido en metales catalíticamente activos en el intervalo de un 0,1 a un 10% en peso del catalizador, pero si se desea pueden utilizarse catalizadores que tengan un contenido superior en metal activo.

Los catalizadores de este invento poseen extraordinaria eficacia a temperaturas y presiones comparativamente moderadas y dan lugar a conversiones elevadas de azúcares. El catalizador puede hallarse presente en la mezcla de reacción en una concentración tan baja como 0,0025 a 0,05% en peso aproximadamente de componentes activos del catalizador, calculado como paladio y rutenio elemental, referido al peso de azúcar convertido. Además, los catalizadores de este invento pueden utilizarse en los procesos de reducción de este invento sin regeneración intermedia.

Los catalizadores pueden prepararse por analogía a los métodos conocidos para la preparación de dichos catalizadores, por ejemplo, el soporte del catalizador, especialmente carbón, pueden recubrirse o impregnarse primeramente con una solución de sales de paladio y rutenio, después de lo cual el material impregnado se seca y se calienta a la temperatura de descomposición mientras se pone en contacto con una corriente móvil de un gas reductor.

En general, en el procedimiento del invento, cuando se realiza como un proceso por cargas, el azúcar a reducir, por ejemplo, dextrosa, se coloca en el recipiente de un autoclave y se añade al mismo agua y un catalizador. El recipiente se cierra a continuación y se coloca en un autoclave basculante, comprimido con hidrógeno a la presión de funcionamiento que se desee, y calentando y agitando a continuación. Al final

245288

27 FEB



del periodo de reacción deseado, el autoclave se enfría a temperatura ambiente y a continuación se dejan escapar los gases, después de lo cual se separa la mezcla de reacción y se elimina el catalizador de la misma. El tiempo de reacción puede hallarse en el intervalo desde unos pocos minutos a unas 24 horas o más de preferencia de una a 6 horas. El proceso puede realizarse por cargas o en forma continua.

La dextrosa se reduce preferentemente en solución acuosa que puede tener una concentración desde un 1% en peso hasta una solución saturada. Se han obtenido buenos resultados mediante tratamiento de una solución acuosa al 35% en peso.

El invento se describirá por otra parte haciendo referencia al siguiente ejemplo específico:

EJEMPLO I

Una mezcla de 35 g de dextrosa, 65 g de agua y 400 mg de un catalizador formado de 1,6% de rutenio y 3,4% de paladio sobre carbón activo se introdujo en un reactor basculante a presión. El reactor se puso a presión hasta 70 kg/cm² con hidrógeno y a continuación se calentó a 126° C. durante 6 horas. El reactor se enfrió a continuación, se expulsó el gas, se abrió el reactor y la solución se filtró. La cantidad de azúcar reductor que queda, determinada por la cantidad de solución de Fehling reducida (Munson y Walker) J. Am. Chem. Soc. 28, 663 (1906), era 0,02%. La cantidad de sorbita se determinó por el método de análisis de sorbita del National Formulary, 10th Ed., (1955) páginas 551-3. La solución contenía 97,95% de sorbita.

Los resultados fueron los siguientes:



159

245288

TABLA I

REDUCCION DE DEXTROSA

(SOLUCION AL 35% EN AGUA)

Catalizador	Tiempo Hrs.	Temp. °C	% Azúcar reductor	% de sorbita (referido al 100%)	Comportamiento cromatográfico
A	10	114	1,25	93,5	Banda marcada
B	6	126	0,02	97,95	Banda marcada
C	6	128	1,03	95,1	Banda marcada
D	6	100	0,7	90,2	Banda difusa
E	9	119	0,29	91,9	Banda difusa

27



245288

- Catalizador A 2,5% Ru, 2,5% Pd -Resto carbón
- B 1,6% Ru, 3,4% Pd -Resto carbón
- CC 1,0% Ru, 4% Pd -Resto carbón
- D 5% Ru - C Resto carbón
- E 1% Ru - C Resto carbón

5

De los datos anteriores es evidente que la suma del producto de reacción sorbita y azúcar sin reaccionar es mayor para el catalizador mixto descrito paladio-rutenio que para el catalizador de rutenio como tal, lo que significa que el resto, productos de reacción secundarios perjudiciales, es decir impurezas, son mucho mas bajos que en aquellas operaciones en que se utilizan catalizadores de rutenio (D y E). Esta es una característica muy importante del presente invento, puesto que es casi imposible separar los productos de reacción secundarios de la sorbita que se desea.

10

15

Será evidente para los prácticos en la materia que pueden realizarse muchas modificaciones dentro de los límites del presente invento, sin salirse del espíritu del mismo y el invento incluye todas dichas modificaciones.

20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 12 de Diciembre de 1957, bajo el número 702.271, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30

- 1º.- Un procedimiento para la reducción de sacáridos que

245288^{27 FEB.}



5 comprende el tratamiento de una solución de los mismos a presiones por encima de la atmosférica con hidrógeno en presencia de un catalizador formado esencialmente por paladio y rutenio, constituyendo el paladio entre 50 y 90 por ciento en peso del contenido en metal catalíticamente activo del catalizador.

2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el metal catalíticamente activo se aplica sobre un soporte, de preferencia sobre un soporte de carbón y la solución es una solución acuosa.

10 3º.- Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes a una temperatura en el intervalo de 90 a 130º C. y a una presión en el intervalo de 3,5 a 350 kg/cm².

15 4º.- Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el que el sacárido es dextrosa.

5º.- Un procedimiento para la reducción de sacáridos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 27 FEB. 1959

P. A.

MLM/.