(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月8日(08.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/042932 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 29/70 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/026288

(22) 国際出願日： 2017年7月20日(20.07.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-166658 2016年8月29日(29.08.2016) JP

(71) 出願人: 国立大学法人北海道大学(**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北８条西５丁目 Hokkaido (JP). クラリアント触媒株式会社(**CLARIANT CATALYSTS (JAPAN) K.K.**) [JP/JP]; 〒1130021 東京都文京区本駒込２丁目２８番８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者:福岡 淳(**FUKUOKA Atsushi**); 〒0600808 北海道札幌市北区北８条西５丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 小林 広和(**KOBAYASHI Hirokazu**); 〒0600808 北海道札幌市北区北８条西５丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 陳 新(**CHEN Xin**); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５ クラリアント触媒株式会社内 Toyama (JP).

(54) **Title:** SOLID CATALYST FOR DEHYDRATION OF MANNITOL, AND METHOD FOR PRODUCING 2, 5-SORBITAN AND/OR ISOMANNIDE USING THIS CATALYST

(54) 発明の名称： マンニトールの脱水用固体触媒、およびこの触媒を使用する２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドの製造方法

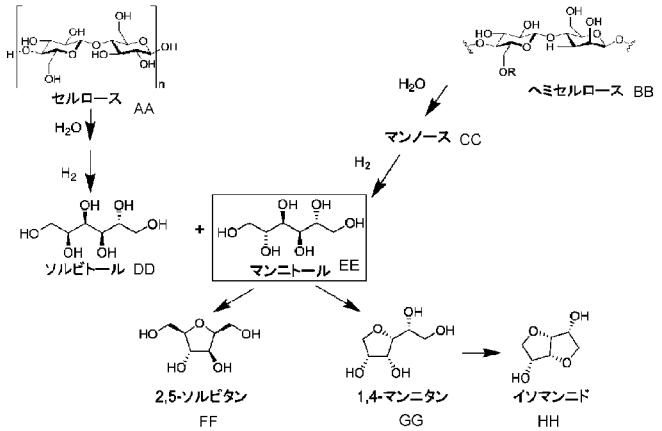


図１ セルロースまたはヘミセルロースからイソマンニド、２，５ソルビタンへの転化反応

II

AA Cellulose
BB Hemicellulose
CC Mannose
DD Sorbitol
EE Mannitol
FF 2, 5-sorbitan
GG 1, 4-mannitan
HH Isomannide
II Conversion reaction from cellulose or hemicellulose to isomannide or 2, 5-sorbitan

(57) **Abstract:** Provided are: a solid acid catalyst which enables the production of isomannide and/or 2, 5-sorbitan from mannitol with high yield and high safety at low cost, said mannitol being derived from a cellulose and/or a hemicellulose; and a method for producing isomannide and/or 2, 5-sorbitan with use of this solid acid catalyst. The above-mentioned

WO 2018/042932 A1

［続葉有］

(74) 代理人：江 崎　光 史，外 (**ESAKI Koushi** et al.)；〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目８番１号 虎の門電気ビル 江崎特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国（表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能）：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国（表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能）：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

problem is solved by using a solid catalyst for dehydration for producing 2, 5-sorbitan and/or isomannide from mannitol, said solid catalyst for dehydration containing an acid type β-zeolite and/or a Y type zeolite.

(57) 要約：セルロース及び／又はヘミセルロース由来のマンニトールからイソマンニド及び／又は２，５－ソルビタンを高収率で、安全性が高くかつ低コストで得ることができる固体酸触媒、及びこの固体酸触媒を使用したイソマンニド及び／又は２，５－ソルビタンの製造方法を提供する。上記課題は、酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトを含む、マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造するための脱水用固体触媒を用いることにより解決される。

明　細　書

発明の名称 ：

マンニトールの脱水用固体触媒、およびこの触媒を使用する２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造するための触媒、及びその触媒を使用してマンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、石油資源に代えて、植物資源を活用した化学反応プロセスの開発が盛んとなっており、セルロース由来の糖アルコールについても、新規製造方法の開発と応用が注目されている。その応用の一つの例として、糖アルコールを脱水して有用化学物質の原料を得るプロセスがある。例えばセルロースの加水・水素化によって糖アルコールであるソルビトール、もしくはマンニトールが得られる。また、同じくバイオマス成分の４分の１程度を占めるヘミセルロースの加水・水素化によってもマンニトールを得ることができる（図１）。また、マンニトールはヘミセルロースばかりでなく、セルロースの加水分解条件などを調整することによっても高い収率で得ることができる。このようにバイオマスから大量に得られるマンニトールを脱水すると、機能性プラスチック、医薬品の原料などとして有用なイソマンニドや、食品・医薬品・化粧品用の乳化剤、界面活性剤として幅広い用途を有する２，５－ソルビタンなどが得られる。

[0003] ここにおいてマンニトールから２，５－ソルビタンを得る反応は図１で示されるように、一段階の脱水反応により進み、一方イソマンニドを得るプロセスは、２段階の脱水反応から成る。マンニトールは分子内に６個の水酸基を持つために、脱水する水酸基の位置によって複数種の異性体が生成する。反応条件を選ぶことによって２，５－ソルビタンが生成し、また別の反応条

件に調整すると、中間体である１，４－マンニタンを経由してイソマンニドを生成することができる。このように副反応の種類が多いため、特定の目的物質の収率を上げるためには、選択性の高い触媒の開発と、それを使用した化学反応制御技術の開発が必要とされる。

[0004] 従来の方法として例えば特許文献１には、マンニトールを均一触媒である硫酸や塩化水素などの酸触媒の下で脱水することによりイソマンニドを得る方法が開示されている。このような均一触媒を使用すると、反応物から酸を除去する工程が煩雑であり、また液体や気体状の強酸を使用するためのハンドリング設備のコストが増大し、また安全上の負荷も大きな問題となる。

[0005] 特許文献２の実施例４５には、ビスマス（ＩＩＩ）トリフラートなどの耐水性ルイス酸を触媒として、マンニトールからイソマンニドを得る方法が開示されており、これによれば１６０℃程度の温度、２０ｔｏｒｒの圧力下でイソマンニドが６１％の収率で得られことが示されている。しかしながらビスマス化合物などの重金属を使用するために環境上、安全上の問題がある。また触媒は未使用状態で固体であっても、反応時にマンニトールに溶解するため、最終生成物中から分離・除去することが難しい。そのため回収しやすい再利用できる固体触媒が強く望まれている。

[0006] 非特許文献１には、マンニトールを、２５０℃水の中で３０時間無触媒の条件で水熱反応によって、２，５－ソルビタン及びイソマンニドに転換できると記載されている。この方法は、有毒ガスなどの触媒を使用しない点では好ましいが、反面、高温度で長時間の反応が必要であり、生産効率が低い上にエネルギー効率も低く実用的とは言いがたい。

[0007] 一般にマンニトールの脱水反応を水中で行わせようとすると、その水分により平衡が逆反応にシフトするため、収率が低くなる。水以外の有機溶剤を使用してそれを改良しようとしても高温、高圧が必要であり、反応装置が高コストとなり、また環境保全、安全性の上でも好ましくない。

[0008] また、上記特許文献もしくは非特許文献に記載されるマンニトールから対応の無水糖を製造する方法は、原料から単一の目的物質（例えばイソマンニ

ド）を合成することを想定している。一方で、これらの製造設備は高価であり、大量生産しようとすると多額の設備投資を必要とする。もしも同一の原料から、同様の反応条件下で、触媒を変更するだけで異なる有用物質を合成することができれば、それらを生産するための製造設備のための初期投資を小さくすることができ好ましい。

[0009] 以上述べた如くマンニトールの脱水反応触媒として、従来から硫酸、塩化水素などの有毒ガス触媒、もしくはビスマスなどの重金属錯体触媒などが知られている。それら従来触媒の欠点を克服した触媒、すなわち、生成物から触媒を分離・除去を容易に行うことができ、また取扱安全性とリサイクル性に優れ、大気圧またはそれに近い圧力下でマイルドな温度で反応を行うことができ、更に短時間の間に高い反応収率を示す触媒は未だ実現できていないのが実情であり、その解決が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開昭５７－１６５３８６

特許文献2：特開２０１６－５１６０１４

非特許文献

[0011] 非特許文献1：M. Shiral et al. RSC Adv., 4, 45575 (2014)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の目的は、マンニトール、例えばバイオマスの主成分であるセルロース及び／又はヘミセルロース由来のマンニトールから、イソマンニド及び／又は２，５－ソルビタンを高選択率、高収率で、安全性が高くかつ低コストで得ることができる固体酸触媒、及びこの固体酸触媒を使用したイソマンニド及び／又は２，５－ソルビタンの製造方法を提供することである。

[0013] また本発明の更に別の目的は、反応触媒の繰り返し再生性能に優れた、マ

ンニトールからイソマンニド及び／又は２，５－ソルビタンを製造するための触媒を提供することである。

[0014] 更に本発明の別の目的は、水や有機溶媒を反応系に導入する必要がなく、またマイルドな条件で、マンニトールからイソマンニド及び／又は２，５－ソルビタンを製造するための方法を提供することである。

[0015] また本発明の更に別の目的は、同じ反応装置と原料（マンニトール）を用いて、使用する触媒および／または反応条件を変えるだけで、イソマンニドと２，５－ソルビタンを所望量作り分ける方法を提供することである。

[0016] 本発明の目的は、以下の記載からも明らかになろう。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者等は、上記の実状に鑑み、従来技術の欠点を解決すべく鋭意研究した結果、本発明の課題を解決するための考えとして以下のような指針を得た。

（１）まず従来の酸触媒の代表例である硫酸を用いて、水溶媒を使用せずに、比較的低い温度で反応させたところ、マンニトールの転化率が１００％近くに達するのに対して、目的物であるイソマンニドは２０％程度、ソルビタンは２６％であった。それら目的物以外の副生成物が５０％程度を占め、それが生成収率を下げていることが判明した。このことから脱水触媒としては酸の酸性を高めるばかりでなく、立体選択的に反応を促進できる触媒が必要である。

（２）そのように酸強度が高く、立体選択的に反応促進できる不均一触媒の例が知られていないため、先ず入手が比較的容易で、コストも低く、且つ安全性の高い酸触媒として、ゼオライト類や他の固体酸を中心に検討を行った。

（３）当初は反応時間を短縮し、且つ収率を上げることができるよう、複雑な反応工程の中で、選択的にイソマンニド、もしくは２，５－ソルビタンに到達できるような触媒の選択と触媒量の検討を行った。

（４）そこで、反応度は酸強度に依存すると考え、硫酸を比較例としながら

酸強度の高いＨ－モデルナイトや、酸性のイオン交換樹脂などをテストしたが、満足できる高い反応活性を示すものは得られなかった。

（５）更に、酸性度の高いゼオライト触媒を中心に、より活性が高いシリカを含有したゼオライトを探索したところ、驚くべきことにマンニトールの脱水生成物である２，５－ソルビタン（一無水糖）、イソマンニド（二無水糖）の収率とゼオライト触媒細孔構造の間に強い相関があることが見出された。

（６）具体的には、固体超強酸といわれるゼオライトの中でも、β型ゼオライトが特にイソマンニドを高選択率で得る上で好ましいことを見出した。

（７）更に、ゼオライト成分であるＳｉとＡｌの原子数組成比（Ｓｉ／Ａｌ比）を変えて特性をしらべたところ、Ｓｉ／Ａｌ比が１０～３００で良好なイソマンニド収率を示し、特にＳｉ／Ａｌ比が２５～１５０の範囲で、イソマンニドの収率が最も高くなることを見出した。

（８）一般的にＳｉ／Ａｌは小さいほど酸量が多く、Ｓｉ／Ａｌは大きいほど酸強度が強くなる。上記（７）の結果は、マンニトールの脱水、イソマンニドへの転化に対して、酸量と酸強度の両方が作用しているために、最適な範囲を示すものと推測された。

（９）上記の推測を基に、マンニトールを原料として２，５－ソルビタンを得る反応についても、同様にゼオライト構造を変えて反応させたところ、Ｙ型ゼオライト（特にＨ－Ｙ型ゼオライト）が特に好ましく、またＳｉ／Ａｌ比が４０前後で高い２，５－ソルビタン収率を得ることができた。

（１０）以上の如く、マンニトールから２，５－ソルビタンまたはイソマンニドへ選択的に反応させる場合、ゼオライトの細孔構造が強く影響し、更に反応性に対して酸強度と酸量の両方が作用していることが見出された結果、本発明に到達した。

[0018] すなわち、本発明は以下に関する：

１．酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトを含む、マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造するための脱水用固体

触媒。

２．酸型β－ゼオライトを専ら含み、イソマンニドを優先的に製造するための、上記１に記載の固体触媒。

３．Ｙ型ゼオライトを専ら含み、２，５－ソルビタンを優先的に製造するための、上記１に記載の固体触媒。

４．ゼオライトのＳｉ／Ａｌ比（原子数比）が１０～３００である、上記１～３のいずれか１つに記載の固体触媒。

５．ゼオライトのＳｉ／Ａｌ比（原子数比）が２５～１５０である、上記４に記載の固体触媒。

６．ゼオライトのＳｉ／Ａｌ比（原子数比）が４０～１００である、上記５に記載の固体触媒。

７．ＢＥＴ法による比表面積が２００～６００m^2／ｇである、上記１～６のいずれか１つに記載の固体触媒。

８．ＢＥＴ法による細孔容積が０．４～０．８cm^3／ｇであり、細孔径が６～８Åの三次元細孔構造をもつ、上記１～７のいずれか１つに記載の固体触媒。

９．NH_3－ＴＰＤの方法による触媒の酸量が０．０２８ｍｍｏｌ／ｇ～０．６７ｍｍｏｌ／ｇである、上記１～８のいずれか１つに記載の固体触媒。

１０．以下のステップ：

（ａ）マンニトールに、上記１～９のいずれか１つに記載の触媒を添加して、反応混合物を得ること、および

（ｂ）ステップ（ａ）で得られた反応混合物を、周囲圧力下または減圧下で１１０℃～１７０℃の温度に加熱すること、

を含む、マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造する方法。１１．上記触媒の量が、上記マンニトール１００重量％を基準として５～５０重量％である、上記１０に記載の方法。

１２．上記触媒が酸型β－ゼオライトを専ら含み、イソマンニドが優先的に製造される、上記１０または１１に記載の方法。

１３．イソマンニドが１，４－マンニタンを経て製造される、上記１０～１２のいずれか１つに記載の方法。

１４．上記触媒がＹ型ゼオライトを専ら含み、２，５－ソルビタンが優先的に製造される、上記１０または１１に記載の方法。

１５．同一の製造装置を使用し、酸型β－ゼオライト、Ｙ型ゼオライトまたはそれらの混合物のいずれかを触媒として選択してマンニトールを脱水することにより、マンニトールからイソマンニド、もしくはマンニトールから２，５－ソルビタンを選択的に製造する方法。

１６．マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造するための脱水用固体触媒としての、酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトの使用。

１７．マンニトールからイソマンニドを優先的に製造するための脱水用固体触媒としての、酸型β－ゼオライトの使用。

１８．マンニトールから２，５－ソルビタンを優先的に製造するための脱水用固体触媒としての、Ｙ型ゼオライトの使用。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]マンニトールの２．５－ソルビタンへの変換、及びマンニトールの１，４－マンニタンを経たイソマンニドへの変換に関する反応スキームを示す。

[図2]酸型β－ゼオライト（Ｓｉ／Ａｌ＝７５）を使用してマンニトールの脱水反応（１５０℃）を行った際の、マンニトール、２，５－ソルビタン、１，４－マンニタン及びイソマンニドに関する分析結果（実施例１）を示す。

[図3]酸型β－ゼオライト（Ｓｉ／Ａｌ＝７５）を使用してマンニトールの脱水反応（１４０℃）を行った際の、マンニトール、２，５－ソルビタン、１，４－マンニタン及びイソマンニドに関する分析結果（実施例２）を示す。

[図4]酸型Ｈ－ＵＳＹゼオライト（Ｓｉ／Ａｌ＝４０）を使用してマンニトールの脱水反応（１５０℃）を行った際の、マンニトール、２，５－ソルビタン、１，４－マンニタン及びイソマンニドに関する分析結果（実施例３）を示す。

[図5]酸型Ｈ－ＵＳＹゼオライト（Ｓｉ／Ａｌ＝４０）を使用してマンニトールの脱水反応（１４０℃）を行った際の、マンニトール、２，５－ソルビタン、１，４－マンニタン及びイソマンニドに関する分析結果（実施例４）を示す。

発明を実施するための形態

[0020] マンニトールの１，４－マンニタン又は２．５－ソルビタンへの変換及び１，４－マンニタンのイソマンニドへの変換における各工程は、それぞれの当量の水を生成して進行する。その反応スキームは図１に示される。

本発明は、マンニトールからその一無水物である２．５－ソルビタンを製造するための、およびマンニトールから脱水中間体１，４－マンニタンを経てイソマンニドを製造するための改良された方法を提供する。

本発明において使用されるマンニトールの起源は特に限定はされないが、本発明に用いるマンニトールは、例えば、種々の植物原料から得ることができる。本発明の１つの好ましい実施態様において、本発明では、バイオマスから得られるセルロースおよび／またはヘミセルロースを原料として、それらの脱水反応、水素添加によって得られるマンニトールが使用される（図１）。なお、天然にはｄ－マンニトールが多く存在するが、マンニトールとしてはｄ－マンニトールまたはｌ－マンニトール（またはこれらの混合物）のいずれも使用することができる。

[0021] 好ましくは、本発明の触媒には酸触媒が使用される。本発明の目的を達成するためには、マンニトールから一段階、もしくは二段階の脱水を効率よく行わせることができ、且つ高選択的に目的物質を得るための機能を有する触媒を使用することが好ましい。本発明では、そのような触媒として酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトが使用される。

[0022] なお、本発明では、使用するゼオライトの細孔構造によりマンニトールの転化率と最終生成物の選択率が変化すること、ならびにマンニトールからイソマンニドを効率よく得るためにはβ型ゼオライトを使用することがより好ましく、一方で、目的物として２，５－ソルビタンを得ようとする場合には

Ｙ型ゼオライトを使用することがより好ましいことも見出された。

[0023] 従って、本発明における脱水反応用固体触媒は、酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトを含有する触媒である。本発明の１つの実施態様において、上記触媒は、触媒活性成分として、実質的に酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトのみを含有する。

[0024] 上記触媒は、本発明の効果を損なわない範囲で、酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトの他に、例えばバインダー、シリカ等を含むことができる。

[0025] また、上記触媒は、酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライト以外の成分を含まなくともよく、言い換えれば、上記触媒は実質的に酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトのみからなることもできる。この場合、本発明は、酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトである、マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造するための脱水用固体触媒に関する。

[0026] 本発明の１つの実施態様において、上記触媒を用いてマンニトールを脱水することにより、２，５－ソルビタンとイソマンニドとを含む混合物が得られる。

[0027] この態様において、上記触媒が、専ら酸型β－ゼオライトを含むと、イソマンニドが他のいずれの成分（例えば２，５－ソルビタン）よりも優先的に、すなわち他のいずれの成分よりも高い収率で製造される。例えば、イソマンニドが、２５％～１００％、例えば、３０～７０％の収率（＝（イソマンニド生成重量／原料重量）ｘ１００）で製造され、好ましくは４０％以上、より好ましくは５０％以上、例えば５０％超の収率で製造される。この場合、他の成分（例えば２，５－ソルビタン）はいずれも、５０％未満、４０％以下、３０％以下または２５％以下の収率を示す。他の成分の収率はいずれも、イソマンニドの収率よりも低く、より好ましくは、他の成分の収率の合計は、イソマンニドの収率より低い。ここで、「専ら酸型β－ゼオライトを含む」とは、上記触媒が、触媒活性成分として実質的に酸型βゼオライトの

みを含むことを意味する。

[0028] また上記態様において、上記触媒が、専らＹ型ゼオライトを含むと、２，５－ソルビタンが他のいずれの成分（例えばイソマンニド）よりも優先的に、すなわち他のいずれの成分よりも高い収率で製造される。例えば、２，５－ソルビタンが、３０％～１００％、例えば、３０～７０％の収率（＝（２，５－ソルビタン生成重量／原料重量）ｘ１００）で製造され、好ましくは４０％以上、より好ましくは５０％以上、例えば５０％超の収率で製造される。この場合、他の成分（例えばイソマンニド）はいずれも、５０％未満、４０％以下、３０％以下または２５％以下の収率を示す。他の成分の収率はいずれも、２，５－ソルビタンの収率よりも低く、より好ましくは、他の成分の収率の合計は、２，５－ソルビタンの収率より低い。ここで、「専らＹ型ゼオライトを含む」とは、上記触媒が、触媒活性成分として実質的にＹ型ゼオライトのみを含むことを意味する。

[0029] また、上記触媒は、酸型β－ゼオライト及びＹ型ゼオライトの両者を含むこともできる。両者を適当な混合比で混合して使用することにより、イソマンニドと２，５－ソルビタンとを所望の比率で得ることが可能である。

[0030] ここで、ゼオライトとは、結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、本発明においては上述のようにゼオライトの中でも酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトが使用される。

[0031] β－ゼオライトは、単位胞組成が下記の平均組成式で表される組成を有するゼオライトである：

$$M_{m/x}\ [Al_mSi_{(64-m)}O_{128}]\cdot pH_2O$$

［式中、Ｍはカチオン種（例えば、Ｎａ$^+$等）であり、ｘは前記Ｍの価数であり、ｍは０より大きく６４未満の数であり、ｐは０以上の数である］。

[0032] そして、酸型β－ゼオライトは、Ｈ型β－ゼオライトまたはプロトン型β－ゼオライトとも呼ばれ、上記β－ゼオライトのカチオンサイトをイオン交換してＨ$^+$に置き換えた構造のものである。なお、本発明で使用される場合、当該酸型β－ゼオライトには、本発明の効果を損なわない範囲で、置換され

なかった微量の上記Mが含まれていても差し支えない。酸型β－ゼオライトは、そのH$^+$がブレンステッド酸として作用するために、種々の反応の触媒や化学物質の吸着剤などに汎用されている。

[0033] 上記酸型β－ゼオライトの製造方法については既に公知であり、種々の製品を商業的に入手することが可能である。例えば、本発明において使用できる酸型－βゼオライトとしては、クラリアント触媒社製Ｈ－ＢＥＡ－２５（Ｓｉ／Ａｌ＝１２．５）、Ｚｅｏｌｙｓｔ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ株式会社 ＣＰ８１４Ｃ（Ｓｉ／Ａｌ＝１９）、クラリアント触媒社製Ｈ－ＢＥＡ－５０（Ｓｉ／Ａｌ＝２５）、東ソー株式会社ＨＳＺ－９６０－ＨＯＡ（Ｓｉ／Ａｌ＝５０）、クラリアント触媒社製Ｈ－ＢＥＡ－１５０（Ｓｉ／Ａｌ＝７５）、Ｚｅｏｌｙｓｔ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ株式会社 ＣＰ８１１Ｃ－３００（Ｓｉ／Ａｌ＝１５０）、東ソー株式会社ＨＳＺ－９８０－ＨＯＡ（Ｓｉ／Ａｌ＝２５０）等を商業的に入手することができる。

[0034] また、ゼオライト結晶を構成するＳｉとＡｌの比によってゼオライトの、表面の親水性、酸量、酸強度が大きく変化する。一般にＳｉ／Ａｌ比（原子数比）が大きくなると、親水性が低下し、酸量が減少すると共に、酸強度が増加する。

[0035] 本発明の１つの態様において、上記酸型β－ゼオライトのＳｉ／Ａｌ比は１０～３００であることができ、この範囲では、マンニトールのより良好な転化率が得られるとともに、より良好な反応選択性も達成することができる。Ｓｉ／Ａｌ比のより好ましい範囲は１５～２８０、例えば２０～２５０または２０～２００であり、更に好ましくは２５～１５０であり、特に好ましくは４０～１００、例えば４５～８０または５０～７５である。上記のように、種々のＳｉ／Ａｌ比の酸型β－ゼオライトを商業的に入手することができる。

[0036] Ｙ型ゼオライトは、フォージャサイト型ゼオライトの一種であって、負電荷を有するアルミノシリケートからなる格子構造中に対カチオンが挿入された構造を有するゼオライトである。

[0037] 本発明ではＹ型ゼオライトとして、例えば、以下の組成を有するゼオライトを使用することができる：

$M_mAl_nSi_{192-n}O_{384}\cdot xH_2O$

［Ｍは対カチオンを表し、ｍ、ｘは正の実数を表し、ｎは４８～７６の範囲内の実数を表す］。

[0038] 前記組成式において、ｍはｎおよびＭの価数に応じて決められ、例えばＭが１価のカチオンである場合、ｍはｎに等しくなる。例えば、上記ＭがＨの場合には、当該ゼオライトはＨＹ型ゼオライトとも呼ばれ、上記ＭがＮａの場合にはＮａＹ型ゼオライトとも呼ばれる。

[0039] また、Ｙ型ゼオライトは、酸処理やスチーミング処理によってゼオライトの骨格構造からＡｌを除去することにより、熱的安定性が向上することが知られており、このようにして得られたゼオライトは、超安定化Ｙ（ＵＳＹ）型ゼオライトと呼ばれる。本明細書において使用される場合に、上記「Ｙ型ゼオライト」にはこのようなＵＳＹ型ゼオライトも含まれる。

[0040] また、上述のもの以外にも、本発明に使用できるＹ型ゼオライトとしては、ＮａＨＹ型ゼオライト、$NaNH_4$Ｙ型ゼオライト、NH_4Ｙ型ゼオライト、ＤＡＳＹ型ゼオライト等の種々の公知のＹ型ゼオライトを挙げることができる。

[0041] 本発明の好ましい態様において、上記Ｙ型ゼオライトは、ＨＹ型ゼオライトまたはＵＳＹ型ゼオライト（例えば、Ｈ－ＵＳＹ型ゼオライト）である。

[0042] Ｙ型ゼオライトの製造方法については既に公知であり、種々の製品を商業的に入手することが可能である。例えば、本発明において使用できるＹ型ゼオライトとしては、Ｚｅｏｌｙｓｔ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ株式会社製Ｈ－ＵＳＹ、Ｓｉ／Ａｌ＝４０、ＣＢＶ７８０等を商業的に入手することができる。

[0043] 本発明の１つの態様において、上記Ｙ型ゼオライトのＳｉ／Ａｌ比は１０～３００であることができ、この範囲では、マンニトールのより良好な転化率が得られるとともに、より良好な反応選択性も達成することができる。Ｓ

ｉ／ＡｌＩ比のより好ましい範囲は１５～２８０、例えば２０～２５０または２０～２００であり、更に好ましくは２５～１５０であり、特に好ましくは３０～１００、例えば３５～８０または３５～４５である。種々のＳｉ／ＡｌＩ比のＹ型ゼオライトを商業的に入手することができる。

[0044] ＳｉとＡｌの原子数組成比（Ｓｉ／ＡｌＩ比）は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ＩＣＰ発光分光分析法）での元素分析により、測定することができる。まず、一定量ゼオライトをホウ砂と溶融し、酸に溶解する。想定の濃度（２０ｐｐｍ）に希釈し、ＩＣＰで測定する。元素を含有する標準液のＩＣＰ結果による検量線に対照して定量計算する。

[0045] 本発明の１つの実施態様において、本発明に使用されるゼオライトは、５０m^2／ｇ～１０００m^2／ｇの比表面積を有することができる。ゼオライトの吸着性能を十分に確保する一方で、生成物の適切な離脱は妨げないという観点から、本発明におけるゼオライトは、好ましくは１００m^2／ｇ～８００m^2／ｇ、特に好ましくは４００m^2／ｇ～７００m^2／ｇ、例えば２００～６００m^2／ｇの比表面積を有する。

[0046] 比表面積は、ＪＩＳ８８３０に準じてＢＥＴ法により測定することができる（液体窒素温度下での窒素ガスの吸着に基づく）。測定には、市販の比表面積測定装置（例えばマウンテック社製　型式Ｍａｃｓｏｒｂ　Ｍｏｄｅｌ－１２１０）を用いることができる。前処理として試料を４００℃で２時間保持し、前処理後の試料について、以下の測定条件で測定を行うことによりＢＥＴ比表面積を求めることができる：

・処理ガス：窒素を３０体積％、ヘリウムを７０体積％含む混合ガス（相対圧$P／P_0$＝０．１～０．３に相当）

・測定方法：　一点法。

[0047] 本発明の１つの実施態様において、本発明に使用されるゼオライトは、０．２～１．０cm^3／ｇの細孔容積を有することができる。期待の反応効率を実現するためにマンニトール及びその脱水物の十分な吸着－脱離を可能とする一方で、触媒の形状も維持するという観点から、本発明で使用されるゼオ

ライトは、より好ましくは、０．４～０．８ｃｍ^3／ｇの細孔容積を有する。このような細孔容積は、転化率、選択率を向上させる上で好ましい。細孔容積は、ＢＥＴ法により測定することができ、すなわち、細孔容積は、ＢＥＴ比表面積に基づき、相対圧が０．９５以上１未満の範囲で得られたデータの中、相対圧１に最も近いガス吸着量を液体に換算して求めることができる。

[0048] 本発明の１つの実施態様において、本発明に使用されるゼオライトは、４～１０Åの細孔径を有する三次元細孔構造を持つ。マンニトール分子が容易に入れる一方で、反応の選択性を低下させないように選択的な吸着を妨げないという観点から、好ましくは、本発明で使用されるゼオライトは、細孔径が６～８Åの三次元細孔構造を有する。上記の細孔径として、N_2吸着等温線から求めた測定値を用いることができる。

[0049] また、本発明の１つの実施態様において、本発明に使用されるゼオライト触媒の酸量は、０．０１０ｍｍｏｌ／ｇ～１．０ｍｍｏｌ／ｇであることができる。マンニトールの転化率を低下させない十分な活性が得られる一方で、目的物の選択性も低下させないという観点から、好ましくは、本発明に使用されるゼオライト触媒は、０．０２８ｍｍｏｌ／ｇ～０．６７ｍｍｏｌ／ｇの酸量を示す。触媒中の酸量は、NH_3－ＴＰＤ測定法により求めることができる。NH_3－ＴＰＤ測定法とは、アンモニア成分を吸着分子に用いた昇温脱離法をいい、触媒試料の温度を連続的に上昇させながら、アンモニア吸着分子が脱離する過程を測定することにより、触媒上の酸量を評価する非平衡的手法をいう。

[0050] 本発明の固体触媒を用いてマンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造するためには、例えば、ゼオライト触媒をマンニトールに添加し、それらを混合した後にまたは混合しながら加熱することによって、脱水反応を行うことができる。上記脱水反応により、所望の目的生成物（２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニド）を得ることができる。

[0051] 上記混合は、例えば撹拌によって行うことができ、撹拌は撹拌子や撹拌羽根等を用いて行うことができる。例えばマンニトールと上記触媒の量が少量

である場合には撹拌子を用いて撹拌・混合し、これらの量が増えた場合には、モーター駆動によるリボン型撹拌羽根等によって撹拌を行うことができる。

[0052] 本発明の１つの好ましい実施態様では、均一かつ十分な混合を達成することができるため、マンニトールと上記触媒との混合は、撹拌子または撹拌羽根を用いて行う。

[0053] このようなマンニトールの脱水反応に当たって、触媒に含まれるゼオライトの量、または触媒が実質的にゼオライトのみからなる場合には、触媒としてのゼオライトの量（以下、両者を単に「触媒量」とも言う）は、少なすぎると十分な反応速度が得られず、マンニトールの転化率が低くなり、一方、多すぎると触媒の無駄使いだけではなく、副反応が促進され２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドの収率が逆に低くなるおそれがある。このような観点から、本発明においては、上記触媒量はマンニトール１００重量％に対して、好ましくは１～６０重量％であり、より好ましくは２～５０重量％、例えば５～４０重量％であり、特に好ましくは１０～３０重量％、例えば２０～３０重量％または２５～３０重量％である。

[0054] 反応系は、マンニトールとゼオライト触媒を主要成分として構成される。水を添加すると、反応液が低粘度化して低温で混合しやすいが、一方で平衡が逆方向（原料側）にシフトするために反応収率が低下しやすい。反応装置内の真空度を上げることにより、脱水速度を増加させることは可能であるが、一方でそのための製造コストが増大しやすい。従って、本発明においては、水の存在下でも非存在下でも、上記反応を行うことができるが、好ましくは、上記反応は水の添加なしで実施される。

[0055] また、反応は、マンニトールとゼオライトを無溶剤下で混合、攪拌しながら、必要により反応室内を脱気しながら行うことができる。必要によっては酢酸などの有機酸類、ゼオライト以外の無機酸類を適宜添加することも可能ではあるが、副生成物を生じやすく、また反応後の触媒の分離・除去が煩雑となりやすい。従って、本発明の１つの好ましい実施態様において、上記反

応は、溶剤の添加なしで実施される。

[0056] ただし、水や溶剤を添加しないで反応を実施した場合でも、マンニトールとゼオライト触媒の混合物を加熱すると、脱水反応が始まり、水とイソマンニドが生成するため、これらが溶媒の役割を果たすこともできる。

[0057] 本発明における脱水反応は、任意の圧力下で、触媒とマンニトールとの混合物を保持することによって行うことができる。上記脱水反応は、好ましくは周囲圧力下または減圧下で行われる。

[0058] 反応は、反応装置内で減圧せずに、通常圧力下（周囲圧力下）で行うことが可能である。しかしながら脱水により生じる水のために、反応装置内で水蒸気圧が増大し、化学平衡が原料側にシフトして反応速度が低下しやすくなる。それを防ぐために、反応装置を軽度に減圧脱気することも好ましい。減圧下で反応を行う場合、反応は、例えば１０００ｈＰａ以下、８５０ｈＰａ以下、７５０ｈＰａ以下、５００ｈＰａ以下、４００ｈＰａ以下または１０ｈＰａ以下の圧力下で行われる。他方、圧力の下限は、使用する反応装置に依存するだけで特に制限はないが、一般的には、５ｈＰａ～周囲圧力の圧力下で反応を行えば十分である。

[0059] 本発明の反応では、反応温度の管理が非常に重要である。

[0060] 脱水反応のための反応温度は、一般的には１００℃～２００℃の間、好ましくは、１１０℃～１７０℃、より好ましくは１２０℃～１６０℃、例えば１３０℃～１６０℃または１３５℃～１５５℃の間の温度で行われる。これらの範囲より低い温度では反応速度が低下するおそれがあり、温度が高すぎると目的の２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドの反応選択性が低下し、副生成物を生じやすく、また触媒にコーキングが発生しやすくなり、結果として反応速度が低下するおそれがある。

[0061] 本発明の１つの実施態様では、マンニトールに上記触媒を添加した後に、これらを上記範囲の温度に加熱し、当該温度を保持することにより、すなわち温度を加熱温度と同一の温度に保持することにより、あるいは温度を最初の加熱温度とは異なるが上記範囲内にある温度に保持することにより、マン

ニトールの脱水反応を行い、その結果、目的生成物（２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニド）を得ることができる。

[0062] なお、原料であるマンニトールは室温では固体である。マンニトールは、固体のまま触媒と混合して反応を行ってもよいし、またはマンニトールをその融点以上に加熱して融解させながら、もしくはマンニトールを融解させた後に、脱水反応を行ってもよい。

[0063] 上記の反応温度でマンニトールと触媒との混合物を加熱すると、マンニトールの融点以下でも脱水反応が始まり、生成した水とイソマンニド（融点８２℃）が溶媒の役割も果たす。従って、マンニトールを固体のまま触媒と混合した後に（または混合しながら）反応を行った場合であっても、固体状態で脱水反応が始まると、系が溶液化するために、反応温度がマンニトールの融点以下であっても脱水反応は良好に進行する。

[0064] 本発明における脱水反応の反応時間は、短すぎると十分な２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドの収率を達成することができないため、好ましくは１５分間以上であり、より好ましくは３０分間以上である。ただし、長すぎる場合にはコスト増加や副生成物の発生の増加が懸念される。このような観点から、反応時間は、３０分間～１０時間であることが好ましく、１時間～５時間、例えば１時間～４時間であることがより好ましい。

[0065] 例えば、本発明の方法では、固体酸触媒であるゼオライトはそのまま、原料のマンニトールと混合し、上記のような所定温度で所定時間反応させることができ、いわゆるバッチ式で反応させることができる。または、成型したゼオライト触媒をチューブ反応管に詰めて、融解させたマンニトールをそこに導入して流通で連続的に反応させることもできる。

[0066] また、本発明の１つの実施態様においては、マンニトールをその融解温度以上に加熱して反応をスタートさせる。次に蒸発によって反応系中に生成する水を除去しながら経時的に温度上昇させることで収率が増大する。通常反応は、１００℃～２００℃の間、好ましくは、１１０℃～１７０℃の間の温度で行われるが、これらの範囲外の温度での実施も可能である。反応温度は

、ほぼ一定温度で行うこともが出来るが、前述の低い温度からスタートして、より高い温度へと経時的に勾配をもたせることもできる。また、糖アルコール（マンニトール）から一段階の脱水で最終生成物（２，５－ソルビタン）を得る場合、或いは二段階の反応であっても第一段階（中間体への縮合）が律速である場合の反応温度は、温度がほぼ一定の領域で実施することができる。一方、二段階の脱水過程において、中間体（一無水糖：１，４－マンニタン）から最終生成物（二無水糖：イソマンニド）への縮合が律速となる場合には、第２段階にとって好ましい第１段階よりも高温の温度範囲で実施することも短時間で収率を向上させる上で好ましい。

[0067] 本発明の１つの態様において、本発明は、以下のステップ：

（ａ）マンニトールに、上記触媒を添加して、反応混合物を得ること、および

（ｂ）ステップ（ａ）で得られた反応混合物を、周囲圧力下または減圧下で１１０℃～１７０℃の温度に加熱すること、

を含む、マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造する方法に関する。

[0068] 本発明の１つの実施態様において、上記方法は、さらに以下のステップを含むことができる：

（ｃ）反応温度を、ステップ（ｂ）における温度と同一の温度に、好ましくは１５分間以上、保持すること。

[0069] 上記のように、上記触媒が専ら酸型β－ゼオライトを含む場合、イソマンニドを他のいずれの成分よりも優先的に製造することができ、また、上記触媒が専らＹ型ゼオライトを含む場合、２，５－ソルビタンを他のいずれの成分よりも優先的に製造することができる。

[0070] 本発明の１つの好ましい実施態様において、イソマンニドは、中間体である１，４－マンニタンを経て製造される。

[0071] 上記脱水反応のための反応装置としては、例えば、加熱装置付き反応釜、攪拌装置、触媒と原料物質（マンニトール）の注入口、及び減圧用の真空装

置に連結した排気口、生成物の取り出し口等からなり、温度計による温度計測、圧力計による減圧度をモニターしながら反応を実施できる反応装置を使用することができる。反応装置内の圧力は大気圧でもよいし、前述したように軽度に脱気してもよく、特に大気圧以下であれば限定されない。

[0072] 反応が終了した後は、例えばゼオライト触媒を濾過することにより反応系から触媒を除去して、目的の反応生成物を単離することができる。触媒を容易に分離・除去できるために、煩雑な酸の中和・除去が不要となり生産性の点で極めて有利となる。一度使用されたゼオライト触媒は、分離後の洗浄・乾燥などを行った後、再利用が可能であり、環境保全、コストダウンの点でメリットがある。

[0073] 本発明のさらなる実施態様において、本発明は、マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造するための脱水用固体触媒としての、酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトの使用に関する。

[0074] また、本発明のさらなる１つの実施態様において、本発明は、マンニトールからイソマンニドを優先的に製造するための脱水用固体触媒としての、酸型β－ゼオライトの使用に関する。さらに、本発明の別の実施態様において、本発明は、マンニトールから２，５－ソルビタンを優先的に製造するための脱水用固体触媒としての、Ｙ型ゼオライトの使用に関する。

[0075] 本発明の触媒を用いることにより、特に好ましくは酸型β－ゼオライトを用いてマンニトールから、１，４－マンニタン経由の二段階脱水により、イソマンニドを好適に得ることができる。また必要により同じ反応装置を使用して、触媒を例えばＹ型ゼオライトに変更することにより、同じマンニトールから２，５ソルビタンを好適に製造することも可能である。また、β型ゼオライトとＹ型ゼオライトを適量ずつ混合することにより、イソマンニドと２，５－ソルビタンを所望の組成比で得ることも可能である。このように触媒の種類と反応条件を調整するだけで、生成物を制御できることは、市場ニーズに合わせて製造装置を有効活用できる点で好ましい。

[0076] 本発明の触媒を使用して得られた一無水糖である２，５－ソルビタンは植

物由来の界面活性剤として、化粧品や食品などの乳化剤用途に広く使用される。また二無水糖であるイソマンニドは、ポリエステルやポリカーボネート、ポリウレタンなどのプラスチック原料として有用であり、更には医薬品などの原料としても広い用途が期待される。

[0077] 以下、実施例により本発明を説明する。実施例１～４は、ゼオライト触媒の種類、反応温度を変化させて行い、生成物の時間変化をグラフとして示した（図２～５）。表１は、一定温度（１５０℃）下、１時間反応させたとき（実施例５～１２と比較例１～５）の生成物の分析結果を示す。尚、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例

[0078] 実施例１

反応は、４００ｈＰａｓの圧力条件で、マンニトールと酸型β－ゼオライト（Ｓｉ／Ａｌ＝７５、クラリアント触媒株式会社、Ｈ－ＢＥＡ－１５０）をガラス容器内で混合して行った。β－ゼオライトの重量はマンニトール重量の２８％である。容器を１５０℃に加熱し、４時間同じ温度に保持しながら脱水反応をさせた。所定の間隔で反応混合物の試料を採取し、マンニトール、２，５－ソルビタン、１，４－マンニタン及びイソマンニドについて分析した。結果を図２に示す。マンニトール濃度は、時間の関数として滑らかに減少し、約６０分後にほぼ０となる。同時にイソマンニドは滑らかに増加し、約６０分後にほぼ６１％に安定する。反応初期に２，５－ソルビタンがマンニトールから縮合し、最大２６％の収率を示したが、反応を更に続けると減少する。１，４－マンニタンは初期にピーク値を示し、それから１時間後にほぼ０になる。

[0079] 実施例２

反応温度を１４０℃にすること以外、実施例１と同様に実施した。結果を図３に示す。マンニトール濃度は、時間の関数として滑らかに減少し、約６０分後にほぼ０となる。同時にイソマンニドは滑らかに増加し、約６０分後にほぼ６３％に達し、安定する。２，５－ソルビタンが最初にマンニトール

から縮合され、最大２３％生成したが、ついで、減少する。１，４－マンニタンは最初少し増え、それから１時間後にほぼ０となる。

[0080] 実施例３

反応は、マンニトールと酸型Ｈ－ＵＳＹ（Ｓｉ／Ａｌ＝４０、Ｚｅｏｌｙｓｔ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ株式会社、ＣＢＶ－７８０）を反応容器内で混合して行った。Ｈ－ＵＳＹの重量はマンニトールの重量の２８％である。容器を１５０℃に加熱し、４時間脱水反応をさせた。定期的な間隔で反応混合物の試料を採取し、マンニトール、２，５－ソルビタン、１，４－マンニタン及びイソマンニドについて分析した。結果を図４に示す。マンニトール濃度は、時間の関数として滑らかに減少し、約６０分後にほぼ０に近づいている。同時にソルビタンは滑らかに増加し、約３０分後に５６％の最大値を示し、その後は徐々に収率が低下した。このことは２，５－ソルビタンがその他の成分に転化することを示唆している。１，４－マンニタンは初期に増加するが、それから１時間後にほぼ１０％に近くなる。対応的にイソマンニドは初期の生成量は少なく、１，４－マンニタンの減少につれて増加し、約１時間後に最大値２２％を示した。

[0081] 実施例４

反応温度を１４０℃にする以外、実施例３と同様に実施した。結果は図５に示す。マンニトール濃度は、時間の関数として滑らかに減少し、約６０分後にほぼ０となる。同時に２，５－ソルビタンが最初にマンニトールから縮合され、６０分後最大６１％できたが、ついで、少し減少するが、４時間後約５５％になる。１，４－マンニタンは最初少し増え、それから減少し、１時間後にほぼ１０％になる。イソマンニドは最初少なく、１，４－マンニタンの減少につれて増加してくる。約２時間後２５％に到達し、飽和した。

[0082] 実施例５

反応は、マンニトールと酸型β－ゼオライト（Ｓｉ／Ａｌ＝１２．５、クラリアント触媒株式会社、Ｈ－ＢＥＡ－２５）を反応容器内で混合して行った。β－ゼオライトの重量はマンニトールの仕込み重量の２８％である。容

器を１５０℃に加熱し、１時間脱水反応をさせた。その後反応混合物の試料を採取し、マンニトール、２，５－ソルビタン、１，４－マンニタン及びイソマンニドについて分析した。その結果を表１に示す。

[0083] 実施例６～１１

実施例５におけるβ－ゼオライトの代わりに、Ｓｉ／Ａｌ＝１９、２５、５０、７５、１５０及び２５０の値を持つ酸型β－ゼオライト（それぞれＺｅｏｌｙｓｔ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ株式会社ＣＰ８１４Ｃ、クラリアント触媒株式会社Ｈ－ＢＥＡ－５０、東ソー株式会社ＨＳＺ－９６０－ＨＯＡ、クラリアント触媒株式会社Ｈ－ＢＥＡ－１５０、Ｚｅｏｌｙｓｔ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ株式会社ＣＰ８１１Ｃ－３００、東ソー株式会社ＨＳＺ－９８０－ＨＯＡ）を使用した以外は実施例５と同様に反応を行った。それらの結果を表１に示す。

[0084] 実施例１２

実施例５におけるβ－ゼオライトの代わりに、ゼオライトとしてＨ－ＵＳＹ（Ｓｉ／Ａｌ＝４０、Ｚｅｏｌｙｓｔ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ株式会社、ＣＢＶ－７８０）を使用した以外、実施例５と同様に実施した。結果はマンニトールの転化率は９８％であり、イソマンニドの収率は２２％、１，４－マンニタンは７％、２，５－ソルビタンは５２％であった。

[0085] 比較例１

実施例５におけるβ－ゼオライトの代わりに、硫酸（規定度３６Ｎ）をマンニトール重量の０．４３％の量で使用した以外は、実施例５と同様に反応を行った。結果を表１に示す。

[0086] 比較例２

実施例５におけるβ－ゼオライトの代わりに、Ｈ－モルデナイト（Ｓｉ／Ａｌ＝４５、Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ｓｏｃｉｅｔｙ ｏｆ Ｊａｐａｎ）を使用した以外は実施例５と同様に反応を行った。結果を表１に示す。

[0087] 比較例３

実施例５におけるβ－ゼオライトの代わりに、強酸性イオン交換樹脂Ｎａ

ｆｉｏｎＳＡＣ－１３（ＳＩＧＭＡ－ＡＬＤＲＩＣＨ社）を使用した以外、実施例５と同様に実施した。結果を表１に示す。

[0088] 比較例４

実施例５におけるβ－ゼオライトの代わりに、代表的な固体酸触媒であるＳｉＯ２－Ａｌ２Ｏ３（Ｓｉｌｉｃａ－ａｌｕｍｉｎａ ｃａｔａｌｙｓｔ ｓｕｐｐｏｒｔ，ｇｒａｄｅ１３５，ＳＩＧＭＡ－ＡＬＤＲＩＣＨ社）を使用した以外は、実施例５と同様に実施した。結果を表１に示す。

[0089] 比較例５

実施例５におけるβ－ゼオライトの代わりに、ゼオライトとしてＨ－ＺＳＭ－５（Ｓｉ／Ａｌ＝４５、クラリアント触媒株式会社）を使用した以外、実施例５と同様に反応を行った。その結果を表１に示す。

[0090] 以上の実施例５～１２と比較例１～５の結果を表１に示した。

[0091]

[表1]

表１

例	触媒	マンニトールの転化率	収率（＝生成重量/原料重量）×100			
			イソマンニド	1，4－マンニタン	2，5－ソルビタン	その他
		%	%	%	%	%
実施例5	β－ゼオライト（Si/Al=12.5）	73.2	37.9	10.4	19.1	5.9
実施例6	β－ゼオライト（Si/Al=19）	82.3	40	7.5	23.1	11.8
実施例7	β－ゼオライト（Si/Al=25）	96.5	50.6	3.7	19.6	22.6
実施例8	β－ゼオライト（Si/Al=50）	96.3	60.3	3	17.2	15.9
実施例9	β－ゼオライト（Si/Al=75）	98.4	60	3.1	14.3	21
実施例10	β－ゼオライト（Si/Al=150）	96.8	52.2	4.6	22.2	17.8
実施例11	β－ゼオライト（Si/Al=250）	74.3	26.6	13.8	19.7	14.2
実施例12	H－USY（Si/Al=40）	96.9	22.1	6.5	51.7	8.1
比較例１	H_2SO_4	97.1	19.8	4.5	26.4	46.4
比較例２	H-モデルナイト（Si/Al=45）	13.5	1.7	3.6	6.3	1.9
比較例３	強酸性イオン交換樹脂（NafionSAC-13）	98.0	28.2	3.1	18.8	47.9
比較例４	SiO2-Al2O3	0.8	0	0	0	0.8
比較例５	H-ZSM-5 (Si/Al=45)	26.3	12.6	3	2.6	8.1

[0092] 表１から、下記のような理解が得られる。

[0093] （１）固体不均一触媒であるゼオライトと、均一触媒である硫酸（比較例１）を比較すると、硫酸触媒はマンニトール転化率が１００％に近い値を示す。それにも関わらず、目的物（イソマンニド、またはソルビタン）の収量が低く、それら以外の副生成物が多くを占めている。それに対してβ－ゼオライトを触媒として使用すると、マンニトールの転化率は同じく１００％に

近い値を示し、且つイソマンニドが６０％以上の高い収率と選択率を示した。

[0094] （２）更に、ゼオライト成分であるＳｉとＡｌの組成比（Ｓｉ／Ａｌ比）を変えて特性をしらべたところ、Ｓｉ／Ａｌ比が１０～３００で良好なイソマンニド収率を示し、特にＳｉ／Ａｌ比が２５～１５０の範囲、更に好ましくは４０～１００の範囲で、イソマンニドの収率が高くなることが見出された。

[0095] （３）更に、ゼオライト触媒としてＹ型ゼオライトを使用すると（実施例１２）、２，５－ソルビタンの収率が約５２％と高い値を示した。

[0096] （４）同じ原料を使用しても、β－ゼオライトとＹ型ゼオライトで生成物の割合が著しく異なる現象は、ゼオライトの立体構造が反応選択性に大きく寄与していることを示していると理解される。

[0097] （５）上記の結果は、同じ装置中で、同じ原料（マンニトール）を使用し、ほぼ同じ温度、圧力で、触媒をβ型からＹ型に変更（またはＹ型からβ型に変更）することにより、あるいはβ型とＹ型を混合することにより、イソマンニド及び／又は２，５－ソルビタンを作り分けることができることを示している。これは顧客の多様なニーズに対応したフレキシブルな生産が可能なことを示している。

[0098] （６）本発明では、上記のゼオライト触媒（酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライト）を使用することにより、大気圧またはそれに近い圧力下、１５０℃前後のマイルドな温度で、１時間程度で６０％程度の収率が得られた。反応後の触媒の分離・除去も容易であり、また生成物中に酸などを含まないために、２，５－ソルビタンやイソマンニドの精製も容易で、生産性が高い。

請求の範囲

[請求項1] 酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトを含む、マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造するための脱水用固体触媒。

[請求項2] 酸型β－ゼオライトを専ら含み、イソマンニドを優先的に製造するための、請求項１に記載の固体触媒。

[請求項3] Ｙ型ゼオライトを専ら含み、２，５－ソルビタンを優先的に製造するための、請求項１に記載の固体触媒。

[請求項4] ゼオライトのＳｉ／ＡｌＩ比（原子数比）が１０～３００である、請求項１に記載の固体触媒。

[請求項5] ゼオライトのＳｉ／ＡｌＩ比（原子数比）が２５～１５０である、請求項４に記載の固体触媒。

[請求項6] ゼオライトのＳｉ／ＡｌＩ比（原子数比）が４０～１００である、請求項５に記載の固体触媒。

[請求項7] 以下のステップ：

（ａ）マンニトールに、請求項１に記載の触媒を添加して、反応混合物を得ること、および

（ｂ）ステップ（ａ）で得られた反応混合物を、周囲圧力下または減圧下で１１０℃～１７０℃の温度に加熱すること、

を含む、マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造する方法。

[請求項8] 上記触媒の量が、上記マンニトール１００重量％を基準として５～５０重量％である、請求項７に記載の方法。

[請求項9] 上記触媒が酸型β－ゼオライトを専ら含み、イソマンニドが優先的に製造される、請求項７に記載の方法。

[請求項10] イソマンニドが１，４－マンニタンを経て製造される、請求項７に記載の方法。

[請求項11] 上記触媒がＹ型ゼオライトを専ら含み、２，５－ソルビタンが優先

的に製造される、請求項７に記載の方法。

[請求項12] 同一の製造装置を使用し、酸型β－ゼオライト、Ｙ型ゼオライトまたはそれらの混合物のいずれかを触媒として選択してマンニトールを脱水することにより、マンニトールからイソマンニド、もしくはマンニトールから２，５－ソルビタンを選択的に製造する方法。

[請求項13] マンニトールから２，５－ソルビタン及び／又はイソマンニドを製造するための脱水用固体触媒としての、酸型β－ゼオライト及び／又はＹ型ゼオライトの使用。

[請求項14] マンニトールからイソマンニドを優先的に製造するための脱水用固体触媒としての、酸型β－ゼオライトの使用。

[請求項15] マンニトールから２，５－ソルビタンを優先的に製造するための脱水用固体触媒としての、Ｙ型ゼオライトの使用。

[図1]

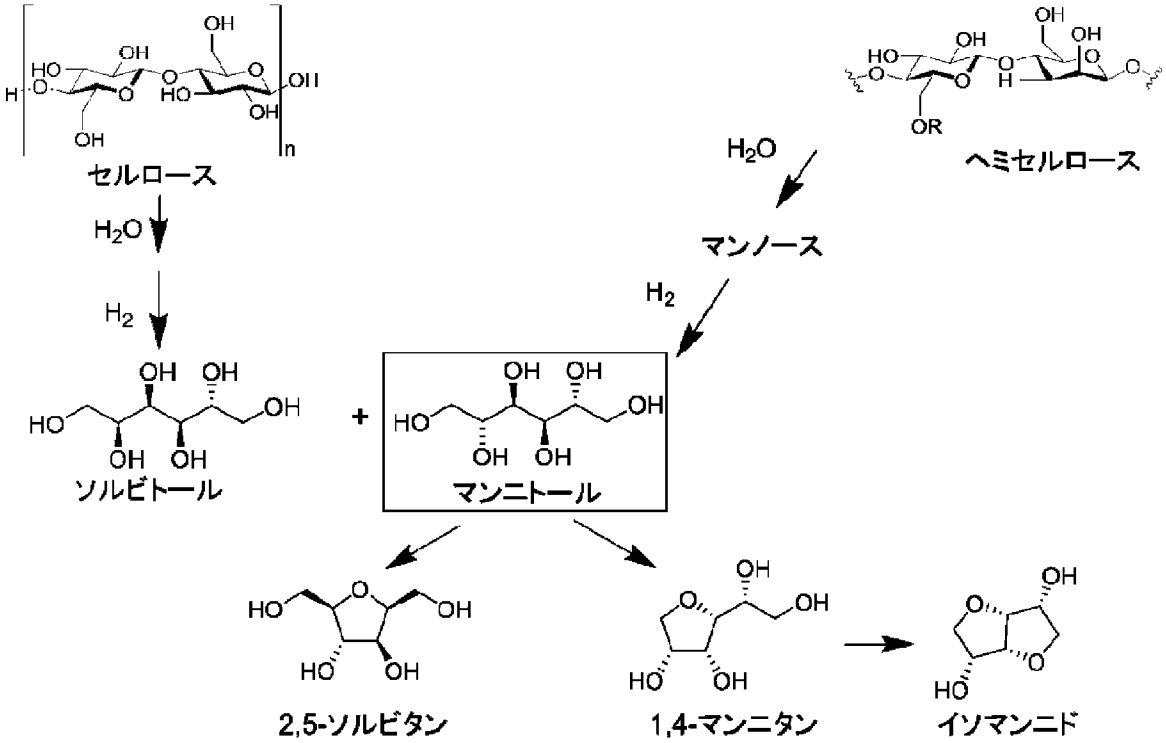


図１　セルロースまたはヘミセルロースからイソマンニド、２，５ソルビタンへの転化反応

[図2]

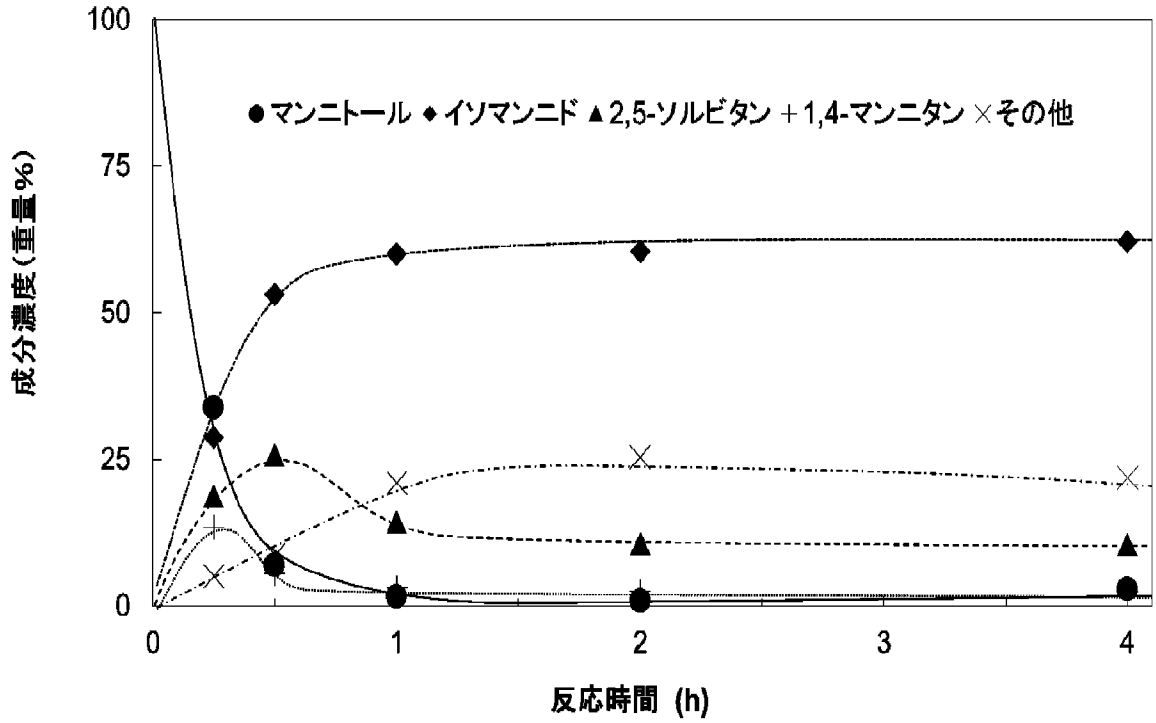


図２：　実施例１（β—ゼオライト、Ｓｉ／ＡＩ＝７５，１５０℃）

[図3]

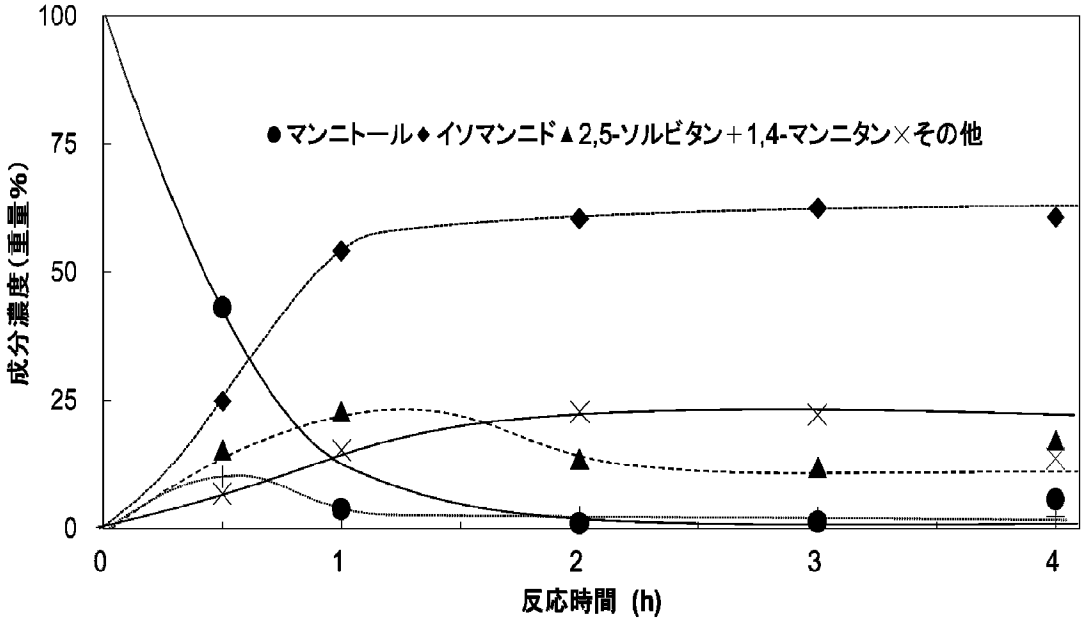


図３： 実施例２（β—ゼオライト、Ｓｉ／ＡＩ＝７５，１４０℃）

[図4]

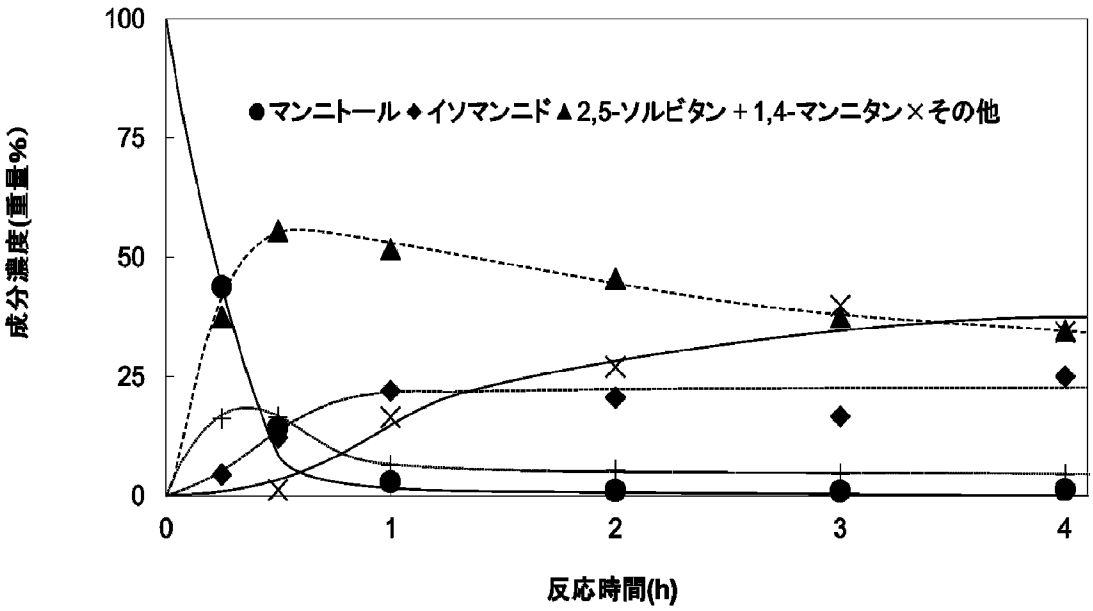


図４： 実施例３（Ｈ－ＵＳＹゼオライト、Ｓｉ／ＡＩ＝４０，１５０℃）

[図5]

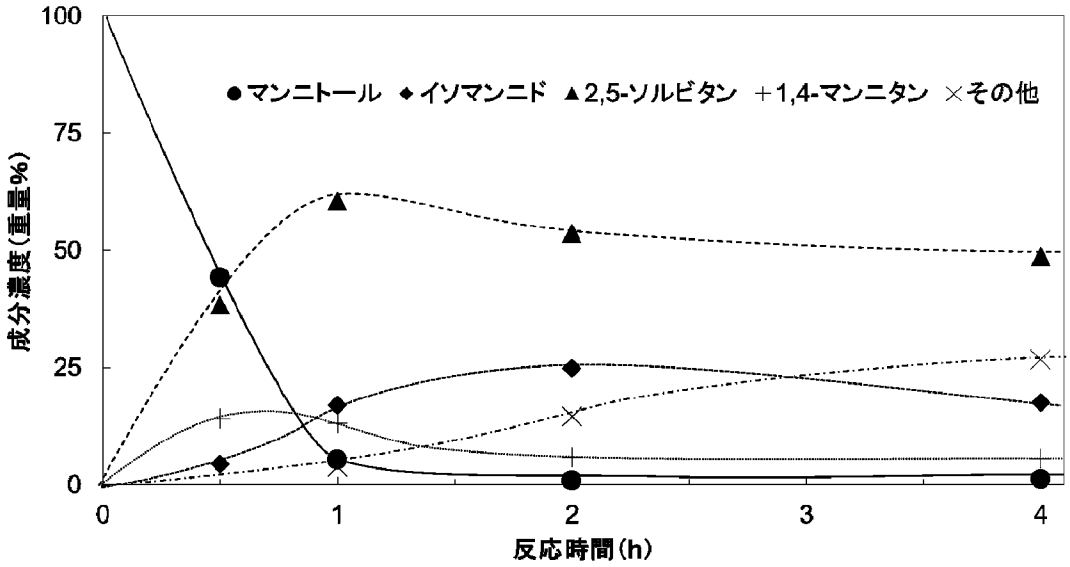


図５： 実施例４（Ｈ－ＵＳＹゼオライト、Ｓｉ／ＡＩ＝４０，１４０℃）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/026288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J29/70(2006.01)i, *B01J29/08*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J29/70, B01J29/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN), Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2016-22400 A (National University Corporation Hokkaido University), 08 February 2016 (08.02.2016), claims; paragraphs [0024] to [0025], [0037] & US 2017/0166579 A1 claims; paragraphs [0048] to [0049], [0061]	1,4-8,10,13 2-3,9,11-12, 14-15
Y A	KURSZEWSKA Maria, et al., The solvent-free thermal dehydration of hexitols on zeolites, Carbohydrate Research, 2002.08, Vol.337, Issue 13, P.1261-1268, ISSN:0008-6215, particularly, P.1264, left column, 9th line from the bottom to P.1266, left column, line 18, Scheme 4, Table 5	1,4-8,10,13 2-3,9,11-12, 14-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 September 2017 (07.09.17)	19 September 2017 (19.09.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/026288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-121143 A (Tokyo Institute of Technology), 07 July 2016 (07.07.2016), (Family: none)	1-15
A	JP 11-209361 A (Degussa AG.), 03 August 1999 (03.08.1999), & US 6013812 A & EP 915091 A2 & CN 1218805 A	1-15
A	JP 2004-501117 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 15 January 2004 (15.01.2004), & US 2002/0028959 A1 & WO 2001/092266 A2 & CN 1446221 A	1-15
A	JP 2016-37481 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 22 March 2016 (22.03.2016), & WO 2016/021079 A1	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２６２８８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J29/70(2006.01)i, B01J29/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J29/70, B01J29/08, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580（JDreamIII）、CAplus/REGISTRY（STN）、Japio-GPG/FX

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2016-22400 A（国立大学法人北海道大学）2016.02.08, 特許請求の範囲、[００２４]－[００２５]、[００３７] & US 2017/0166579 A1, claims, [0048]-[0049], [0061]	1, 4-8, 10, 13 2-3, 9, 11-12, 14-15
Y A	KURSZEWSKA Maria, et al., The solvent-free thermal dehydration of hexitols on zeolites, Carbohydrate Research, 2002.08, Vol.337, Issue 13, P.1261-1268, ISSN:0008-6215, 特に、P.1264, 左欄下から第９行目－P.1266 左欄第１８行目、Scheme 4、Table 5	1, 4-8, 10, 13 2-3, 9, 11-12, 14-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．０９．２０１７	１９．０９．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　５３７１
吉野　涼
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2016-121143 A (国立大学法人東京工業大学) 2016.07.07, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 11-209361 A (デグッサ　アクチェンゲゼルシャフト) 1999.08.03, & US 6013812 A & EP 915091 A2 & CN 1218805 A	1-15
A	JP 2004-501117 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2004.01.15, & US 2002/0028959 A1 & WO 2001/092266 A2 & CN 1446221 A	1-15
A	JP 2016-37481 A (第一工業製薬株式会社) 2016.03.22, & WO 2016/021079 A1	1-15