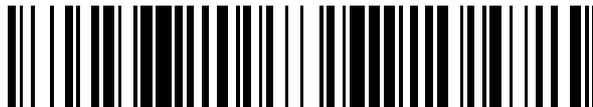


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 678**

51 Int. Cl.:

C07C 51/235 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2004 E 10011677 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2332900**

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 y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.05.2015

73 Titular/es:

**SÜDZUCKER AG MANNHEIM/OCHSENFURT
(100.0%)**

**Maximilianstrasse 10
68165 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

**KOWALCZYK, JÖRG;
Begli, ALIREZA HAJI;
PRÜSSE, ULF;
BERNDT, HEINZ y
PITSCH, IRENE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 536 678 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 para oxidar selectivamente un hidrato de carbono en presencia de un catalizador de oro que lleva partículas de oro nanodispersas sobre un soporte de carbono, así como a los productos de oxidación de ácidos aldónicos obtenidos mediante el uso de este método.

10 En la elaboración de queso y en la industria procesadora de leche se obtienen anualmente a nivel mundial unos 1,2 millones de toneladas de lactosa como producto residual. La lactosa es el componente de hidrato de carbono más importante de la leche, pero hasta la fecha no ha tenido apenas consideración económica. Una de las razones de ello hay que buscarla en la intolerancia a la lactosa de parte de la población. Las personas intolerantes a la lactosa no pueden beneficiarse de ella y en caso de consumirla reaccionan con síntomas de incompatibilidad como diarrea. Solo una parte bastante pequeña de la lactosa resultante tiene un aprovechamiento económico, por ejemplo como
15 sustrato de fermentación, como relleno o para elaborar alimentos dietéticos. Sin embargo la mayor parte de las cantidades de lactosa producidas se elimina en las plantas de tratamiento de aguas residuales de los fabricantes, lo cual puede perturbar el equilibrio ecológico de los recursos acuíferos. No obstante, como la lactosa se encuentra en grandes cantidades y es una materia prima muy barata hay mucho interés en revalorizar este hidrato de carbono. Por tanto, recientemente se han desarrollado varias reacciones de separación y transformación enzimática en las
20 cuales se usa lactosa como material de partida para elaborar productos más valiosos.

Así, por oxidación de la lactosa se puede obtener ácido lactobiónico, que es de sumo interés para una serie de aplicaciones. Para producir ácido lactobiónico se usa hasta la fecha un método enzimático mediante el empleo de los enzimas celobiosa-deshidrogenasa y hexosa-oxidasa. El rendimiento insatisfactorio de la reacción con celobiosa-deshidrogenasa, por ejemplo, se puede incrementar empleando el enzima lacasa, el cual reoxida los mediadores redox reducidos durante la reacción. Por su excelente capacidad de formar quelatos metálicos el ácido lactobiónico se usa, entre otras cosas, en la llamada "solución Wisconsin" para trasplantes, ya que puede disminuir los daños oxidativos causados por iones metálicos durante el almacenamiento de los órganos destinados a trasplantes. El ácido lactobiónico se puede usar asimismo como coadyuvante biodegradable para detergentes en polvo, los cuales
25 pueden contener hasta un 40% de ácido lactobiónico. Como el ácido lactobiónico tiene un suave sabor agrí dulce hay otras posibilidades de uso en la tecnología alimentaria.

Para otros ácidos aldónicos o ácidos aldónicos de oligosacáridos también existe un gran potencial de uso en la industria farmacéutica, en la fabricación de productos cosméticos y en la tecnología alimentaria. Actualmente los ácidos aldónicos se producen, sobre todo, mediante la transformación microbiana o enzimática de los respectivos mono- u oligosacáridos. Así, por ejemplo, la glucosa se puede transformar en ácido glucónico mediante *Acetobacter methanolicus*. Sin embargo la fabricación enzimática de ácidos aldónicos tiene en general una productividad más bien baja y por motivos de protección medioambiental tampoco está exenta de problemas. Por consiguiente hay gran interés en métodos de oxidación alternativos que impliquen una carga mucho menor para el medio ambiente, mediante los cuales el hidrato de carbono oxidable, por ejemplo un monosacárido, se oxide al correspondiente ácido aldónico empleando un catalizador heterogéneo.

La catálisis heterogénea de una reacción de oxidación suele tener lugar en un reactor de tres fases, suspendiendo el catalizador sólido, casi siempre en forma de polvo, en una fase líquida que contiene el compuesto oxidable y durante la reacción se hace burbujear oxígeno a través de la fase líquida. Aunque la oxidación catalítica ofrece algunas ventajas considerables frente a la transformación enzimática, sobre todo en cuanto a una contaminación mucho menor del medio ambiente, tiene un claro inconveniente. Con el uso de metales la activación con dioxígeno puede provocar reacciones radicalarias que en el caso concreto de moléculas polifuncionales puede disminuir claramente la selectividad de la conversión (Sheldon y Kochi, "Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds" [*Oxidaciones de compuestos orgánicos catalizadas por metales*], 1981, Academic Press, Nueva York).

Lo mejor estudiado hasta la fecha es el uso de catalizadores soportados de paladio y de platino para la oxidación de la glucosa. Se ha comprobado que el uso de estos catalizadores limita considerablemente la conversión catalítica de glucosa a ácido glucónico debido a la poca selectividad y baja velocidad de conversión. Además ambos tipos de catalizador se desactivan con bastante rapidez. Esta desactivación se debe aparentemente a un bloqueo de la superficie del catalizador causada por la adsorción de moléculas o a efectos de envenenamiento condicionados por el dioxígeno (Van Dam, Kieboom y van Bekkum, *Appl. Catal.*, 33 (1990), 187). Algunos de los factores que limitan la conversión catalítica de glucosa a ácido glucónico se pueden contrarrestar claramente mediante la introducción de promotores tales como bismuto o plomo. Además de ampliar la duración del catalizador aumentan, sobre todo, la selectividad y la velocidad de la reacción (Fiege y Wedemeyer, *Angew. Chem.*, 93 (1981), 812; Wenkin y otros, *Appl. Catal. A: General*, 148 (1996), 181).

Sin embargo el Pd y el Bi son objeto de controversia por la posibilidad de lixiviación de estas sustancias objetables desde el punto de vista toxicológico. Para incrementar la velocidad de la reacción y evitar la desactivación del catalizador se requieren unas condiciones ligeramente alcalinas. No obstante en tales condiciones se producen reacciones secundarias que disminuyen la producción de gluconato. También es una desventaja que al emplear

bases se formen gluconatos en lugar del ácido glucónico libre (Biella, Prati y Rossi, Journal of Catalysis, 206 (2002), 242-247).

5 Por tanto, para producir ácido glucónico a escala industrial sigue prefiriéndose el proceso de fermentación, a pesar de los problemas que conlleva este proceso, por ejemplo la fuerte contaminación del agua residual y la formación considerable de productos secundarios. Por este motivo es necesario desarrollar nuevos tipos de catalizador que permitan una oxidación catalítica de los hidratos de carbono para la producción de ácidos aldónicos con el uso de dióxigeno como agente oxidante y que además de una gran actividad y selectividad tengan una larga duración.

10 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 soportado sobre carbono para la oxidación selectiva de D-glucosa a ácido D-glucónico en fase líquida. Una comparación entre el catalizador de oro soportado sobre carbono y los catalizadores usuales de paladio y de platino demuestra que el catalizador de oro es superior en muchos 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 utilizado resulta concretamente mucho más estable frente a una desactivación. Otra ventaja del catalizador de oro utilizado es que no requiere ningún control externo de pH durante la conversión de la glucosa. Sin embargo los catalizadores conocidos de oro soportados sobre carbono tienen un inconveniente considerable. Por una parte, a pH decreciente se lixivia cada vez más oro del catalizador. Por otra parte, a pH creciente se favorece el crecimiento de las partículas de oro. Ambas cosas disminuyen la actividad del catalizador. La mayor disolución de partículas de oro a pH creciente va acompañada de un aumento del tamaño las mismas, lo cual se debe probablemente a que las partículas de oro pequeñas se disuelven y luego se deposita oro sobre las partículas más grandes, produciéndose una reducción de partículas de Au(I,III).

25 El problema técnico que debe resolver la presente invención consiste en proporcionar mejores catalizadores de oro en comparación con los catalizadores conocidos del estado técnico, de manera que posean una gran selectividad y actividad para oxidar hidratos de carbono a los correspondientes ácidos aldónicos y no tengan los problemas de los catalizadores de oro conocidos del estado técnico, sobre todo la caída de actividad debida a su uso repetido, cuya magnitud depende del pH, a fin de que los catalizadores de oro se puedan utilizar para fabricar ácidos aldónicos a escala industrial partiendo de hidratos de carbono adecuados. Además los catalizadores de oro mejorados deben servir para oxidar un gran número de hidratos de carbono distintos a los respectivos ácidos aldónicos.

35 El problema técnico subyacente a la presente invención se resuelve mediante un método de oxidación selectiva de al menos un oligosacárido, de una mezcla de ellos o de una composición que lo(s) contenga, haciendo reaccionar con oxígeno una solución acuosa del oligosacárido, de la mezcla o de la composición en presencia de un catalizador de oro formado por partículas de oro nanodispersas distribuidas sobre un soporte.

40 Para la oxidación selectiva de oligosacáridos se prevé en la presente invención el uso de un catalizador de oro que comprende partículas de oro nanodispersas distribuidas sobre un soporte de carbono.

Por consiguiente, según la presente invención, para la oxidación selectiva de un oligosacárido, de una mezcla de oligosacáridos o de una composición que lo(s) contenga se usa un catalizador de oro soportado sobre carbono.

45 En relación con la presente invención se entiende por "catalizador" una sustancia que rebaja la energía de activación necesaria para el desarrollo de una determinada reacción y que por tanto es capaz de aumentar la velocidad de la reacción sin aparecer en producto final de la misma. Como "catalizador de oro" se entiende un catalizador que lleva oro en forma de partículas nanodispersas distribuidas sobre un material soporte. Las nanopartículas de oro tienen un diámetro inferior a 20 nm, preferiblemente < 10 nm y con especial preferencia < 5 nm.

50 En relación con la presente invención se entiende concretamente por "soporte de carbono" un soporte de carbón activo. Los catalizadores de oro sobre soporte de carbono empleados según la presente invención se preparan preferiblemente utilizando el método de impregnación por humedad incipiente o mediante soles de oro. Los métodos adecuados para preparar catalizadores de oro soportados sobre carbono comprenden sobre todo técnicas idóneas de impregnación y soporte de coloides de oro, utilizando por ejemplo polímeros específicos. Por ejemplo, en la publicación de Prati y Martra, Gold Bulletin, 32(3) (1999), 96-101 - cuyo contenido se incorpora íntegramente como referencia en la exposición de la presente invención - se describen métodos apropiados para preparar catalizadores de oro soportados sobre carbono. Los catalizadores de oro sobre soporte de carbono empleados según la presente invención constan concretamente de nanopartículas de oro de diámetro inferior a 20 nm, preferiblemente < 10 nm, con especial preferencia < 6 nm y sobre todo < 2 nm. En la presente invención los catalizadores de oro soportados sobre carbono contienen aproximadamente 0,1% hasta 5% de oro, preferiblemente 0,5% hasta 1,0% de oro, con especial preferencia 0,5% de oro.

65 El catalizador de oro sobre soporte de carbono utilizado según la presente invención para oxidar selectivamente oligosacáridos está en forma sólida y se emplea en una fase líquida en la cual se encuentran los oligosacáridos. El gas dióxigeno empleado en la oxidación se hace burbujear a través de la fase líquida y se disuelve en ella agitando intensamente. El catalizador de oro soportado sobre carbono se usa preferiblemente en forma de polvo o granulado.

En relación con la presente invención se entiende por “oligosacáridos” compuestos obtenidos por la unión de 2 hasta 10 moléculas de monosacárido con desprendimiento de agua, los cuales pueden ser glicósidos o éteres. El término “oligosacárido” también incluye los derivados de un oligosacárido formados en una o más etapas de reacción. Según la presente invención los oligosacáridos sometidos a la oxidación son en concreto disacáridos, trisacáridos, etc. Los oligosacáridos sometidos a la oxidación contienen en su átomo de carbono C1 un grupo aldehído oxidable que se transforma por oxidación en un grupo carboxilo. En cambio los grupos alcohol de los oligosacáridos no se oxidan. Los oligosacáridos utilizados en la presente invención pueden ser oligosacárido-aldosas con un grupo aldehído oxidable en el átomo de carbono C1 u oligosacáridos en forma 2-cetosa, en los cuales se puede introducir un grupo funcional aldehído oxidable en el átomo de carbono C1.

En relación con la presente invención se entiende por “oligosacárido-aldosa” un oligosacárido que posee un grupo aldehído (-CHO) en el átomo de carbono C1. Por oxidación selectiva del grupo aldehído de una oligosacárido-aldosa se obtiene un ácido oligosacárido-aldónico. Por “ácido oligosacárido-aldónico” se entiende un ácido de oligosacárido obtenido por oxidación de un grupo aldehído de un oligosacárido a grupo carboxilo.

La presente invención se refiere por tanto 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, empleando un catalizador de oro soportado sobre carbono.

Por “2-cetosa” se entiende un oligosacárido que posee un grupo cetónico en posición 2. Los oligosacáridos que se encuentran en forma de 2-cetosa se pueden transformar en oligosacárido-aldosas, convirtiendo primero la 2-cetosa en la forma enólica que luego se tautomeriza a la oligosacárido-aldosa oxidable. Por lo tanto la presente invención también se refiere a un procedimiento 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, transformando primero la(s) 2-cetosa(s) en la(s) forma(s) tautómera(s) de oligosacárido-aldosa dotadas de un grupo aldehído oxidable que luego se oxida(n) selectivamente mediante el uso de un catalizador de oro soportado sobre carbono.

En relación con la presente invención se entiende como “mezcla de oligosacáridos” una mezcla de dos o más oligosacáridos químicamente distintos. En una forma de ejecución preferida la mezcla de oligosacáridos sometida a oxidación no contiene ningún otro componente que no sea un oligosacárido. La mezcla oxidable de oligosacáridos puede ser homogénea o heterogénea. Si la mezcla oxidable de oligosacáridos no está en forma líquida o contiene una fase sólida se transfiere a la fase líquida antes de la oxidación selectiva, por ejemplo preparando una solución acuosa.

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 al menos un componente oligosacárido que contiene un átomo de carbono C1 con un grupo aldehído oxidable o un componente oligosacárido en cuyo átomo de carbono C1 se puede introducir un grupo funcional aldehído oxidable antes de la oxidación selectiva.

Otra forma de ejecución preferida según la presente invención se refiere al empleo de una mezcla oxidable de oligosacáridos como sustrato de partida, que contiene preferiblemente varios oligosacáridos provistos de un grupo aldehído oxidable en su carbono C1 o en cuyo carbono C1 se puede introducir un grupo aldehído oxidable antes de la oxidación selectiva. En esta forma de ejecución el oligosacárido sometido a la oxidación también puede incluir varias oligosacárido-aldosas distintas y/u oligosacáridos en forma de 2-cetosa. Con especial preferencia la mezcla oxidable de oligosacáridos consta exclusivamente de componentes individuales de oligosacárido que ya llevan un grupo aldehído oxidable en su carbono C1 o en cuyo carbono C1 se puede introducir un grupo aldehído oxidable antes de la oxidación selectiva. En esta forma de ejecución el oligosacárido sometido a la oxidación también puede constar exclusivamente de varias oligosacárido-aldosas distintas y/o de oligosacáridos en forma de 2-cetosa.

En relación con la presente invención se entiende por “al menos un oligosacárido o una composición que contiene una mezcla de oligosacáridos” una mezcla de varios compuestos químicos distintos, de manera que al menos un componente de la misma sea un oligosacárido cuyo átomo de carbono C1 lleva un grupo aldehído libre o en el cual se pueda introducir un grupo funcional aldehído oxidable antes de la oxidación selectiva. Los demás componentes de la composición oxidable pueden ser por ejemplo otros hidratos de carbono, como por ejemplo monosacáridos no oxidables o selectivamente oxidables, proteínas, pectinas, ácidos, grasas, sales, sustancias aromatizantes, etc. La composición oxidable puede incluir naturalmente varias oligosacárido-aldosas diferentes 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 maltosa, lactosa, celobiosa o isomaltosa. Conforme a la presente invención, la oxidación selectiva de maltosa mediante el método de la presente invención da lugar a ácido maltobiónico como producto de oxidación. La oxidación de lactosa por el método de la presente invención da lugar a ácido lactobiónico como producto de oxidación.

En otra forma de ejecución especialmente preferida de la presente invención, como oligosacárido oxidable se usa una disacárido-cetosa. La disacárido-cetosa oxidable es preferiblemente palatinosa. Según la presente invención la palatinosa se convierte en la forma tautómera aldosa antes de la oxidación y luego se oxida.

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

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

15 En una forma de ejecución preferida del método de la presente invención para la oxidación selectiva de hidratos de carbono se prepara una solución acuosa del oligosacárido oxidable, mezcla de oligosacáridos o composición que lo(s) contiene, en la cual el oligosacárido o la mezcla de oligosacáridos se hallan a una concentración de al menos 10 mmoles/l, preferiblemente de al menos 100 mmoles/l, 150 mmoles/l, 200 mmoles/l o 250 mmoles/l y sobre todo de al menos 1000 mmoles/l o 1500 mmoles/l. A continuación se añade a la solución acuosa de oligosacárido el catalizador de oro - preferiblemente en forma de polvo, soportado sobre carbono u óxido metálico - en una cantidad aproximada de 100 mg/l hasta 10 g/l, utilizando con preferencia 1 g por litro de catalizador aproximadamente. Según
20 la presente invención, la relación entre la cantidad del oligosacárido o de los oligosacáridos oxidables o de la mezcla de oligosacáridos y la cantidad de oro contenido en el soporte de carbono u óxido metálico es como mínimo, por ejemplo, de 300, preferiblemente más de 350, 500, 1.000, 1.500, 2.000, 2.500, 3.000, 3.500 o 4.000 y sobre todo más de 9.000, 10.000, 15.000, 20.000, 25.000, 30.000, 35.000 o 40.000.

25 En una forma de ejecución preferida del método de la presente invención para oxidar selectivamente oligosacáridos, la oxidación selectiva de al menos un oligosacárido, de la mezcla de oligosacáridos o de la composición que lo(s) contiene se lleva a cabo a un pH de 7 hasta 11, preferiblemente de 8 a 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. Conforme a la presente invención la presión es de 1 bar hasta 25 bar aproximadamente. Durante la oxidación se hace burbujear oxígeno y/o aire a través de la solución del oligosacárido, de la mezcla o de la composición a un caudal de 100 ml/ (min x $L_{\text{volumen de reactor}}$) hasta 10000 ml/ (min x $L_{\text{volumen de reactor}}$), preferiblemente de 500 ml/ (min x $L_{\text{volumen de reactor}}$).

35 Con el empleo del método de la presente invención se pueden obtener productos de oxidación que se preparan por oxidación selectiva de al menos un oligosacárido, una mezcla de oligosacáridos o una composición que lo(s) contenga mediante el uso de un catalizador de oro soportado sobre carbono. En función del material de partida empleado los productos de oxidación obtenidos según la presente invención pueden ser un ácido aldónico, una mezcla de diversos ácidos aldónicos o una composición que además de otros componentes como grasas, pectinas, proteínas, sales, sustancias aromatizantes, etc. incluye uno o más ácidos aldónicos. En concreto, cuando se usa
40 como educto un solo 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 de 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 posibles productos metabólicos microbianos nocivos para la salud.

45 El producto de oxidación es especialmente ácido glucónico, el cual se puede obtener por oxidación selectiva de la glucosa. El ácido glucónico obtenido según la presente invención se caracteriza por una gran pureza, siendo su contenido en el producto total de oxidación superior al 95%, preferiblemente superior al 97%, con mayor preferencia superior al 98% y sobre todo superior al 99%.

50 El ácido glucónico obtenido según la presente invención – si es preciso tras unas etapas adicionales de purificación mediante procedimientos adecuados tales como los métodos cromatográficos – se puede usar como aditivo para productos alimenticios, bebidas o piensos, para aplicaciones cosméticas, usos farmacéuticos o como detergente, por ejemplo en productos de limpieza. El ácido glucónico tiene por ejemplo excelentes propiedades como antioxidante. También es sabido que el ácido glucónico es un producto óptimo para el cuidado de la piel.

55 El producto de oxidación es por ejemplo ácido maltobiónico, el cual se puede obtener por oxidación selectiva de la maltosa. Este ácido maltobiónico se caracteriza por una gran pureza, siendo su contenido en el producto total de oxidación superior al 95%, superior al 97%, superior al 98% o superior al 99%.

60 El ácido maltobiónico obtenido según la presente invención – si es necesario tras unas etapas adicionales de purificación - se puede usar como aditivo para productos alimenticios, bebidas o piensos, o para usos farmacéuticos. Después de purificarlo mediante cromatografía de intercambio iónico, por ejemplo, el ácido maltobiónico se puede transformar en la forma de lactona y luego condensarlo por ejemplo con 1,3-diamino-2-propanal, obteniéndose la bis-amida del ácido maltobiónico, que puede usarse como agente anticoagulante o antitrombótico de administración oral.

65

El producto de oxidación es por ejemplo ácido lactobiónico, el cual se puede obtener por oxidación de la lactosa. Este ácido lactobiónico se caracteriza por una gran pureza, siendo su contenido en el producto total de oxidación superior al 95%, superior al 97%, superior al 98% o superior al 99%.

5 El ácido lactobiónico obtenido por el método de la presente invención – si es necesario tras unas etapas adicionales de purificación - se puede usar como aditivo para productos alimenticios, bebidas o piensos y para aplicaciones cosméticas o usos farmacéuticos. Debido a sus propiedades higroscópicas el ácido lactobiónico puede fijar agua formando una matriz de gel natural que contiene aproximadamente 14% de agua. Por su capacidad de formar tal matriz de gel tanto el ácido lactobiónico como el ácido glucónico constituyen un agente óptimo para el cuidado de la
10 piel. Además el ácido lactobiónico tiene excelentes propiedades para formar quelatos metálicos y por tanto se puede usar para preparar una solución de trasplante como por ejemplo la solución Wisconsin para trasplantes, que sirve para transportar y conservar los órganos que deben ser trasplantados. El ácido lactobiónico se puede usar asimismo como coadyuvante para detergentes en polvo, los cuales pueden contener hasta un 40% de ácido lactobiónico. Como el ácido lactobiónico tiene un suave sabor agrídulce también se puede emplear para elaborar productos
15 alimenticios y piensos.

El producto de oxidación es por ejemplo una mezcla de productos que contiene una elevada cantidad de ácido glucónico y ácido maltobiónico, y que puede obtenerse por oxidación de la maltodextrina.

20 El producto de oxidación selectiva de la maltodextrina que contiene ácido glucónico y ácido maltobiónico – si es necesario tras unas etapas adicionales de purificación - se puede usar concretamente para el enriquecimiento en ácido glucónico y ácido maltobiónico, sobre todo en la elaboración de productos alimenticios y composiciones farmacéuticas

25 El producto de oxidación obtenido según la presente invención es por ejemplo un producto que lleva una elevada proporción de ácido maltobiónico y que puede obtenerse por oxidación selectiva de un jarabe de almidón. El producto de oxidación resultante de la oxidación del jarabe de almidón se puede usar concretamente para elaborar productos alimenticios y piensos.

30 La presente invención también se refiere al uso de un catalizador de oro soportado sobre carbono para la oxidación selectiva en C1 de un oligosacárido, de una mezcla de oligosacáridos o de una composición que lo(s) contenga, de modo que el o los oligosacáridos se oxiden a los correspondientes ácidos oligosacárido-aldónicos. El catalizador de oro soportado sobre carbono que se emplea en la presente invención contiene aproximadamente 0,1% hasta 5% de oro, preferiblemente 0,5% hasta 1% de oro, con especial preferencia 0,5% de oro. Como oligosacárido oxidable se
35 puede utilizar tanto un oligosacárido-aldosa como un oligosacárido en forma de 2-cetosa, convirtiendo primero el oligosacárido en forma de 2-cetosa a la forma tautómera de oligosacárido-aldosa y oxidándola después.

Por tanto la presente invención también se refiere al uso de un catalizador de oro soportado sobre carbono para preparar uno o más ácidos oligosacárido-aldónicos a partir de una o más oligosacárido-aldosas. La presente
40 invención también se refiere al uso de un catalizador de oro soportado sobre carbono para preparar uno o más ácidos oligosacárido-aldónicos a partir de uno o más oligosacáridos en forma de 2-cetosa, transformando primero el o los oligosacáridos con forma de 2-cetosa en la(s) forma(s) tautómera(s) de oligosacárido-aldosa(s) antes de la oxidación y luego oxidándolas selectivamente.

45 Por ejemplo el oligosacárido oxidable mediante el empleo del catalizador de oro soportado sobre carbono es un oligosacárido-aldosa.

Por ejemplo la oligosacárido-aldosa oxidable mediante el empleo del catalizador de oro soportado sobre carbono es maltosa, lactosa, celobiosa o isomaltosa.

50 Por ejemplo, como producto de oxidación de la maltosa mediante el empleo del catalizador de oro soportado sobre carbono se obtiene ácido maltobiónico.

Por ejemplo, como producto de oxidación de la lactosa mediante el empleo del catalizador de oro soportado sobre
55 carbono se obtiene ácido lactobiónico.

Por ejemplo, el oligosacárido oxidable mediante el empleo del catalizador de oro soportado sobre carbono está en forma de 2-cetosa, que primero se convierte a la forma tautómera de aldosa y luego se oxida.

60 Por ejemplo, el oligosacárido en forma de 2-cetosa oxidable mediante el empleo del catalizador de oro soportado sobre carbono es palatinosa.

Por ejemplo, el hidrato de carbono oxidable mediante el empleo del catalizador de oro soportado sobre carbono es maltodextrina.

65

Por ejemplo, el hidrato de carbono oxidable mediante el empleo del catalizador de oro soportado sobre carbono es un jarabe de almidón.

Mediante las siguientes figuras y ejemplos no conformes a la presente invención se ilustra un método de oxidación selectiva. Las figuras muestran:

Figura 1: cromatograma obtenido con un detector UV de las mezclas de productos resultantes de la oxidación catalítica de glucosa empleando catalizadores de platino y paladio. A: catalizador de Pt-Bi/C; B: catalizador de Pt/Al₂O₃.

Figura 2: cromatograma obtenido con un detector UV de los productos obtenidos según la presente invención por oxidación catalítica de la glucosa empleando catalizadores de oro. A: 0,95% de catalizador de Au/Al₂O₃; B: 0,5% de catalizador de Au/TiO₂.

Figura 3: cromatograma obtenido con un detector UV de los productos obtenidos por oxidación catalítica de lactosa empleando catalizadores de platino, paladio y oro. A: catalizador de Pt/Al₂O₃; B: catalizador de Pd/Al₂O₃; C: 0,5% de catalizador de Au/TiO₂.

Figura 4: cromatograma obtenido con un detector UV de los productos obtenidos por oxidación catalítica de maltosa empleando catalizadores de platino, paladio y oro. A: catalizador de Pt/Al₂O₃; B: catalizador de Pd/Al₂O₃; C: 0,5% de catalizador de Au/TiO₂.

Figura 5: cromatograma obtenido con un detector UV de los productos obtenidos por oxidación catalítica de maltodextrina empleando catalizadores de platino, paladio y oro. A: catalizador de Pt/Al₂O₃; B: catalizador de Pd/Al₂O₃; C: 0,5% de catalizador de Au/TiO₂.

Ejemplo 1

Oxidación de glucosa con catalizadores de platino y paladio

Como catalizadores se usaron: un catalizador con 5% de platino y 5% de bismuto soportado sobre carbono (de la firma Degussa), un catalizador con 5% de platino sobre un soporte de Al₂O₃ (de la firma Engelhard), así como catalizador con 5% de paladio sobre un soporte de Al₂O₃. La oxidación de glucosa tuvo lugar bajo las siguientes condiciones de reacción:

Volumen de reacción (carga):	500 ml
Cantidad de catalizador:	1 g/l
Concentración inicial de sustrato:	100 mmoles/l
pH:	11
Temperatura:	40°C
Presión:	1 bar
Caudal de gas O ₂ :	500 ml/min
Velocidad de agitación:	700 rpm

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

Tabla 1:

Comparación de los catalizadores de Pt y Pd respecto a la oxidación de glucosa, actividad inicial hasta el 10% de conversión y formación de fructosa por isomerización			
Propiedad	Pt(5%) Bi(5%)/C	5% de Pt/Al ₂ O ₃	5% de Pd/Al ₂ O ₃
Conversión de glucosa en % *	> 95	> 95	90
Actividad inicial en mmoles _{glucosa} /(g _{metal} ·min)	19	62	76
Selectividad a ácido glucónico en %	85	83	92
Selectividad a otros productos de oxidación en %**	11	12	4
Selectividad a fructosa en %	2,5	2,5	< 0,5
*Conversión a la cual se interrumpió la reacción			
**otros productos de oxidación: ácido glucurónico, ácido 2- y 5-cetoglucónico y ácido glucárico			

La tabla 1 muestra que los catalizadores usuales de platino y paladio solo tienen una selectividad moderada para la formación de ácido glucónico mediante la oxidación de glucosa 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 se observa en la figura 1, que muestra el cromatograma de los productos obtenido con un detector UV. De los resultados obtenidos se deduce que los catalizadores usuales de platino o de paladio no son adecuados para la preparación selectiva de ácido glucónico por oxidación de glucosa.

Ejemplo 2:

Oxidación de glucosa con catalizadores de oro

En este ejemplo se emplearon los siguientes tipos de catalizador:

- A: 1% de Au/C tipo 138 (ACA)
- B: 0, 95% de Au/Al₂O₃ (ACA)
- C: 0,7% de Au/C tipo 11 (ACA)
- D: 1% de Au/TiO₂ tipo 5 (ACA)
- E: 0, 5% de Au/TiO₂ tipo 102 (ACA)
- F: 0,5% de Au/TiO₂ tipo 149 (ACA)

La oxidación de glucosa tuvo lugar bajo las siguientes condiciones de reacción:

- Volumen de reacción (carga): 500 ml
- Cantidad de catalizador: 1 g/l
- Concentración inicial de sustrato: 100 mmoles/l
- pH: 11
- Temperatura: 40°C
- Presión: 1 bar
- Caudal de gas O₂: 500 ml/min
- Velocidad de agitación: 700 rpm

Los resultados obtenidos en la oxidación de la glucosa con el uso de los catalizadores citados anteriormente están representados en la siguiente tabla 2.

Tabla 2:

Comparación de distintos catalizadores de oro respecto a la selectividad de la oxidación de 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 _{glucosa} /(g _{metal} ·min)	156	133	390	105	371	550
Selectividad a ácido glucónico en %	95	95	97	95	98	98
Selectividad a otros productos de oxidación en %**	0	< 2	< 1	0	0	< 1
Selectividad a fructosa en %	5	3	2	5	1	1
*Conversión a la cual se interrumpió la reacción						
**otros productos de oxidación: ácido glucurónico, ácido 2- y 5-cetoglucónico y ácido glucárico						

De la tabla 2 se desprende que la actividad de los catalizadores de oro utilizados en la oxidación de glucosa supera por lo menos en un orden de magnitud o incluso más la actividad de los catalizadores de platino y paladio utilizados en el ejemplo comparativo.

Además la tabla 2 demuestra la extraordinaria gran selectividad de los catalizadores de oro utilizados para formar ácido glucónico a partir de glucosa. La gran selectividad de los catalizadores de oro utilizados en la preparación de ácido glucónico también puede verse en la figura 2. Cuando se emplea el catalizador de Au/TiO₂ (catalizador F) (figura 2B) solo se forma ácido glucónico y los otros productos de oxidación no son detectables. En cambio cuando se usa el catalizador de Au/Al₂O₃ (catalizador B), además de ácido glucónico se forman pequeñas cantidades de otros productos de oxidación tales como ácido glucurónico, ácido glucárico y ácido 5-cetoglucónico. Sin embargo la cantidad de estos productos de oxidación es claramente menor que la obtenida al usar los catalizadores de platino y paladio.

Con el uso de los catalizadores de oro de la presente invención también se comprobó que la isomerización de la fructosa era muy baja y que la propia fructosa no se oxidaba más.

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

Ejemplo 3:

Oxidación de glucosa con catalizadores de Au/TiO₂

El catalizador con un contenido de 0,5% de Au sobre soporte de TiO₂ (catalizador G) descrito en el ejemplo 2 se eligió para posteriores estudios, ensayando la oxidación de glucosa en condiciones de reacción variadas.

De no indicarse lo contrario se emplearon las mismas condiciones de reacción citadas en el ejemplo 2.

Influencia del valor del pH en la oxidación de la glucosa

En la tabla 3 están representados los resultados de la oxidación de la glucosa mediante el uso del catalizador con 0,5% de Au/TiO₂ (catalizador G) a diferentes valores de pH.

5 Tabla 3:

Oxidación de glucosa con un catalizador de 0,5% de Au/TiO ₂ a diferentes valores de pH, actividad inicial hasta el 10% de conversión, formación de fructosa por isomerización			
Propiedad	pH 7	pH 9	pH 11
Conversión de glucosa en % *	80	100	100
Actividad inicial en mmoles _{glucosa} /(g _{metal} ·min)	194	416	550
Selectividad a ácido glucónico en %	> 99	> 99,5	98
Selectividad a otros productos de oxidación en %**	< 0,5	0	< 0,5
Selectividad a fructosa en %	0	0	1
*Conversión a la 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/TiO₂ solo es algo inferior en el intervalo de pH débilmente alcalino hasta neutro, mientras que la selectividad sigue aumentando.

10 Influencia de la temperatura en la oxidación de la glucosa

En la tabla 4 están representados los resultados de la oxidación de la glucosa mediante el uso del catalizador de Au/TiO₂ a pH 9 y a una concentración inicial de glucosa de 250 mmoles/l.

15 Tabla 4:

Oxidación de glucosa con un catalizador de 0,5% de Au/TiO ₂ a diferentes temperaturas, a una concentración inicial de glucosa de 250 mmoles/l y a pH 9, actividad inicial hasta el 10% de conversión, formación de fructosa por isomerización			
Propiedad	40°C	50°C	70°C
Conversión de glucosa en % *	95	100	100
Actividad inicial en mmoles _{glucosa} /(g _{metal} ·min)	320	1056	1404
Selectividad a ácido glucónico en %	> 99,5	> 99	99,5
Selectividad a otros productos de oxidación en %**	< 0,1	< 0,1	< 0,2
Selectividad a fructosa en %	0	< 0,5	3
*Conversión a la 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 glucosa disminuye algo al aumentar la temperatura de reacción. Sin embargo ello no es atribuible a la formación de otros productos de oxidación, sino casi solamente a la mayor formación de fructosa como consecuencia de una mayor velocidad de isomerización de glucosa a fructosa.

20 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 con el uso del catalizador de 0,5% de Au/TiO₂ a una temperatura de 40°C y pH 9.

25 Tabla 5:

Oxidación de glucosa con un catalizador de 0,5% de Au/TiO ₂ a diferentes concentraciones iniciales de glucosa y a pH 9, actividad inicial hasta el 10% de conversión, 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 _{glucosa} /(g _{metal} ·min)	20	320	1200
Selectividad a ácido glucónico en %	99,4	99,6	99,2
Selectividad a otros productos de oxidación en %**	0	0	0
Selectividad a fructosa en %	0,6	< 0,1	0,4
*Conversión a la 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 se desprende que el catalizador de oro empleado también tiene una excelente actividad y selectividad en soluciones concentradas de glucosa (1100 mmoles/l; aproximadamente 20% de glucosa/l) y que en el mismo tiempo de reacción se convierte mucha más cantidad de glucosa.

30 Ejemplo 4:

Estabilidad a largo plazo del catalizador de Au/TiO₂ durante la oxidación de glucosa

Se estudió la estabilidad a largo plazo del catalizador de 0,5% de Au/TiO₂ (cat. G en el ejemplo 2) por medio de repetidas cargas de prueba. Para ello se efectuó una oxidación de glucosa durante el día. Por la noche o durante el fin de semana se dejó el catalizador en la solución reactiva, constituida principalmente por una solución de ácido glucónico, a fin de que pudiera sedimentar el catalizador. Al día siguiente se decantó el sobrenadante y el reactor se rellenoó con solución nueva de glucosa, efectuando otra oxidación de glucosa. En total se hicieron 17 cargas de prueba a pH 9, a 40°C de temperatura y a una concentración inicial de glucosa de 250 mmoles/l (correspondiente a 4,5% de glucosa/l aproximadamente). Las otras condiciones de reacción fueron como las descritas en el ejemplo 2. En la tabla 6 figuran los resultados de algunas cargas de prueba escogidas.

Tabla 6:

Ensayo a largo plazo de la oxidación de glucosa con un catalizador de 0,5% de Au/TiO ₂ 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, formación de fructosa por isomerización					
Propiedad	Número de carga				
	1	5	10	15	17
Conversión de glucosa en % *	95	97	99	94	56
Actividad inicial en mmoles _{glucosa} /(g _{metal} ·min)	320	350	460	430	570
Selectividad a ácido glucónico en %	99,5	99,7	99,6	99	99,3
Selectividad a otros productos de oxidación en %**	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Selectividad a fructosa en %	< 0,1	< 0,1	0,1	0,3	< 0,3

*Conversión a la 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 demuestran que las propiedades catalíticas del catalizador de oro pueden considerarse constantes durante el periodo de ensayo estudiado y que por tanto el catalizador tiene un tiempo de vida extraordinariamente alto. En estos ensayos un total de 360 g de glucosa, aproximadamente, se convirtió casi al 100% en ácido glucónico con 0,5 g del catalizador de 0,5% de Au/TiO₂, lo que equivale a un rendimiento aproximado de 145 t de glucosa/kg de oro. Como en este cálculo no se tuvo en cuenta la pérdida de catalizador debida a la toma de muestras durante los ensayos, dicho valor es probablemente bastante más alto. Además hay que suponer que el catalizador tiene una estabilidad mucho más duradera que el periodo de ensayo estudiado y por consiguiente el valor puede incrementarse respectivamente.

Ejemplo 5:

Oxidación selectiva de lactosa con catalizadores de oro

La lactosa es un disacárido formado por una glucosa y una galactosa unidas por enlace 1,4. Para oxidar la lactosa se usó el catalizador de 0,5% de Au/TiO₂ (catalizador G). Como comparación también se usaron los catalizadores de 5% de Pt/Al₂O₃ (Engelhard) y 5% de Pd/Al₂O₃. La oxidación se realizó en las siguientes condiciones de reacción:

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

La tabla 7 muestra los resultados obtenidos en la oxidación catalítica de la lactosa 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% de Pt/Al ₂ O ₃	5% de Pd/Al ₂ O ₃	0,5% de Au/TiO ₂
Conversión de glucosa en % *	< 40	< 60	> 95
Actividad inicial en mmoles _{sustrato} /(g _{metal} ·min)*	7,1	16,4	143

*Estimada a partir de la curva de valoración

Debido a problemas analíticos la selectividad de cada catalizador para la oxidación de la lactosa solo se puede indicar cualitativamente. Para ello se puede recurrir a los cromatogramas obtenidos con el detector UV, que están representados en la figura 3. En la figura 3 puede verse que el catalizador de oro sobre soporte de TiO₂ utilizado según la presente invención posee una selectividad extremadamente elevada para producir ácido lactobiónico, sin

que apenas puedan detectarse otros productos de oxidación. En cambio la oxidación de lactosa en presencia del catalizador de platino o de paladio da lugar a una mezcla de diversos productos en la cual el ácido lactobiónico no es el producto principal.

5 Ejemplo 6:

Oxidación selectiva de maltosa con catalizadores de oro

10 La maltosa es un disacárido que consta de dos unidades de glucosa unidas por enlace 1,4. En este disacárido una parte de glucosa posee un carbono C1 aldehídico. Cada una de las unidades de glucosa de la maltosa contiene un átomo de carbono C6 alcohólico. La oxidación de la maltosa se llevó a cabo empleando el catalizador de 0,5% de Au/TiO₂ (catalizador G). Como comparación la oxidación de la maltosa también se realizó con los catalizadores de 5% de Pt/Al₂O₃ (Engelhard) y 5% de Pd/Al₂O₃. La maltosa se oxidó bajo las siguientes condiciones de reacción:

15 Volumen de reacción (carga): 500 ml
 Cantidad de catalizador: 1 g/l
 Concentración inicial de sustrato: 10 mmoles/l
 pH: 8
 20 Temperatura: 80°C
 Presión: 1 bar
 Caudal de gas O₂: 500 ml/min
 Velocidad de agitación: 700 rpm

La tabla 8 muestra los resultados obtenidos en la oxidación de la lactosa.

25

Tabla 8:

Uso de distintos catalizadores para la oxidación de maltosa, actividad inicial hasta el 10% de conversión			
Propiedad	5% de Pt/Al ₂ O ₃	5% de Pd/Al ₂ O ₃	0,5% de Au/TiO ₂
Conversión de glucosa en % *	< 80	100	100
Actividad inicial en mmoles _{sustrato} /(g _{metal} ·min)*	12,3	22,2	110
*Estimada a partir de la curva de valoración			

Debido a problemas analíticos la selectividad de la oxidación de maltosa a ácido maltobiónico solo se puede indicar cualitativamente. Para ello se puede recurrir a los cromatogramas obtenidos con el detector UV, representados en la figura 4, que permiten identificar los productos de reacción oxidados. La figura 4 muestra los cromatogramas de los productos resultantes de la oxidación de maltosa con el uso de los catalizadores indicados. En la figura 4 se puede ver que el catalizador de oro utilizado tiene una selectividad mucho mayor que los catalizadores de platino y paladio para producir ácido maltobiónico, sin que apenas se puedan detectar otros productos 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/TiO₂ utilizado tiene para la oxidación de la maltosa una selectividad tan grande como para la oxidación de la lactosa.

Ejemplo 7:

40 Oxidación de maltodextrina con un catalizador de oro

Las maltodextrinas son mezclas de oligosacáridos formadas 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:

45

Glucosa: 3,5-4,5% en el producto comercial
 Maltosa: 3,5-4,5% “ “ “ “
 Maltotriosa: 4,5-5,5% “ “ “ “
 50 Oligosacáridos: el resto

Para oxidar la maltodextrina se usó el catalizador de 5% de Pt/Al₂O₃ (Engelhard), el catalizador de 5% de Pd/Al₂O₃ y el catalizador de 0,5% de Au/TiO₂ (catalizador G). La oxidación de la maltodextrina se llevó a cabo en las siguientes condiciones de reacción:

55 Volumen de reacción (carga): 500 ml
 Cantidad de catalizador: 1 g/l
 Concentración inicial de sustrato: 10 mmoles/l
 pH: 8
 Temperatura: 80°C
 60 Presión: 1 bar
 Caudal de gas O₂: 500 ml/min

Velocidad de agitación: 700 rpm

5 Debido a difíciles problemas analíticos no se puede indicar ni el rendimiento ni la actividad de cada uno de los tipos de catalizador. No obstante con cada uno de los catalizadores estudiados tiene lugar una reacción de oxidación. La figura 5 presenta una comparación cualitativa entre los cromatogramas individuales de las muestras extraídas al interrumpir la reacción.

10 De la figura 5 se desprende que tiene lugar una oxidación considerable con el catalizador de Pd y el catalizador de Au empleado según la presente invención, lo cual es corroborado por la cantidad valorada de KOH (Pt: 0,7 ml; Pd: 2,8 ml; Au: 2,2 ml respectivamente a $t = 85$ min). La comparación entre la mezcla de productos obtenida con el uso del catalizador de Pd y la obtenida con el uso del catalizador de Au indica una diferencia llamativa. La sustancia con el tiempo de retención de 20,2 min se forma mediante el catalizador de Pd con mucha más selectividad que por medio del catalizador de Au. Sin embargo la identidad de esta sustancia es desconocida. En cambio el catalizador de oro según la presente invención muestra una selectividad mucho mayor para el ácido glucónico y para el ácido maltobiónico que el catalizador de Pd.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de oxidación selectiva de al menos un oligosacárido, de una mezcla de ellos o de una composición que lo(s) contiene, haciendo reaccionar con oxígeno una solución acuosa del oligosacárido, de la mezcla o de la composición en presencia de un catalizador de oro formado por partículas de oro nanodispersas distribuidas sobre un soporte de carbono, de modo que un grupo aldehído existente en el átomo de carbono C1 del o de los hidratos de carbono se oxida selectivamente a un grupo carboxilo o bien un grupo aldehído introducido en el átomo de carbono C1 de una 2-cetosa se oxida selectivamente a grupo carboxilo.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en que el catalizador de oro soportado sobre carbono contiene 0,1% hasta 5% de oro aproximadamente.
- 15 3. Método según la reivindicación 1, en que el catalizador de oro soportado sobre carbono contiene 0,1% hasta 1% de oro aproximadamente.
- 20 4. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en que la oxidación se realiza a un pH de 7 hasta 11.
- 25 5. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en que la oxidación se lleva a cabo a una temperatura de 20°C hasta 140°C.
- 30 6. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en que la oxidación se efectúa a una presión de 1 bar hasta 25 bar.
- 35 7. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la relación entre la cantidad del o de los oligosacáridos sometidos a la oxidación, o de su mezcla, y la cantidad de oro que contiene el soporte de carbono es superior a 1000.
- 40 8. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el oligosacárido sometido a la oxidación es una disacárido-aldosa escogida del grupo formado por maltosa, lactosa, celobiosa e isomaltosa.
9. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual las partículas de oro tienen un diámetro inferior a 5 nm.
10. Uso de un catalizador de oro que comprende partículas de oro nanodispersas distribuidas sobre un soporte de carbono para la oxidación selectiva en C1 de un oligosacárido, de una mezcla de ellos o de una composición que lo(s) contiene en un método de oxidación caracterizado en la reivindicación 1.
11. Uso según la reivindicación 10, en el cual el catalizador de oro soportado sobre carbono contiene 0,1% hasta 5% de oro aproximadamente.
12. Uso según la reivindicación 10, en el cual el oligosacárido sometido a la oxidación es una disacárido-aldosa escogida del grupo formado por maltosa, lactosa, celobiosa e isomaltosa.

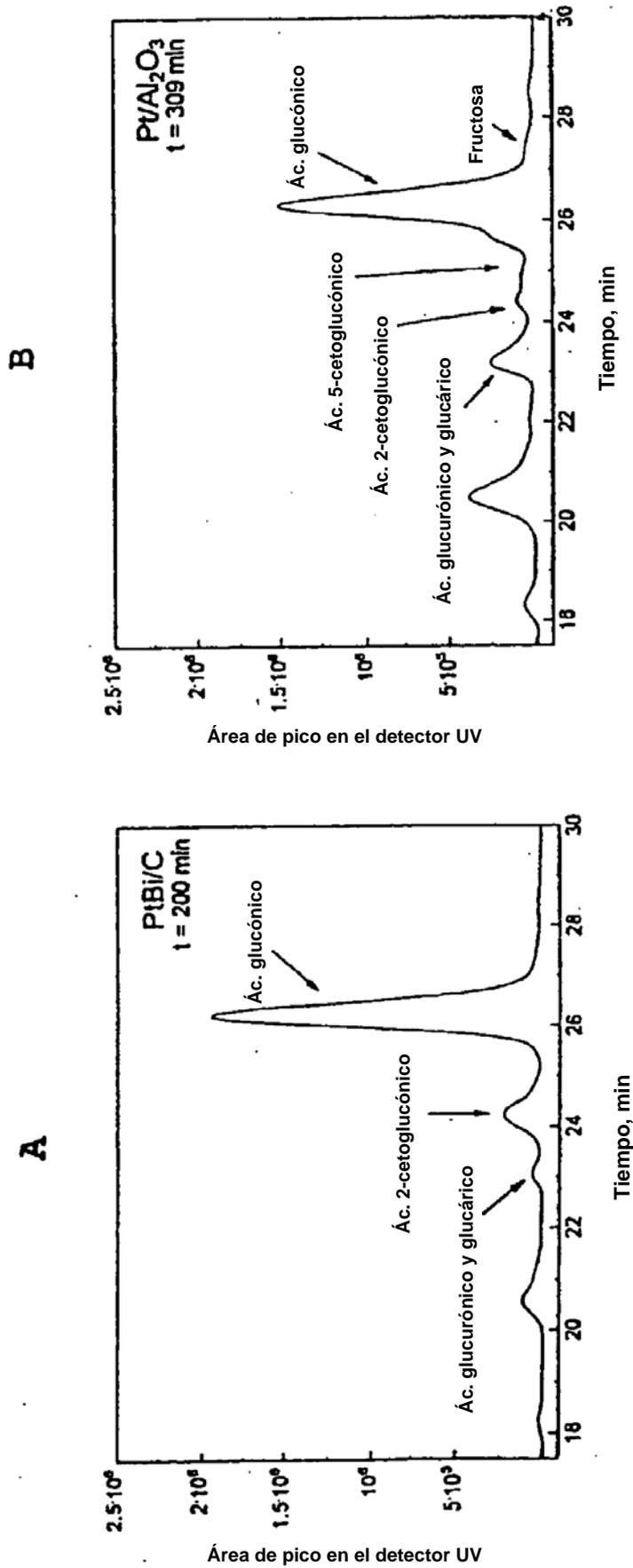


Figura 1

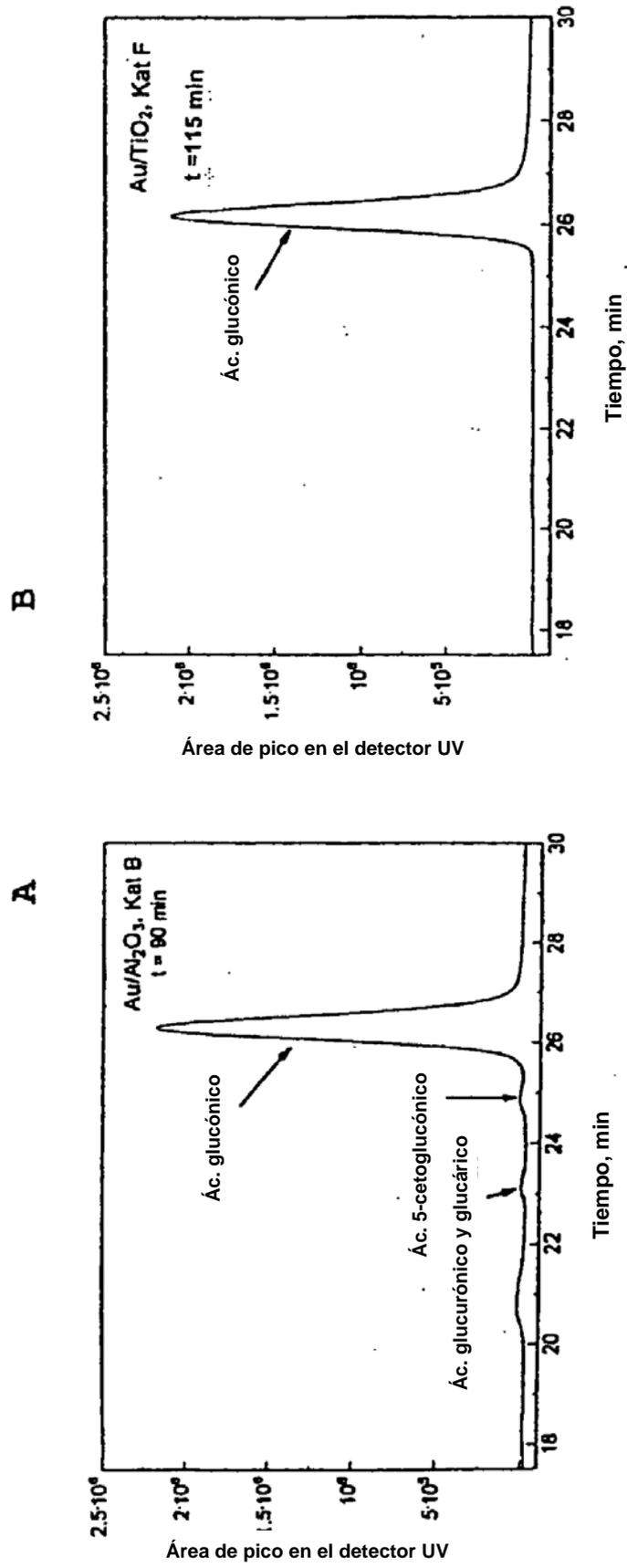


Figura 2

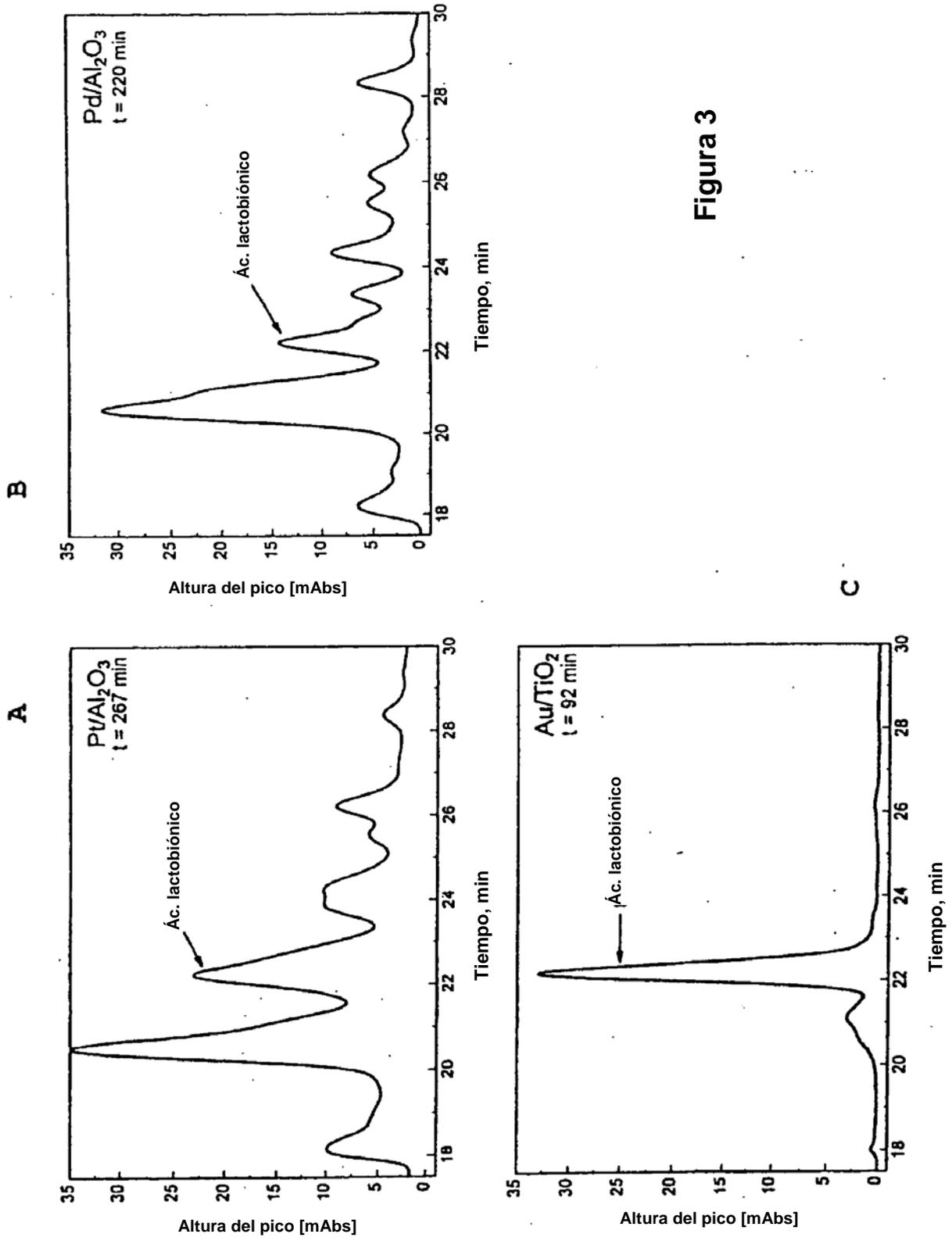


Figura 3

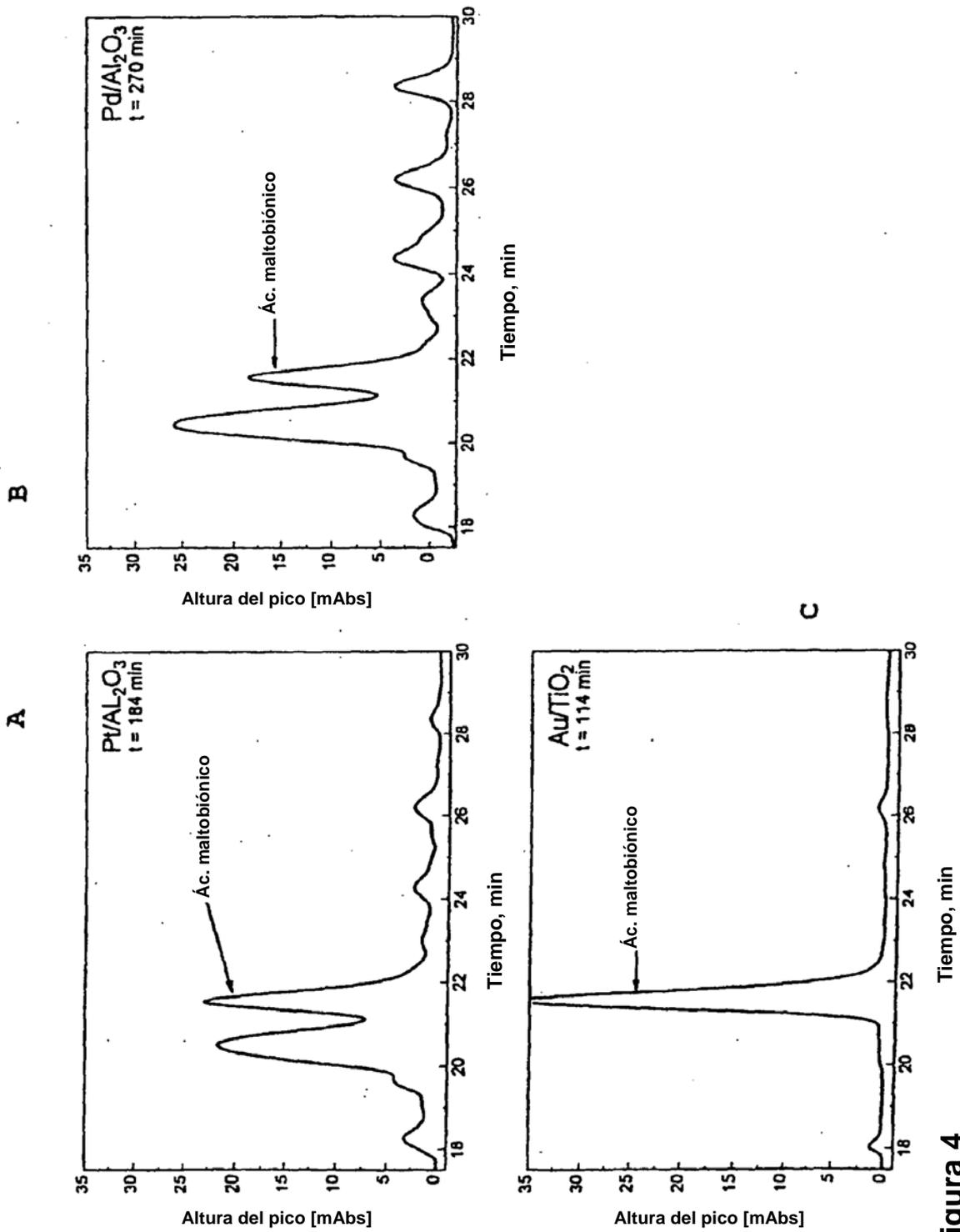


Figura 4

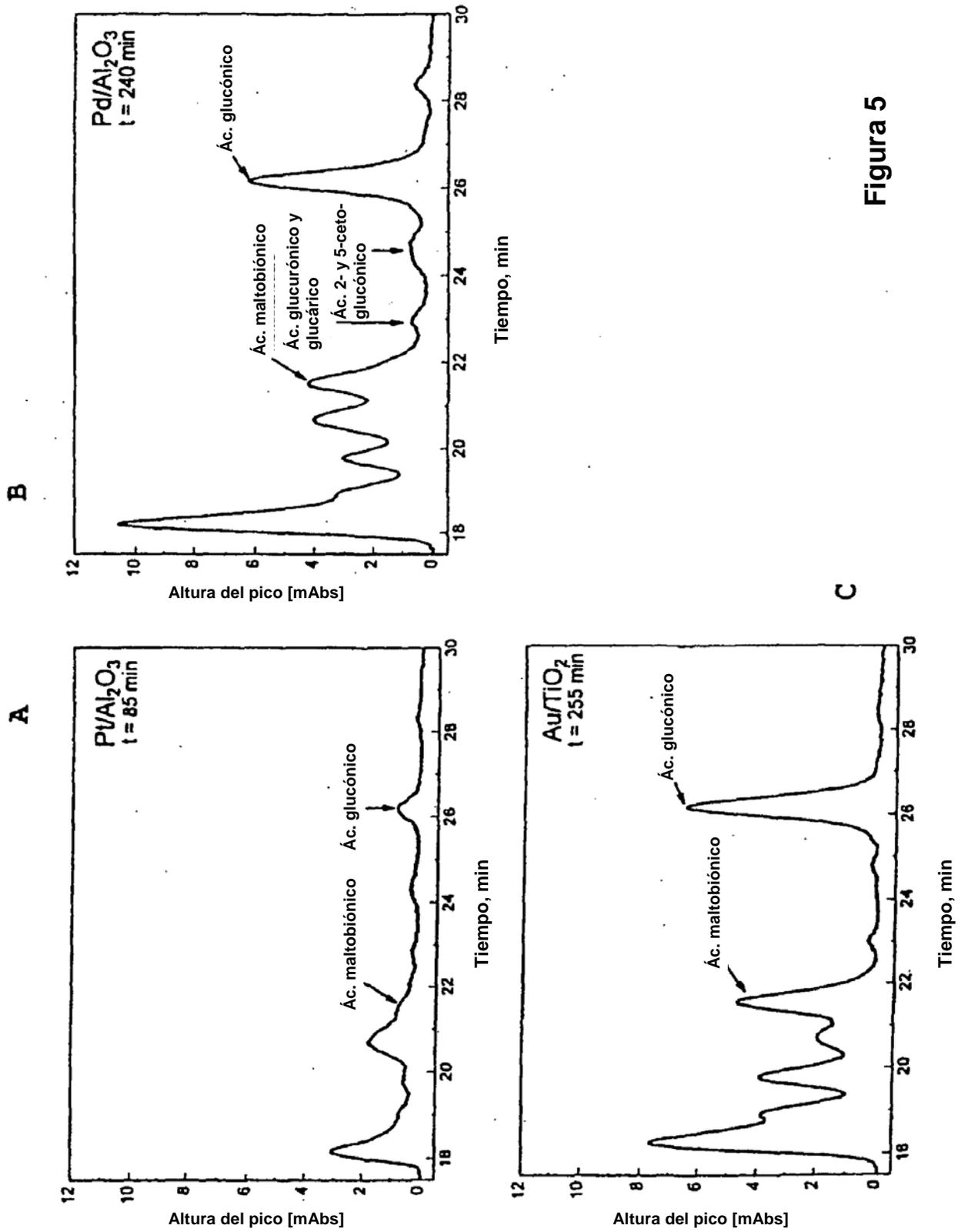


Figura 5