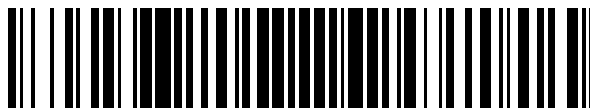


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 483**

21 Número de solicitud: 201500549

51 Int. Cl.:

C07D 493/04 (2006.01)

C07C 29/50 (2006.01)

B01J 31/10 (2006.01)

C07H 1/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

20.07.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.10.2015

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

12.01.2016

Fecha de la concesión:

06.04.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

13.04.2016

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (100.0%)
Avda Cervantes, 2
29071 Málaga (Málaga) ES

72 Inventor/es:

MAIRELES TORRES , Pedro Jesús ;
GINÉS MOLINA , María José ;
SANTAMARÍA GONZÁLEZ , José ;
MORENO TOST , Ramón y
MÉRIDA ROBLES , Josefa María

54 Título: **Deshidratación de sorbitol a isosorbida en ausencia de disolvente mediante catálisis heterogénea usando resinas sulfónicas como catalizadores**

57 Resumen:

Deshidratación de sorbitol a isosorbida en ausencia de disolvente mediante catálisis heterogénea usando resinas sulfónicas como catalizadores. La presente invención, que viene a solventar problemas asociados a la catálisis homogénea así como requerimientos de otras resinas sulfónicas y otros catalizadores, refiere el uso de diferentes resinas de estireno-divinilbenceno, cuya estructura polimérica consiste en poliestireno macroporoso entrecruzado con divinilbenceno, como catalizadores ácidos sólidos en un proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación de sorbitol a isosorbida. Asimismo, la invención refiere procesos catalíticos heterogéneos para la deshidratación de sorbitol a isosorbida en ausencia de disolvente, bien a presión atmosférica bien en condiciones de vacío, que comprenden la adición de dichas resinas usadas como catalizadores en una relación másica sorbitol: catalizador comprendida en el rango 10:1 - 10:2, la reacción a 140-180°C durante 1.5-12 horas, la posterior dilución del volumen de fundido, y la separación de catalizador y azúcares mediante microfiltración.

ES 2 548 483 B2

DESCRIPCIÓN**Deshidratación de sorbitol a isosorbida en ausencia de disolvente mediante catálisis heterogénea usando resinas sulfónicas como catalizadores****SECTOR TÉCNICO**

5

La presente invención se refiere a procesos catalíticos dirigidos a la transformación de la biomasa, en particular la lignocelulosa, en productos químicos de alto valor añadido y biocombustibles. Más particularmente se refiere a la deshidratación de sorbitol a isosorbida mediante catálisis heterogénea, utilizando como catalizador una resina sulfónica.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

En los últimos años, el aprovechamiento de la biomasa como materia prima renovable y sostenible para la producción de biocombustibles, energía y productos químicos ha ido recibiendo un interés creciente. En este sentido, una alternativa a la refinería tradicional donde se procesan materias primas de origen fósil (petróleo, gas natural) es la biorrefinería, donde mediante diferentes procesos mecánico-físicos, bioquímicos, químicos y termoquímicos se realiza el procesamiento de la biomasa, de forma sostenible e integrada, para su conversión en un amplio espectro de productos químicos y energía.

20

Se diferencian dos categorías de recursos derivados de la biomasa: los de primera generación procedentes de cultivos de plantas comestibles de alto contenido en almidón como son la caña de azúcar, remolacha, sorgo dulce, y de aceites vegetales, grasas animales, etc., y los segunda generación que emplean biomasa lignocelulósica, aceite de Jatropha, microalgas, etc.

25

Un aspecto muy importante es el aprovechamiento de la lignocelulosa presente en residuos forestales, agrícolas, agroalimentarios, urbanos e industriales, ya que es el principal componente de la biomasa.

30

La biomasa lignocelulósica se trata de un complejo molecular constituido fundamentalmente por celulosa, hemicelulosa, y lignina. Este último impide el acceso a los

azúcares. Al estar rodeando a la celulosa y hemicelulosa presentes en la biomasa, es necesario un pretratamiento de ésta para que los carbohidratos sean asequibles.

La transformación de la materia de origen biomásico a monómeros sencillos es viable y factible aunque las dificultades que presentan los distintos componentes de la lignocelulosa para hacerlos accesibles son objeto de investigación, y todavía se requiere el desarrollo de tecnologías adecuadas para obtener altos rendimientos en glucosa desde biomasa lignocelulósica. Estudios recientes han demostrado la viabilidad de realizar un pretratamiento de la celulosa, aumentando el área superficial de la biomasa, rompiendo el sello de lignina y eliminando la hemicelulosa presente, para poder así modificar la estructura y facilitar los procesos posteriores [N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch, Bioresour Technol 96 (2005) 673-686]. Como es previsible, esta etapa preliminar de tratamiento encarece el sistema de producción de azúcares de la biomasa, lo que supone un nuevo reto para la comunidad científica.

La biomasa lignocelulósica se puede tratar mediante dos procedimientos: térmico e hidrólisis.

- o La ruta termoquímica implica un tratamiento a altas temperaturas y presiones. Las estrategias a destacar en esta vía son gasificación, pirólisis y licuefacción. Es el proceso comúnmente usado para la conversión catalítica o producción de combustibles, como es el caso del proceso Fischer-Tropsch o de hidrodesoxigenación.

- o En el caso de realizar una hidrólisis o fraccionamiento de la biomasa lignocelulósica se consigue aislar la lignina y los azúcares para ser tratados a través de procesos biológicos (catálisis enzimática) o químicos (catálisis ácida).

Mediante hidrólisis ácida solo se pueden alcanzar rendimientos del 70%, pero haciendo uso de la hidrólisis enzimática se obtienen valores de hasta un 95% [T. Lloyd, C. Wyman, Bioresour Technol 96 (2005) 1967-1977]. Este hecho se justifica atendiendo a que en la hidrólisis ácida se tiene un sistema heterogéneo formado un sólido biomásico y el reactivo ácido líquido, pudiendo aparecer limitaciones de transferencia de masa.

Por otra parte, para solventar este inconveniente y obtener directamente polioles, tales como el sorbitol, desde la celulosa, se están investigando sistemas donde la celulosa se hidroliza por los protones provenientes de las moléculas del agua y los sitios ácidos de la superficie catalítica, siendo la etapa determinante del proceso, y posteriormente se realiza una hidrogenación sobre un catalizador metálico [G. Liang, C. Wu, L. He, J. Ming, H. Cheng, L. Zhuo, F. Zhao, Green Chem 13 (2011) 839-842]. Además, se puede favorecer la hidrólisis aumentando la temperatura del sistema por encima de 225°C, combinándolo con el uso de catalizadores metálicos ácidos.

- 10 Una de las rutas más atractivas de transformación de la celulosa es su conversión a glucosa. La glucosa es un importante precursor de un amplio espectro de productos químicos de alto valor añadido.

- 15 De todos los posibles derivados de la glucosa, destaca el sorbitol, uno de los polialcoholes obtenido mediante reducción, siendo un producto muy importante desde el punto de vista industrial.

- 20 El sorbitol es uno de los productos plataforma más importantes, que se obtiene por reducción de la glucosa presente en la composición de la lignocelulosa, en particular en la hemicelulosa y celulosa.

- 25 El sorbitol es la forma hidrogenada de la glucosa. Se puede obtener fácilmente desde la celulosa con costes de producción muy bajos, siendo un compuesto ideal para la síntesis de derivados de enorme interés en la industria, la hidrólisis de la celulosa y la posterior hidrogenación catalítica de la glucosa resultante puede conducir también a productos de degradación del sorbitol resultante.

- 30 Se trata de un proceso continuo o en serie que requiere alta temperatura y presión para la hidrogenación, un posterior filtrado y un refinado por intercambio iónico, donde finalmente se concentra el sorbitol.

Es un producto de interés, ya que puede transformarse en biocombustibles, a través de un

reformado en fase acuosa (APR), o a productos de alto valor añadido como glicoles, tras una hidrodeoxigenación en fase acuosa.

Entre los compuestos obtenidos derivados del sorbitol cabe destacar la isosorbida y el 1,4-sorbitan, compuestos extensamente empleados en la industria farmacéutica, como surfactantes, aditivos alimentarios y en la síntesis de tereftalato de polietileno. Además, son de especial interés también el ácido ascórbico (vitamina C) y el dinitrato de isosorbida, por sus aplicaciones en medicina.

10 La deshidratación de sorbitol a isosorbida se realiza mediante catálisis homogénea, en presencia de ácidos minerales fuertes como catalizadores, entre los que destacan los ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorhídrico (HCl) y fosfórico (H_3PO_4). Estos sistemas presentan conversiones elevadas a bajas temperaturas, pero conllevan una serie de inconvenientes, tales como altos costes de separación y problemas de corrosión en los equipos. Consecuentemente, para solucionar estos problemas, a día de hoy, las investigaciones se dirigen al desarrollo de procesos de catálisis heterogénea, donde se emplean catalizadores sólidos ácidos como zeolitas, metales fosfatados, resinas de intercambio iónico, entre otros. Al reemplazar los catalizadores líquidos por sólidos ácidos se evitan los problemas de separación y corrosión, aunque cabe destacar que las selectividades al producto de interés deben mejorarse, además de solventarse los posibles problemas de desactivación y lixiviación del catalizador. Por otro lado, la separación de los distintos productos de mezcla supone un reto importante, debido a los compuestos diferentes que se pueden obtener con propiedades químicas similares. Por ello, se requiere la optimización del proceso de deshidratación para alcanzar el máximo rendimiento en isosorbida.

25 En los últimos años, ha crecido de forma importante el interés en la producción de sorbitol y su deshidratación a isosorbida en presencia de catalizadores heterogéneos, y el reto consiste en su obtención directa a partir de celulosa, en lugar de usar la glucosa como materia prima.

30 La isosorbida es un producto químico plataforma versátil, debido a su alta estabilidad y a los dos grupos hidroxilo funcionales que permiten diversas modificaciones químicas, ya

que se pueden convertir en otros grupos funcionales, pudiendo generar diferentes monómeros usados para la producción de materiales poliméricos.

5 La isosorbida presenta excelentes propiedades físico-químicas aplicables a distintos campos de la industria, tratándose de un extraordinario intermedio farmacéutico (diurético, y principalmente para tratar la hidrocefalia y el glaucoma), se usa como aditivo para mejorar la resistencia y la rigidez de polímeros como el tereftalato de polietileno (PET), y como monómero para la producción de polímeros biodegradables.

10 Entre los compuestos derivados de la isosorbida se encuentran el dinitrato y mononitrato de isosorbida, siendo este último un compuesto extensamente utilizado como vasodilatador para la angina de pecho y la insuficiencia cardíaca congestiva.

15 Los derivados de la isosorbida también encuentran aplicaciones como combustibles o aditivos de combustibles, debido al alto contenido energético que pueden aportar los sustituyentes alifáticos (dimetil isosorbida (DMI)).

20 La deshidratación de sorbitol a isosorbida tiene lugar a través de dos etapas consecutivas. Comienza con una primera ciclación con pérdida de una molécula de agua donde se pueden formar los intermedios químicos: 2,5-sorbitan y 1,5-sorbitan, que no evolucionan a isosorbida, por lo que se pueden considerar subproductos de reacción, y el 1,4-sorbitan y 3,6-sorbitan, que progresan a isosorbida. Posteriormente, se produce la segunda deshidratación, con una nueva ciclación que genera la molécula de isosorbida.

25 Actualmente, esta reacción se realiza empleando catálisis ácida homogénea, en presencia de ácidos minerales líquidos, lo que conlleva problemas de corrosión de los reactores, etapas de neutralización y separación del catalizador que no puede reutilizarse. En este contexto, el desarrollo de catalizadores sólidos representa una alternativa más sostenible desde el punto de vista económico y medioambiental, además de permitir en algunos casos una modulación de
30 la selectividad.

Por otra parte, uno de los objetivos de la Química Verde es la sustitución de los ácidos minerales líquidos usados en procesos catalíticos homogéneos por catalizadores sólidos ácidos.

- 5 Así, se han estudiado varios sistemas de reacción (disoluciones acuosas en fase gas y líquida, uso de sorbitol fundido) en presencia de un amplio espectro de catalizadores sólidos ácidos.

En la bibliografía (trabajos científicos y patentes) se ha publicado el uso de catalizadores ácidos sólidos tales como zeolitas (Andrews et al. WO2001092266 A2, 2001; Liu et al.,
 10 EP2146998 A1, 2010), fosfatos de metales tetravalentes (Gu et al., Catal. Lett. 133 (2009) 214-220), heteropoliácidos soportados sobre sílice (Sun et al., Korean J. Chem. Eng. 28 (2011) 99-105), óxido de cobre sulfatado (Xia et al., Catal. Commun. 12 (2011) 544-547), ácido silicotúngstico (Oltmanns et al., Appl. Catal. A 456 (2013) 168-173), fosfatos de metales trivalentes (Igert et al., WO2014023789 A1, 2014), titanía sulfatada (Ahmed et al.,
 15 Chem. Eng. Sc. 93 (2013) 91-959), óxido de estaño sulfatado (Dabbawala et al., Catal. Commun. 42 (2013) 1-5), zirconia sulfatada (Khan et al., Appl. Catal. A 452 (2013) 34-48), fosfato de niobilo (Xi et al., Appl. Catal. A 469 (2014) 108-115), óxido de tántalo fosfatado (Zhang et al., Catal. Commun. 43 (2014) 29-33) y ácidos de Brønsted y Lewis de muy diversa naturaleza (Dabbawala et al., Appl. Catal. A 492 (2015) 252-261). Los datos catalíticos
 20 recogidos en estos trabajos reflejan rendimientos máximos de isosorbida cercanos al 70%, pero empleando disoluciones acuosas de sorbitol a alta temperatura en fase gas, o mediante el uso de microondas.

En la actualidad, se siguen buscando sistemas catalíticos activos y selectivos para la
 25 transformación del sorbitol en isosorbida, y entre los catalizadores ácidos estudiados se encuentran las resinas sulfónicas, empleadas también como cambiadores iónicos. Estas resinas de cambio iónico pueden presentar grupos ácidos o básicos, en función de que se persiga intercambio catiónico o aniónico, respectivamente. En relación a la reacción de deshidratación del sorbitol, las resinas de intercambio catiónico cobran importancia, ya que
 30 poseen grupos sulfónicos ($-SO_3H$) ácidos fuertes. Además pueden usarse en un amplio rango de pH.

Uno de los sistemas propuestos hasta ahora con este tipo de materiales consiste en emplear Amberlyst™ 35 (Hu et al., US 2007/0173653, 2007; Holladay et al., US 7649099 B2, 2010; Moore and Sanborn, US 6849748 B2, 2005; Polaert et al., Chem. Eng. J. 222 (2013) 228-239). Por ejemplo, en I. Polaert, M. Felix, M. Fornasero, S. Marcotte, J. Buvat, L. Estel, Chem Eng J 222 (2013) 228-239 se refiere el uso de Amberlyst™ 35 seca (8.16%w/w), calentando
 5 con microondas a presión atmosférica, obteniéndose una selectividad a isosorbida del 70%.

En la patente US 6849748 B2 se recogen los resultados obtenidos con Amberlyst 35 y otras resinas sulfónicas (Amberlyst 15, Dowex 50WX4 y RCP 21H), donde se emplea también
 10 sorbitol fundido, pero en condiciones de vacío (1-10 torr), y la mezcla se destila a vacío. La patente US2007/0173653 A1 (Hu et al., 2007) hace referencia al uso de Amberlyst-35, pero trabaja con disoluciones acuosas de sorbitol en fase gas.

Más recientemente, Zhang y colaboradores han comparado una Amberlyst-15 y
 15 polímero mesoporoso superhidrofóbico basado en P-SO₃-H como catalizadores ácidos [J. Zhang, L. Wang, F. Liu, X. Meng, J. Mao, F. Xiao, Catal Today 242 (2015) 249-254]. A 140°C, durante 10 horas, la resina mostró una elevada conversión (94.3%) y selectividad a isosorbida de 71,8%, pero que aumentaba hasta 87.9% y la conversión de sorbitol prácticamente fue completa (99%) con el polímero mesoporoso. Además, posteriores
 20 estudios de reutilización corroboraron el excelente comportamiento del polímero P-SO₃-H durante 5 ciclos, manteniendo una selectividad del 77.7%, superior al valor del primer ciclo de la Amberlyst-15 y muy por encima de los 3 ciclos de reutilización de la misma, donde pierde su actividad y sólo alcanza un 15,4% de selectividad a isosorbida.

25 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al desarrollo de un proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación del sorbitol, **obtenido de la glucosa** proveniente de la biomasa lignocelulósica, a isosorbida, de forma sostenible y eficiente, planteando la sustitución de
 30 catalizadores ácidos líquidos por catalizadores ácidos sólidos que subsanen los problemas medioambientales, de corrosión y de separación que conlleva la catálisis homogénea.

De este modo, constituye un primer objeto de la invención el uso de resinas de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos cuya estructura polimérica consiste en poliestireno macroporoso entrecruzado con divinilbenceno, con una acidez de 5.2 eq/Kg, con un porcentaje de humedad residual del 3%, con un tamaño de partícula comprendido en el

5 rango 425-1200 micrómetros, una área específica comprendida en el rango 20-50 m²/g, un volumen de poros comprendido en el rango 0.2-0.6 ml/g, un diámetro medio del poro comprendido en el rango 23-70 nm, y una estabilidad térmica que se extiende hasta una temperatura máxima de 180 °C, como catalizador ácido sólido en un proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación de sorbitol a isosorbida. En una realización particular de

10 dicho primer objeto, la invención se refiere al uso de resinas de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos cuya estructura polimérica consiste en poliestireno macroporoso entrecruzado con divinilbenceno, con una acidez de 5.2 eq/Kg, con un porcentaje de humedad residual del 3%, con un tamaño de partícula comprendido en el rango 425-1200 micrómetros, una área específica comprendida en el rango 35-50 m²/g, un volumen de poros comprendido

15 en el rango 0.2-0.5 ml/g, un diámetro medio del poro comprendido en el rango 23.1-42.5 nm, y una estabilidad térmica que se extiende hasta una temperatura máxima de 180 °C, como catalizador ácido sólido en un proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación de sorbitol a isosorbida. En otra realización particular de dicho primer objeto, la invención se refiere al uso de resinas de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos cuya

20 estructura polimérica consiste en poliestireno macroporoso entrecruzado con divinilbenceno, con una acidez de 5.2 eq/Kg, con un porcentaje de humedad residual del 3%, con un tamaño de partícula comprendido en el rango 600-850 micrómetros, una área específica comprendida en el rango 20-40 m²/g, un volumen de poros comprendido en el rango 0.2-0.6 ml/g, un diámetro medio del poro comprendido en el rango 40-70 nm, y una estabilidad térmica que se

25 extiende hasta una temperatura máxima de 180 °C, como catalizador ácido sólido en un proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación de sorbitol a isosorbida.

Un segundo objeto de la invención se refiere a un proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación de sorbitol a isosorbida que comprende el uso de una resina de estireno

30 divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos como catalizador ácido sólido conforme al primer objeto de la invención. En una realización preferente de dicho segundo objeto, el proceso comprende (i) la adición a un reactor del catalizador y del sorbitol en una relación

másica sorbitol:catalizador comprendida en el rango 10:1 - 20:1, preferente 20:1; (ii) la reacción de la mezcla sorbitol:catalizador en agitación, en ausencia de disolvente, y a una temperatura comprendida en el rango 140-180 °C, preferentemente en el rango 140-160 °C, más preferentemente a 140 °C, durante un tiempo de reacción comprendido en el rango 90 minutos – 12 horas, preferentemente en el rango 10-12 horas, más preferentemente durante 10 horas; (iii) la dilución del volumen de fundido resultante de la reacción con agua destilada; y (iv) la separación del catalizador de los azúcares mediante microfiltración del volumen de fundido diluido en agua. En una realización particular de la invención, la reacción se realiza a presión atmosférica sin atmósfera inerte. En otra realización particular de la invención, la reacción se realiza a presión atmosférica pero en atmósfera inerte introduciendo una corriente de un gas inerte, por ejemplo N₂. En otra realización particular de la invención, la reacción se realiza en condiciones de vacío. Alternativamente, y en otra realización particular de la invención, el proceso catalítico comprende, tras la etapa de separación del catalizador de los azúcares formados mediante la deshidratación del sorbitol, una etapa de recuperación del catalizador para su posterior reutilización, dicha etapa comprendiendo el lavado del catalizador y su secado.

En este contexto, la presente invención refiere el uso de resinas sulfónicas, diferentes (entre otras) de las resinas tipo Amberlyst (las cuáles presentan diferencias a nivel de porosidad, particularmente presentando un menor diámetro medio de poro que las resinas cuyo uso se refiere en la presente invención), como catalizadores sólidos ácidos para la deshidratación del sorbitol a isosorbida, alcanzándose rendimientos en isosorbida cercanos al 70%, con una conversión total de sorbitol, cuando se usa sorbitol fundido a 140°C, en ausencia de disolvente, después de 10 horas de reacción, cuando se emplea una relación másica sorbitol:catalizador de 20:1. La reacción se lleva a cabo fundiendo el sorbitol (p.f. 95°C) a 140°C, y se alcanzan conversiones cercanas al 100% después de 3 horas de reacción, con rendimientos a isosorbida del 43% que se incrementa hasta el 74.8% a las 12 horas. Esta evolución se justifica por la formación de sorbitanes, productos de monodeshidratación del sorbitol, de los cuales el 1,4- y 3,6-sorbitan son los únicos que evolucionan hacia la isosorbida.

Estos catalizadores se pueden reutilizar, siendo estables en el medio de reacción sin pérdida

significativa de su actividad catalítica. Por otra parte, el sorbitol remanente y los productos de reacción se disuelven en agua para separarlos del catalizador. La presente invención permite realizar el proceso bien a presión atmosférica bien en condiciones de vacío.

- 5 Los catalizadores propuestos requieren menores temperaturas de reacción para alcanzar valores de rendimiento comparables a los datos descritos en el estado de la técnica sobre deshidratación de sorbitol a isosorbida.

10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

15

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Isotermas de adsorción-desorción de N₂.

Figura 2: Espectro FTIR de sorbitol.

- 20 Figura 3: Espectro FTIR de isosorbida.

Figura 4: Espectros FTIR de la Purolita CT269DR y CT269DR* (después de reacción).

Figura 5: Comparación de conversión, selectividad, rendimiento de las resinas catalíticas durante 10 horas a 140°C.

- 25 Figura 6: Actividad catalítica de la Purolita CT269DR en función de la temperatura de reacción.

Figura 7: Estudio cinético de la deshidratación de sorbitol a 140°C, hasta 12 h de tiempo de reacción.

Figura 8: Estudio cinético de la deshidratación de sorbitol a 140°C, hasta 44 h de tiempo de reacción

- 30 Figura 9: Influencia de la masa de resina CT269DR a 140°C, durante 90 min con 2 g de sorbitol.

Figura 10: Estudio de la influencia del tamaño de la Purolita CT269DR a 140°C, durante 90

min con 2 g sorbitol.

Figura 11: Estudio de reutilización de la Purolita CT269DR a 140°C, durante 90 min con 2g sorbitol.

5 MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

La constitución y características de la invención se comprenderán mejor con ayuda de la siguiente descripción de ejemplos de realización, debiendo entenderse que la invención no queda limitada a estas realizaciones, sino que la protección abarca todas aquellas
10 realizaciones alternativas que puedan incluirse dentro del contenido y del alcance de las reivindicaciones. Asimismo, el presente documento refiere diversos documentos como estado de la técnica, entendiéndose incorporado por referencia el contenido de todos estos documentos, así como de el contenido completo de los documentos a su vez referidos en dichos documentos, con objeto de ofrecer una descripción lo más completa posible del estado
15 de la técnica en el que la presente invención se encuadra. La terminología utilizada a continuación tiene por objeto la descripción de los ejemplos de modos de realización que siguen y no debe ser interpretada de forma limitante o restrictiva.

A continuación, para ilustrar la invención, se describen los resultados obtenidos usando
20 diferentes resinas sulfónicas comerciales de tipo Purolita, cuya estructura polimérica consiste bien en poliestireno macroporoso entrecruzado con divinilbenceno (CT275DR y CT269DR) bien en poliestireno en gel entrecruzado con divinilbenceno (PD206), como catalizadores para la deshidratación de sorbitol a isosorbida.

25 Descripción de los Catalizadores

Dentro de la amplia gama de resinas de cambio iónico existentes se encuentran las resinas de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónico ácidos.

30 Se han usado tres resinas comerciales de tipo Purolita: CT275DR, CT269DR y PD206. Este tipo de resinas presentan poros de gran diámetro, que facilitan el acceso a los sitios ácidos y evitan las limitaciones difusionales que podrían aparecer con materiales microporosos. Se

trata de resinas con una alta concentración de centros ácidos. Su esqueleto macroporoso está formado por grupos polivinilbencenosulfónico.

	Acidez [eq/Kg]	Humedad residual [%]	Tamaño de partícula [μm]	Área Específica [m ² /g]	Vol. Poros [ml/g]	Diámetro Medio del poro [Å]	T [°C]
CT 269DR	5.2	3	425-1200	35-50	0.3-0.5	25-42,5	180
CT 275DR	5.2	3	725±125	20-40	0.4-0.6	40-70	180
PD 206	4.9	-	300-1200	-	-	-	120

5 Tabla 1. Características físico-químicas de las resinas Purolita empleadas

Las principales características físico químicas de las resinas se muestran en Tabla 1.

Propiedades texturales

10

La determinación de las propiedades texturales de catalizadores sólidos es muy importante en catálisis heterogénea, ya que este proceso es un fenómeno superficial. Los parámetros texturales se han deducido a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C. Los datos de superficie específica BET, volumen de poro y diámetro medio de poros, determinados según los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH), se presentan en la Tabla 2.

15

	S _{BET} [m ² /g]	V _p [cm ³ /g]	d _p [nm]
CT 269 DR	39,53	0,201	23,1
CT 275 DR	22,15	0,160	46,4
PD 206	2,54	0,002	5,6

Tabla 2. Propiedades texturales de las resinas sulfónicas

20

Los valores obtenidos reflejan que las Purolitas secas, CT269DR y CT275DR, son las que poseen mayores áreas superficiales. Además, a pesar de que la Purolita CT269DR muestra

aproximadamente el doble de superficie BET que la CT275DR, su diámetro medio de poros es considerablemente inferior (Tabla 2). Por otra parte, la Purolita PD206 posee menores valores de los parámetros texturales evaluados.

- 5 Estos valores de parámetros texturales coinciden con las especificaciones aportadas por la empresa que suministra las resinas (Purolite), aunque los valores de volumen de poros son ligeramente inferiores. En la Figura 1 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C.
- 10 Para las resinas CT269DR y CT275DR, las isothermas se ajustan al tipo IV en la clasificación de la IUPAC, correspondiente a la adsorción en multicapas sobre materiales mesoporosos. Por otro lado, la Purolita PD206 presenta una isoterma característica de sólidos no porosos, sin ciclo de histéresis ni cantidad apreciable de nitrógeno adsorbido.

15 **Análisis elemental (EA)**

Esta técnica permite la determinación de la composición porcentual de C, N, H y S de las resinas estudiadas. Se basa en la completa oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro, en atmósfera controlada, a una temperatura de hasta 1100°C.

- 20 Los diferentes productos de combustión resultantes, CO₂, H₂O, SO₂ y N₂, son posteriormente cuantificados mediante IR y sensor de conductividad térmica. Los porcentajes de carbono oscilan entre 35 y 45 % respecto al peso de la muestra, mientras que las relaciones másicas C/S nos indican que el grado de sulfonación de estas resinas es diferente (Tabla 3). Así, los menores valores se encuentran para las resinas que poseen
- 25 mayores superficies específicas, es decir, las purolitas CT269DR y CT275DR, por lo que es de esperar que esta combinación adecuada de elevada acidez y alta superficie se traduzca en un óptimo comportamiento catalítico.

	% C	% H	% N	% S	Relación C/S
CT269DR	35,32	5,25	0,04	13,00	7,25
CT275DR	40,56	5,21	0,01	15,45	7,00
PD206	44,40	5,62	0,00	13,83	8,56

Tabla 3. Composición química másica de la Purolita CT269DR a diferentes tiempos de reacción

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)

- 5 Mediante el análisis térmico diferencial y termogravimétrico se obtiene información estructural sobre las variaciones de masa que experimenta un sólido en función de la temperatura, asociadas a transiciones de fase y procesos endotérmicos o exotérmicos que experimenta la muestra al someterla a un incremento de temperatura.
- 10 En la curva ATD-TG de la Purolita CT269DR se observa una primera pérdida de peso de un 15%, asociada con un efecto endotérmico centrado en 100°C, atribuible a la pérdida de agua de hidratación.

A mayor temperatura, en la curva ATD se aprecian dos efectos exotérmicos muy intensos, asociados a la descomposición de los grupos sulfónicos (pérdida de peso alrededor de 275°C) y a la combustión del esqueleto orgánico entre 300-550°C. A partir de estos datos térmicos se puede deducir que a temperaturas de trabajo superiores a 200°C se produce la degradación de este material, lo que limita la temperatura de trabajo.

- 20 Para la Purolita CT275DR se obtienen curvas similares, con porcentajes de pérdidas de peso y efectos térmicos análogos a los de la resina CT269DR. Sin embargo, la purolita PD206 requiere una temperatura cercana a 750°C para su combustión total.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

- 25 Esta técnica consiste en el estudio de la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Esta espectroscopía permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción características en el espectro IR. La concentración de las especies se determina a partir de
- 30 las intensidades y áreas de las bandas de la muestra.

En los espectros infrarrojos de las muestras sólidas de sorbitol e isosorbida (Figuras 2 y 3) se

observan, entre 3000 y 3500 cm^{-1} , bandas características de las vibraciones de tensión de los grupos O-H, destacando la extensa anchura en el caso del sorbitol debido al mayor contenido de grupos hidroxilo de la molécula, que favorecen la formación de enlaces de hidrógeno. Por otra parte, las vibraciones de tensión de los enlaces C-H aparecen entre 2800 y 3000 cm^{-1} , y las vibraciones de tensión de los enlaces C-O de estos alcoholes entre 1050 y 1150 cm^{-1} . En la región del espectro FTIR entre 700 y 1400 cm^{-1} se detectan numerosas bandas asociadas a los diferentes modos de vibración de deformación de las moléculas de sorbitol e isosorbida.

En la Figura 4 se muestra, como ejemplo, el espectro FTIR de la resina CT269DR, antes y después de reacción. Ambos espectros son idénticos, lo que indica que la resina resiste térmicamente, manteniendo su integridad estructural después del proceso catalítico. Los modos de vibración asociados a los grupos sulfónicos, con tensiones simétricas y asimétricas de los enlaces S=O a 620 y 1220 cm^{-1} y la vibración de tensión C-S a 1050 cm^{-1} , se encuentran enmascaradas por las intensas bandas del esqueleto orgánico de la resina Purolita, formada por grupos divinilbenceno.

Medidas de la actividad catalítica

Se han usado diferentes sistemas de reacción para el estudio de la deshidratación de sorbitol mediante catálisis heterogénea ácida: con o sin corriente de N_2 y en condiciones de vacío para eliminar el agua formada en el proceso de deshidratación.

Sistema de reacción en fundido sin atmósfera inerte

Este sistema de reacción consiste en un reactor *batch* discontinuo sumergido en un baño de silicona.

La reacción se lleva a cabo introduciendo 2 g de sorbitol y 100 mg de catalizador en el interior del reactor, que a su vez se sumerge en un baño de silicona situado sobre una placa calefactora, con agitación magnética a 600 rpm, a 140°C durante 10 horas, como condiciones de reacción estándar. La medida del tiempo de reacción se inicia una vez que el termómetro del baño alcanza dicha temperatura, y se interrumpe la reacción enfriando el reactor en un

baño de agua fría.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el volumen de fundido se diluye hasta 100 ml con agua destilada. De esta disolución se toma una fracción, que se microfiltra y pasa a
5 analizarse.

En todos los casos se alcanzan conversiones de sorbitol cercanas al 100%, pero con rendimientos en isosorbida entre el 70 y 75% (Figura 5).

- 10 El estudio de la influencia de la temperatura de reacción se ha llevado a cabo con un tiempo de reacción de 90 minutos (Figura 6). Se observa un moderado aumento del rendimiento en isosorbida en el intervalo de 140-160°C, con un incremento de la conversión del 24%, hasta lograr una conversión superior al 90% a 160°C. Asumiendo 180°C como la temperatura de trabajo máxima que asegura la estabilidad térmica del catalizador, se ha
15 elegido 140°C como temperatura de reacción para los posteriores ensayos catalíticos.

A continuación se ha realizado un estudio cinético, a 140°C, utilizando 2 g de sorbitol y 100 mg de Purolita CT269DR, hasta alcanzar 22 horas de reacción (Figuras 7 y 8).

- 20 De la Figura 7 se deduce que a bajos tiempos de reacción, alrededor de 180 minutos, se logra conversión casi completa del sorbitol, pero con un rendimiento en isosorbida de tan solo un 43,2%. Para obtener el máximo rendimiento se deben alcanzar entre 10-12 horas, y a partir de este tiempo de reacción (Figura 8) se produce una caída del rendimiento a isosorbida, pudiéndose atribuir a posibles reacciones secundarias de la isosorbida o
25 simplemente a procesos pirolíticos como consecuencia de los elevados tiempos y temperatura de reacción.

- La evaluación de la estabilidad de la Purolita CT269DR se ha realizado mediante el análisis químico CHNS de los catalizadores usados, después de diferentes tiempos de reacción. En
30 este sentido, es importante mantener la concentración de grupos sulfónicos en la resina para preservar su actividad catalítica. En general, se aprecia que no se produce pérdida de grupos sulfónicos en la resina CT269DR, ya que el contenido en azufre de los catalizadores

usados se mantiene prácticamente constante en todas las muestras (Tabla 4).

CT 269DR					
Tiempo [min]	% C	% H	% N	% S	Relación C/S
-	35,32	5,25	0,04	13,00	7,25
30	39,91	5,44	0,08	13,99	7,61
180	41,14	5,33	0,06	13,91	7,89
300	41,27	5,26	0,06	13,66	8,06
420	40,91	5,18	0,04	13,58	8,03
600	40,77	5,09	0,03	13,30	8,17
720	43,48	5,15	0,03	13,90	8,34

Tabla 4. Composición química másica de la Purolita CT269DR a diferentes tiempos de reacción

5

Para completar este estudio sobre la estabilidad de los catalizadores, se han realizado los análisis por espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) de los líquidos de reacción obtenidos durante el estudio cinético. El procedimiento ICP-OES se fundamenta en la detección de los fotones emitidos por los átomos/iones presentes en la muestra estudiada. Utiliza un sistema de plasma con acoplamiento inductivo como fuente de atomización y excitación para generar dichos iones, y mide la radiación UV-VIS de las líneas de emisión atómica características de cada elemento.

10

Tiempo [min]	Concentración S [mg/L]	SD
30	2,64	0,09
180	4,79	0,08
300	4,84	0,02
420	5,64	0,08
600	6,40	0,06
720	7,00	0,10

15

Tabla 5. Datos de concentración de S en el líquido de reacción determinados por ICP-OES

Los datos relativos a las concentraciones de azufre indican una cantidad máxima en disolución de 7 ppm tras 12 horas de reacción, correspondiente a 5,38% de la cantidad máxima lixiviable (130 ppm). Por tanto, se puede considerar que la lixiviación de la

fase activa del catalizador es prácticamente insignificante (Tabla 5).

Para optimizar la carga de catalizador se realizó un estudio variando su masa entre 25 y 200 mg (Figura 9). La máxima conversión de sorbitol se logra con 150 mg de catalizador, pero el rendimiento en isosorbida aumenta muy poco cuando se incrementa la cantidad de catalizador entre 100 y 200 mg. Por ello, se ha estimado que 100 mg es la carga óptima en la reacción, puesto que es necesario duplicar la masa de catalizador hasta 200 mg para conseguir tan solo elevar un 7% el rendimiento.

Debido a la diversidad de tamaños de partículas que pudiera presentar esta resina Purolita CT269DR, se ha considerado de interés realizar un estudio sobre su influencia en el comportamiento catalítico. Para ello se ha tamizado esta resina para obtener tamaños de partícula en los rangos: [0,40-0,50], [0,50-0,71], [0,71-1,00] y [1,00-1,18] mm. Los datos catalíticos demuestran una mejora del rendimiento con el uso del catalizador con el menor tamaño de partícula, comprendido entre 0,4-0,5 mm, para el que se obtiene la mayor conversión de sorbitol. El estudio se realizó a 140°C con la misma relación másica sorbitol/catalizador, pero a 90 minutos de reacción en todos los casos (Figura 10).

Finalmente, se ha evaluado la reutilización del catalizador para comprobar su viabilidad en un proceso industrial heterogéneo. Para ello, se prepararon 5 reactores, que se hicieron reaccionar a 140°C durante 90 minutos, con 2 g de sorbitol y 100 mg de catalizador CT269DR. Al finalizar el tiempo de reacción, el fundido de cada reactor se llevó a la dilución pertinente con agua destilada, y los diferentes sólidos recuperados se reunieron en un único lote, que se lavó con agua destilada y se secó en un horno a 100°C durante una hora. De este sólido se tomaron cantidades de muestra suficiente para realizar un segundo ciclo en cuatro reactores idénticos, y así se repitió la experiencia hasta repetir el experimento durante 4 ciclos.

En el diagrama de barras de la Figura 11 se representan los datos de actividad catalítica obtenidos en cada ciclo. Se observa una leve disminución de conversión tras el primer ciclo. Sin embargo, es posible mantener un rendimiento medio del 27-29% en isosorbida en los 3 primeros ciclos.

Con el objetivo de comprobar si existe lixiviación de la fase activa del catalizador en el medio de reacción, se han realizado medidas de la composición química CHNS de los catalizadores usados, tras el 2º y 4º ciclos de reacción. Los datos obtenidos se muestran en la

5 Tabla 6 donde no se observa pérdida de grupos sulfónicos. El contenido en C e H aumenta ligeramente a lo largo de los 4 ciclos, correspondiendo a los posibles residuos carbonosos. Este aumento de la cantidad de carbono conduce a un aumento continuo de la relación másica C/S, después de cada ciclo catalítico.

CT 269 DR	% C	% H	% N	% S	Relación C/S
-	35,32	5,25	0,04	13,00	7,25
2º Ciclo	40,78	5,69	0,02	12,71	8,58
4º Ciclo	43,07	6,09	0,13	11,71	9,81

10 Tabla 6. Composición porcentual de la Purolita CT269DR tras 4 ciclos de reutilización

Sistema de reacción en fundido mediante una corriente de atmósfera inerte

15 En el segundo sistema de reacción se introduce una corriente de N₂ en un matraz con tres bocas y una salida, con la intención de retirar el vapor de agua generado durante la reacción de deshidratación. La temperatura se controla mediante un termómetro externo sumergido en el baño de silicona a 140°C, pero a su vez se introduce un termómetro a través de una de las bocas para conocer el gradiente térmico cuando se emplea un gas inerte de arrastre.

20 Tanto la temperatura como el tiempo de reacción se mantienen constantes, 140°C durante 10 horas; sin embargo, es necesario aumentar la masa de sorbitol inicial en el sistema a 4 g para proporcionar una masa suficiente en el reactor, aunque se mantiene la relación másica sorbitol/catalizador de 20:1

25 Para conseguir elevar el rendimiento de reacción al máximo se ha usado un sistema en el cual se hace pasar flujo de nitrógeno a través de la atmósfera de reacción para retirar el agua formada durante el proceso de deshidratación, y así desplazar la reacción hacia la formación de isosorbida.

En un ensayo previo se observó cómo el rendimiento de la reacción se duplicaba desde un 23,7 a un 41,5% a bajos tiempos de reacción (90 min) (Tabla 7). Sin embargo, se realizó el experimento durante el tiempo optimizado (10h) con la Purolita tamizada y sin tamizar, y se encontró en ambos casos que el flujo de nitrógeno no mejoraba el rendimiento de la reacción. La inyección de nitrógeno retira el agua formada, pero también provoca una disminución de la temperatura de reacción, al retirar calor del medio, observándose una diferencia de hasta 30°C entre el baño calefactor y la atmósfera de reacción, con un efecto negativo en la evolución del proceso catalítico de deshidratación.

	90 min		10 horas			
	N ₂	-	N ₂	-	N ₂	-
			Sin tamizar		Tamizado	
Conversión	95,2	76,4	99,0	100,0	99,0	100,0
Selectividad	43,6	31,0	52,3	68,9	59,8	70,0
Rendimiento	41,5	23,7	51,7	68,9	59,2	70,0

Tabla 7. Influencia del tipo de atmósfera de reacción sobre el comportamiento catalítico.

Sistema de reacción en fundido a vacío

Con la finalidad de aumentar el rendimiento de la reacción también se ha usado un sistema similar al anterior, pero sustituyendo la corriente de nitrógeno por un sistema de vacío. El resto de parámetros se mantuvieron invariables.

Finalmente, se ha planteado otro método para eliminar el agua de la reacción, como es acoplar una bomba de vacío al sistema de reacción. En este caso se obtiene una leve mejora a bajos tiempos de reacción. A pesar de ello, no se lograron mejorar los rendimientos alcanzados con el uso de corriente de nitrógeno en la atmósfera de reacción (Tabla 8).

	(-0.6) bar	(-0.9) bar	N₂	-
Conversión	88,88	85,13	95,22	76,36
Selectividad	30,97	36,44	43,55	31,04
Rendimiento	25,05	31,03	41,47	23,70

Tabla 8. Comparación del comportamiento catalítico empleando diferentes sistemas de reacción, partiendo de sorbitol fundido

5 Conclusiones

Entre las resinas sulfónicas estudiadas, los mejores rendimientos en isosorbida se lograron con las Purolitas CT269DR y CT275DR, con valores cercanos al 70% cuando se empleó sorbitol fundido a 140°C, con relaciones másicas sorbitol:catalizador de 20:1. Se trata de dos resinas mesoporosas con valores de diámetro medio de poro suficientemente elevados para asegurar el acceso de las moléculas de sorbitol hacia los sitios activos y la posterior salida de productos de reacción. En el caso de la resina PD206, su baja estabilidad térmica (120°C) limita su empleo en estas condiciones de reacción.

Por otra parte, la resina CT269DR exhibe una mayor estabilidad mecánica, lo que asegura su integridad estructural en las condiciones de reacción.

La influencia de la temperatura de reacción se evaluó en el intervalo entre 100 y 160°C, encontrándose 140°C como valor óptimo, suficientemente alejado de la temperatura de degradación de la resina CT269DR (180°C).

El estudio cinético demostró que se logra una conversión completa del sorbitol después de 3 horas de reacción, pero con un rendimiento en isosorbida del 43,2%, requiriéndose 10 horas para obtener el máximo rendimiento (68,9%). El catalizador es estable en las condiciones de reacción, como se puede inferir del análisis de azufre del catalizador usado y en el medio de reacción.

La carga de catalizador y el tamaño de partícula óptimos han sido 100 mg de partículas de catalizador con tamaños entre 0,4 y 0,5 mm.

Por otra parte, se ha podido reutilizar el catalizador durante 4 ciclos de reacción, después de una etapa intermedia de lavado y secado en horno a 100°C durante una hora entre cada ciclo, manteniéndose un rendimiento medio de isosorbida del 27-29%. El análisis químico de

5 los catalizadores usados confirmó la estabilidad del catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Uso de resinas de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos cuya estructura polimérica consiste en poliestireno macroporoso entrecruzado con divinilbenceno, con una
5 acidez de 5.2 eq/Kg, con un porcentaje de humedad residual del 3%, con un tamaño de partícula comprendido en el rango 425-1200 micrómetros, una área específica comprendida en el rango 20-50 m²/g, un volumen de poros comprendido en el rango 0.2-0.6 ml/g, un diámetro medio del poro comprendido en el rango 23-70 nm, y una estabilidad térmica que se extiende hasta una temperatura máxima de 180 °C, como catalizador ácido sólido en un
10 proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación de sorbitol a isosorbida.
2. Uso según la reivindicación anterior de resinas de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos cuya estructura polimérica consiste en poliestireno macroporoso entrecruzado con divinilbenceno, con una acidez de 5.2 eq/Kg, con un porcentaje de humedad
15 residual del 3%, con un tamaño de partícula comprendido en el rango 425-1200 micrómetros, una área específica comprendida en el rango 35-50 m²/g, un volumen de poros comprendido en el rango 0.2-0.5 ml/g, un diámetro medio del poro comprendido en el rango 23.1-42.5 nm, y una estabilidad térmica que se extiende hasta una temperatura máxima de 180 °C, como catalizador ácido sólido en un proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación de
20 sorbitol a isosorbida.
3. Uso según la reivindicación 1 de resinas de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos cuya estructura polimérica consiste en poliestireno macroporoso entrecruzado con divinilbenceno, con una acidez de 5.2 eq/Kg, con un porcentaje de humedad residual del 3%,
25 con un tamaño de partícula comprendido en el rango 600-850 micrómetros, una área específica comprendida en el rango 20-40 m²/g, un volumen de poros comprendido en el rango 0.2-0.6 ml/g, un diámetro medio del poro comprendido en el rango 40-70 nm, y una estabilidad térmica que se extiende hasta una temperatura máxima de 180 °C, como catalizador ácido sólido en un proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación de
30 sorbitol a isosorbida.

4. Procedimiento catalítico heterogéneo para la deshidratación de sorbitol a isosorbida caracterizado porque comprende el uso de una resina de estireno divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos como catalizador ácido sólido conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5

5. Procedimiento según la reivindicación anterior caracterizado por que comprende:

-la adición a un reactor del catalizador y del sorbitol en una relación másica sorbitol:catalizador comprendida en el rango 10:1 - 20:1;

10 -la reacción de la mezcla sorbitol:catalizador en agitación, en ausencia de disolvente, y a una temperatura comprendida en el rango 140-180 °C durante un tiempo de reacción comprendido en el rango 90 minutos – 12 horas;

-la dilución del volumen de fundido resultante de la reacción con agua destilada; y

-la separación del catalizador de los azúcares mediante microfiltración del volumen de fundido diluido en agua.

15

6. Procedimiento según la reivindicación anterior caracterizado por que la mezcla de reacción se hace reaccionar a una temperatura comprendida en el rango 140-160 °C durante un tiempo de reacción comprendido en el rango 10-12 horas.

20 7. Procedimiento según la reivindicación anterior caracterizado por que la mezcla de reacción se hace reaccionar a una temperatura de 140 °C durante un tiempo de reacción de 10 horas.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 caracterizado por que la mezcla sorbitol:catalizador se hace reaccionar a presión atmosférica sin atmósfera inerte.

25

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 caracterizado por que la mezcla sorbitol:catalizador se hace reaccionar en atmósfera inerte mientras se le hace pasar una corriente de gas inerte (N₂).

30 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 caracterizado por que la mezcla sorbitol:catalizador se hace reaccionar en condiciones de vacío.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10 caracterizado por que comprende, tras la etapa de separación del catalizador de los azúcares formados mediante la deshidratación del sorbitol, una etapa de recuperación del catalizador para su posterior reutilización, dicha etapa comprendiendo el lavado del catalizador y su secado.

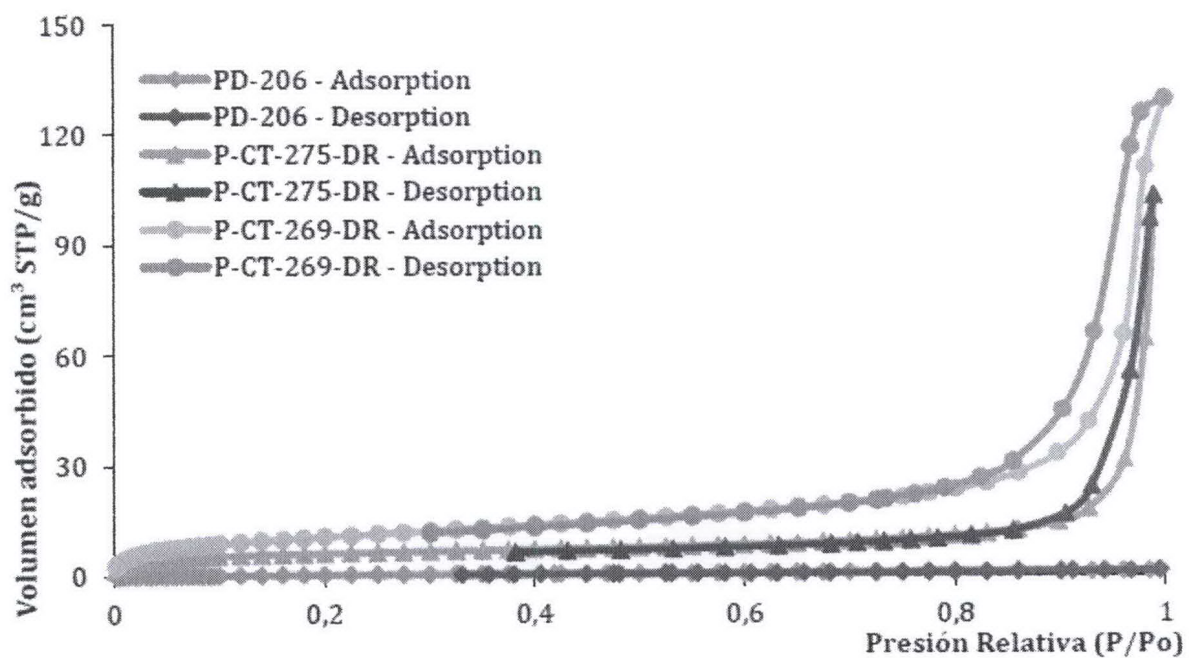


Figura 1

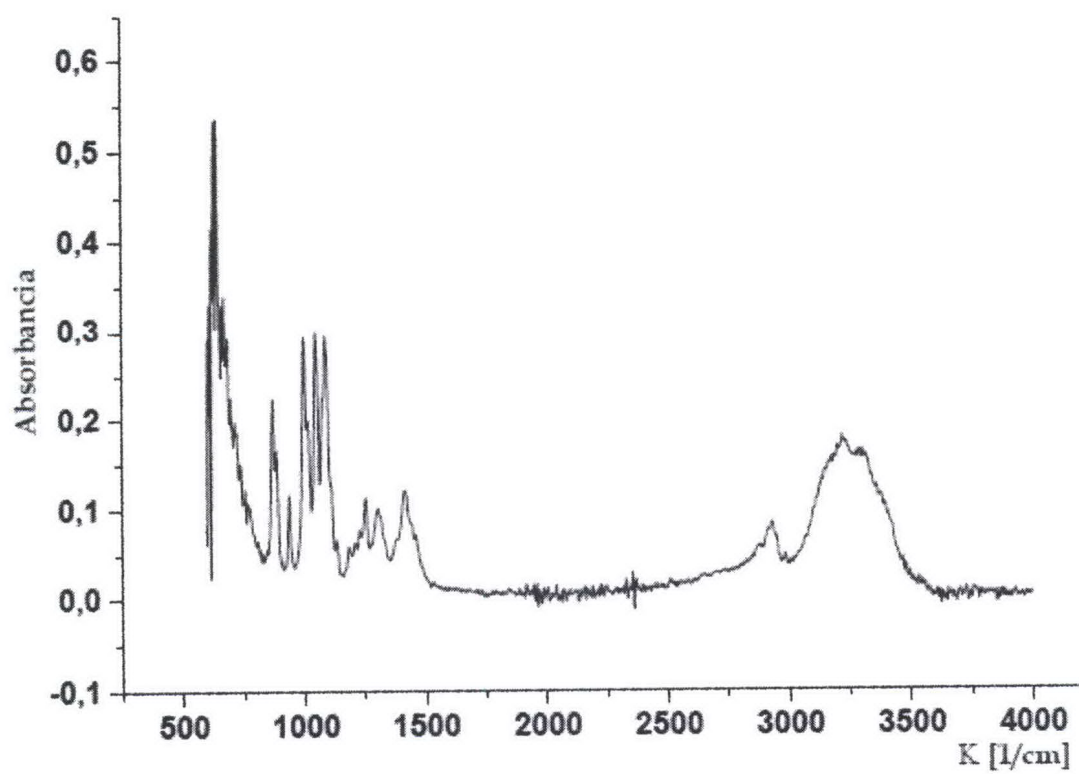


Figura 2

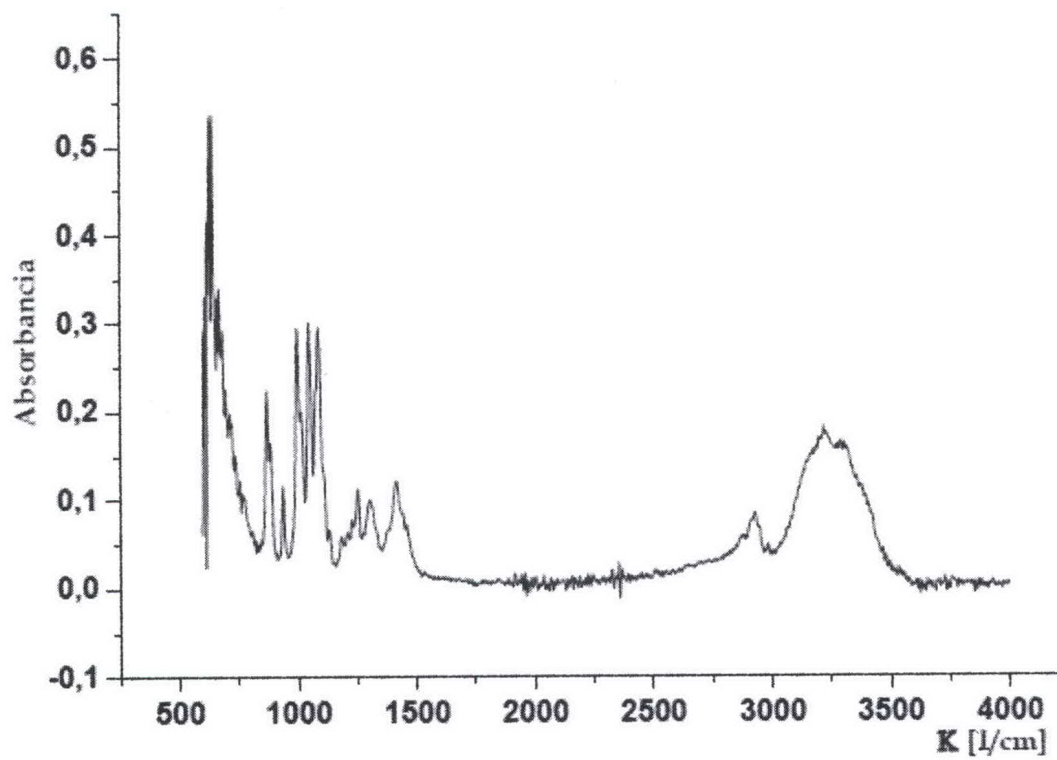


Figura 3

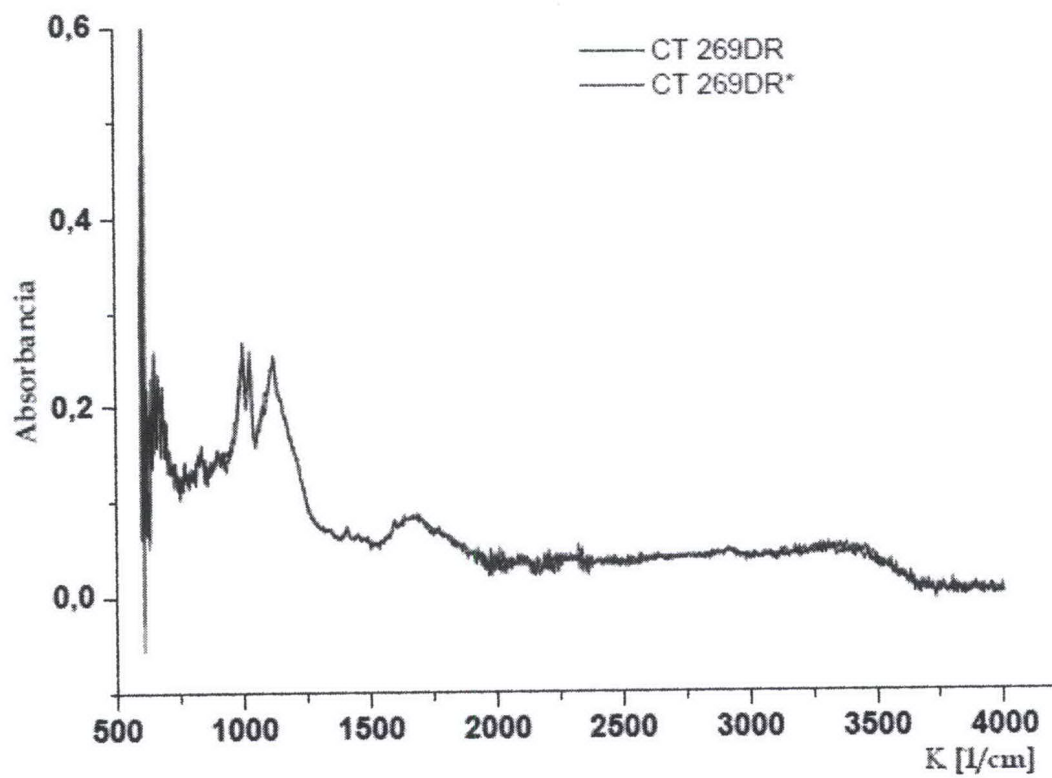


Figura 4

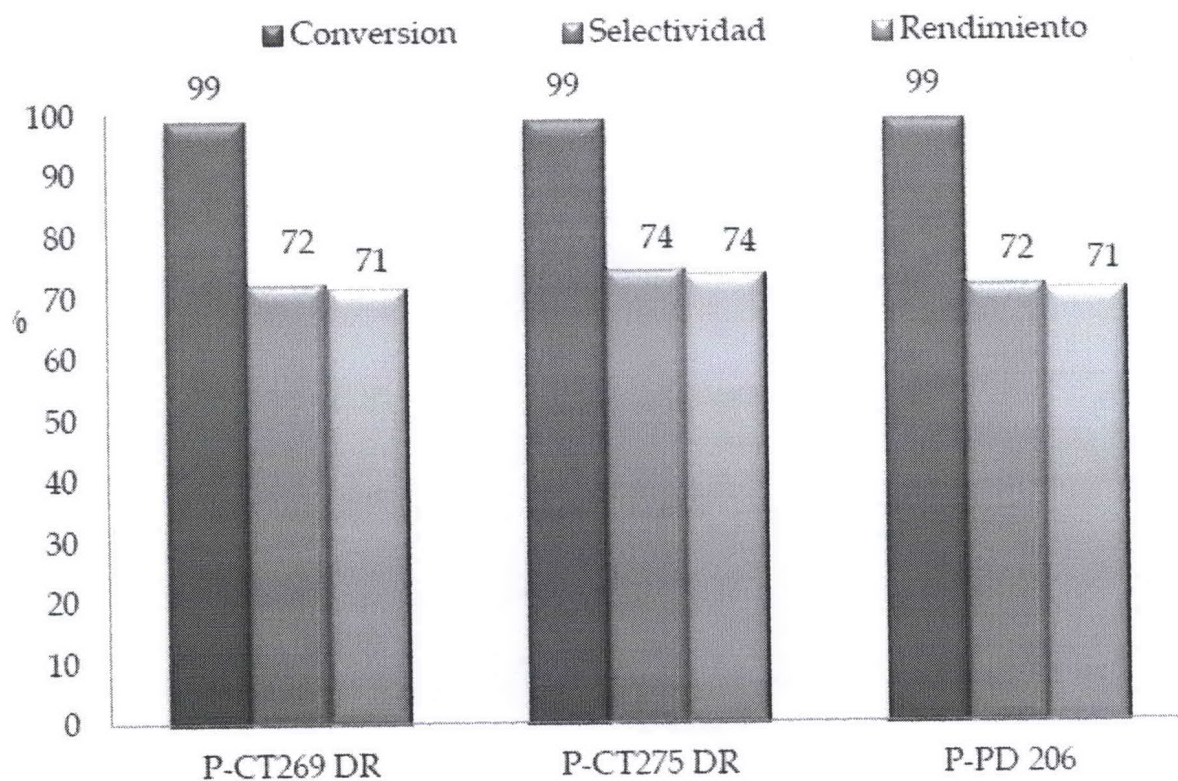


Figura 5

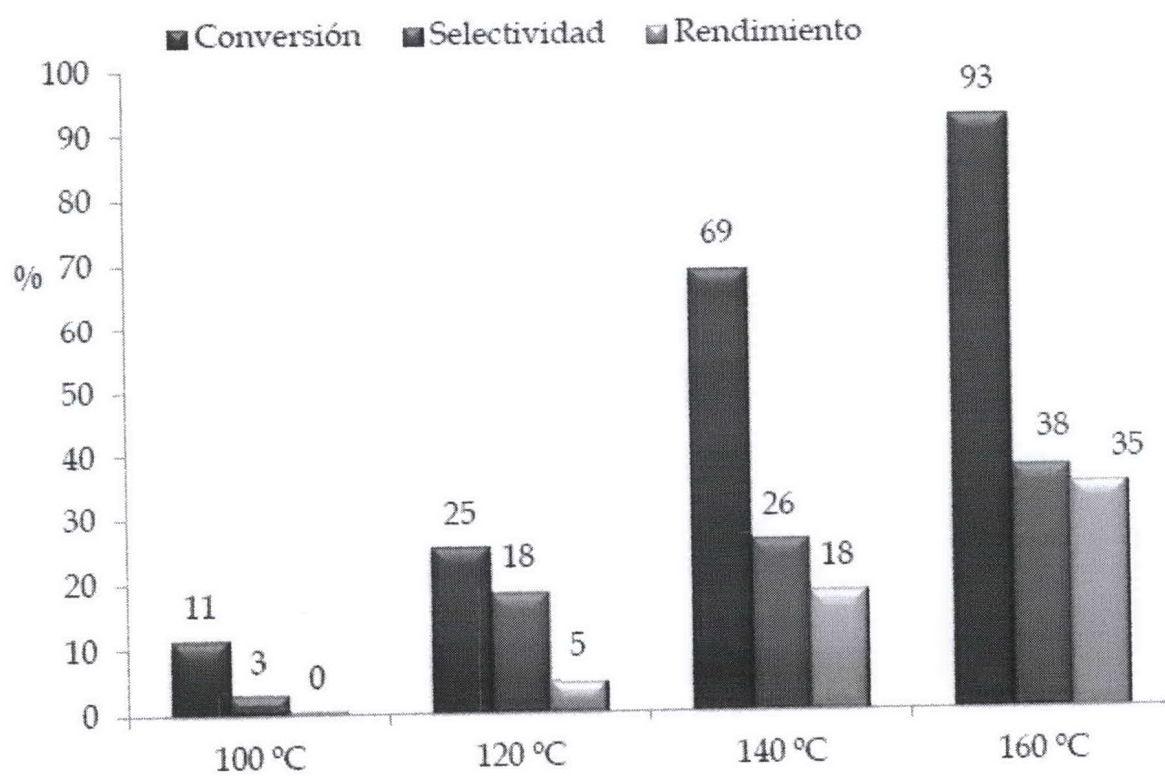


Figura 6

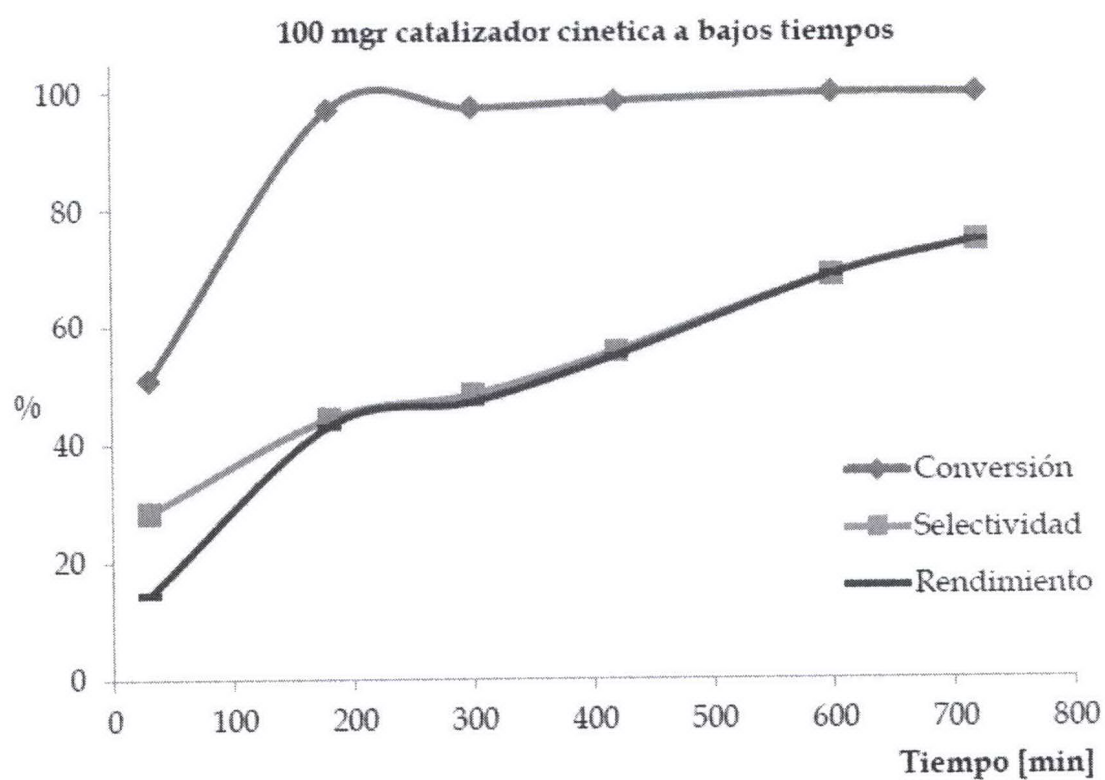


Figura 7

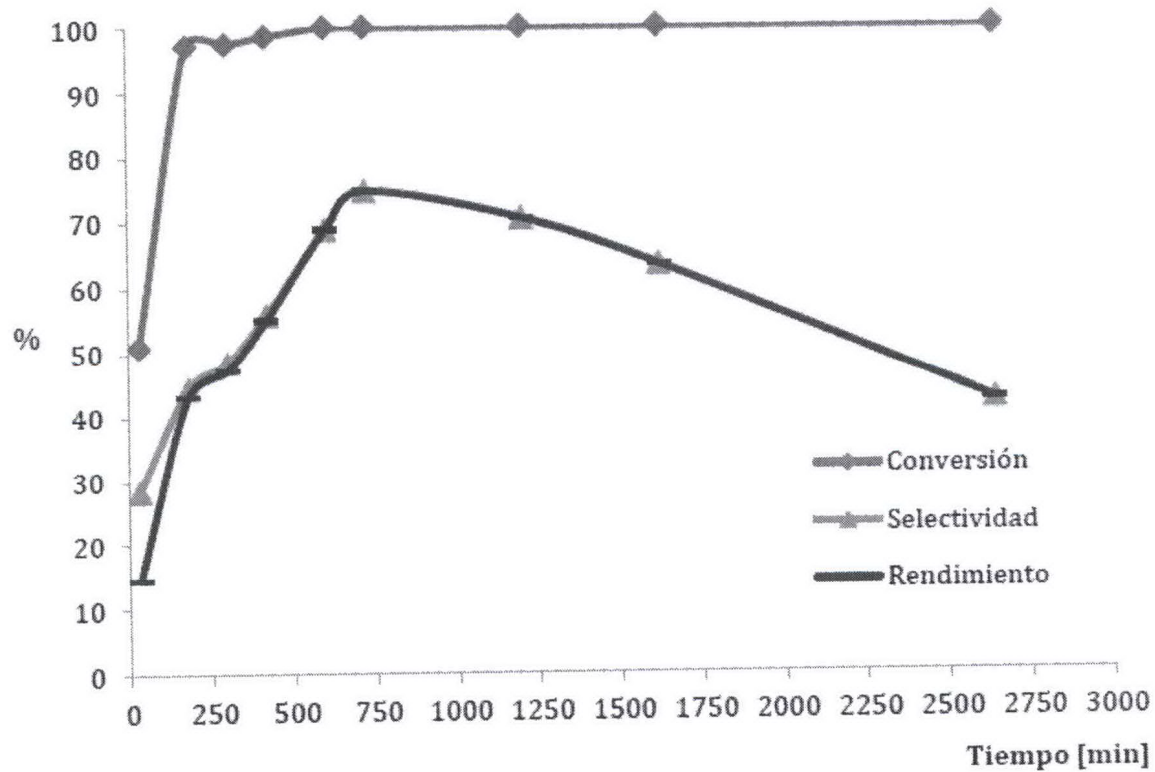


Figura 8

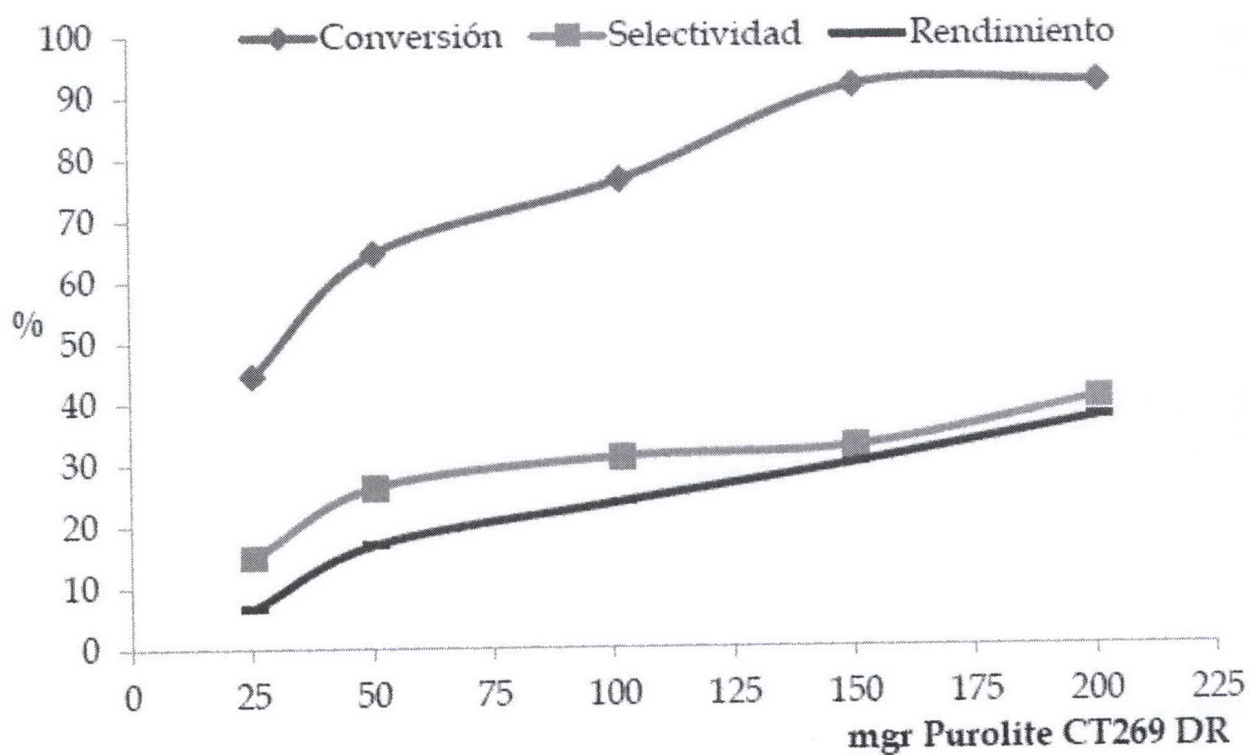


Figura 9

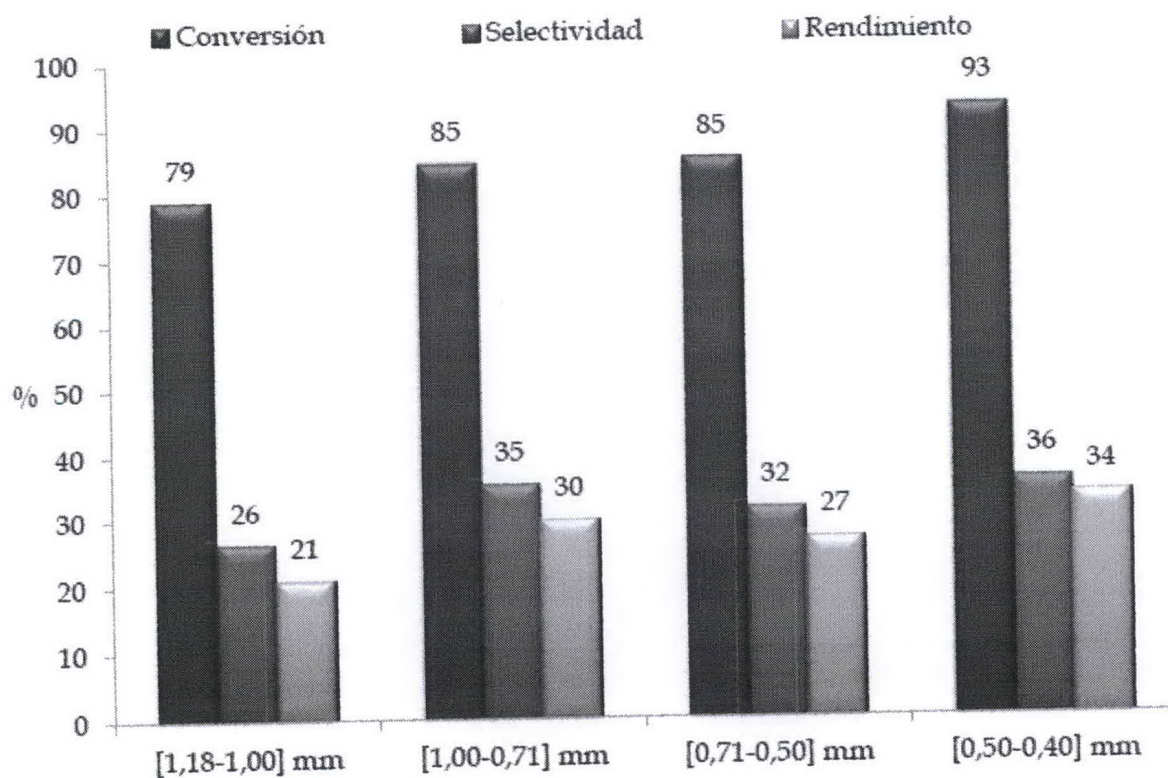


Figura 10

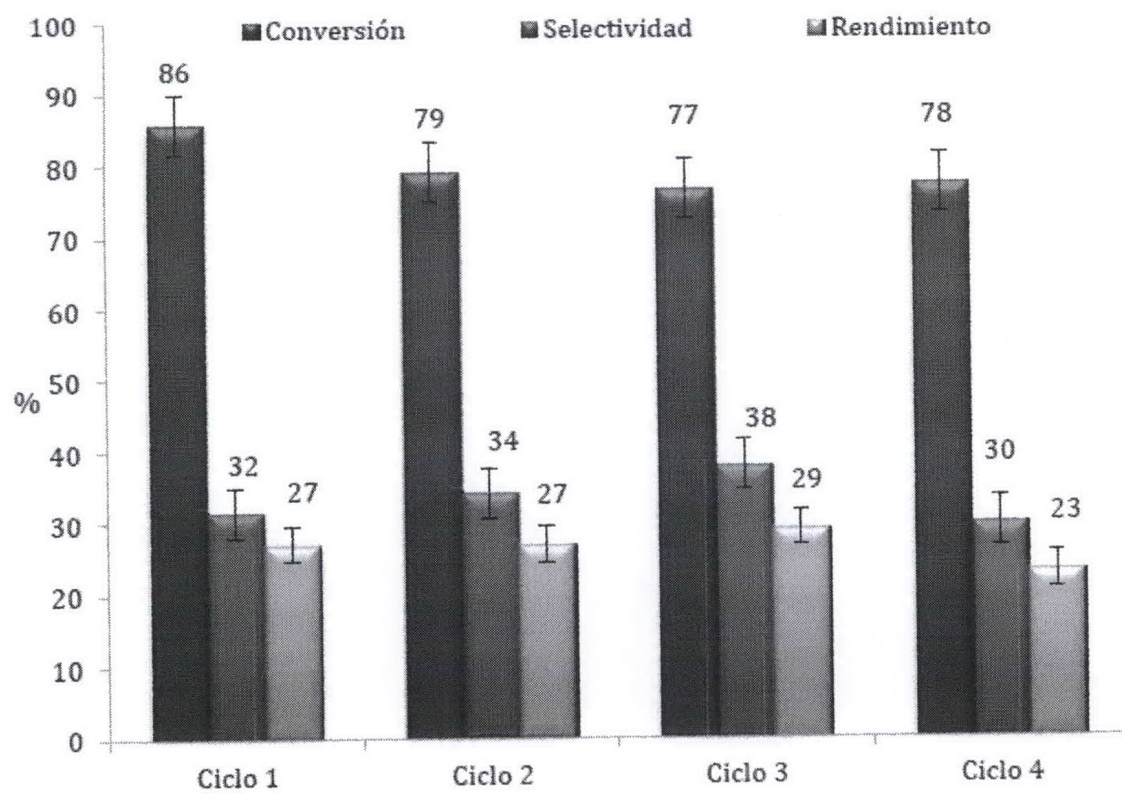


Figura 11



- ②① N.º solicitud: 201500549
②② Fecha de presentación de la solicitud: 20.07.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 0236598 A1 (K. M. MOORE, A. J. SANBORN) 10.05.2002, páginas 3-4; ejemplos; reivindicaciones 1,7,13,19,33.	1-11
A	M. HART et al., "Acidities and catalytic activities of persulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) ion-exchange resins", Catalysis Letters, 2001, vol. 72, nº 3, páginas 135-139.	1-11
A	WO 2009155020 A2 (ARCHER DANIELS MIDLAND CO.) 23.12.2009, párrafos [0009]-[0012]; reivindicaciones 1,6,8,9,11.	1-11
A	I. POLAERT et al., "A greener process for isosorbide production: Kinetic study of the catalytic dehydration of pure sorbitol under microwave", Chemical Engineering Journal, 2013, vol. 222, páginas 228-239.	1-11
A	WO 2014070371 A1 (ARCHER DANIELS MIDLAND CO.) 08.05.2014, párrafos [0014],[0034]; ejemplo 2.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.10.2015

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D493/04 (2006.01)

C07C29/50 (2006.01)

B01J31/10 (2006.01)

C07H1/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, B01J, C07C, C07H

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPEPS, NLP, TXT-DB, BIOSIS, MEDLINE, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.10.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-11	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 0236598 A1 (K. M. MOORE, A. J. SANBORN)	10.05.2002
D02	M. HART et al., "Catalysis Letters, 2001, vol. 72, nº 3, pp. 135-139	2010
D03	WO 2009155020 A2 (ARCHER DANIELS MIDLAND CO.)	23.12.2009
D04	I. POLAERT et al., Chemical Engineering Journal, 2013, vol. 222, pp. 228-239	2013

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación de sorbitol a isosorbida utilizando como catalizador una resina de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos. La invención también se refiere al uso de una resina de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos como catalizador sólido en un proceso catalítico heterogéneo de deshidratación de sorbitol a isosorbida.

El documento D01 divulga un procedimiento para la preparación de isosorbida a partir de sorbitol mediante deshidratación utilizando un catalizador ácido que puede ser una resina ácida sulfónica de tipo AG50W-X12, Amberlyst 15, Amberlyst 35, RCP21H, Dowex 50Wx4, preferentemente Amberlyst 35, en ausencia de disolvente a presión reducida y temperatura elevada (120-130°C). Se obtiene isosorbida con una pureza del 99,3% y un rendimiento global del 48-73% según las condiciones.

El documento D02 se refiere a un estudio de la actividad catalítica de resinas de intercambio iónico ácidas de tipo poli(estireno-co-divinilbenceno) con distinto grado de sulfonación, como la resina sulfonada Purolite CT-175 y las resinas persulfonadas Purolite CT-275 y Purolite CT-375, así como su aplicación en procesos catalíticos heterogéneos, en particular la deshidratación de 1-hexanol y la hidratación de propeno a 2-propanol.

El documento D03 divulga la producción de monoésteres y diésteres cíclicos de polioles de 5 y 6 carbonos mediante un proceso de deshidratación y esterificación de polialcoholes de azúcares en presencia de un ácido orgánico a temperaturas de 70°-100°C y presión atmosférica y como catalizador ácido se utilizan resinas de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos ácidos como Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst 36, Amberlyst 70, Purolite CT-145, Lewatit S2328, Lewatit K2431, Lewatit S2568 entre otras. En particular se divulga la deshidratación y acetilación de sorbitol para obtener diacetato de isosorbida utilizando la resina Amberlyst 35 como catalizador ácido.

El documento D04 divulga la deshidratación catalítica de sorbitol a isosorbida utilizando como catalizador ácido sólido una resina Amberlyst 35 realizando el proceso en ausencia de disolvente y utilizando radiación de microondas.

Ninguno de los documentos citados, solos ni en combinación, divulgan ni dirigen al experto en la materia hacia el uso de resinas de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos y con las características específicas recogidas en las reivindicaciones 1-3 de la invención como catalizadores ácidos sólidos en procesos heterogéneos de deshidratación de sorbitol a isosorbida. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir un proceso catalítico heterogéneo para la deshidratación de sorbitol a isosorbida utilizando como catalizador ácido una resina de estireno-divinilbenceno con grupos sulfónicos con las características de las reivindicaciones 4-11 de la invención.

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1-11 se consideran nuevas y con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.