

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 837**

51 Int. Cl.:

C07D 493/06 (2006.01)

C07D 307/20 (2006.01)

C07D 493/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2007** **E 07752855 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015** **EP 1999134**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polialcoholes anhidros**

30 Prioridad:

09.03.2006 US 780907 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.03.2016

73 Titular/es:

**ARCHER-DANIELS-MIDLAND COMPANY (100.0%)
4666 EAST FARIES PARKWAY
DECATUR, ILLINOIS 62526, US**

72 Inventor/es:

SANBORN, ALEXANDRA J.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 561 837 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

Procedimiento para la producción de polialcoholes anhidros

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a la producción de polialcoholes anhidros, también conocidos como anhidroalditoles o, en algunos casos, anhidrohexitoles. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polialcoholes anhidros a partir de materiales de partida de polialcohol o polialcohol monoanhidro utilizando temperatura y presión elevadas.

2. Técnica relacionada

- 10 La formación química de moléculas orgánicas de anillo cerrado ha planteado muchos problemas para los químicos orgánicos estructurales. Esto ha sido especialmente cierto en relación con las reacciones sintéticas que implican azúcares y polioles, la deshidratación de ácidos que conduce a compuestos anhidros internos (productos monoanhidros y dianhidro). Fleche y Huchette, *Staerke* 38:26-30 (1985).

- 15 El primer trabajo en esta área fue realizado con 1,4:3,6-dianhidro-D-manitol por Faucommier en 1884. Siguió solo un trabajo esporádico hasta los años 1940 y 1950, en donde se realizó un trabajo intensivo en todos los posibles isómeros de 1,4:3,6-dianhidrohexitoles. Stoss y Hemmer, *Adv. Carbohydrate Chem. and Biochem.* 93-173 (1991). Desde entonces se ha desarrollado una gran cantidad de publicaciones químicas en esta área.

- 20 Los 1,5:3,6-dianhidrohexitoles pertenecen a las llamadas "sustancias derivadas de la biomasa", obtenibles a partir de productos naturales. Por lo tanto, estos compuestos se clasifican como "recursos regenerables". Además, los 1,4:3,6-dianhidrohexitoles, tales como isosorbida, se pueden utilizar como materiales de partida y productos intermedios en diversos esquemas de reacciones sintéticas orgánicas. Por ejemplo, la isosorbida es útil en la formación de numerosos compuestos farmacéuticos, en la producción de alimentos, la producción de cosméticos, la producción de plásticos y polímeros, y en otros usos industriales tales como la producción de poliuretano, policarbonato, poliésteres y poliamidas. Stoss y Hemmer 1991. Ejemplos de compuestos específicos en los que se utiliza isosorbida, son el dimetiléter isosorbida, que es útil como disolvente industrial, aditivo farmacéutico y en productos de belleza indirectamente, y el dinitrato de isosorbida que es útil como medicación para aliviar el dolor de los ataques de angina o para reducir el número de este tipo de ataques al mejorar el flujo sanguíneo al corazón.

- 30 De las isohexidas conocidas, la isosorbida se considera que es la de mayor importancia. Stoss y Hemmer (1991) describen posibles etapas que conducen desde D-glucitol (también denominado en la técnica sorbitol) a la isosorbida. Los medios ácidos se utilizan generalmente para deshidratar el sustrato del polialcohol. Especialmente para mejorar el rendimiento y evitar reacciones secundarias, se han empleado en los últimos años algunas modificaciones de las condiciones de reacción, con diversos efectos sobre el rendimiento del producto isosorbida.

- 35 Se han descrito distintos procedimientos para la producción de polialcoholes anhidros (incluyendo isohexidas tales como la isosorbida). Por ejemplo, el documento con número de solicitud PCT PCT/US99/00537 (WO 00/14081), describe métodos de recogida y un método de producción continua con reciclado de disolvente orgánico. La mayoría de los métodos implican el uso de ácidos concentrados y disolventes orgánicos. Goodwin et al, *Carbohydrate Res.* 79:133-141 (1980) han descrito un método que implica el uso de una resina de intercambio catiónico ácido en lugar de ácidos concentrados, corrosivos, pero con bajo rendimiento de producto isosorbida. Una alternativa es el método basado en la sobresaturación, como se describe en el documento de patente de EE.UU. n° 4.564.692 (Feldmann, et al., 14 de Ene., 1986). Sin embargo, sigue habiendo una necesidad en la técnica de un procedimiento para la producción de isosorbida muy pura, con rendimientos razonables.

BREVE COMPENDIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polialcoholes anhidros a partir de materiales de partida de polialcohol o polialcohol monoanhidro, utilizando una presión y temperatura elevadas.

- 45 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir un polialcohol anhidro que comprende calentar material de partida de polialcohol pentitol o hexitol o de polialcohol monoanhidro, con disolvente y catalizador, a una temperatura y presión elevadas durante un periodo de tiempo (dependiente de las condiciones de reacción) suficiente para proporcionar un polialcohol anhidro de acuerdo con la reivindicación 1. El material de partida se puede calentar, por ejemplo, hasta que esté fundido. El disolvente que se añade puede ser un disolvente orgánico o un disolvente inorgánico. Después de la preparación, el polialcohol anhidro producido por un procedimiento de la invención se purifica. La purificación se lleva a cabo, por ejemplo, mediante el uso de un evaporador de película de acuerdo con la reivindicación 1.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es un diagrama de flujo que muestra un procedimiento de reactor continuo, tal como se describe en este

documento. El recipiente del reactor puede ser, por ejemplo, pero no limitado a, una tubería, un tubo o un cable.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5 En un aspecto, la invención proporciona un procedimiento para producir un polialcohol anhidro que comprende calentar un material de partida de polialcohol pentitol o hexitol o polialcohol monoanhidro a presión elevada hasta que se funde, con o sin disolvente orgánico y con un catalizador, hasta que el material de partida de polialcohol pentitol o hexitol ha producido un polialcohol anhidro de acuerdo con la reivindicación 1.

En un aspecto adicional, el catalizador ácido es un catalizador ácido sólido.

En un aspecto adicional, el material de partida utilizado en el procedimiento se mezcla con agua para formar una solución de material de partida.

10 En un aspecto adicional, el catalizador ácido sólido es un material de intercambio iónico inorgánico seleccionado a partir del grupo que consiste en resinas de intercambio iónico ácidas y polvos de zeolita ácida.

15 En un aspecto adicional, el catalizador ácido sólido es una resina de intercambio iónico ácida. En otra realización, la resina de intercambio iónico ácida se selecciona a partir del grupo que consiste en AG50W-X12, Amberlyst 35, Amberlyst 15, RCP21H y Dowex 50Wx4. En otra realización, la resina de intercambio iónico ácida es Amberlyst 35. La resina de intercambio iónico ácida también puede ser una resina de intercambio iónico ácida de copolímero divinilbenceno/estireno sulfonado.

En una realización adicional, el catalizador ácido sólido es un polvo de zeolita ácida. En una realización, el polvo de zeolita ácida se selecciona a partir del grupo que consiste en CBV 3024, 5534G, T-2665, T-4480 y CS331-3. El catalizador ácido sólido puede ser una zeolita calcinada.

20 En una realización adicional, el catalizador ácido es un catalizador ácido soluble. En una realización, el catalizador ácido soluble se selecciona a partir de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico y ácido p-metanosulfónico.

25 Se describe que el catalizador está presente en una cantidad entre aproximadamente 0,10 equivalentes de material de partida a aproximadamente 0,4 equivalentes de material de partida en peso. En una realización adicional, el catalizador está presente en una cantidad desde aproximadamente 0,20 equivalentes de material de partida en peso.

30 De acuerdo con la invención, la producción de un polialcohol anhidro está seguida por una purificación que comprende la recristalización del polialcohol anhidro, la recristalización es una recristalización en estado fundido. Se describe que la recristalización es una recristalización en disolvente. Se describe que la recristalización en disolvente comprende calentar dicho polialcohol anhidro con un disolvente seguido de un enfriamiento gradual a una velocidad de aproximadamente 8°C a aproximadamente 12°C por minuto. Se describe que la recristalización en disolvente se lleva a cabo con acetona como disolvente.

Se describe que la purificación comprende además un lavado con disolvente seguido de filtración. En otra realización, el lavado con disolvente se realiza con un disolvente que, por ejemplo, comprende metanol, acetona, acetato de etilo y/o etanol. Se describe que el lavado con disolvente se realiza con acetona.

35 Se describe que la purificación comprende además una destilación de la mezcla de polialcohol anhidro en un segundo evaporador de película. Se describe que el segundo evaporador de película es un evaporador de película renovada. Se describe que la destilación en el segundo evaporador de película se lleva a cabo a las mismas condiciones de temperatura y de presión que la destilación en el primer evaporador de película.

40 Se describe que el procedimiento comprende adicionalmente una purificación del producto polialcohol anhidro mediante centrifugación. Se describe que el procedimiento comprende además una separación del polialcohol anhidro por filtración.

45 En una realización adicional, se selecciona el material de partida de polialcohol o polialcohol monoanhidro a partir de arabinitol, ribitol, sorbitol, manitol, galactitol, iditol, eritritol, treitol y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el material de partida de polialcohol o polialcohol monoanhidro es sorbitol. En otra realización preferida, el material de partida de polialcohol o polialcohol monoanhidro es manitol.

Se describe que el polialcohol anhidro es un dianhidrohexitol. Se describe que el dianhidrohexitol es isosorbida. Se describe en la invención, que el procedimiento produce un monoanhidrohexitol, sorbitán, también conocido como anhídrido de sorbitol.

50 En una realización de la invención, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 150°C a aproximadamente 350°C. En una realización adicional, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 300°C. En otra realización, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 210°C a aproximadamente 290°C. En otra realización, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 215°C a aproximadamente 280°C. En otra realización, la deshidratación

se realiza a una temperatura desde aproximadamente 230°C a aproximadamente 270°C. En otra realización, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 240°C a aproximadamente 260°C.

5 Se describe que la deshidratación se realiza a una temperatura de aproximadamente 280°C. Esta temperatura es particularmente adecuada para la conversión de sorbitol a isosorbida. Los expertos en la técnica reconocerán, con la ayuda de esta descripción, que la temperatura necesaria y/u óptima para la reacción de la invención variará con la presión seleccionada. El uso de ciertos catalizadores, por ejemplo, resinas de intercambio iónico, puede dictaminar que la reacción se realice a una temperatura inferior (por ejemplo, de aproximadamente 150°C), dando como resultado un índice limitado por la cantidad de catalizador.

10 En una realización adicional, la deshidratación se lleva a cabo a una presión elevada de aproximadamente 20,68 bar [300 psi] a aproximadamente 137,90 bar [2000 psi]. Se describe que la deshidratación se lleva a cabo a una presión elevada desde aproximadamente 55,16 bar [800 psi] a aproximadamente 82,74 bar [1200 psi]. Se describe que la deshidratación se realiza a una presión de aproximadamente 68,95 bar [1000 psi]. Se describe que la deshidratación se realiza a una presión de aproximadamente 82,74 bar [1200 psi].

15 En una realización adicional de la descripción que incluye una purificación mediante destilación, la destilación en el primer evaporador de película se realiza a una temperatura de vapor desde aproximadamente 120°C a aproximadamente 190°C y a una temperatura del recipiente de al menos el punto de destilación del polialcohol anhidro deshidratado. Se describe que la destilación en el primer evaporador de película se realiza a una temperatura de vapor desde aproximadamente 160°C a aproximadamente 180°C y a una temperatura del recipiente de al menos el punto de destilación del polialcohol anhidro deshidratado. Se describe que la destilación en el primer evaporador de película se realiza a una temperatura de vapor desde aproximadamente 165°C a aproximadamente 170°C y a una temperatura del recipiente de al menos el punto de destilación del polialcohol anhidro deshidratado. Se describe que la destilación en el evaporador de película se lleva a cabo a una temperatura de vapor desde aproximadamente 170°C y a una temperatura del recipiente de al menos el punto de destilación del polialcohol anhidro deshidratado. La purificación se puede producir preferiblemente a presión atmosférica normal o al vacío, aunque los expertos en la técnica reconocerán que también se puede usar una presión elevada.

20

25

En una realización adicional de la descripción que incluye una etapa de purificación, la destilación en el primer evaporador de película se realiza a una presión de vacío desde aproximadamente 0,00013 bar [0,00019 psi] a aproximadamente 0,052 bar [0,76 psi]. Se describe que la destilación en el primer evaporador de película se realiza a una presión de vacío desde aproximadamente 0,00013 bar [0,0019 psi] a aproximadamente 0,013 bar [0,19 psi]. Se describe que la destilación en el primer evaporador de película se realiza a una presión de vacío desde aproximadamente 0,0013 bar [0,019 psi] a aproximadamente 0,013 bar [0,19 psi].

30

La invención proporciona un procedimiento para producir un polialcohol anhidro que comprende: (a) calentar un material de partida de polialcohol pentitol o hexitol o polialcohol monoanhidro a presión elevada hasta que se funde; (b) deshidratar el material de partida fundido en presencia de un catalizador ácido sólido para formar una mezcla de polialcohol anhidro; (c) destilar la mezcla de polialcohol anhidro en un primer evaporador de película para producir un primer destilado de polialcohol anhidro; y (d) purificar adicionalmente el polialcohol anhidro desde el primer destilado de polialcohol anhidro de acuerdo con la reivindicación 1.

35

De acuerdo con la invención, el primer evaporador de película es un evaporador de película renovada.

40 Se describe que la purificación adicional del primer destilado de polialcohol anhidro comprende la destilación del primer destilado de polialcohol anhidro en un segundo evaporador de película. En una realización adicional, el segundo evaporador de película es un evaporador de película renovada.

Se describe que la purificación adicional del primer destilado de polialcohol anhidro comprende una recristalización en disolvente del primer destilado de polialcohol anhidro. De acuerdo con la invención, la purificación adicional del primer destilado de polialcohol anhidro comprende una recristalización en estado fundido del primer destilado de polialcohol anhidro. Se describe que la purificación adicional del primer destilado de polialcohol anhidro comprende un lavado con disolvente seguido por una filtración.

45

En una realización adicional de la descripción que incluye una purificación, la destilación en el primer evaporador de película se realiza a una temperatura de vapor desde aproximadamente 165°C a aproximadamente 170°C y una temperatura del recipiente de al menos el punto de destilación del polialcohol anhidro deshidratado.

50 Se describe que la destilación en el primer evaporador de película se realiza a una presión de vacío desde aproximadamente 0,0013 bar [0,019 psi] a aproximadamente 0,013 bar [0,19 psi].

Se describe que el material de partida de polialcohol o polialcohol monoanhidro es sorbitol.

Se describe que el polialcohol anhidro es isosorbida.

55 En una realización adicional, el catalizador ácido sólido es una resina de intercambio iónico ácida. En otra realización, la resina de intercambio iónico ácida es Amberlyst 35 (Rohm & Haas). En otra realización, el catalizador ácido

sólido es una zeolita.

Materiales de partida

Los polialcoholes típicos, por ejemplo, pentitales y hexitales, son adecuados para emplear como materiales de partida en el procedimiento de la invención. Tal y como se emplea en este documento, "pentitol" se refiere a un polialcohol o un polialcohol monoanhidro que tiene cinco átomos de carbono (por ejemplo, ribitol). Tal y como se emplea en este documento, "hexitol" se refiere a un polialcohol o un polialcohol monoanhidro que tiene seis átomos de carbono (por ejemplo, sorbitol o manitol). Los materiales de partida pueden incluir polialcoholes o polialcoholes monoanhidros, o una mezcla de tales polialcoholes o polialcoholes monoanhidros. Ejemplos de materiales de partida incluyen, pero no se limitan a, arabinitol, ribitol, glucitol (también denominado en la técnica sorbitol, y denominado en este documento sorbitol), manitol (también conocido como azúcar de maná), galactitol (dulcitol), iditol, eritritol, treitol y similares. El sorbitol es un material de partida particularmente preferido porque está disponible con facilidad y porque la isosorbida pura (también conocida como dianhidrosorbitol) es muy útil en una variedad de aplicaciones químicas y farmacéuticas. El sorbitol está disponible comercialmente en una solución acuosa al 70% (Archer-Daniels-Midland Company) haciendo que sea una forma preferida de material de partida para el uso industrial.

El procedimiento de la invención también puede producir sorbitán, también conocido como anhídrido de sorbitol. Los ésteres de sorbitol se han descrito como útiles en productos de limpieza y detergentes, como aditivos de polímero, en la industria textil como emulsionantes, como agentes humectantes y como modificadores de la viscosidad. La industria de cápsulas de gelatina también ha expresado interés en sorbitán.

En una etapa inicial de un procedimiento de la presente invención, el material de partida seleccionado se puede combinar con un disolvente en un recipiente capaz de resistir las temperaturas y presiones mejoradas de la invención. Un disolvente de este tipo puede ser, por ejemplo, agua. En otra realización, una solución de material de partida (que incluye o no incluye un catalizador tal como se describe a continuación) se puede transferir a un ritmo medido a través de un tubo o tubos calentados, presurizados durante un periodo de tiempo necesario para producir un rendimiento deseado (y una producción constante o casi constante) del producto.

En una realización adicional de la invención, una mezcla de material de partida y agua se pueden someter a radiación de microondas en donde también se aplican presiones adecuadas para la invención. Las presiones elevadas se pueden aplicar mediante la colocación de reactivos en un recipiente de un reactor a presión sellado, antes de la inserción en el reactor de microondas. Como con las otras realizaciones de la invención, la presión y/o la temperatura pueden variar para producir distintas cantidades de producto final o de cualquier producto intermedio deseado.

Catalizadores y deshidratación.

Un catalizador que facilitará la deshidratación del polialcohol se puede añadir a la solución del material de partida. Típicamente, los catalizadores usados para facilitar la deshidratación de los polialcoholes son catalizadores ácidos. Las clases de catalizadores ácidos útiles en la práctica de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácidos solubles, resinas de intercambio iónico ácidas y materiales inorgánicos de intercambio iónico. Los catalizadores reutilizables o reciclables son los preferidos para uso en la reacción, ya que proporcionan una mayor eficacia, y una viabilidad económica e industrial. Tal y como se utiliza en esta memoria, la expresión "catalizador reciclable" se refiere a un catalizador que no se gasta de forma irreversible como consecuencia de la reacción. En otras palabras, el catalizador se puede utilizar de nuevo.

Los catalizadores ácidos sólidos comprenden frecuentemente un material sólido que ha sido funcionalizado para impartir grupos ácidos que son catalíticamente activos. Los catalizadores ácidos sólidos pueden tener una amplia gama de composición, porosidad, densidad, tipo de grupos ácidos y distribución de grupos ácidos. Los catalizadores ácidos sólidos se pueden recuperar y reutilizar, opcionalmente con un tratamiento para regenerar cualquier actividad que se pueda haber perdido con el uso. Algunos catalizadores ácidos sólidos que se pueden utilizar en el procedimiento descrito incluyen, pero no se limitan a, resinas de intercambio iónico, materiales inorgánicos de intercambio iónico, ácidos de Lewis, arcillas y tamices moleculares.

Ácidos solubles. En algunas realizaciones, el catalizador ácido de la presente invención comprende un ácido soluble. Los ácidos solubles que incluyen, pero no se limitan a, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico y ácido p-metanosulfónico son los preferidos para el uso en la presente invención. Un experto en la técnica reconocerá que otros ácidos solubles con propiedades similares pueden ser útiles en la presente invención, aunque no figuren específicamente en esta memoria.

Materiales inorgánicos de intercambio iónico. Las zeolitas son materiales inorgánicos de intercambio iónico. En algunas realizaciones, el catalizador ácido de la presente invención comprende una zeolita, específicamente una zeolita ácida, y más específicamente, un tipo de zeolita H-ZSM-5. Las zeolitas ácidas preferidas incluyen zeolita HY, zeolita H-mordenita, zeolita H-beta y zeolita DA-Y. Ejemplos de zeolitas que son útiles en la práctica de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, CBV 3024 o CBV 5534G (ambas disponibles en Zeolyst International), T-2665, T-4480 y/o CS331-3 (estas tres últimas disponibles en United Catalysis, Inc.), y similares. Un experto en la técnica reconocerá que otras zeolitas con propiedades similares pueden ser útiles en la presente invención aunque no figuren específicamente en esta memoria. Las zeolitas calcinadas son particularmente preferidas en la práctica

de la invención, especialmente para la producción de isosorbida a partir de sorbitol. Una manera de preparar una zeolita calcinada es, por ejemplo, tomar una zeolita como se ha descrito anteriormente y calentarla a una temperatura entre aproximadamente 300°C a aproximadamente 600°C durante aproximadamente 2 horas. Las zeolitas calcinadas también se pueden adquirir comercialmente. Los catalizadores de óxidos metálicos sulfatados son aquellos que comprenden una mezcla de iones metálicos, o un solo ion metálico, capaces de ser sulfatados para producir una superficie fuertemente ácida. Un catalizador de óxido metálico sulfatado preferido es zirconia sulfatada. La calcinación se requiere generalmente para activar la zirconia sulfatada.

Resinas de intercambio iónico ácidas. En algunas realizaciones, el catalizador ácido de la presente invención comprende una resina de intercambio iónico ácida. La resina de intercambio iónico ácida puede ser, por ejemplo, una resina de intercambio iónico ácida de copolímero divinilbenceno/estireno sulfonado. Ejemplos de resinas de intercambio iónico ácidas, útiles en la práctica de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, AG50W-X12 de BioRad Laboratories, Amberlyst 15 o Amberlyst 35 de Rohm & Haas, RCP21H de Mitsubishi Chemical Corp, Lewatit S2328, Lewatit K2431, Lewatit S2568, Lewatit K2629 de Bayer Corporation y Dowex 50Wx5 (Dow Chemical Co.). La resina de intercambio iónico ácida de copolímero divinilbenceno/estireno sulfonado Amberlyst 35 es una resina particularmente preferida en la práctica de la presente invención, específicamente para la producción de isosorbida a partir de sorbitol. Un experto en la técnica reconocerá que otras resinas de intercambio iónico ácidas con propiedades similares pueden ser útiles en la presente invención, aunque no figuren específicamente en esta memoria.

La cantidad de catalizador usado variará dependiendo de las condiciones de la reacción y del material de partida, como apreciarán los expertos en la técnica, con el beneficio de esta descripción, pero generalmente estarán en el orden desde aproximadamente 0,10 equivalentes a aproximadamente 1,0 equivalente en peso, desde aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,35 equivalentes en peso, desde aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,30 equivalentes en peso, desde aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,25 equivalentes en peso, desde aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,35 equivalentes en peso, desde aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,30 equivalentes en peso o desde aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,25 equivalentes en peso. Una cantidad preferida de catalizador es de aproximadamente 0,2 equivalentes en peso.

Es posible realizar una o varias deshidrataciones del polialcohol de partida durante la reacción, produciendo, por ejemplo, un polialcohol monoanhidro o dianhidro. La reacción también puede estar controlada con el fin de producir una combinación de polialcoholes monoanhidros y dianhidros, ajustando las condiciones de la reacción o los materiales de partida que, como apreciarán los expertos en la técnica, podrían contener tanto polialcoholes como polialcoholes monoanhidros.

La deshidratación en presencia del catalizador se puede llevar a cabo bajo presión, a temperaturas elevadas, y con agitación de la mezcla de reacción. La presión puede variar sobre una presión de aproximadamente 20,68 bar [300 psi] hasta aproximadamente 137,90 bar [2000 psi], con presiones descritas desde aproximadamente 35,16 bar [800 psi] hasta aproximadamente 103,42 bar [1500 psi]. Como ejemplo específico, una presión preferida para la etapa de deshidratación en el procedimiento de la presente invención en el que la isosorbida se prepara a partir de sorbitol, es de aproximadamente 35,16 bar [800 psi] hasta aproximadamente 82,74 bar [1200 psi].

Un intervalo de temperaturas es adecuado para el uso en la invención. En una realización de la invención, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 150°C a aproximadamente 350°C. En una realización adicional, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 300°C. En otra realización, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 210°C a aproximadamente 290°C. En otra realización, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 215°C a aproximadamente 280°C. En otra realización, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 230°C a aproximadamente 270°C. En otra realización, la deshidratación se realiza a una temperatura desde aproximadamente 240°C a aproximadamente 260°C. En la producción de isosorbida a partir de sorbitol, por ejemplo, la deshidratación se puede llevar a cabo durante aproximadamente 30 minutos, con agitación constante, a una temperatura de aproximadamente 280°C.

Los expertos en la técnica apreciarán, por supuesto, que en un procedimiento como el de la presente invención que implica la aplicación tanto de una temperatura como una presión elevada, los parámetros específicos del procedimiento, incluyendo el tiempo que se necesita para realizar ciertas etapas hasta su finalización, variará dependiendo de las temperaturas y las presiones empleadas. Por ejemplo, el inventor ha determinado que niveles de presión y temperatura más altos conducen a un tiempo de reacción más rápido; sin embargo, tiempos de reacción excesivamente largos pueden conducir a una degradación y polimerización del producto deseado. Una variable adicional es el material de partida seleccionado, que tendrá un punto de fusión particular y una presión óptima para la reacción. Esto es igualmente cierto para los procesos de purificación que se describen a continuación. Sin embargo, dada la descripción presentada en este documento, está dentro del nivel de habilidad en la técnica, optimizar los parámetros del procedimiento de la invención para una aplicación particular. Esto se puede realizar con solo unos pocos experimentos preliminares y sin experimentación indebida, teniendo en cuenta la presente descripción.

Purificación

Después del proceso de deshidratación, el producto se puede neutralizar y eliminar el agua por evaporación girato-

ria. La neutralización se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante la adición de hidróxido de sodio. Después del proceso de deshidratación, la mezcla de polialcohol anhidro resultante se purifica. De acuerdo con la invención, una destilación al vacío se utiliza para la purificación, la destilación al vacío se realiza usando un evaporador de película renovada. Un ejemplo de aparato evaporador de película renovada que es útil en la presente invención, es un procesador de película fina agitado, vertical. Las ventajas del uso de un evaporador de película renovada incluyen la manipulación de soluciones viscosas, la mejora de la pureza del producto y un tiempo de residencia bajo, lo que conduce a una reducción o eliminación de la degradación del producto. Específicamente con respecto a la producción de isosorbida a partir de sorbitol, el uso de un evaporador de película renovada proporciona aproximadamente un 80% de rendimiento en la destilación, una pérdida de agua insignificante durante la destilación (que se traduce en una polimerización reducida), y proporciona una recuperación adicional de isosorbida y sorbitán a partir del residuo. El proceso de destilación da lugar a un primer destilado de polialcohol anhidro.

Como se ha señalado anteriormente, los parámetros para la destilación al vacío variarán dependiendo del material que se va a purificar, y de la temperatura y la presión, como será apreciado por los expertos normales en la técnica. La temperatura del recipiente dependerá de la temperatura a la cual se destila el material que se va a purificar (es decir, el punto de destilación), el cual, de nuevo, dependerá del vacío aplicado en el sistema. Por ejemplo, en el caso de isosorbida, se prefiere un intervalo de temperatura de vapor desde aproximadamente 140°C a aproximadamente 190°C; más preferido es desde aproximadamente 160°C a aproximadamente 170°C; aún más preferido es desde aproximadamente 165°C a aproximadamente 170°C. La presión de vacío puede ser desde aproximadamente 0,000066 bar [$9,6 \times 10^{-4}$ psi] hasta aproximadamente 0,053 bar [0,77 psi]; preferiblemente desde aproximadamente 0,013 bar [0,19 psi]. Por ejemplo y específicamente con respecto a la destilación al vacío de isosorbida, una presión de vacío de aproximadamente [0,019 psi] 0,013 bar, una temperatura del recipiente de aproximadamente 180°C, y una temperatura de vapor desde aproximadamente 160°C a aproximadamente 170°C, son las más preferidas.

Los métodos de purificación alternativos de la mezcla de polialcohol anhidro, tales como la filtración de la mezcla de polialcohol anhidro, o la adición de carbono activado con una cristalización posterior de la mezcla de polialcohol anhidro, son también útiles en la presente invención.

Se describe que para purificar adicionalmente y aislar el polialcohol anhidro, un polialcohol anhidro destilado se somete a una segunda destilación al vacío, específicamente en un evaporador de película, y más específicamente en un evaporador de película renovada. El segundo evaporador de película renovada puede ser del mismo tipo o diferente del primer evaporador de película renovada. Las condiciones (por ejemplo, presión de vacío y temperatura) de la segunda destilación al vacío pueden ser las mismas o diferentes de las condiciones de la primera destilación al vacío, cuyos parámetros se han descrito anteriormente. El uso de dos evaporadores de película permite la purificación de polialcoholes anhidros, específicamente de isosorbida, sin el uso de disolventes orgánicos, potencialmente dañinos.

En otro aspecto de la invención, para purificar adicionalmente y aislar el polialcohol anhidro, el primer destilado de polialcohol anhidro se somete a cristalización en estado fundido. El producto destilado recuperado se calienta hasta que se funde, y después se enfría con el tiempo hasta que se alcanza el punto de cristalización, pero no tanto que el material se solidifique. De hecho, se prefiere una consistencia de suspensión, de modo que el material se pueda centrifugar. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "consistencia de suspensión" se refiere a un destilado de polialcohol anhidro recristalizado que es una mezcla de líquido con varias partículas finamente divididas. La centrifugación se realiza a una velocidad relativamente alta durante un período relativamente corto de tiempo para evitar la solidificación del material, y también para evitar tener que extraer el producto final de polialcohol anhidro purificado, deseado con las impurezas restantes. Por ejemplo, la centrifugación se puede realizar a aproximadamente 3000 a aproximadamente 4000 rpm durante aproximadamente 5 minutos. Sin embargo, un experto en la técnica apreciará que la duración de la centrifugación variará dependiendo de la cantidad de material a purificar. El producto de polialcohol anhidro resultante puede tener al menos una pureza del 98%, y en la mayoría de los casos tendrá una pureza superior al 99% (dependiendo de la solidez de la "suspensión"). Alternativamente, el primer destilado de polialcohol anhidro se somete a una recristalización en disolvente para purificar aún más y aislar el polialcohol anhidro. Los disolventes que son útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, acetona, acetato de etilo y alcoholes de bajo peso molecular, tales como etanol y metanol.

Se describe que con el fin de purificar adicionalmente y aislar el polialcohol anhidro, el primer destilado de polialcohol anhidro se puede someter a un lavado con disolvente seguido de filtración. Preferiblemente, los disolventes están fríos, específicamente a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 23°C. Los disolventes que son útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, acetona, acetato de etilo y alcoholes de bajo peso molecular, tales como etanol y metanol. La filtración se puede llevar a cabo por medios que son bien conocidos en la técnica.

La presente invención se describe con más detalle en los siguientes ejemplos no limitativos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

5 Sorbitol (25,21 g) se disolvió en agua (500 ml) y después se transfirió a un recipiente de reactor autoclave de 1 L. El catalizador, MFI-40 (zeolita HZSM-5, 5,02 g), se añadió. Después de lavar tres veces con hidrógeno, la presión se estableció a 20,68 bar [300 psi] y el reactor se calentó con agitación a 280°C. La presión se incrementó a 75,84 bar [1100 psi] con calentamiento. La medición del tiempo comenzó cuando el reactor alcanzó 280°C. Después de 30 minutos, se obtuvo un rendimiento del 42,4% de isosorbida (calculado como mol de isosorbida producido/mol de sorbitol de partida).

Ejemplo 2

10 Sorbitol (37,78 g) se disolvió en agua (500 ml) y se transfirió a un recipiente de reactor autoclave de 1 L. El catalizador, CBV 3024E calcinado (Zeolyst International, 7,55 g), se añadió y después de enjuagar tres veces el reactor con hidrógeno, la presión se fijó en 34,47 bar [500 psi]. El reactor se calentó, con agitación, a 280°C, durante un período de tiempo de aproximadamente 30 a aproximadamente 45 minutos. La presión se incrementó a 82,74 bar [1200 psi] con el paso del tiempo. Después de 15 minutos a 280°C, el rendimiento de isosorbida era del 51,4%.

Ejemplo 3

15 Sorbitol (75,4 g) se disolvió en agua (500 ml) y se transfirió a un recipiente de reactor autoclave de 1 L. El catalizador, CBV 5524G (Zeolyst International, 15,10 g), se añadió y después de enjuagar tres veces el reactor con hidrógeno, la presión se fijó en 68,95 bar [1000 psi]. Se permitió que el reactor se calentara a 280°C con agitación constante (940 rpm). La presión se incrementó a 79,29 bar [1150 psi] con el paso del tiempo. Después de 30 minutos a 280°C, el rendimiento de isosorbida era del 41,4%.

Ejemplo 4

20 Las Tablas 1 a 8, a continuación, detallan los resultados de experimentos adicionales realizados de acuerdo con el nuevo procedimiento de la invención. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando los métodos y aparatos tal como se han descrito en el Ejemplo 1, con las cantidades de reactivos que se exponen en la tabla. También se presentan las cantidades resultantes de isosorbida producidas con el paso del tiempo.

Tabla 1

25

ES 2 561 837 T3

Tabla 1

Referencia	Catalizador ¹	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión a
Nº		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
1-A	MFI-40	4:1	0	temp. ambiente (ta)	0	15700	0	100,0	0,0
			1	260	48,26 (700)	5900	2500	37,8	19,4
			3			4600	5200	29,3	40,3
			4			300	5800	1,9	45,0
			5			20	5700	0,1	44,2
			6			10	5900	0,1	45,7
			7			10	6100	0,1	47,3
			10 ½			0	6100	0,0	47,3
			28			0	6470	0,0	50,2
1-B	MFI-40	2:1	0	ta	0	16000	0	100,0	0,0
			1	254	41,37 (600)	2179	5154	13,6	39,6
			2	260	48,26 (700)	22,32	6839	1,4	52,5
			3			0	7015	0,0	54,0
			5			0	7371	0,0	56,7
			8			0	7185	0,0	55,3
			14			0	7652	0,0	58,9
			19			0	7769	0,0	59,8
I-C	MFI-40	2:1	0	ta	0	15700	0	100,0	1,0
			½	280	62,05 (900)	1790	5510	11,4	42,7
			1			0	5960	0,0	46,2
			2 ½			0	4530	0,0	35,1
			3			0	4230	0,0	32,7
			4			0	3670	0,0	28,4
			5			0	3170	0,0	24,6
			6			0	2520	0,0	19,5
I-D	MFI-40	1:1	0	ta	0	16000	0	100,0	0,0
			½	262	48,26 (700)	1700	5340	10,6	48,8
			1	260		160	6350	0,1	49,8
			1 ½				6470	0,0	46,5
			2				6050	0,0	37,2
			4				4840	0,0	32,3
			22 ½				1630	0,0	12,5

ES 2 561 837 T3

Tabla 2

Referencia	Catalizador	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión
Nº		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
2-A	MFI-40	1:1	0	ta	0	16100		100,0	0,0
			1	250	48,26(700)	2070	5470	12,9	39,8
			1 ¼			0	6220	0,0	45,2
			1 ½			0	6520	0,0	47,4
			1 ¾			0	6450	0,0	47,4
			2			0	6340	0,0	46,1
			2 ¼			0	6300	0,0	45,8
			2 ½			0	6070	0,0	44,1
			3			0	6020	0,0	43,8
			3 ½			0	5800	0,0	42,2
2-B	MFI-40	2:1	0	ta	0	16900	0	100,0	0,0
			¼	277	65,50 (950)	250	6120	1,5	43,9
			½	281	68,95 (1000)	0	5190	0,0	37,3
			¾	280		0	5120	0,0	36,8
			1			0	4480	0,0	32,2
			1 ½			0	3560	0,0	25,6
			1 ¾			0	3190	0,0	22,9
			3 ¼		12,41 (180)	0	1670	0,0	12,0
2-C	MFI-40	3:1	Soluc. de partida	ta		16500	180	100,0	1,3
			0	274	55,16 (800)	3170	840	19,2	6,2
			¼	273	58,61 (850)	1700	1380	10,3	10,1
			½	280	62,05 (950)	1000	4760	6,1	35,0
			¾	280		170	5610	0,0	44,2
			1		68,95 (1000)	0	6010	0,0	43,8
			1 ½			0	5830	0,0	42,9

ES 2 561 837 T3

(continuación)									
Referencia	Catalizador	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión
N°		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
			3			0	4850	0,0	35,7
			4			0	4520	0,0	33,3
			6				3780	0,0	27,8
2-D	MEI-40	5:1	Soluc. de partida	ta	0	47500	520	100,0	1,3
			0	282	75,84 (1100)	9500	11700	20,0	29,9
			½	280	68,95 (1000)	420	16600	1,0	42,4
			1			0	15600	0,0	39,8
			1 ¾			0	14500	0,0	37,0

ES 2 561 837 T3

Tabla 3

Referencia	Catalizador	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión
Nº		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
3-A			4				12100	0,0	30,9
			6			0	11200	0,0	28,6
			7 ³ / ₄			0	9900	0,0	25,3
3-B	MFI-40	5:1	Soluc. de partida	ta	0	74549	0	100,0	0,0
			0	280	68,95 (1000)	13955	18103	24,3	29,4
			¼	279	5,84 (1100)	792	25023	1,1	40,7
			½	280	82,74 (1200)	0	25760	0,0	42,0
			1			0	23255	0,0	37,9
			1 ½			0	22623	0,0	36,8
			1 ¾			0	22805	0,0	37,1
			3 ½				19958	0,0	32,5
			4			0	19309	0,0	31,4
			5			0	18686	0,0	30,4
			6			0	18301	0,0	29,8
3-C	MFI-40	2:1	0	ta	0	16700	0	100,0	0,0
			¼	268	58,61 (850)	4370	3390	26,2	24,6
			½	270	58,61 (850)	1530	4740	92	34,4
			¾			450	5770	2,7	41,9
			1			140	6220	0,0	
			1 ¼			0	6360	0,0	46,2
			1 ½			0	6220	0,0	45,2
			2 ¾			0	5640	0,0	41,0
			3 ½			0	5230	0,0	38,0
			4 ½			0	4770	0,0	34,7
3-D	CBV3024	5:1	Soluc. de partida	ta	0	70424		100,0	0,0

ES 2 561 837 T3

(continuación)									
Referencia	Catalizador	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión
N°		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
			0	260	59,16(800)	9618	21291	13,7	37,2
			0	272	68,95 (1000)	1155	28039	1,6	49,1
			¼	279	75,84 (1100)	159	29330	0,2	51,4
			½	280	75,84 (1100)	0	26999	0,0	47,4
			1		75,84 (1100)	138	24172	0,2	42,4
			3		82,74 (1200)	0	18203	0,0	31,9
			4			0	15975	0,0	28,0
			5			0	15063	0,0	26,4

ES 2 561 837 T3

Tabla 4

Referencia	Catalizador	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión
Nº		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
4-A	CBV3024	5,1	Soluc. de partida	ta	0	150488	55	100,0	0,0
			0	274	65,50(950)	7303	43310	49	35,0
			¼	268	62,05(900)	0	56093	0,0	45,2
			¾			0	54910	0,0	44,3
			1			0	53288	0,0	43,0
			1 ½			0	51816	0,0	41,8
			3			0	49663	0,0	40,0
4-B	CBV3024	5:1	Soluc. de partida	ta	0	142650	50	100,0	0,0
			0	260	55,16 (800)	31751	34798	22,2	29,6
			¼		55,16 (800)	4723	51465	3,3	43,8
			½		62,05 (900)	0	56015	0,0	47,6
			¾		65,50 (950)	0	55703	0,0	47,4
			1		65,50 (950)	0	54833	0,0	46,6
			1 ½		58,95 (1000)	0	54422	0,0	46,3
			2		68,95 (1000)	0	53806	0,0	45,8
			3 ½			0	52468	0,0	44,6
			6			0	49773	0,0	42,3
4-C	CBV3024	10,1	Soluc. de partida		0	149602	0	100,0	0,0
			0	257	51,71 (750)	97632	7424	65,4	6,0
			¼		51,71 (750)	35226	31671	23,5	25,7
			½	260	55,16 (800)	9195	46832	6,1	38,0
			¾		58,61 (850)	3069	52018	2,1	42,2
			1		58,61 (850)	1311	55162	1,0	44,7
			1 ½		62,05 (900)	561	55303	0,0	44,9

ES 2 561 837 T3

Referencia	Catalizador	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión
Nº		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
			1 ¼			384	56511	0,0	45,8
			3 ½			70	57863	0,0	46,9
			3 ¾			0	58888	0,0	47,8
			4 ½			0	58432	0,0	47,4
			6			0	57804	0,0	46,9
			6 ½			0	38467	0,0	47,4
4-D	CBV3024	5:1	Soluc. de partida	ta	0	71833	0	100,0	0,0
			0	216	34,47 (500)	61444	627	85,0	1,1
			¼	275	62,05 (900)	478	25672	0,6	43,4

ES 2 561 837 T3

Tabla 5

Referencia	Catalizador	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión
N°		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
5-A	CBV3024	5:1	Soluc. de partida	ta	0	75309	44	100,0	0,0
			0	280	75,84 (1100)	32293	9430	42,9	15,2
			¼	274	75,84 (1100)	7864	19105	10,4	30,8
			½	280	82,74 (1200)	1002	24505	1,3	39,5
			1			31	25895	0,0	41,7
			1 ¾			0	25730	0,0	41,5
			3 ½			0	25199	0,0	40,6
			4 ¾			0	23840	0,0	38,4
			6 ½			0	21181	0,0	34,1
5-B	CBV5534G	5:1	Soluc. de partida	ta	0	146419	0	100,0	0,0
			0	234	41,37 (600)	123705	1272	84,5	1,0
			0	276	68,95 (1000)	24376	40449	16,8	33,5
			¼	277	72,39 (1050)	118	49982	0,0	41,4
			½	280		0	48915	0,0	40,5
			½			0	46947	0,0	38,9
			1			0	44115	0,0	36,6
			1 ½			0	42041	0,0	34,8
			2			0	38953	0,0	32,2
			3 ½			0	37849	0,0	31,2
			4			0	34301	0,0	28,4
			4 ½			0	32535	0,0	27,0
			5 ½			0	31350	0,0	26,0
5-C	LZY-64	2:1	1 ½	250	41,37 (600)	NT	243	NT	traza
			2 ½				790	NT	traza
			4 ½				559	NT	traza

ES 2 561 837 T3

(continuación)									
Referencia	Catalizador	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión
N°		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
			5				595	NT	traza
5-D	Na-6	2:1	0	260	48,26 (100)	15000	0	100,0	0,0
			½			9940	630	66,3	5,1
			1			8570	760	57,1	6,2
			1 ½			6860	1410	45,7	11,5
			3			2950	2380	24,0	19,3
			4			2350	2800	15,7	22,8
			6			190	3410	8,6	27,7
			24			18	5000	1,2	41,0

ES 2 561 837 T3

Tabla 6

Referencia	Catalizador	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión
Nº		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
6-A	Na-6	1:1	0	ta		15700	0	100,0	0,0
			1	280	0	1800	4240	11,5	30,8
			1 ¾			140	5660	0,9	43,7
			3			0	5560	0,0	43,0
			4			0	5540	0,0	42,8
			4 ½			0	5260	0,0	40,7
			5 ½			0	5460	0,0	42,2
6-B	SCM-8	2,1	0	249	37,92 (550)	15500	0	100,0	0,0
			1	260	48,26 (700)	11200	510	72,3	4,0
			1 ½			9910	690	63,9	8,4
			3 ½			7620	1320	49,2	10,3
			4			6690	1390	43,2	10,9
			6			5540	1850	35,7	14,5
			12			2170	3540	14,0	18,3
			29			2780	1860	17,9	13,4
6-C	LZY-84	2:1	0	251	41,2 (700)	15800	0	100,0	0,0
			1	260	48,26 (700)	14800	99,8	93,7	0,0
			1 ½			14100	64,6	91,0	0,0
			3 ½			13100	162	84,5	1,4
			5			11700	219	74,0	1,9
			6			12000	390	75,9	3,4
		5:1	12			10300	596	65,1	5,1
			29			6180	1060	39,1	9,1
6-D	CBV3024		0	223	62,05 (900)	119139	149		
			¼	216	5861 (850)	81282	7322		

ES 2 561 837 T3

(continuación)									
Referencia	Catalizador	Sorbitol:	Tiempo	Temp	Presión	Sorbitol	Isosorbida	Recuperado	Conversión
N°		Catalizador	(h)	(C)	bar (psi)	(ppm)	(ppm)	Sorbitol (%)	Isosorbida (%)
			½	221		50459	19271		
			½	220		34878	26553		
			1			26959	31161		
			1 ½			15146	39194		
			2			9500	43662		
			3 ½			3488	51228		
			4 ½			62	53377		
			6 ½			0	55533	0,0	56,6

ES 2 561 837 T3

Tabla 7

Referencia	Catalizador	Sorbitol: Catalizador	Tiempo (h)	Temp (C)	Pre- sión bar (psi)	Sorbi- tol (ppm)	Isosorbi- da (ppm)	Recupera- do Sorbitol (%)	Conver- sión a Isosorbida (%)
7A	Zirconia	5:1	¾			0	50255		
	sulfatada		1		68,95 (1000)	157	50187		
			1 ½		72,39 (1050)	0	44209		
7B	T-2665	5:1	Soluc. de partida	ta	0	129737	0	100,0	0,0
			0	271	55,16 (800)	25030	47390	19,3	44,3
			0 (después de alcan- zar las						
			condicio- nes de la reacción)	279	62,05 (900)	1543	39992	2,2	37,4
			¼	278	65,50 (950)	337	44666	0,5	41,2
			1/2B			131	49054	0,2	45,9
			¾			0	43895	0,0	41,1
			1			183	34698	0,3	32,5
			1 1/2			0	35256	0,0	33,0
7C	T-4480	5:1	Soluc. de partida	ta	0	130425	967	100,0	0,0
			¼	279	65,50 (950)	35954	1295	1,8	33,4
			½	280	72,39 (1050)	24416	419	0,6	22,7
			¾	280	72,39 (1050)		236	0,3	17,8
			1		72,39 (1050)	21555	181	0,3	20,1
			1 ½		72,39 (1050)	34383	323	0,5	32,0
			3		79,29 (1150)	28281	209	0,3	26,3

¹Zeolita MFI-40 (proporción molar de SiO₂/Al₂O₃ =40), zeolita CBV3024 (proporción molar =30), zeolita CBV5534G (proporción molar = 50).

Ejemplo 6

5 El Ejemplo 6 muestra la formación de sorbitán y de isosorbida a partir de sorbitol utilizando un procedimiento de la invención. En el ensayo nº 8A, se mezclaron 75 g de sorbitol con 15 g de catalizador calcinado CS331-3 como se ha descrito anteriormente y se sometió a una temperatura mayor usando el método y el aparato descritos en el Ejemplo 1, pero con los parámetros descritos en la Tabla 8. Después de veinte horas de reacción a las condiciones dadas, se obtuvo sorbitán con un rendimiento del 57,6%, y se obtuvo isosorbida con un rendimiento del 8,0%

ES 2 561 837 T3

Tabla 8

N°	Catalizador	Catalizador de Sorbitol	Tiempo (h)	Temp (°C)	Presión (psi) bar	Sorbitol (ppm)	Sorbitán (ppm%)	Isosorbida (ppm%)	Sorbitol recuperado (%)
8A	CS331-3	5:1	soluc. de partida	temp. ambiente	0	130835	513/ 0%	0/ 0%	100
			0	270	55,16(800)	120585	9604/ 8,0%	188/ 0,2%	92,4
			0,25	282	68,95(1000)	97565	29479/ 24,4%	1556/ 1,4%	74,7
			0,5	280	62,05(900)	37104	22965/ 19,1%	1755/ 1,6%	28,4
			20+	temp. ambiente	6,89(100)	10468	69534/ 57,6%	16555/ 8,0%	15,4

Ejemplo 7

El Ejemplo 7 muestra la formación de sorbitán y de isosorbida a partir de sorbitol.

- 5 Se añadió ácido sulfúrico concentrado (0,20 ml) a una solución de sorbitol al 70% (50 g). La reacción se llevó a cabo en un recipiente de reactor a presión, cerrado herméticamente a una presión de aproximadamente 1,00 bar [14,5 psi]. El recipiente se introdujo en el reactor de microondas Milestone Microsynth durante 30 minutos a 170°C. El producto final comprendía 50,4% de sorbitán, 7,8% de isosorbida y 11,9% de sorbitol.

Ejemplo 8

- 10 Una solución de polialcohol o polialcohol monoanhidro se bombea a través de un reactor de bobina continua calentado para formar un polialcohol anhidro. Un reactor de bobina continua puede ser similar, por ejemplo, al mostrado en la Figura 1 del documento de Patente de EE.UU. n° 2.735.792, incorporado como referencia en el presente documento. La tasa de temperatura y de flujo está controlada para producir altos rendimientos de un polialcohol anhidro. Un segundo pase de una solución que contiene polialcohol monoanhidro a través de la bobina caliente, genera mayores rendimientos de polialcohol anhidro.

- 15 Habiendo descrito ahora completamente la presente invención en detalle, a modo de ilustración y ejemplo para los fines de claridad de la comprensión, será evidente para un experto normal en la técnica, con la ayuda de esta descripción, que la invención se puede llevar a cabo modificando o cambiando la invención con una gama amplia y equivalente de condiciones, formulaciones y otros parámetros de la misma. Además, será evidente para el experto en la materia con la ayuda de esta descripción, que tales modificaciones o cambios están destinados a ser incluidos dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

- 20 Todas las publicaciones, patentes y solicitudes de patentes mencionadas en esta memoria descriptiva son indicativas del nivel de experiencia de los expertos en la técnica a la que pertenece esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un polialcohol anhidro, que comprende:
- 5 (a) mezclar un material de partida de polialcohol pentitol o hexitol o polialcohol monoanhidro con un disolvente para formar una solución de material de partida y, opcionalmente, agitar dicha solución de material de partida;
- (b) calentar dicha solución de material de partida;
- (c) poner a presión dicha solución de partida material; y
- (d) formar una mezcla de polialcohol anhidro en presencia de un catalizador seleccionado entre el grupo que consiste en al menos un catalizador ácido sólido y al menos un catalizador ácido soluble;
- 10 (e) purificar la mezcla de polialcohol anhidro mediante una destilación al vacío empleando un evaporador de película renovada dando como resultado un primer destilado de polialcohol anhidro y
- (f) el primer destilado de polialcohol anhidro se somete a cristalización en estado fundido.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente recoger dicho polialcohol anhidro.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho material de partida de polialcohol pentitol o hexitol o polialcohol monoanhidro se selecciona a partir del grupo que consiste en arabinitol, ribitol, glucitol, manitol, galactitol, iditol, eritritol, treitol y mezclas de los mismos.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho material de partida de polialcohol hexitol es glucitol.
- 20 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho disolvente es agua.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho catalizador se selecciona a partir del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico y ácido p-metanosulfónico, y un material de intercambio ácido inorgánico.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en donde dicho material de intercambio ácido inorgánico es zeolita, preferentemente una zeolita calcinada, o en donde dicho material de intercambio ácido inorgánico es una resina de intercambio iónico ácida.
- 25 8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicha zeolita se selecciona a partir del grupo que consiste en CBV 3024, CBV 5534G, T-2665, T-4480 y CS 331-3.
9. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicha resina de intercambio iónico ácida se selecciona a partir del grupo que consiste en AG50W-X12, Amberlyst 15, Amberlyst 35, Amberlyst 36, Amberlyst 131, Lewatit S2328, Lewatit K2431, Lewatit S2568, Lewatit K2629, Dianion SK104, Dianion PK228, Dianion RCP160, y Relite RAD/F, RCP21H y Dowex 50Wx5, y una resina de intercambio iónico ácida de copolímero divinilbenceno/estireno sulfonado
- 30 10. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho catalizador está presente en una cantidad entre aproximadamente 0,10 equivalentes a aproximadamente 1,00 equivalente en peso de material de partida.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha solución de material de partida reacciona a una presión entre aproximadamente 20,68 bar [300 psi] a aproximadamente 137,90 bar [2000 psi].
12. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha solución de material de partida se calienta a una temperatura seleccionada entre el grupo que consiste en una temperatura entre aproximadamente 150°C a aproximadamente 350°C, una temperatura entre aproximadamente 200°C a aproximadamente 300°C, una temperatura entre aproximadamente 210°C a aproximadamente 290°C, una temperatura entre aproximadamente 215°C hasta sobre 280°C, una temperatura entre aproximadamente 230°C a aproximadamente 270°C, y una temperatura entre aproximadamente 240°C a aproximadamente 260°C.
- 40 13. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde dichas etapas de calentamiento y presurización se realizan con radiación de microondas y/o en al menos un tubo durante un flujo constante de material de partida.
- 45

FIGURA 1

