

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 441**

51 Int. Cl.:  
**C07C 59/105** (2006.01)  
**C07H 7/027** (2006.01)  
**C07C 51/235** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04730988 .5**  
96 Fecha de presentación: **04.05.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1631537**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **MÉTODO DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE HIDRATOS DE CARBONO MEDIANTE EL USO DE CATALIZADORES DE ORO SOPORTADOS.**

30 Prioridad:  
**05.05.2003 DE 10319917**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.02.2012**

73 Titular/es:  
**SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT  
MANNHEIM/OCHSENFURT  
MAXIMILIANSTRASSE 10  
68165 MANNHEIM, DE**

72 Inventor/es:  
**KOWALCZYK, Jörg;  
HAJI BEGLI, Alireza;  
PRÜSSE, Ulf;  
BERNDT, Heinz y  
PITSCH, Irene**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 373 441 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de oxidación selectiva de hidratos de carbono mediante el uso de catalizadores de oro soportados

5 La presente invención se refiere a un método de oxidación selectiva de un hidrato de carbono o de una mezcla de hidratos de carbono en presencia de un catalizador de oro que comprende partículas de oro nanodispersas sobre un soporte de óxido metálico y al uso de dicho catalizador para tal fin.

10 De la producción de queso y de la industria de procesamiento del suero de la leche se obtienen en el todo el mundo aproximadamente 1,2 millones de toneladas anuales de lactosa como producto residual. La lactosa es el hidrato de carbono más importante de la leche, pero hasta ahora apenas ha tenido interés económico. Uno de los motivos es la intolerancia a la lactosa de parte de la población. Las personas con intolerancia a la lactosa no pueden asimilarla y reaccionan al consumo de lactosa con síntomas de incompatibilidad, como la diarrea. Solo una proporción bastante pequeña de la lactosa formada se aprovecha económicamente, por ejemplo en forma de sustrato de fermentación, como carga o para elaborar alimentos dietéticos. Sin embargo la mayor parte de la lactosa resultante es eliminada en las plantas de tratamiento de aguas residuales de los fabricantes, lo cual puede perturbar el equilibrio ecológico de los acuíferos. De todos modos, como la lactosa es una materia prima muy barata que existe en gran cantidad, hay mucho interés en revalorar económicamente este hidrato de carbono. Recientemente se han desarrollado para ello diversas reacciones enzimáticas de disociación y transformación, tomando la lactosa como material de partida, a fin de obtener productos con valor añadido.

25 Por oxidación de la lactosa se puede obtener el ácido lactobiónico, el cual es de sumo interés para una serie de aplicaciones. Hasta la fecha, para obtener ácido lactobiónico a partir de lactosa se emplea un proceso enzimático mediante el uso de los enzimas celobiosa-deshidrogenasa y hexosa-oxidasa. El rendimiento insatisfactorio que se alcanza, por ejemplo, en la reacción catalizada por celobiosa-deshidrogenasa puede incrementarse utilizando el enzima lacasa, el cual reoxida los mediadores redox reducidos en la reacción. Dada su excelente capacidad para formar quelatos metálicos, el ácido lactobiónico se usa, entre otras cosas, en la llamada solución de Wisconsin para trasplantes, ya que puede reducir los daños oxidativos provocados por los iones metálicos durante la conservación de los órganos destinados a ser trasplantados. El ácido lactobiónico también se puede emplear como potenciador biológicamente degradable en los detergentes en polvo, hasta un contenido del 40%. Por su suave sabor agrídulce el ácido lactobiónico tiene otras posibles aplicaciones en la tecnología alimentaria.

35 En la industria farmacéutica, en la fabricación de cosméticos y en la tecnología alimentaria también hay un gran potencial de uso para otros ácidos aldónicos o ácidos aldónicos de oligosacáridos. Actualmente los ácidos aldónicos se obtienen principalmente por conversión microbiana o enzimática de los respectivos mono u oligosacáridos. Así, por ejemplo, la glucosa se puede transformar en ácido glucónico mediante el uso de *Acetobacter methanolicus*. No obstante la preparación enzimática de ácidos aldónicos se caracteriza en general por una productividad bastante baja y no exenta de problemas medioambientales. Por consiguiente hay un gran interés en procesos de oxidación alternativos cuya carga medioambiental sea claramente inferior, para oxidar un hidrato de carbono, por ejemplo un monosacárido, al correspondiente ácido aldónico mediante el uso de un catalizador heterogéneo.

45 La catálisis heterogénea de una reacción de oxidación suele realizarse en un reactor de tres fases, suspendiendo el catalizador heterogéneo sólido, casi siempre en forma de polvo, en una fase líquida que contenga el compuesto a oxidar y burbujeando oxígeno a través de la fase líquida durante la reacción. Aunque en el aspecto ecológico ofrece algunas ventajas importantes en comparación con la reacción enzimática, pues contamina mucho menos el medio ambiente, la oxidación catalítica tiene un inconveniente determinante. Al usar metales la activación del dioxígeno puede dar lugar a reacciones radicalarias que disminuyan claramente la selectividad de la conversión, sobre todo en caso de moléculas polifuncionales (Sheldon y Kochi, "Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", 1981, Academic Press, Nueva York).

50 Hasta la fecha el caso mejor estudiado para la oxidación de la glucosa es el uso de catalizadores soportados de paladio y de platino. Se ha demostrado que con el uso de estos catalizadores la transformación catalítica de glucosa en ácido glucónico es muy limitada, debido a la poca selectividad y al bajo grado de conversión. Además ambos tipos de catalizador se desactivan con bastante rapidez. Al parecer esta desactivación es debida a un bloqueo de la superficie del catalizador por adsorción de moléculas o a un efecto de envenenamiento por el dioxígeno (Van Dam, Kieboom y van Bekkum, *Appl. Catal.*, 33 (1990), 187). Algunos de los factores que limitan la transformación catalítica de glucosa en ácido glucónico se pueden corregir claramente introduciendo promotores como bismuto o plomo. Además de prolongar la duración del catalizador aumentan especialmente la selectividad y el grado de conversión de la reacción (Fiege y Wedemeyer, *Angew. Chem.*, 93 (1981), 812; Wenkin y otros, *Appl. Catal. A: General*, 148 (1996), 181).

65 Sin embargo hay controversia sobre el uso de Pd y Bi por la posible lixiviación de estas sustancias toxicológicamente cuestionables. Para aumentar la velocidad de la reacción y evitar la desactivación del catalizador es necesario que las condiciones sean ligeramente alcalinas, pero en dichas condiciones se producen reacciones secundarias que disminuyen la producción de gluconato. Otro inconveniente es que al usar bases se obtiene gluconato en lugar del ácido glucónico libre. (Biella, Prati y Rossi, *Journal of Catalysis*, 206 (2002), 242-247).

Por lo tanto, para producir ácido glucónico a escala industrial se prefiere como siempre el proceso de fermentación, a pesar de los problemas que acarrea, como por ejemplo la fuerte contaminación de las aguas residuales y la no despreciable formación de productos secundarios. Por este motivo hay que desarrollar nuevos tipos de catalizadores que permitan una oxidación catalítica de los hidratos de carbono, para preparar ácidos aldónicos mediante el uso de dioxígeno como agente oxidante, y que además de una gran actividad y selectividad tengan una larga duración.

Hasta ahora los catalizadores de oro soportados se han empleado, sobre todo, para oxidar CO o propeno en fase gaseosa o para hidrogenaciones selectivas. Biella y otros, *Journal of Catalysis*, 206 (2002) 242-247, describen el uso de un catalizador de oro sobre soporte de carbono para la oxidación selectiva de D-glucosa a ácido D-glucónico en fase líquida. Una comparación entre el catalizador de oro sobre soporte de carbono y los catalizadores corrientes de paladio y platino demuestra que el catalizador de oro supera en varios aspectos tanto a los catalizadores de paladio como a los de platino. En comparación con los catalizadores de paladio y de platino el catalizador de oro empleado es mucho más estable frente a una desactivación. Otra ventaja del catalizador de oro empleado es que no requiere ningún control externo de pH en la conversión de la glucosa. Los catalizadores de oro sobre soporte de carbono empleados en este caso tienen sin embargo una desventaja considerable. Por una parte al bajar el pH se lixivia progresivamente oro del catalizador. Por otra parte un pH ascendente favorece el crecimiento de las partículas de oro. En ambos casos disminuye la actividad del catalizador. El mayor desprendimiento de partículas de oro al subir el pH va acompañado de un agrandamiento de las mismas, debido probablemente a que hay pequeñas partículas de oro que se disuelven y luego el oro se deposita sobre partículas de oro más grandes, con lo cual disminuyen las partículas de Au(I,III).

El problema planteado a la presente invención consiste en proporcionar catalizadores de oro mejorados respecto a los catalizadores conocidos del estado técnico, que tengan una gran selectividad y actividad para oxidar los hidratos de carbono a los correspondientes ácidos aldónicos y eviten los problemas de los catalizadores de oro conocidos del estado técnico, sobre todo los debidos a la pérdida de actividad por el uso repetido, cuya magnitud depende del pH, de manera que los catalizadores de oro puedan emplearse para la producción a gran escala de ácidos aldónicos a partir de hidratos de carbono adecuados como materiales de partida. Además los catalizadores de oro mejorados deben ser utilizables en la oxidación a los correspondientes ácidos aldónicos de una serie de distintos hidratos de carbono.

La presente invención resuelve el problema técnico planteado mediante el método según la reivindicación 1.

Los catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico según la presente invención, usados en la oxidación de los hidratos de carbono, se caracterizan por facilitar la oxidación selectiva de un gran número de hidratos de carbono a sus correspondientes ácidos aldónicos, sobre todo de aquellos hidratos de carbono cuyo átomo de carbono C1 lleva un grupo aldehído oxidable o puede ser dotado de un grupo aldehído oxidable. Comparados con los catalizadores usuales de paladio y platino, los catalizadores de oro empleados en la presente invención despliegan una actividad superior o de mayor orden de magnitud en cuanto a la oxidación selectiva de los hidratos de carbono. Esta gran actividad es tanto más destacable, en cuanto que la carga metálica de los catalizadores de oro es mucho menor que la de los catalizadores de paladio y platino. Además los catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico según la presente invención son mucho más selectivos que los catalizadores de paladio y platino para la producción de ácidos aldónicos, es decir, que la selectividad para otros productos de oxidación es claramente menor. Así como el empleo de catalizadores de paladio y platino da siempre una mezcla de compuestos, que además del ácido aldónico deseado contiene muchos otros productos de oxidación, por ejemplo de grupos alcohol, al usar catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico según la presente invención se obtiene un ácido aldónico prácticamente puro, que no contiene ningún otro producto de oxidación detectable, o solo en cantidades extremadamente pequeñas. La selectividad extraordinariamente alta de los catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico empleados según la presente invención se debe, sobre todo, a que solo se oxida el grupo aldehído del átomo de carbono C1, pero no los grupos alcohol.

En comparación con los catalizadores de oro sobre soporte de carbono, los catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico empleados según la presente invención tienen un tiempo de vida mucho más largo. Mientras que en los catalizadores de oro sobre soporte de carbono ya se observaba un descenso de actividad bastante manifiesto después uno o dos usos (Biella y otros, *J. Catalysis*, 206 (2002), 242-247), los catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico se pueden utilizar al menos 20 veces sin pérdida apreciable de su actividad y selectividad oxidante. Por tanto los catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico empleados según la presente invención pueden usarse ventajosamente para la producción industrial de ácidos aldónicos. Otra ventaja de los catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico empleados según la presente invención es que se pueden usar para oxidar un gran número de distintos hidratos de carbono como substratos de partida, por ejemplo monosacáridos, oligosacáridos o mezclas de ellos. Pueden oxidarse de manera ventajosa tanto aldosas como cetosas.

En el contexto de la presente invención se entiende como "catalizador" una sustancia que disminuye la energía de activación necesaria para el transcurso de una reacción determinada y que por tanto puede aumentar su velocidad, sin aparecer en el producto final de la reacción. Como "catalizador de oro" se entiende un catalizador que incluye oro o está formado por oro en forma de nanopartículas dispersas sobre un material soporte. Las nanopartículas de oro tienen un diámetro menor de 20 nm, preferiblemente < 10 nm y con especial preferencia < 5 nm.

En el contexto de la presente invención se entiende como “soporte de óxido metálico” un soporte catalítico que consta, como mínimo, de un óxido de un metal o metaloide de un grupo principal o secundario, incluyendo aquellos compuestos que llevan más de un metal o metaloide. Se trata preferentemente de óxidos de metales o metaloides del 2º grupo principal de la tabla periódica de los elementos, como MgO, CaO o BaO, de óxidos de metales o metaloides del 3º grupo principal de la tabla periódica de los elementos, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o de óxidos de lantánidos o de óxidos de metales o metaloides del 4º grupo principal de la tabla periódica de los elementos, como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub>. Preferiblemente se trata de silicatos con más de un metal y/o metaloide, sobre todo de aluminosilicatos.

Una forma de ejecución preferida de la presente invención se refiere al uso de un catalizador de oro, para oxidar hidratos de carbono, que comprende partículas de oro nanodispersas sobre un soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Según la presente invención el catalizador de oro sobre soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contiene aproximadamente 0,1% hasta 5%, preferiblemente 0,5% hasta 1% de oro. El catalizador de oro sobre soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleado según la presente invención para la oxidación selectiva de hidratos de carbono contiene preferentemente nanopartículas de oro de diámetro < 10 nm, con especial preferencia < 6 nm y sobre todo entre 1 y 2 nm.

Una forma de ejecución preferida de la presente invención se refiere al uso de un catalizador de oro, para oxidar hidratos de carbono, que comprende partículas de oro nanodispersas sobre un soporte de TiO<sub>2</sub>. Según la presente invención el catalizador de oro sobre soporte de TiO<sub>2</sub> contiene aproximadamente 0,1% hasta 5%, preferiblemente 0,5% hasta 1% de oro, sobre todo 0,5% de oro. El catalizador de oro sobre soporte de TiO<sub>2</sub> empleado según la presente invención para la oxidación selectiva de hidratos de carbono contiene preferentemente nanopartículas de oro de diámetro < 20 nm, con especial preferencia < 6 nm y sobre todo entre 1 y 4 nm.

Para preparar los catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico empleados según la presente invención, es decir, para depositar oro en forma de nanopartículas sobre los materiales soporte a base de óxidos metálicos, se pueden usar, por ejemplo, métodos de precipitación, en los cuales el oro se deposita en forma de precursores tipo óxido/hidróxido de oro precipitados, tal cual o junto con un precursor del óxido metálico, sobre el soporte de óxido metálico. El Au también se puede incorporar en la síntesis sol-gel del soporte, por ejemplo de un óxido de un metal alcalinotérreo o de un metal de transición. Asimismo es conocida la impregnación con soluciones de oro y el soporte de coloides de Au mediante el uso de distintos polímeros como estabilizadores coloidales. Como métodos idóneos para preparar catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico cabe citar, por ejemplo, los de precipitación, los de deposición-precipitación y los de deposición química desde la fase gaseosa (métodos CVD) descritos, entre otras fuentes, en Prati y Martra, *Gold Bulletin*, 32(3) (1999), 96-101; Wolf y Schüth, *Applied Catalysis A: General.*, 226 (2002), 1-13, así como en Berndt y otros, *Applied Catalysis A: General*, 6442 (2003), 1-11, cuyo contenido se incluye totalmente como referencia en la exposición de la presente invención.

Según la presente invención el catalizador sobre soporte de óxido metálico empleado para oxidar los hidratos de carbono se usa en una catálisis heterogénea, es decir, el catalizador es sólido, mientras que los hidratos de carbono sometidos a la oxidación se hallan en la fase líquida, por ejemplo en forma de solución acuosa. El dióxígeno usado para oxidar los hidratos de carbono se hace burbujear luego a través de la fase líquida y se dispersa y disuelve en ella agitando intensamente.

Para la oxidación selectiva según la presente invención de hidratos de carbono, mezclas de hidratos de carbono o composiciones que contienen hidratos de carbono, el catalizador de oro sobre soporte de óxido metálico se emplea preferentemente en forma de polvo o de granulado.

Como “oxidación selectiva de hidratos de carbono” se entiende concretamente la oxidación de un grupo aldehído oxidable en el átomo de carbono C1 de un hidrato de carbono a un grupo carboxilo, sin oxidar los grupos alcohol en otros átomos de carbono del hidrato de carbono. Por lo tanto como resultado de la oxidación selectiva del hidrato de carbono según la presente invención se obtiene preferiblemente un ácido aldónico. En el contexto de la presente invención se entiende como “ácido aldónico” un ácido sacárido obtenido por oxidación de un grupo aldehído de un hidrato de carbono al grupo carboxilo. Los ácidos aldónicos pueden formar  $\gamma$ - o  $\delta$ -lactonas por desprendimiento de agua. Los ácidos aldónicos libres están en equilibrio con las lactonas. En el contexto de la presente invención se entienden como “hidratos de carbono” polihidroxialdehídos y polihidroxicetonas, así como compuestos de mayor peso molecular, susceptibles de transformarse por hidrólisis en tales compuestos. El término “hidrato de carbono” también incluye sus derivados formados en una o más etapas de reacción. En el caso de los hidratos de carbono empleados según la presente invención, se trata preferentemente de aldosas con un grupo aldehído oxidable en el átomo de carbono C1 o de 2-cetosas que admiten la introducción de un grupo aldehído oxidable en el átomo de carbono C1.

En el contexto de la presente invención se entiende como “aldosa” un hidrato de carbono que posee un grupo aldehído (-CHO) y al menos un centro de asimetría; la numeración de la cadena de la aldosa empieza en el átomo de carbono que lleva el grupo aldehído. Por lo tanto durante la oxidación selectiva de una mezcla de aldosas se obtiene una mezcla de ácidos aldónicos distintos.

La presente invención se refiere por tanto a un método para preparar un ácido aldónico o una mezcla de distintos ácidos aldónicos por oxidación selectiva de una o varias aldosas con un grupo aldehído oxidable, empleando un

catalizador de oro sobre soporte de óxido metálico.

En el contexto de la presente invención se entiende como "cetosa" un hidrato de carbono que posee un grupo ceto. Si el grupo ceto se halla en posición se trata de una 2-cetosa. Las cetosas presentan mutarrotación a consecuencia de la formación de anómeros. Aunque en general las cetosas no se oxidan, las 2-cetosas pueden transformarse en aldosas, convirtiéndose primero en la correspondiente forma enólica, que luego se isomeriza a una aldosa oxidable, de modo que el grupo -OH del átomo de carbono C1 pasa a grupo carbonilo y el grupo C=O originalmente presente en el átomo de carbono C2 pasa a grupo HC-OH. Visto de manera puramente formal el grupo carbonilo se desplaza de la posición C2 a la posición C1.

Por tanto la presente invención se refiere también a un método para preparar un ácido aldónico o una mezcla de distintos ácidos aldónicos, empleando una o varias 2-cetosas que primero se convierten en las formas tautómeras de aldosa con un grupo aldehído oxidable y luego se oxidan selectivamente mediante el uso de un catalizador de oro sobre soporte de óxido metálico.

Según la presente invención los hidratos de carbono a oxidar comprenden polihidroxialdehídos o polihidroxicetonas monómeros, es decir los monosacáridos, sus dímeros hasta decámeros, es decir oligosacáridos como disacáridos, trisacáridos, etc., y los polisacáridos macromoleculares. En el contexto de la presente invención se entienden como "monosacáridos" los compuestos de la fórmula general  $C_nH_{2n}O_n$  con 2 hasta 6 oxígenos, siendo los monosacáridos naturales, fundamentalmente, hexosas y pentosas. La cadena carbonada de un monosacárido puede ser lineal o ramificada. Como "oligosacáridos" se entienden los compuestos obtenidos por la unión de 2 hasta 10 moléculas de monosacárido con desprendimiento de agua, formando glicósidos o éteres. En el contexto de la presente invención se entienden como "polisacáridos" básicamente dos grupos de sustancias, por una parte los compuestos que forman la estructura de las plantas y de algunos animales, y por otra parte los compuestos que sirven como reserva de hidratos de carbono sencillos, los cuales son liberados por ciertos enzimas cuando el organismo lo necesita. Los polisacáridos comprenden tanto homoglicanos como heteroglicanos.

En el contexto de la presente invención se entiende como "mezcla de hidratos de carbono" la formada, sin reacción química previa, por dos o más hidratos de carbono químicamente distintos y que preferiblemente no contiene ningún otro componente que no sea un hidrato de carbono. La mezcla de hidratos de carbono a oxidar puede ser de tipo homogéneo o heterogéneo. Una mezcla heterogénea consta al menos de dos fases que contienen los componentes individuales de hidrato de carbono o que están formadas por ellos. Una mezcla homogénea se caracteriza porque los hidratos de carbono individuales están molecularmente dispersos entre sí, en cualquier proporción cuantitativa, sin que exista una superficie límite entre ellos. Si la mezcla a oxidar no se halla en forma líquida o si contiene una fase sólida, primero se pasa a fase líquida, por ejemplo preparando una disolución acuosa, antes de proceder a la oxidación selectiva según la presente invención.

Una forma de ejecución de la presente invención se refiere al empleo de una mezcla de hidratos de carbono como sustrato de partida para la oxidación, en la cual hay al menos un hidrato de carbono que lleva un átomo de carbono C1 con un grupo aldehído oxidable o a cuyo átomo de carbono C1 se puede incorporar un grupo funcional aldehído oxidable, antes de proceder a la oxidación selectiva.

Una forma de ejecución preferida de la presente invención se refiere al uso de una mezcla de hidratos de carbono como sustrato de partida para oxidar, en la cual hay varios hidratos de carbono, con especial preferencia todos, que tienen un átomo de carbono C1 con un grupo aldehído oxidable o a cuyo átomo de carbono C1 se le puede incorporar un grupo funcional aldehído oxidable, antes de proceder a la oxidación. La mezcla de hidratos de carbono oxidable contiene por tanto, preferiblemente, varios hidratos de carbono que ya tienen un átomo de carbono C1 con un grupo aldehído oxidable o en cuyo átomo de carbono C1 se puede introducir un grupo aldehído oxidable, antes de proceder a la oxidación selectiva. En esta forma de ejecución la mezcla de hidratos de carbono oxidable también puede incluir varias aldosas y/o 2-cetosas diferentes. Con especial preferencia, la mezcla de hidratos de carbono oxidable consta exclusivamente de componentes individuales de hidrato de carbono que ya poseen un átomo de carbono C1 con un grupo aldehído oxidable o en cuyo átomo de carbono C1 se puede introducir un grupo aldehído oxidable, antes de proceder a la oxidación. En esta forma de ejecución la mezcla de hidratos de carbono oxidable consta por tanto exclusivamente de distintas aldosas y/o 2-cetosas.

En el contexto de la presente invención como "composición que contiene al menos un hidrato de carbono o una mezcla de hidratos de carbono" se entiende una mezcla de compuestos químicamente distintos en la que al menos uno de sus componentes es un hidrato de carbono en cuyo átomo de carbono C1 hay un grupo aldehído oxidable o se puede incorporar un grupo aldehído oxidable antes de proceder a la oxidación. Los demás componentes de la composición para oxidar pueden ser, por ejemplo, otros hidratos de carbono no oxidables, albuminoides, pectinas, ácidos, grasas, sales, sustancias aromáticas como vainillina o furfuralas, etc. o mezclas de ellos. Naturalmente la composición a oxidar puede incluir varias aldosas y/o 2-cetosas diferentes.

Por consiguiente la presente invención se refiere a la oxidación selectiva de un hidrato de carbono, de una mezcla de distintos de hidratos de carbono - preferiblemente monosacáridos u oligosacáridos - o de una composición que lo(s) contenga, empleando un catalizador de oro sobre soporte de óxido metálico.

En una forma de ejecución preferida de la presente invención el monosacárido oxidable es una aldosa como la glucosa, galactosa, manosa, xilosa o ribosa. Al oxidar la glucosa por el método de la presente invención se obtiene el ácido glucónico como producto de oxidación. Al oxidar la galactosa por el método de la presente invención se obtiene el ácido galactónico como producto de oxidación.

En otra forma de ejecución especialmente preferida el hidrato de carbono oxidable es un oligosacárido, sobre todo un disacárido. El disacárido oxidable es preferiblemente un disacárido de aldosa como la maltosa, lactosa, celobiosa o isomaltosa. Por oxidación selectiva de la maltosa según el método de la presente invención se obtiene el ácido maltobiónico como producto de oxidación. Por oxidación de la lactosa según el método de la presente invención se obtiene el ácido lactobiónico como producto de oxidación.

En otra forma de ejecución especialmente preferida de la presente invención se usa como oligosacárido oxidable un disacárido de cetosa, preferiblemente palatinosa (isomaltulosa). Antes de la oxidación la palatinosa se convierte, conforme a la presente invención, en la forma tautómera de aldosa, que luego se oxida.

En otra forma de ejecución especialmente preferida de la presente invención el hidrato de carbono oxidable es una maltodextrina. Las maltodextrinas son hidratos de carbono hidrosolubles, obtenidos por descomposición enzimática del almidón, que equivalen sobre todo a la dextrosa, con una longitud de cadena de 2 hasta 30, preferiblemente de 5 hasta 20 unidades de glucosa anhidra y una parte de maltosa. Por oxidación selectiva de maltodextrina mediante el método de la presente invención se obtiene un producto que, además de los ácidos aldónicos correspondientes a la composición según la presente invención, lleva una parte de ácido maltobiónico y de ácido glucónico.

En otra forma de ejecución especialmente preferida la mezcla o composición de hidratos de carbono oxidables es un jarabe de almidón. Como tal se entiende un jarabe de glucosa obtenido a partir de almidón, que se halla en forma de solución acuosa purificada, cuyo contenido de masa seca del 70% como mínimo.

En otra forma de ejecución el hidrato de carbono oxidable es un furfural. El furfural a oxidar es, preferentemente, hidroximetilfurfural (HMF) o glicosiloximetilfurfural (GMF).

En una forma de ejecución preferida del método de la presente invención para la oxidación selectiva de hidratos de carbono se prepara una disolución acuosa del hidrato de carbono, de la mezcla de hidratos de carbono o de una composición que contenga esto(s) hidrato(s) de carbono oxidable(s) en una cantidad de al menos unos 10 mmoles/l, preferiblemente al menos unos 100 mmoles/l, 150 mmoles/l, 200 mmoles/l o 250 mmoles/l y sobre todo al menos unos 1000 mmoles/l o 1500 mmoles/l. A continuación se agrega a la solución acuosa de hidratos de carbono una cantidad de unos 100 mg/l hasta 10 g/l del catalizador de oro sobre soporte de óxido metálico, preferiblemente en polvo, que corresponde a 1 g de catalizador por litro, aproximadamente. Según la presente invención, la relación entre la cantidad del o de los hidratos de carbono o de la mezcla de hidratos de carbono a oxidar y la cantidad de oro contenido en el soporte de óxido metálico es como mínimo de 300, preferiblemente superior a 350, 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500 o 4000 y, sobre todo, superior a 9000, 10.000, 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 35.000 o 40.000.

En una forma de ejecución preferida del método de la presente invención la oxidación selectiva de al menos un hidrato de carbono, de la mezcla de hidratos de carbono o de una composición que contenga esto(s) hidrato(s) de carbono se efectúa a un pH de 7 hasta 11, preferiblemente de 8 hasta 10. Para realizar la oxidación de los hidratos de carbono se trabaja según la presente invención a una temperatura de 20°C hasta 140°C, preferiblemente de 40°C hasta 90°C, con especial preferencia de 50°C hasta 80°C. Según la presente invención la presión es de 1 bar hasta 25 bar, aproximadamente. Conforme a la presente invención, durante la oxidación se burbujea oxígeno y/o aire a través de la disolución acuosa, mezcla o composición de los hidratos de carbono, pasando una corriente de gas de 100 ml/ (min x  $V_{\text{volumen de reactor}}$ ) hasta 10000 ml/ (min x  $V_{\text{volumen de reactor}}$ ), preferiblemente de 500 ml/(min x  $V_{\text{volumen de reactor}}$ ).

Según la presente invención, para oxidar selectivamente oligosacáridos también se prevé el uso de un catalizador de oro que comprende partículas de oro nanodispersas sobre un soporte de óxido metálico.

Para preparar los catalizadores de oro sobre soporte de óxido metálico empleados según la presente invención en la oxidación de oligosacáridos, se pueden utilizar, especialmente, métodos de precipitación, en los cuales las partículas de oro se depositan por precipitación sobre el soporte de óxido metálico o se precipitan junto con un precursor del óxido metálico. Son particularmente adecuados los métodos de precipitación, los de deposición-precipitación y los de deposición química desde la fase gaseosa (métodos CVD).

Según la presente invención el catalizador de oro sobre soporte de óxido metálico utilizado en la oxidación selectiva de los oligosacáridos se emplea en una fase líquida donde el catalizador es sólido, mientras que los oligosacáridos se encuentran en fase líquida. El dióxígeno usado en la oxidación se hace burbujear a través de la fase líquida y se disuelve en ella agitando intensamente. El catalizador de oro sobre soporte de óxido metálico se usa preferiblemente en forma de polvo o de granulado.

En el contexto de la presente invención se entienden como "oligosacáridos" los compuestos en forma de glicósidos o

éteres resultantes de la unión de 2 hasta 10 moléculas de monosacárido con desprendimiento de agua. El término "oligosacárido" también comprende los derivados formados a partir de un oligosacárido en una o varias etapas de reacción. En la presente invención los oligosacáridos oxidables son concretamente disacáridos, trisacáridos, etc. Los oligosacáridos oxidables llevan en su átomo de carbono C1 un grupo aldehído oxidable que se convierte en un grupo carboxilo mediante la oxidación. En cambio los grupos alcohol de los oligosacáridos no se oxidan.

Los oligosacáridos empleados en la presente invención pueden ser aldosas, que poseen un grupo aldehído oxidable en el átomo de carbono C1, o tener la forma de 2-cetosa, en la cual puede introducirse un grupo funcional aldehído oxidable en el átomo de carbono C1.

En el contexto de la presente invención se entiende como "oligosacárido-aldosa" un oligosacárido que posee un grupo aldehído (-CHO) en el átomo de carbono C1. Por oxidación selectiva del grupo aldehído de un oligosacárido-aldosa se obtiene un ácido oligosacárido-aldónico. Como "ácido oligosacárido-aldónico" se entiende un ácido de oligosacárido obtenido por oxidación de un grupo aldehído de un oligosacárido a grupo carboxilo.

Por tanto la presente invención también se refiere especialmente a un método para preparar un ácido oligosacárido-aldónico o una mezcla de varios ácidos oligosacárido-aldónicos por oxidación selectiva de una o más oligosacárido-aldosas con un grupo aldehído oxidable, usando un catalizador de oro sobre soporte de óxido metálico.

Como "2-cetosa" se entiende un oligosacárido que posee un grupo ceto en posición 2. Los oligosacáridos en forma de 2-cetosa pueden convertirse en oligosacárido-aldosas, pasando primero la 2-cetosa a la forma enólica, que luego se tautomeriza a oligosacárido-aldosa oxidable.

Por tanto la presente invención también se refiere especialmente a un método para preparar un ácido oligosacárido-aldónico o una mezcla de varios ácidos oligosacárido-aldónicos a partir de uno o varios oligosacáridos en forma de 2-cetosa, convirtiendo primero la(s) 2-cetosa(s) en la(s) forma(s) tautómera(s) de oligosacárido-aldosa con un grupo aldehído oxidable, que luego se oxida(n) selectivamente mediante el uso de un catalizador de oro sobre soporte de óxido metálico.

En el contexto de la presente invención se entiende como "mezcla de oligosacáridos" la constituida por dos o más oligosacáridos químicamente distintos. En las formas de ejecución preferidas dicha mezcla oxidable no contiene ningún otro componente aparte de los oligosacáridos. La mezcla de oligosacáridos a oxidar puede ser homogénea o heterogénea. Si la mezcla de oligosacáridos a oxidar no se halla en forma líquida o si contiene una fase sólida, primero se pasa a fase líquida, por ejemplo preparando una disolución acuosa, antes de proceder a la oxidación selectiva según la presente invención.

Una forma de ejecución de la presente invención se refiere al uso de una mezcla oxidable de oligosacáridos como sustrato de partida, en la cual hay como mínimo un componente oligosacárido que lleva un grupo aldehído oxidable en el átomo de carbono C1, o un componente oligosacárido en cuyo átomo de carbono C1 se puede introducir un grupo funcional aldehído oxidable antes de proceder a la oxidación selectiva.

Otra forma de ejecución preferida de la presente invención se refiere al empleo de una mezcla de oligosacáridos oxidable, como sustrato de partida, que contiene preferiblemente varios oligosacáridos cuyo átomo de carbono C1 lleva un grupo aldehído oxidable o en cuyo átomo de carbono C1 se puede introducir un grupo aldehído oxidable antes de proceder a la oxidación selectiva. En esta forma de ejecución el oligosacárido oxidable puede comprender diferentes oligosacárido-aldosas y/u oligosacáridos en forma de 2-cetosa. Con especial preferencia mezcla oxidable de oligosacáridos consta exclusivamente de componentes individuales de oligosacárido que ya llevan un grupo aldehído oxidable en su átomo de carbono C1 o a cuyo átomo de carbono C1 se puede incorporar un grupo aldehído oxidable antes de proceder a la oxidación selectiva. Por tanto en esta forma de ejecución el oligosacárido oxidable consta exclusivamente de diferentes oligosacárido-aldosas y/u oligosacáridos en forma de 2-cetosa.

En el contexto de la presente invención, como "al menos un oligosacárido o una composición que contenga una mezcla de oligosacáridos" se entiende una mezcla de distintos compuestos químicos en la cual al menos uno de los integrantes de composición es un oligosacárido cuyo átomo de carbono C1 lleva un grupo aldehído libre o en cuyo átomo de carbono C1 se puede introducir un grupo aldehído oxidable antes de proceder a la oxidación selectiva. Los demás componentes de la composición para oxidar pueden ser, por ejemplo, otros hidratos de carbono, por ejemplo monosacáridos no oxidables o monosacáridos selectivamente oxidables, albuminoides, pectinas, ácidos, grasas, sales, sustancias aromáticas, etc. Naturalmente la composición a oxidar puede incluir varias oligosacárido-aldosas y/u oligosacáridos en forma de 2-cetosa.

En una forma de ejecución especialmente preferida el oligosacárido oxidable es un disacárido. El disacárido oxidable puede ser una disacárido-aldosa como la maltosa, lactosa, celobiosa o isomaltosa. Por oxidación selectiva de la maltosa según el método de la presente invención se obtiene el ácido maltobiónico como producto de oxidación. Por oxidación de la lactosa según el método de la presente invención se obtiene el ácido lactobiónico como producto de oxidación.

En otra forma de ejecución especialmente preferida de la presente invención se usa como oligosacárido oxidable una disacárido-cetosa, preferiblemente palatinosa. Antes de la oxidación la palatinosa se convierte, conforme a la presente invención, en la forma tautómera de aldosa, que luego se oxida.

5 En otra forma de ejecución especialmente preferida de la presente invención la mezcla oxidable de oligosacáridos o la composición oxidable que contiene oligosacáridos es una maltodextrina. Por oxidación selectiva de maltodextrina mediante el método de la presente invención se obtiene un producto que, según la presente invención, lleva una parte de ácido maltobiónico y de ácido glucónico.

10 En otra forma de ejecución especialmente preferida, la composición oxidable de oligosacáridos es un jarabe de almidón.

Según el material de partida empleado los productos de oxidación obtenidos en la presente invención pueden ser un ácido aldónico, una mezcla de ácidos aldónicos diferentes o una composición que, además de otros componentes como grasas, pectinas, albuminoides, sales, sustancias aromáticas, etc., contiene uno o más ácidos aldónicos. En particular, cuando se emplea como educto un único hidrato de carbono, los productos de oxidación obtenidos según la presente invención tienen una gran pureza gracias a la extraordinaria selectividad de los catalizadores de oro utilizados conforme a la presente invención. En comparación con los productos convencionales los productos de oxidación obtenidos según la presente invención también se caracterizan por estar libres de metabolitos de origen microbiano potencialmente nocivos.

15 El ácido glucónico que se puede obtener por oxidación selectiva de la glucosa se caracteriza por tener una gran pureza, con un contenido de ácido glucónico mayor del 95%, preferiblemente mayor del 97%, con mayor preferencia mayor del 98% y sobre todo mayor del 99% en el producto total de oxidación

20 Tras unas etapas adicionales de purificación, si es preciso, con el empleo de procesos adecuados como los tipo cromatográfico, el ácido glucónico obtenible por el método de la presente invención se puede usar como aditivo para productos alimenticios, bebidas o piensos, para aplicaciones cosméticas y farmacéuticas o como detergente, por ejemplo en productos de limpieza. El ácido glucónico tiene, por ejemplo, excelentes propiedades como antioxidante. Asimismo es conocido que el ácido glucónico es un agente muy bueno para el cuidado de la piel.

25 El ácido maltobiónico que se puede obtener por oxidación selectiva de la maltosa se caracteriza por tener una gran pureza, con un contenido de ácido maltobiónico superior al 95%, preferiblemente superior al 97%, con mayor preferencia superior al 98% y sobre todo superior al 99% en el producto total de oxidación

30 Tras unas etapas adicionales de purificación, si es necesario, el ácido maltobiónico obtenible por el método de la presente invención se puede usar como aditivo para productos alimenticios, bebidas o piensos o para aplicaciones farmacéuticas. El ácido maltobiónico, después de purificarlo por cromatografía de intercambio iónico, por ejemplo, se puede convertir en lactona y luego se puede condensar, por ejemplo, con 1,3-diamino-2-propanal, obteniéndose la bis-amida del ácido maltobiónico, que puede emplearse como anticoagulante y/o antitrombótico.

35 El ácido lactobiónico que se puede obtener por oxidación selectiva de la lactosa se caracteriza por tener una gran pureza, con un contenido de ácido lactobiónico superior al 95%, preferiblemente superior al 97%, con mayor preferencia superior al 98% y sobre todo superior al 99% en el producto total de oxidación

40 Tras unas etapas adicionales de purificación, si es necesario, el ácido lactobiónico obtenible por el método de la presente invención se puede usar como aditivo para productos alimenticios, bebidas o piensos y para aplicaciones cosméticas o farmacéuticas. Por sus propiedades higroscópicas el ácido lactobiónico puede captar la humedad de la atmósfera formando una matriz gelatinosa natural que contiene aproximadamente 14% de agua. Por su capacidad para formar tal tipo de matriz gelatinosa, el ácido lactobiónico, al igual que el ácido glucónico, constituye un agente excelente para cuidar la piel. Asimismo el ácido lactobiónico tiene excelentes características para formar quelatos metálicos y por lo tanto se puede emplear en la preparación de una solución para trasplantes, como por ejemplo la solución Wisconsin para trasplantes, que sirve para transportar y conservar los órganos que van a ser trasplantados. El ácido lactobiónico también se puede usar como potenciador en los detergentes en polvo, hasta un contenido del 40% de ácido lactobiónico. Como el ácido lactobiónico tiene un suave sabor agridulce también se puede usar para elaborar productos alimenticios y piensos.

45 Por tanto la presente invención se refiere al uso de un producto de oxidación que puede obtenerse en forma de una mezcla que contiene una gran proporción de ácido glucónico y ácido maltobiónico, la cual puede obtenerse mediante la oxidación de maltodextrina.

50 Un producto que contenga ácido glucónico y ácido maltobiónico, obtenido por oxidación selectiva de maltodextrina, se puede usar especialmente para elaborar productos alimenticios y composiciones farmacéuticas, después, si es preciso, de unas etapas adicionales de purificación, sobre todo para enriquecerlo más en ácido glucónico y ácido maltobiónico.

55

60

65

Como producto de oxidación se puede obtener uno con gran contenido de ácido maltobiónico, mediante la oxidación selectiva de un jarabe de almidón. El producto resultante de la oxidación del jarabe de almidón se puede emplear especialmente para elaborar productos alimenticios y piensos.

5 La presente invención se refiere asimismo al empleo de un catalizador de oro que comprende partículas de oro nanodispersas sobre un soporte de óxido metálico, para oxidar selectivamente al menos un hidrato de carbono, una mezcla de hidratos de carbono o una composición que lo(s) contenga. Para la oxidación selectiva del hidrato de carbono, de la mezcla o de una composición que los contenga se trata preferentemente según la presente invención de un catalizador de oro cuyo soporte es de  $\text{TiO}_2$ . El catalizador de oro con el soporte de  $\text{TiO}_2$  empleado según la  
10 presente invención contiene aproximadamente 0,1% hasta 5% de oro, con preferencia 0,5% hasta 1% de oro, con especial preferencia 0,5% de oro. En otra forma de ejecución preferida el catalizador de oro empleado según la presente invención comprende un soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El catalizador de oro con el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  empleado según la presente invención contiene aproximadamente 0,1% hasta 5% de oro, con preferencia 0,5% hasta 1% de oro. El hidrato de carbono oxidable puede tener tanto forma de aldosa como de 2-cetosa. El hidrato de carbono oxidable  
15 puede ser un monosacárido, un oligosacárido, una mezcla de ellos o una composición que lo(s) contenga. Cuando el monosacárido oxidable es glucosa, el producto de oxidación resultante mediante el empleo del catalizador de oro es el ácido glucónico. Cuando el oligosacárido oxidable es una disacárido-aldosa como la maltosa, el producto de oxidación resultante es el ácido maltobiónico. Cuando el oligosacárido oxidable es una disacárido-aldosa como la lactosa, el producto de oxidación resultante es ácido el lactobiónico. En otras formas de ejecución el catalizador de  
20 oro según la presente invención se puede usar para oxidar maltodextrina o un jarabe de almidón.

Por tanto la presente invención también se refiere al uso de un catalizador de oro sobre un soporte de óxido metálico para preparar uno o varios ácidos aldónicos a partir de uno o varios hidratos de carbono de tipo aldosa. La presente invención también se refiere al uso de un catalizador de oro sobre un soporte de óxido metálico para preparar uno o  
25 varios ácidos aldónicos a partir de uno o varios hidratos de carbono en forma de 2-cetosa, transformado primero los hidratos de carbono de la forma 2-cetosa en sus formas tautómeras de aldosa y oxidándolos luego selectivamente.

La presente invención se explica con mayor detalle mediante las siguientes figuras y ejemplos. En las figuras se representa:

30 Figura 1 cromatograma de la mezcla de los productos resultantes de la oxidación catalítica de la glucosa con catalizadores de platino y paladio, obtenido mediante un detector UV. A: catalizador de Pt-Bi/C; B: catalizador de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Figura 2 cromatograma de los productos resultantes de la oxidación catalítica de la glucosa con catalizadores de oro según la presente invención, obtenido mediante un detector UV. A: catalizador con 0,95% de Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; B: catalizador con 0,5% de Au/ $\text{TiO}_2$ .  
35

Figura 3 cromatograma de los productos resultantes de la oxidación catalítica de la lactosa con catalizadores de platino, de paladio y de oro, obtenido mediante un detector UV. A: catalizador de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; B: catalizador de Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; C: catalizador con 0,5% de Au/ $\text{TiO}_2$ .

Figura 4 cromatograma de los productos resultantes de la oxidación catalítica de la maltosa con catalizadores de platino, de paladio y de oro, obtenido mediante un detector UV. A: catalizador de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; B: catalizador de Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; C: catalizador con 0,5% de Au/ $\text{TiO}_2$ .  
40

Figura 5 cromatograma de los productos resultantes de la oxidación catalítica de la maltodextrina al emplear catalizadores de platino, de paladio y de oro, obtenido mediante un detector UV. A: catalizador de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; B: catalizador de Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; C: catalizador con 0,5% de Au/ $\text{TiO}_2$ .  
45

### Ejemplo de referencia

#### Oxidación de glucosa con catalizadores de platino y paladio

50 Se empleó un catalizador con 5% de platino y 5% de bismuto sobre soporte de carbono (de la firma Degussa), un catalizador con 5% de platino sobre un soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (de la firma Engelhard) y un catalizador con 5% de paladio sobre un soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La glucosa se oxidó en las siguientes condiciones de reacción:

55 Volumen de reacción (lote): 500 ml  
Cantidad de catalizador: 1 g/l  
Concentración inicial de sustrato: 100 mmoles/l  
Valor del pH: 11  
Temperatura: 40°C  
Presión: 1 bar  
60 Caudal de gas  $\text{O}_2$ : 500 ml/min  
Velocidad de agitación: 700 rpm

Los resultados de la oxidación de la glucosa obtenidos mediante el uso de los catalizadores anteriormente citados están indicados en la siguiente tabla 1.

65

Tabla 1: comparación de los catalizadores de Pt y Pd respecto a la oxidación de la glucosa, actividad inicial hasta el 10% de conversión y formación de fructosa por isomerización

Propiedad	Pt (5%) Bi (5%) /C	5% de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Conversión de glucosa en %*	> 95	> 95	90
Actividad inicial en mmoles <sub>glucosa</sub> /(g <sub>metal</sub> ·min)	19	62	76
Selectividad para ácido glucónico en %	85	83	92
Selectividad para otros productos de oxidación en %**	11	12	4
Selectividad para fructosa en %	2,5	2,5	< 0,5
* grado de conversión al cual se interrumpió la reacción			
** otros productos de oxidación: ácido glucurónico, ácido 2- y 5-cetoglucónico, así como ácido glucárico			

5 La tabla 1 indica que en la oxidación de la glucosa los catalizadores corrientes de platino y paladio solo tienen una selectividad moderada para la formación de ácido glucónico y que se obtienen cantidades considerables de otros productos de oxidación como ácido glucurónico, ácido glucárico, ácido 2-cetoglucónico y ácido 5-cetoglucónico. Este espectro de productos también puede verse en la figura 1, que muestra el cromatograma de los productos obtenido mediante un detector UV. De los resultados obtenidos se desprende que los catalizadores corrientes de platino y paladio empleados habitualmente no son adecuados para la producción selectiva de ácido glucurónico por oxidación de glucosa.

#### Ejemplo 1:

#### 15 Oxidación de glucosa mediante catalizadores de oro

Para este ejemplo se usaron los siguientes tipos de catalizador:

- 20 A: 1% de Au/C Tipo 138 (ACA) (comparativo)  
 B: 0,95% de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ACA) (de la presente invención)  
 C: 0,7% de Au/C Tipo 11 (ACA) (comparativo)  
 D: 1% de Au/TiO<sub>2</sub> Tipo 5 (ACA) (de la presente invención)  
 E: 0,5% de Au/TiO<sub>2</sub> Tipo 102 (ACA) (de la presente invención)  
 F: 0,5% de Au/TiO<sub>2</sub> Tipo 149 (ACA) (de la presente invención)

25 La glucosa se oxidó en las siguientes condiciones de reacción:

- 30 Volumen de reacción (lote): 500 ml  
 Cantidad de catalizador: 1 g/l  
 Concentración inicial de sustrato: 100 mmoles/l  
 Valor del pH: 11  
 Temperatura: 40°C  
 Presión: 1 bar  
 Caudal de gas O<sub>2</sub>: 500 ml/min  
 35 Velocidad de agitación: 700 rpm

Los resultados de la oxidación de la glucosa obtenidos mediante el uso de los catalizadores anteriormente citados están indicados en la tabla 2.

40 Tabla 2: comparación de la selectividad de distintos catalizadores de oro respecto a la oxidación de la glucosa, actividad inicial hasta el 10% de conversión y formación de fructosa por isomerización

Propiedad	A	B	C	D	E	F
Conversión de glucosa en %*	93	97	88	74	95	100
Actividad inicial en mmoles <sub>glucosa</sub> /(g <sub>metal</sub> ·min)	156	133	390	105	371	550
Selectividad para ácido glucónico en %	95	95	97	95	98	98
Selectividad para otros productos de oxidación en %**	0	< 2	< 1	0	0	< 1
Selectividad para fructosa en %	5	3	2	5	1	1
* grado de conversión al cual se interrumpió la reacción						
** otros productos de oxidación: ácido glucurónico, ácido 2- y 5-cetoglucónico, ácido glucárico						

45 De la tabla 2 se desprende que la actividad de los catalizadores de oro empleados en la oxidación de la glucosa es de mayor orden de magnitud que la de los catalizadores de platino y paladio utilizados en el ejemplo comparativo, o incluso superior.

Además la tabla 2 muestra la actividad extraordinariamente elevada de los catalizadores de oro empleados para la formación de ácido glucónico a partir de glucosa. En la figura 2 también puede verse la gran selectividad para la

producción de ácido glucónico de los catalizadores de oro utilizados. Al usar el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> (catalizador F) (figura 2B) solo se forma ácido glucónico, mientras que otros productos de oxidación son indetectables. En cambio al usar el catalizador de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (catalizador B), además de ácido glucónico también se forman pequeñas cantidades de otros productos de oxidación como glucurónico, ácido glucárico y ácido 5-cetoglucónico. No obstante la cantidad de estos productos de oxidación es claramente inferior a la de los productos de oxidación obtenidos mediante el uso de catalizadores de platino y paladio.

Con el uso de los catalizadores de oro empleados según la presente invención también se comprobó que el grado de isomerización de la fructosa es muy bajo, aunque la propia fructosa ya no se oxida más.

Los resultados obtenidos demuestran que los catalizadores de oro utilizados según la presente invención son mucho más adecuados para preparar ácido glucónico a partir de glucosa que los catalizadores a base de platino y paladio usados en el ejemplo comparativo.

## Ejemplo 2:

### Oxidación de glucosa con catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>

El catalizador con 0,5% de Au sobre soporte de TiO<sub>2</sub> (catalizador G) descrito en el ejemplo 1 se escogió para otras investigaciones posteriores, ensayando la oxidación de glucosa en condiciones de reacción variables.

De no indicarse lo contrario se emplearon las mismas condiciones de reacción citadas en el ejemplo 1.

#### Influencia del pH en la oxidación de la glucosa

Los resultados de la oxidación de la glucosa obtenidos a diferentes valores de pH mediante el uso del catalizador con 0,5% de Au/TiO<sub>2</sub> (catalizador G) están indicados en la tabla 3.

Tabla 3: oxidación de glucosa a diferentes valores de pH mediante un catalizador con 0,5% de Au/TiO<sub>2</sub>, actividad inicial hasta el 10% de conversión y formación de fructosa por isomerización

Propiedad	pH 7	pH 9	pH 11
Conversión de glucosa en %*	80	100	100
Actividad inicial en mmoles <sub>glucosa</sub> /(g <sub>metal</sub> ·min)	194	416	550
Selectividad para ácido glucónico en %	> 99	> 99,5	98
Selectividad para otros productos de oxidación en %**	< 0,5	0	< 0,5
Selectividad para fructosa en %	0	0	1

\* grado de conversión al cual se interrumpió la reacción  
 \*\* otros productos de oxidación: ácido glucurónico, ácido 2- y 5-cetoglucónico, ácido glucárico

De la tabla 3 se desprende que la actividad del catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> es algo menor en el intervalo de pH alcalino débil hasta neutro, mientras que la selectividad sigue aumentando.

#### Influencia de la temperatura en la oxidación de la glucosa

En la tabla 4 están indicados los resultados de la oxidación de la glucosa obtenidos mediante el uso del catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, a pH 9 y a una concentración inicial de glucosa de 250 mmoles/l.

Tabla 4: oxidación de glucosa mediante un catalizador con 0,5% de Au/TiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, a una concentración inicial de glucosa de 250 mmoles/l y a pH 9, actividad inicial hasta el 10% de conversión y formación de fructosa por isomerización

Propiedad	40°C	50°C	70°C
Conversión de glucosa en %*	95	100	100
Actividad inicial en mmoles <sub>glucosa</sub> /(g <sub>metal</sub> ·min)	320	1056	1404
Selectividad para ácido glucónico en %	> 99,5	> 99	95,5
Selectividad para otros productos de oxidación en %**	< 0,1	< 0,1	< 0,2
Selectividad para fructosa en %	0	< 0,5	3

\* grado de conversión al cual se interrumpió la reacción  
 \*\* otros productos de oxidación: ácido glucurónico, ácido 2- y 5-cetoglucónico, ácido glucárico

De la tabla 4 se desprende que la selectividad de la oxidación de la glucosa disminuye algo al subir la temperatura de reacción. Sin embargo ello no es debido a la formación de otros productos de oxidación diferentes del ácido glucónico, sino casi exclusivamente a la mayor formación de fructosa por aumento de la velocidad de isomerización de glucosa a fructosa.

Influencia de la concentración inicial de glucosa en la oxidación de la glucosa

En la tabla 5 está representada la influencia de la concentración inicial de glucosa en la oxidación de la glucosa, mediante el uso del catalizador de 0,5% de Au/TiO<sub>2</sub> a una temperatura de 40°C y a pH 9.

5

Tabla 5: oxidación de glucosa mediante un catalizador con 0,5% de Au/TiO<sub>2</sub> a diferentes concentraciones iniciales de glucosa y a pH 9, actividad inicial hasta el 10% de conversión y formación de fructosa por isomerización

Propiedad	10 mmoles/l	250 mmoles/l	1100 mmoles/l
Conversión de glucosa en %*	40	95	100
Actividad inicial en mmoles <sub>glucosa</sub> /(g <sub>metal</sub> ·min)	20	320	1200
Selectividad para ácido glucónico en %	99,4	99,6	99,2
Selectividad para otros productos de oxidación en %**	0	0	0
Selectividad para fructosa en %	0,6	< 0,1	0,4
* grado de conversión al cual se interrumpió la reacción			
** otros productos de oxidación: ácido glucurónico, ácido 2- y 5-cetoglucónico, ácido glucárico			

De los resultados mostrados en la tabla 5 es evidente que el catalizador de oro empleado tiene una actividad y una selectividad excelentes, incluso en soluciones concentradas de glucosa (1100 mmoles/l; aproximadamente 20% de glucosa/l), transformando más glucosa en el mismo tiempo de reacción.

**Ejemplo 3:**

15

**Estabilidad a largo plazo del catalizador de 0,5% de Au/TiO<sub>2</sub> en la oxidación de glucosa**

La estabilidad a largo plazo del catalizador de 0,5% de Au/TiO<sub>2</sub> (catalizador G en el ejemplo 1) se ensayó en forma de repetidas cargas de prueba. Para ello se realizó durante el día una oxidación de glucosa. Durante la noche o el fin de semana se dejó el catalizador en la solución reactiva, formada básicamente por una solución acuosa de ácido glucónico, de manera que el catalizador pudiera precipitar. Al día siguiente se decantó el sobrenadante, el reactor se llenó con nueva solución de glucosa y se llevó a cabo la siguiente oxidación de glucosa. En total se hicieron 17 cargas de prueba a pH 9, a una temperatura de 40°C y a una concentración inicial de glucosa de 250 mmoles/l (que corresponde aproximadamente a 4,5% de glucosa). Las demás condiciones de reacción fueron como las descritas en el ejemplo 1. En la tabla 6 figuran los resultados de algunas cargas de prueba escogidas.

25

Tabla 6: ensayo de estabilidad a largo plazo de la oxidación de glucosa con un catalizador de 0,5% Au/TiO<sub>2</sub> a una concentración inicial de glucosa de 250 mmoles/l, a una temperatura de 40°C y a pH 9, actividad inicial hasta el 10% de conversión y formación de fructosa por isomerización

30

Propiedad	Número de carga				
	1	2	3	4	5
Conversión de glucosa en %*	95	97	99	94	56
Actividad inicial en mmoles <sub>glucosa</sub> /(g <sub>metal</sub> ·min)	320	350	460	430	570
Selectividad para ácido glucónico en %	99,5	99,7	99,6	99	99,3
Selectividad para otros productos de oxidación en %**	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Selectividad para fructosa en %	< 0,1	< 0,1	0,1	0,3	< 0,3
* grado de conversión al cual se interrumpió la reacción					
** otros productos de oxidación: ácido glucurónico, ácido 2- y 5-cetoglucónico, ácido glucárico					

Los resultados mostrados en la tabla 6 indican que las propiedades catalíticas del catalizador de oro se pueden considerar constantes durante el periodo de prueba analizado y, por tanto, que el catalizador tiene un tiempo de vida extraordinariamente elevado. En estos ensayos, con 0,5 g del catalizador de 0,5% Au/TiO<sub>2</sub> se convirtió casi al 100% un total de aproximadamente 360 g de glucosa en ácido glucónico, lo cual supone unas 145 t de glucosa/kg de oro. Posiblemente este valor es aún mayor, porque en el cálculo no se han tenido en cuenta las mermas de catalizador por la toma de muestras durante las pruebas. Además debe tenerse en cuenta que probablemente el catalizador permanece estable mucho más tiempo después del periodo de prueba analizado y por lo tanto este valor todavía puede aumentar.

40

**Ejemplo 4****Oxidación selectiva de lactosa con catalizadores de oro**

La lactosa es un disacárido formado por la unión 1,4 de una porción de glucosa con otra de galactosa. Para oxidar la lactosa se usó el catalizador de 0,5% Au/TiO<sub>2</sub> (catalizador G). Comparativamente también se usó el catalizador de 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Engelhard) y el catalizador de 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La oxidación de la lactosa se realizó en las siguientes condiciones de reacción:

45

Volumen de reacción (lote): 500 ml  
 Cantidad de catalizador: 1 g/l  
 Concentración inicial de sustrato: 10 mmoles/l  
 Valor del pH: 8  
 Temperatura: 80°C  
 Presión: 1 bar  
 Caudal de gas O<sub>2</sub>: 500 ml/min  
 Velocidad de agitación: 700 rpm

5 La tabla 7 muestra los resultados de la oxidación catalítica de la lactosa obtenidos con el empleo de los distintos catalizadores.

Tabla 7: uso de distintos catalizadores para la oxidación de lactosa, actividad inicial hasta el 10% de conversión

Propiedad	5% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5% Au/TiO <sub>2</sub>
Conversión a los 20 min. en % *	< 40	< 60	> 95
Actividad inicial en mmoles <sub>sustrato</sub> /(g <sub>metal</sub> ·min)	7,1	16,4	143
* estimada a partir de la curva de valoración			

15 Por problemas analíticos, la selectividad de los respectivos catalizadores para la oxidación de la lactosa solo se puede indicar cualitativamente. A tal fin sirven los cromatogramas obtenidos mediante el detector UV, que están representados en la figura 3, donde se muestran los productos de la reacción de oxidación. En la figura 3 se puede apreciar que el catalizador de oro sobre soporte de TiO<sub>2</sub> tiene una selectividad extremadamente alta respecto a la obtención de ácido lactobiónico, de modo que no puede detectarse prácticamente ningún otro producto de oxidación. En cambio la oxidación de lactosa en presencia del catalizador de platino o de paladio da lugar a una mezcla de productos diferentes de la cual el ácido lactobiónico no es el principal.

25 **Ejemplo 5**

**Oxidación selectiva de maltosa con catalizadores de oro**

30 La maltosa es un disacárido formado por la unión 1,4 de dos unidades de glucosa, una de las cuales lleva un carbono C1 aldehídico. Ambas unidades de glucosa de la maltosa contienen respectivamente un átomo de carbono C6 alcohólico. La oxidación de la maltosa se realizó mediante el catalizador de 0,5% Au/TiO<sub>2</sub> (catalizador G). Como comparación también se oxidó maltosa empleando el catalizador de 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Engelhard) y el catalizador de 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La oxidación de la maltosa se realizó en las siguientes condiciones de reacción:

35 Volumen de reacción (lote): 500 ml  
 Cantidad de catalizador: 1 g/l  
 Concentración inicial de sustrato: 10 mmoles/l  
 Valor del pH: 8  
 Temperatura: 80°C  
 Presión: 1 bar  
 40 Caudal de gas O<sub>2</sub>: 500 ml/min  
 Velocidad de agitación: 700 rpm

La tabla 8 muestra los resultados obtenidos de la oxidación de la maltosa.

45 Tabla 8: uso de distintos catalizadores para la oxidación de maltosa, actividad inicial hasta el 10% de conversión

Propiedad	5% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5% Au/TiO <sub>2</sub>
Conversión a los 20 min. en % *	< 80	100	100
Actividad inicial en mmoles <sub>sustrato</sub> /(g <sub>metal</sub> ·min)	12,3	22,2	110
* estimada a partir de la curva de valoración			

50 Por problemas analíticos, la selectividad de la oxidación de la maltosa a ácido maltobiónico solo se puede indicar cualitativamente. A tal fin sirven los cromatogramas obtenidos mediante el detector UV, que están representados en la figura 4, donde se muestran los productos de la reacción de oxidación. La figura 4 muestra cromatogramas de los productos resultantes de la oxidación de la maltosa mediante los catalizadores indicados. En la figura 4 se aprecia que el catalizador de oro empleado tiene una selectividad mucho mayor para la preparación de ácido maltobiónico que los catalizadores de platino y paladio, de modo que no puede detectarse prácticamente ningún otro producto de oxidación. En cambio con el catalizador de platino o de paladio también se forman otros productos de oxidación con gran selectividad. Estos resultados demuestran que el catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> empleado también tiene, como en el caso de la oxidación de la lactosa, una gran selectividad para la oxidación de la maltosa.

**Ejemplo 6****Oxidación de maltodextrina con un catalizador de oro**

5 Las maltodextrinas son mezclas de oligosacáridos formados por la unión de unidades de glucosa mediante un enlace glicosídico 1,4. Para el ejemplo se usó Agenamalt 20.222 (maltodextrina DE 19). Según las indicaciones del fabricante la maltodextrina DE 19 utilizada tiene la siguiente composición:

10	Glucosa:	3,5-4,5% en masa seca
	Maltosa:	3,5-4,5% en masa seca
	Maltotriosa:	4,5-5,5% en masa seca
	Oligosacáridos:	el resto

15 Para oxidar la maltodextrina se empleó el catalizador de 5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Engelhard), el catalizador de 5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el catalizador de 0,5% Au/TiO<sub>2</sub> (catalizador G). La oxidación de maltodextrina se realizó en las siguientes condiciones de reacción:

20	Volumen de reacción (lote):	500 ml
	Cantidad de catalizador:	1 g/l
	Concentración inicial de sustrato:	10 mmoles/l
	Valor del pH:	8
	Temperatura:	80°C
	Presión:	1 bar
25	Caudal de gas O <sub>2</sub> :	500 ml/min
	Velocidad de agitación:	700 rpm

Por serios problemas analíticos no se puede indicar ni el grado de conversión ni la actividad para cada tipo de catalizador. No obstante con cada catalizador estudiado se desarrolla una reacción de oxidación. La figura 5 muestra una comparación cualitativa de los cromatogramas individuales de las pruebas al parar la reacción.

30 De la figura 5 se desprende que tiene lugar una oxidación considerable, sobre todo con el catalizador de Pd y con el catalizador de Au empleado según la presente invención, lo cual también es respaldado por la cantidad de KOH valorado (Pt: 0,7 ml; Pd: 2,8 ml; Au: 2,2 ml, respectivamente para t = 85 min.). Comparando la mezcla de productos obtenida al usar el catalizador de Pd con la mezcla de productos obtenida al usar el catalizador de Au se ve una clara diferencia. La sustancia con el tiempo de retención de 20,2 min. se forma claramente con mayor selectividad mediante el catalizador de Pd que mediante el catalizador de Au. Sin embargo la identidad de esta sustancia es desconocida. En cambio el catalizador de oro de la presente invención muestra mucha mayor selectividad que el catalizador de Pd para el ácido glucónico y el ácido maltobiónico.

**Ejemplo 7****Preparación de catalizadores de oro para la oxidación selectiva de hidratos de carbono**Preparación de un catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> (0,45% de Au)

45 Como material soporte se usó un hidrato de TiO<sub>2</sub> que contiene anatasa (Kronos, S<sub>BET</sub> = 288 m<sup>2</sup>/g). A una suspensión acuosa de 50 g de TiO<sub>2</sub> en un litro de agua destilada, calentada a 70°C y ajustada a pH 6,5 con NaOH 0,2 N, se le añaden gota a gota a lo largo de 3 h 500 mg de ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub> x 3 H<sub>2</sub>O) en 250 ml de agua, a pH constante y agitando intensamente. La mezcla se sigue agitando a 70°C durante una hora. Después de enfriar a temperatura ambiente se agrega una solución de citrato magnésico (2,318 g de MgHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> x 5 H<sub>2</sub>O en 50 ml de agua) cuyo pH se había ajustado previamente a 6,5 con NaOH 0,2 N. Tras 1 hora de agitación el sólido se separa por centrifugación, se lava tres veces con agua y a continuación se seca en estufa de vacío a una presión < 50 hPa durante 17 h a temperatura ambiente y 4 h a 50°C. El precursor resultante se machaca ligeramente y se calienta al aire hasta 250°C a razón de 1 K/min. y se activa durante 3 h a esta temperatura.

55 Rendimiento: 47,3 g  
TEM: predominan las partículas con d < 5 nm, partículas sueltas de d = 20 nm aproximadamente.  
Análisis ICP-OES: 0,45%

Preparación de un catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> (3% de Au)

60 Como material soporte se usó TiO<sub>2</sub>-P25 (Degussa) formado por 70% de anatasa y 30% de rutilo (S<sub>BET</sub> = 50 m<sup>2</sup>/g). A una suspensión acuosa de 20 g de TiO<sub>2</sub> en 400 ml de agua destilada, calentada a 70°C y ajustada a pH 6,5 con NaOH 0,2 N, se le añaden gota a gota durante 2,5 h 1,32 g de ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub> x 3 H<sub>2</sub>O) en 200 ml de agua, a pH constante y agitando intensamente. La mezcla se agita a 70°C durante una hora. Después de enfriar se agrega una solución de citrato magnésico (6,118 g de MgHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> x 5 H<sub>2</sub>O en 100 ml de agua) cuyo pH se había ajustado previamente a 6,5 con NaOH 0,2 N. Tras 1 hora de agitación el sólido se separa por centrifugación, se lava

tres veces con agua y se seca en estufa de vacío a una presión < 50 hPa durante 16 h a temperatura ambiente y 4 h a 50°C y a continuación se machaca ligeramente. El precursor resultante se calienta al aire hasta 250°C a razón de 1 K/min. y se activa durante 3 h a esta temperatura.

Rendimiento: 20,5 g

5 TEM: partículas pequeñas regularmente distribuidas de  $d = 1-4$  nm.

Análisis ICP-OES: contenido de Au = 3,03%

#### Preparación de un catalizador de Au/TiO<sub>2</sub> (1% de Au)

10 Como material soporte se usó un hidrato de TiO<sub>2</sub> que lleva anatasa (Kronos), el cual se calcinó a 400°C antes de recubrirlo con una disolución de sol de oro estabilizado con polímero ( $S_{BET} = 130$  m<sup>2</sup>/g). A una disolución formada por 80 mg de ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub> x 3 H<sub>2</sub>O) en 400 ml de agua se le añadieron gota a gota 2 ml de NaOH 0,1 N. Agitando fuertemente se agregó el polímero de estabilización coloidal (120 mg de poli(cloruro de dialildimetil-

15 oro(III) con borohidruro sódico (76 mg de NaBH<sub>4</sub> en 4 ml de agua) se agregaron enseguida 4 g del TiO<sub>2</sub> preparado anteriormente, agitando fuertemente. Tras agitar durante una hora, el catalizador se separó por centrifugación, se lavó tres veces con agua y se secó en estufa de vacío a una presión < 50 hPa durante 17 h a temperatura ambiente y 4 h a 50°C.

Rendimiento: 4 g

20 Análisis ICP-OES: contenido de Au = 1%

#### Preparación de un catalizador de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,95% de Au)

25 Como material soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se usó Puralox HP 14/150 (Sasol/Condea) con  $S_{BET} = 151$  m<sup>2</sup>/g. A una suspensión acuosa de 30 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en 600 ml de agua destilada, calentada a 70°C y ajustada a pH 7 con NaOH 0,1 N, se le añaden gota a gota a lo largo de 3 h 900 mg de ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub> x 3 H<sub>2</sub>O) en 450 ml de agua, a pH constante y agitando intensamente. La solución reactiva se sigue agitando a 70°C durante una hora. A la mezcla enfriada a temperatura ambiente se le agrega una disolución de citrato magnésico (4,172 g de MgHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> x 5 H<sub>2</sub>O en 90 ml de agua), cuyo pH se había ajustado previamente a 7 con NaOH diluido. Tras 1 hora de agitación el sólido

30 se separa por centrifugación, se lava tres veces con agua y se seca en la estufa de vacío a una presión < 50 hPa durante 17 h a temperatura ambiente y 4 h a 50°C, y a continuación se machaca ligeramente. El precursor obtenido se calienta al aire hasta 250°C a razón de 1 K/min. y se activa durante 3 h a esta temperatura.

Rendimiento: 27,3 g

TEM: predominan las partículas con  $d = 1-2$  nm.

35 Análisis ICP-OES: contenido de Au = 0,95%

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para oxidar selectivamente al menos un hidrato de carbono, una mezcla de hidratos de carbono o una composición que lo(s) contenga, haciendo reaccionar con oxígeno una solución acuosa del hidrato de carbono, de la mezcla o de la composición en presencia de un catalizador de oro formado por partículas de oro nanodispersas sobre un soporte de óxido metálico, con lo cual un grupo aldehído en el átomo de carbono C1 del o de los hidratos de carbono se oxida selectivamente a un grupo carboxilo o bien se introduce un grupo aldehído en el átomo de carbono C1 de una 2-cetosa y se oxida selectivamente a un grupo carboxilo.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en que el soporte de óxido metálico del catalizador de oro es de  $\text{TiO}_2$ .
3. Método según la reivindicación 2, en que el catalizador de oro sobre soporte de  $\text{TiO}_2$  contiene 0,1% hasta 5% de oro aproximadamente, con preferencia 0,5% hasta 1% de oro aproximadamente.
- 15 4. Método según la reivindicación 1, en que el soporte de óxido metálico del catalizador de oro es de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
5. Método según la reivindicación 4, en que el catalizador de oro sobre soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contiene 0,1% hasta 5% de oro aproximadamente, con preferencia 0,5% hasta 1% de oro aproximadamente.
- 20 6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, en que la oxidación se realiza a un pH de 7 hasta 11.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, en que la oxidación se realiza a una temperatura de 20°C hasta 140°C, preferiblemente de 40°C hasta 90°C.
- 25 8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, en que la oxidación se realiza a una presión de 1 bar hasta 25 bar.
9. Método según una de las reivindicaciones 1 a 8, en que se burbujea oxígeno y/o aire a través de la solución acuosa del hidrato de carbono, de la mezcla o de la composición durante la oxidación.
- 30 10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, en que la relación entre la cantidad del o de los hidratos de carbono o de la mezcla a oxidar y la cantidad de oro contenida en el soporte metálico es superior a 1000.
- 35 11. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, en que el hidrato de carbono oxidable es una aldosa con un grupo aldehído en el átomo de carbono C1.
12. Método según una de las reivindicaciones 1 a 10, en que el hidrato de carbono para oxidar está en forma de una 2-cetosa que primero se transforma en la forma tautómera de aldosa oxidable
- 40 13. Método según la reivindicación 11 o 12, en que el hidrato de carbono oxidable es un monosacárido, un oligosacárido, una mezcla de ellos o una composición que lo(s) contenga.
- 45 14. Método según una de las reivindicaciones 11 a 13, en que el monosacárido oxidable es glucosa, galactosa, manosa, xilosa o ribosa.
- 50 15. Método según la reivindicación 14, en que como producto de oxidación de la glucosa se obtiene ácido glucónico.
16. Método según la reivindicación 13, en que el oligosacárido oxidable es un disacárido.
- 55 17. Método según la reivindicación 16, en que el disacárido es una aldosa como maltosa, lactosa, celobiosa o isomaltosa.
18. Método según la reivindicación 17, en que como producto de oxidación de la maltosa se obtiene ácido maltobiónico.
- 60 19. Método según la reivindicación 17, en que como producto de oxidación de la lactosa se obtiene ácido lactobiónico.
- 65 20. Método según la reivindicación 16, en que el disacárido es una 2-cetosa como palatinosa.
21. Método según la reivindicación 13, en que el hidrato de carbono oxidable es maltodextrina.
22. Método según la reivindicación 13, en que el hidrato de carbono oxidable es un jarabe de almidón.
23. Uso de un catalizador de oro formado por partículas de oro nanodispersas sobre un soporte de óxido metálico

para oxidar selectivamente al menos un hidrato de carbono, una mezcla de hidratos de carbono o una composición que lo(s) contenga a los correspondientes ácidos aldónicos.

- 5
- 24.** Uso según la reivindicación 23, en que el soporte de óxido metálico del catalizador de oro es de  $TiO_2$ .
- 25.** Uso según la reivindicación 24, en que el catalizador de oro sobre soporte de  $TiO_2$  contiene 0,1% hasta 5% de oro aproximadamente, con preferencia 0,5% hasta 1% de oro aproximadamente.
- 10
- 26.** Uso según la reivindicación 23, en que el soporte de óxido metálico del catalizador de oro es de  $Al_2O_3$ .
- 27.** Uso según la reivindicación 26, en que el catalizador de oro sobre soporte de  $Al_2O_3$  contiene 0,1% hasta 5% de oro aproximadamente, con preferencia 0,5% hasta 1% de oro aproximadamente.
- 15
- 28.** Uso según una de las reivindicaciones 23 a 27, en que el hidrato de carbono oxidable es un monosacárido, un oligosacárido, una mezcla de ellos o una composición que lo(s) contenga.
- 29.** Uso según la reivindicación 28, en que el monosacárido oxidable es glucosa, galactosa, manosa, xilosa o ribosa.
- 20
- 30.** Uso según la reivindicación 29, en que como producto de oxidación de la glucosa se obtiene ácido glucónico.
- 31.** Uso según la reivindicación 28, en que el oligosacárido oxidable es una disacárido-aldosa.
- 25
- 32.** Uso según la reivindicación 31, en que la disacárido-aldosa oxidable es maltosa, lactosa, celobiosa o isomaltosa.
- 33.** Uso según la reivindicación 32, en que como producto de oxidación de la maltosa se obtiene ácido maltobiónico.
- 30
- 34.** Uso según la reivindicación 32, en que como producto de oxidación de la lactosa se obtiene ácido lactobiónico.
- 35.** Uso según la reivindicación 28, en que el oligosacárido oxidable es una disacárido-cetosa.
- 35
- 36.** Uso según la reivindicación 35, en que la disacárido-cetosa oxidable es palatinosa.
- 37.** Uso según la reivindicación 28, en que el hidrato de carbono oxidable es maltodextrina.
- 40
- 38.** Uso según la reivindicación 28, en que el hidrato de carbono oxidable es un jarabe de almidón.

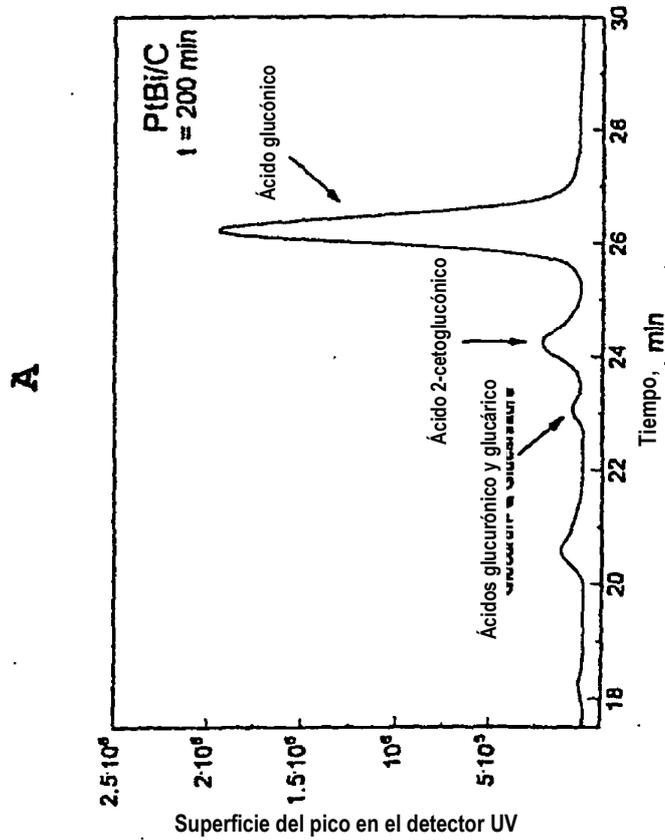
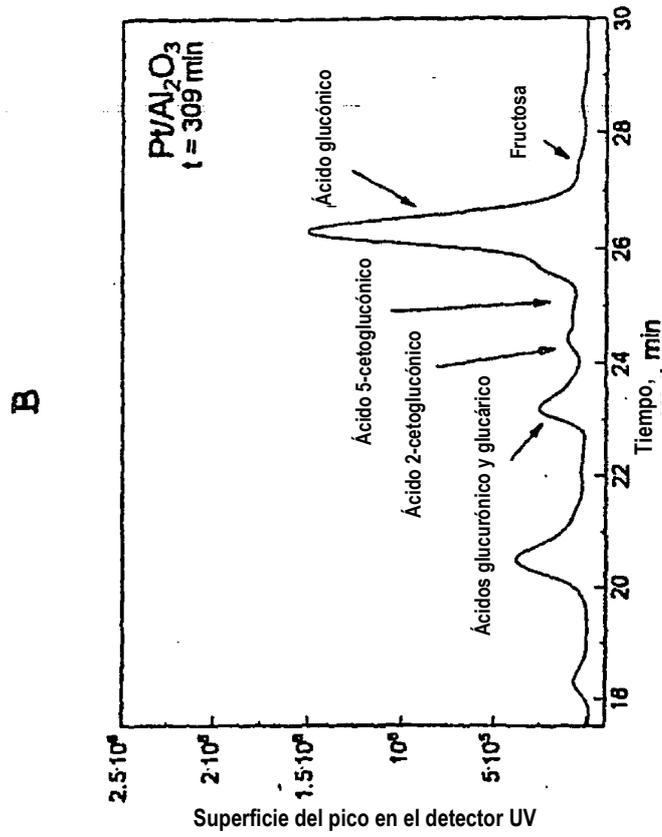


Figura 1

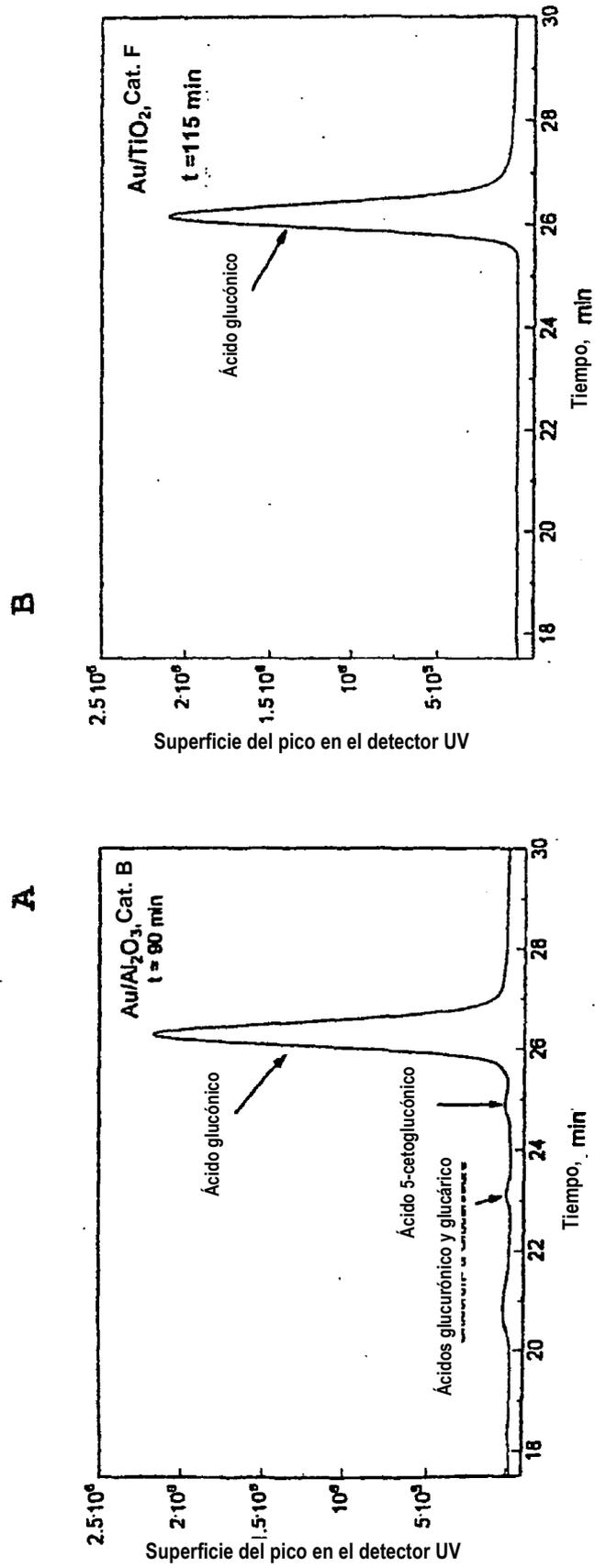


Figura 2

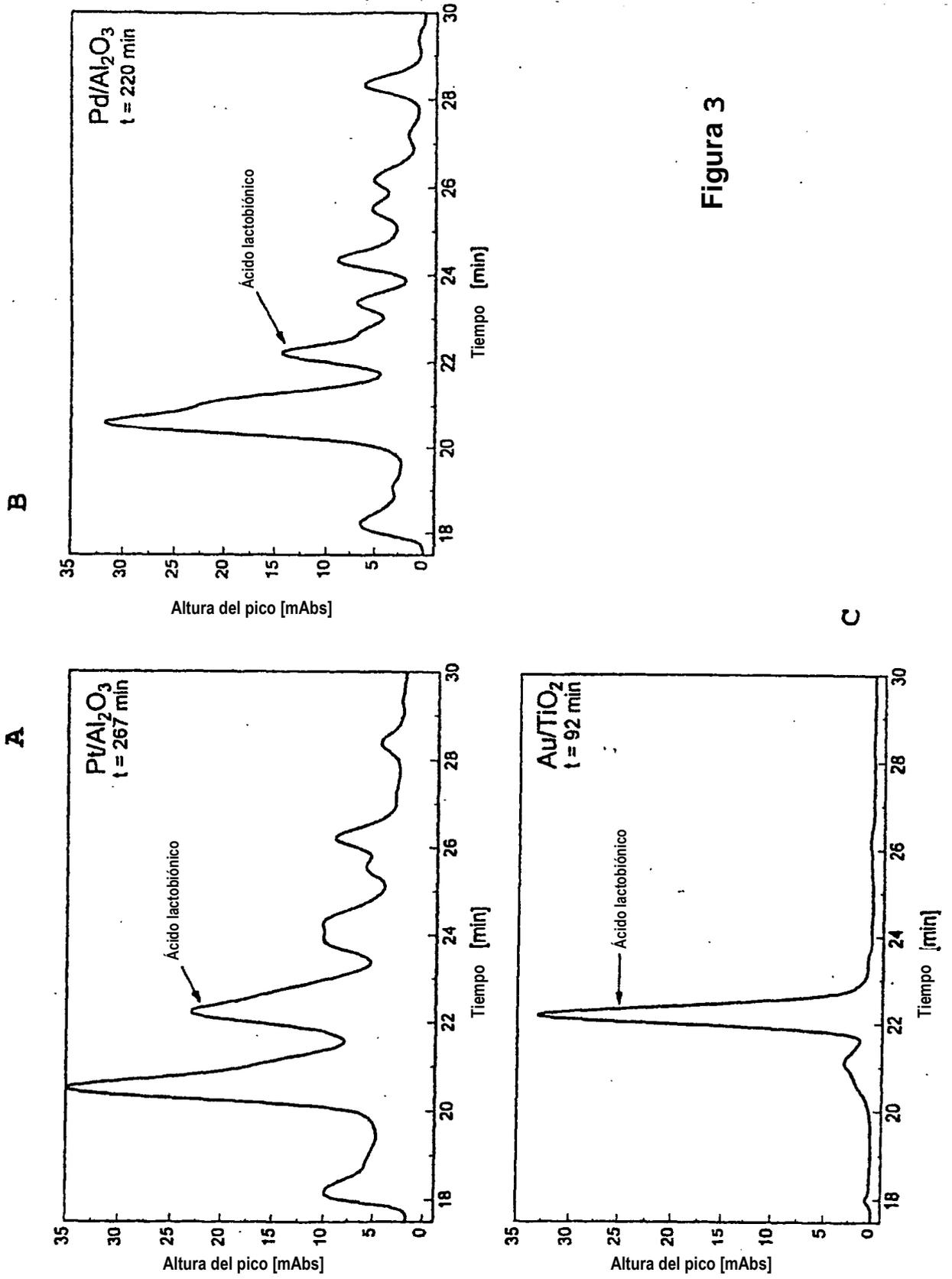


Figura 3

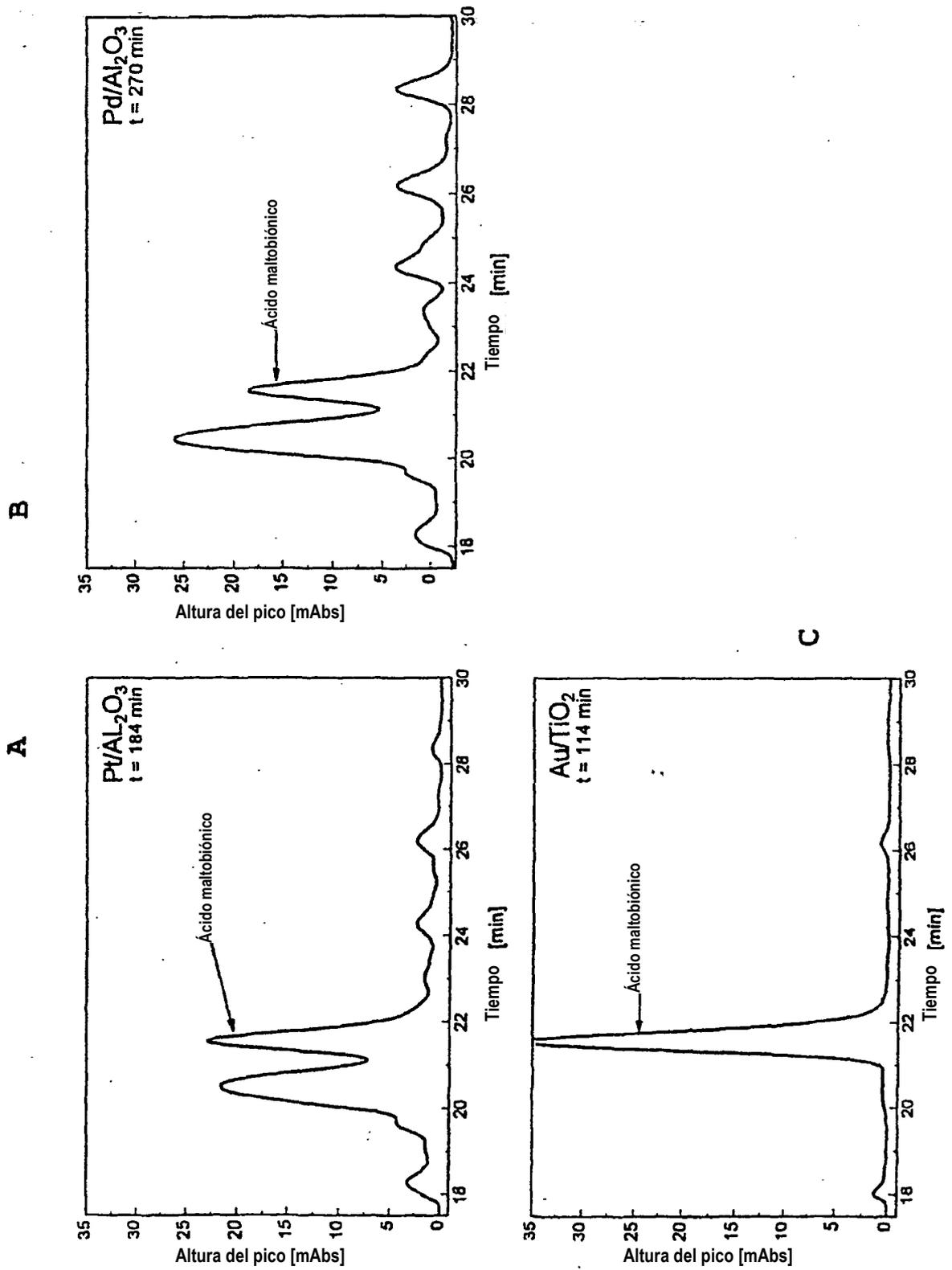


Figura 4

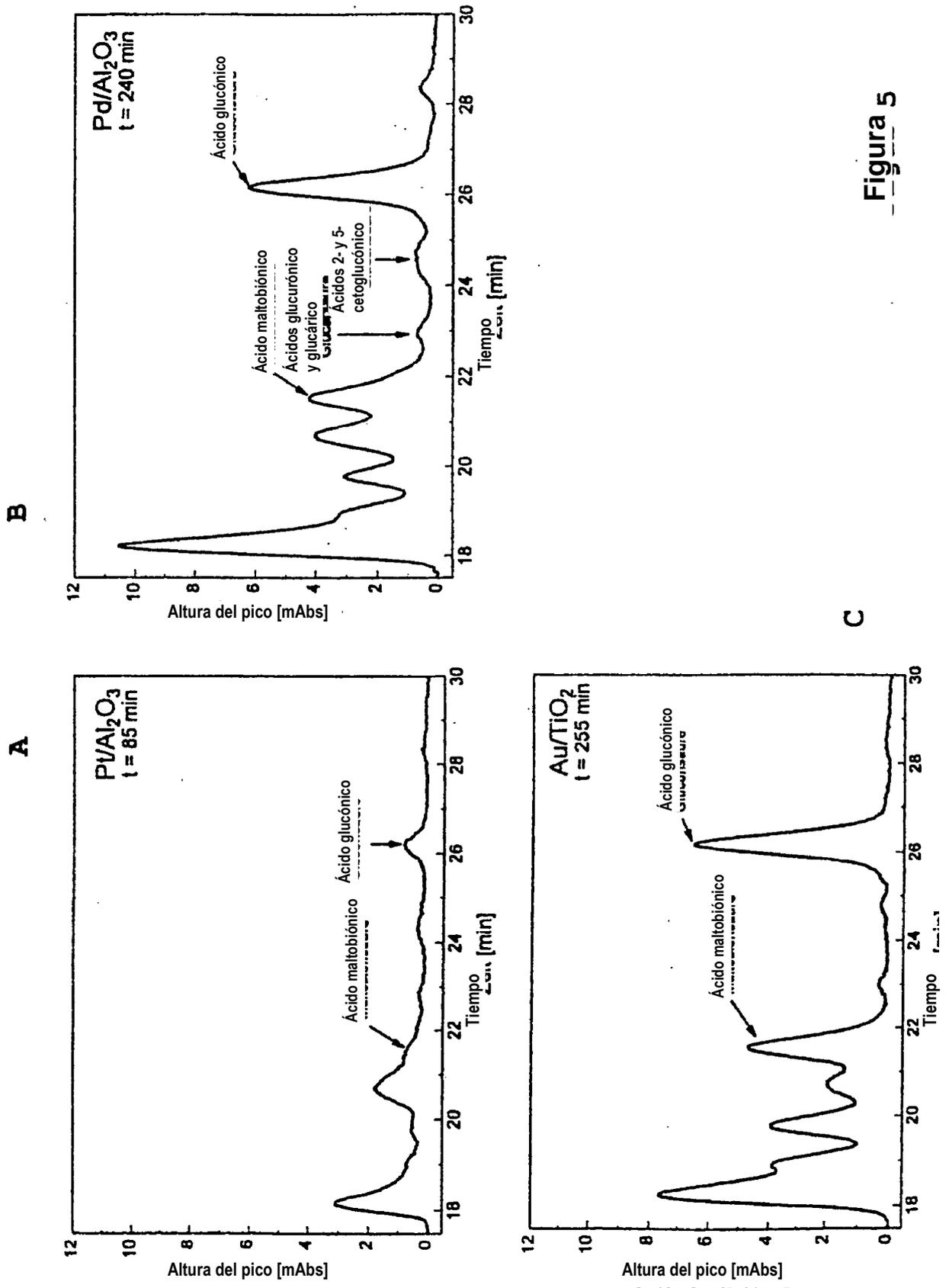


Figura 5