

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4002884号
(P4002884)

(45) 発行日 平成19年11月7日(2007. 11. 7)

(24) 登録日 平成19年8月24日(2007. 8. 24)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 29/14 (2006. 01)	C O 7 C 29/14
C O 7 C 31/26 (2006. 01)	C O 7 C 31/26
B O 1 J 23/46 (2006. 01)	B O 1 J 23/46 3 O 1 X
B O 1 J 35/10 (2006. 01)	B O 1 J 35/10 3 O 1 G
B O 1 J 37/02 (2006. 01)	B O 1 J 37/02 1 O 1 Z
請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2003-503351 (P2003-503351)	(73) 特許権者	595123069
(86) (22) 出願日	平成14年6月10日(2002. 6. 10)		ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト
(65) 公表番号	特表2004-532275 (P2004-532275A)		B A S F A k t i e n g e s e l l s c h a f t
(43) 公表日	平成16年10月21日(2004. 10. 21)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン(番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/006349		D-67056 Ludwigshaf en, Germany
(87) 国際公開番号	W02002/100539	(74) 代理人	100091096
(87) 国際公開日	平成14年12月19日(2002. 12. 19)		弁理士 平木 祐輔
審査請求日	平成17年6月7日(2005. 6. 7)	(74) 代理人	100096183
(31) 優先権主張番号	101 28 203.6		弁理士 石井 貞次
(32) 優先日	平成13年6月11日(2001. 6. 11)	(74) 代理人	100118773
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 藤田 節
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ソルビトールの製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ルテニウム触媒存在下での水素化によってソルビトールを形成する単糖類の水溶液の接触水素化によってソルビトールを製造する方法であって、前記ルテニウム触媒が、

i) 非晶質二酸化ケイ素をベースとする担体材料を低分子量ルテニウム化合物のハロゲン非含有水溶液で1回または複数回処理し、次に200℃以下で前記処理済み担体材料を乾燥し、

ii) i) で得られた固体を100～350℃で水素によって還元し、

工程ii) を工程i) の直後に実施することによって得られるルテニウム触媒である、前記方法。

【請求項 2】

前記非晶質二酸化ケイ素をベースとする担体が50～700m²/gの範囲のBET表面積を有する請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記ルテニウム触媒が、担体重量基準で0.2～10重量%の量でルテニウムを含む請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

前記ルテニウム触媒が該触媒の総重量基準で0.05重量%未満のハロゲンを含み、

－非晶質二酸化ケイ素をベースとする担体材料ならびに

－前記担体上に原子レベルでの分散形態および／またはルテニウム粒子の形態で存在す

るルテニウム元素

からなり、前記触媒が10nmを超える粒径を有するルテニウム粒子および／または凝集塊を実質的に含まない、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記単糖類を4～10の範囲のpHを有する水溶液として用いる請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

前記単糖類がグルコースである請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

前記水素化を10～500バールの範囲の水素分圧で行う請求項1～6のいずれかに記載の方法。 10

【請求項8】

前記水素化を40～250℃で行う請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

前記水素化を固定床触媒上で行う請求項1～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

水素化を懸濁液の形態で触媒を含む液相中で行う請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、好適な単糖類および二糖類の接触水素化によるソルビトールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ソルビトールは工業的には、グルコース、果糖、ショ糖または転化糖の接触水素化によって製造される(H. Schiweck et al. “Sugar Alcohols”, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. CD-ROM版)。それに関しては、従来使用されている触媒としては主として、担持ニッケル触媒またはラネーニッケルなどのニッケル系触媒があった。しかしながら、それに関するルテニウム含有触媒の使用についていくつかの報告がある。一般にルテニウム触媒は担持触媒であり、それは酸化物担体または炭素などの有機物担体上にルテニウムを含むものである。 30

【0003】

米国特許第4380680号、米国特許第4487980号、米国特許第4413152号および米国特許第4471144号には、グルコースの接触水素化によるソルビトールの製造が記載されており、熱水条件下で安定な担体材料上にルテニウムを含む触媒が使用される。提案されている熱水担体材料は、 α -酸化アルミニウム(米国特許第4380680号)、酸化チタン(IV)(米国特許第4487980号)、ハロゲン化チタン(IV)で処理した酸化アルミニウム(米国特許第4413152号)および θ -酸化アルミニウム(米国特許第4471144号)である。

【0004】

40

米国特許第4503274号には、熱水的に安定な担体にハロゲン化ルテニウム水溶液を含浸させ、次にその固体を100～300℃で水素化することで製造される、グルコースを水素化してソルビトールとするための触媒が開示されている。

【0005】

米国特許第3963788には、ルテニウムがアルミノシリケート系の特定のゼオライトに担持されているルテニウム触媒の存在下に、コーンスターチ加水分解物を水素化してソルビトールを得ることが記載されている。米国特許第3963789号には、ルテニウム触媒用の担体として、結晶アルミノシリケートクレー、特にモンモリロナイトが提案されている。

【0006】

FR-A2526782号には、 Na_2RuCl_6 を介した塩化ナトリウムとルテニウムとの反応 50

によって製造される塩化ルテニウムを用いて、例えばソルビトールを製造するために単糖類およびオリゴ糖類の水素化用のシリカ担持ルテニウム触媒を製造することが記載されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ルテニウム触媒存在下での水素化によってソルビトールを製造するために先行技術において公知の方法では、触媒活性があまり高くないために、使用される触媒基準で、ソルビトールの空間一時間収率があまり高くない。従って、ルテニウムのコストが高いことを考慮すると、それらの方法の経済効率については、まだ望まれることが残っている。さらに触媒の選択性は不十分であることから、有用な生成物を単離するには追加経費が必要である。特に、水酸基のエピマー化が認められる場合が多い。

10

【0008】

従って本発明の目的は、水素化でソルビトールを形成する相当する単糖類またはオリゴ糖類の接触水素化によるソルビトールの製造方法であって、改善された空間一時間収率でソルビトールを与え、ソルビトール形成に関して同等または改善された選択性を有する方法、すなわち副生成物が先行技術の方法の場合以下またはそれより少ない方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

本発明者らは、驚くべきことに、その目的が、

i) 非晶質二酸化ケイ素をベースとする担体材料を低分子量ルテニウム化合物のハロゲン非含有水溶液で1回または複数回処理し、次に200℃以下、好ましくは $\leq 180^\circ\text{C}$ 、特に $\leq 150^\circ\text{C}$ で前記処理済み担体材料を乾燥し、

ii) i) で得られた固体を100～350℃、好ましくは150～350℃、特に200～320℃で水素によって還元し、

工程ii)を工程i)の直後に実施することにより得られるルテニウム触媒を用いることで達成されることを見出した。

【0010】

従って本発明は、上記で定義のルテニウム触媒から選択される触媒を含む液相中での水素化でソルビトールを形成する、単糖類の接触水素化によってソルビトールを製造する方法に関する。その触媒は新規であり、並行ドイツ特許出願10128205.2の主題である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

接触水素化の経路によってソルビトールを製造する上で好適な原料は、グルコース、果糖およびグロースならびにショ糖を加水分解することで得られる転化糖などのグルコース含有生成物である。好ましい原料は、D-グルコースならびにコーンスターチ加水分解物、小麦デンプン加水分解物およびジャガイモデンプン加水分解物などのグルコースに富んだシロップである。上記の単糖類のD-型を水素化することによるD-ソルビトールの製造は特に興味深い。

40

【0012】

本発明の方法で使用される触媒の高活性は、担体材料の表面上でのルテニウムの特に良好な分布ならびに担体材料中にハロゲンが実質的に存在しないことによる可能性がある。製造法の結果として、ルテニウムは金属ルテニウムとして本発明の触媒中に存在する。触媒の電子顕微鏡試験(TEM)によって、ルテニウムが原子レベルでの分散体として、および／または実質的に占有的に、すなわち、肉眼で観察可能な粒子数に基づいて90%超、好ましくは95%超が、粒径が10nm未満、特に7nm未満である単離粒子として存在するルテニウム粒子の形態で担体材料上に存在することが認められている。すなわちその触媒は、10nmを超える粒径を有するルテニウム粒子を実質的に含まない。すなわち、粒径が10nmより大きいルテニウム粒子および／またはルテニウム凝集塊が10%未満、特に5%未満である

50

。前記製造においてハロゲン非含有ルテニウム前駆体および溶媒を使用することから、本発明で使用される触媒の塩素含有量はさらに、触媒の総重量基準で0.05重量%未満(<500 ppm)である。以上および下記の説明において、別段の断りがない限りppmデータはいずれも、重量部を意味するものと理解されたい。

【0013】

本発明の方法で使用される触媒の本質的構成要素は、非晶質二酸化ケイ素をベースとする担体材料である。この文脈において「非晶質」という用語は、結晶二酸化ケイ素相の含有率が担体材料の10%未満を構成することを意味している。しかしながら、前記触媒を製造するのに用いられる担体材料は、担体材料における気孔の規則的配置によって形成される超格子構造を有することができる。

10

【0014】

検討対象となる担体材料は、少なくとも90重量%の二酸化ケイ素からなり、担体材料の残りの10重量%、好ましくは5重量%以下が別の酸化物材料、例えばMgO、CaO、TiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃またはアルカリ金属酸化物であってもよい基本的には全ての種類の非晶質二酸化ケイ素である。明らかに、使用される担体材料もハロゲンを含有しない。すなわちハロゲン含有量は担体材料の総重量基準で500ppm未満である。好ましくは担体材料においては、Al₂O₃換算で酸化アルミニウム含有量が1重量%以下、特に0.5重量%以下であり、更には検出できない量である(<500ppm)。好ましい実施形態においては、Fe₂O₃含有量が500ppm未満の担体材料を用いる。アルカリ金属酸化物の割合は通常、担体材料の製造によって得られるものであり、2重量%以下でありうる。多くの場合、それは1重量%未満である。好適な担体も、アルカリ金属酸化物を含まない担体である(<0.1重量%)。MgO、CaO、TiO₂またはZrO₂の割合は、担体材料の10重量%以下を構成することができ、好ましくは5重量%以下である。しかしながら、これらの金属酸化物を検出可能な量では含まない(<0.1重量%)担体材料も好適である。

20

【0015】

比表面積が50~700m²/g、特に80~600m²/g、さらには100~600m²/gの範囲(DIN 66131で定義のBET表面積)である担体材料が好ましい。粉末担体材料の中では、比(BET)表面積が200~600m²/gの範囲であるものが特に好ましい。成形体の形態の担体材料の場合、比表面積は特に100~300m²/gである。

【0016】

好適な二酸化ケイ素をベースとする非晶質担体材料については当業者には周知であり、市販されている(例えば、O.W. Florke, "Silica", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed., CD-ROM版参照)。それは天然のものであってもよく、あるいは合成的に製造されたものでもよい。好適な二酸化ケイ素をベースとする非晶質担体材料の例には、珪藻土、シリカゲル、焼成ケイ酸および沈降ケイ酸である。本発明の好ましい実施形態では、触媒は担体材料としてシリカゲルを含む。

30

【0017】

本発明の方法の実施形態に応じて、担体材料は異なる形態を有しうる。その方法が懸濁方法として構成されている場合、本発明の触媒を製造するために、担体材料は通常、微粉碎粉末の形態で用いる。その粉末粒子は、好ましくは、1~200μm、特に1~100μmの粒径を有する。触媒を固定床触媒で使用する場合、例えば押出しまたは打錠によって得ることができ、例えば球体、錠剤、円柱体、ストランド、リングまたは中空円柱体、星形などの形態である担体材料の成形体を用いるのが通常である。これらの成形体の寸法は、通常1mm~25mmである。触媒ストランドは、ストランド径が2~5mmであり、ストランド長さが2~25mmのものを用いる場合が多い。

40

【0018】

触媒におけるルテニウム含有量は、広い範囲で変動し得る。各場合において担体材料の重量基準であり、ルテニウム元素として換算して、それは通常は少なくとも0.1重量%、好ましくは少なくとも0.2重量%であり、多くの場合、10重量%の値を超えない。そのルテニウム含有量は、好ましくは0.2~7重量%であり、特に0.4~5重量%である。

50

【0019】

本発明の方法で使用されるルテニウム触媒は、通常、最初に所望の量のルテニウムを担体材料が取り込むように、低分子量ルテニウム化合物（以下、（ルテニウム）前駆体と称する）のハロゲンを含まない水溶液で担体材料を処理することで製造される。この工程は以下において、含浸とも称する。このように処理された担体を次に、上記の上限温度を守りながら乾燥させる。次に適宜に、得られた固体を再度ルテニウム前駆体水溶液で処理し、再度乾燥させる。担体材料によって取り込まれるルテニウム化合物の量が触媒における所望のルテニウム含有量に相当するまで、その手順を繰り返す。

【0020】

担体材料の前記処理または含浸は担体材料の形状によって、公知の多様な形態で行うことができる。例えば、担体材料に前駆体溶液を噴霧またはこれで洗浄してもよく、あるいは担体材料を前駆体溶液に懸濁させてもよい。例えば、担体材料をルテニウム前駆体の水溶液に懸濁させ、一定の時間後に水系上清から濾過することができる。次に、取り込まれる液体の量および溶液のルテニウム濃度によって、触媒のルテニウム含有量を簡単に制御することができる。担体材料の含浸は、例えば担体材料が取り込むことができる液体の最大量に相当する所定量のルテニウム前駆体水溶液で担体を処理することで行うこともできる。そのために、例えば担体材料に必要な量の前記液体を噴霧してもよい。それに好適な装置は、液体と固体を混合するのに一般に使用される装置（Vauck/Muller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik [Unit operations of chemical engineering], 10th Edition, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994, pp. 405 et seq.参照）であり、例えばタンブラー乾燥機、含浸ドラム、ドラムミキサー、ブレードミキサーなどがある。モノリシック担体は通常、ルテニウム前駆体の水溶液で洗浄する。

【0021】

含浸に使用される水溶液は本発明によれば、ハロゲンを含まない。すなわち、ハロゲンを含まないか、溶液の総重量基準でハロゲンを500ppm未満、好ましくは100ppm未満含有する。従って、使用されるルテニウム前駆体は、化学的に結合したハロゲンを含まず、水系溶媒に十分可溶性ルテニウム化合物のみである。それには例えば、硝酸ニトロシルルテニウム（III）（ $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ）、酢酸ルテニウム（III）およびルテニウム酸（IV）ナトリウムおよびルテニウム酸（IV）カリウムなどのルテニウム（IV）酸アルカリ金属などがある。

【0022】

本明細書において「水系」とは、水ならびに好ましくは1以上の水混和性有機溶媒を50体積%以下、好ましくは30体積%以下、特に10体積%以下で含む水の混合物を指し、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノールまたはイソプロパノールなどの $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルカノールと水の混合物である。水は多くの場合、単独の溶媒として用いられる。水系溶媒は多くの場合、ルテニウム前駆体を安定化させるために少なくとも1種類のハロゲンを含まない酸、例えば硝酸、硫酸、リン酸または酢酸を溶液中にさらに含む。従って多くの場合、水で希釈したハロゲンを含まない鉱酸、例えば、1/2濃度まで希釈した硝酸をルテニウム前駆体用の溶媒として用いる。水溶液中でのルテニウム前駆体の濃度は当然のことながら、加えようとするルテニウム前駆体の量ならびにその水溶液に対する担体材料の吸収能力によって決まり、通常は0.1~20重量%である。

【0023】

乾燥は、上記上限温度を守りながら、固体乾燥の通常の方法によって行うことができる。本発明における上記乾燥温度の上限を遵守することは、触媒の品質、すなわち活性にとって重要である。上記乾燥温度を超えると、活性にかなりの低下が生じる。先行技術で提案されているような比較的高い温度、例えば300℃または400℃を超える温度で担体を焼成することは、不必要なだけでなく、触媒の活性に対して有害効果を有するものでもある。十分な乾燥速度を得るには、例えば少なくとも40℃、特に少なくとも70℃、更には少なくとも100℃の高温で乾燥を行う。

【0024】

ルテニウム前駆体含浸固体は通常、大気圧下で乾燥させるが、減圧を用いて乾燥を促進することも可能である。乾燥を促進させるため、空気または窒素などのガス気流を、乾燥させる材料上またはその中に通過させる場合が多い。

【0025】

当然のことながら乾燥時間は、所望の乾燥程度および乾燥温度によって決まるものであり、通常は2～30時間、好ましくは4～15時間である。

【0026】

処理した担体材料は好ましくは、還元ii)の前に水または揮発性溶媒成分の含有量が、固体の総重量基準で5重量%未満、特には2重量%以下、特に好ましくは1重量%以下となる程度まで乾燥させる。その場合、示した重量%は、10分間にわたって300℃および10

【0027】

好ましくは乾燥は、例えば回転炉または回転球状炉で固体を乾燥させることで、前駆体溶液処理固体を攪拌しながら行う。このようにして、本発明の触媒の活性をさらに高めることができる。

【0028】

本発明によれば、乾燥後に得られた固体は、それ自体公知の方法で（工程(ii)）上記の温度にて固体を水素化することで触媒活性型へ変換する。

【0029】

このために、担体材料を上記温度で水素または水素と不活性ガスとの混合物に接触させる。還元の結果に対しては水素分圧はあまり重要ではなく、通常0.2バール～1.5バールで変動する。触媒材料は多くの場合、水素気流中、大気圧水素で水素化する。好ましくは水素化は、i)で得られた固体を攪拌しながら行い、例えば回転炉または回転球状炉中で固体を水素化することで行う。本発明の触媒の活性は、このようにしてさらに高めることができる。

【0030】

水素化後、公知の方法で、例えば空気などの酸素含有ガス（ただし、好ましくは酸素を1～10体積%含有する不活性ガス混合物）で触媒を短時間処理することで、触媒を不動態化して、取り扱い性を改善することができる。

【0031】

本発明の方法において単糖類は、好ましくは、個々の単糖類、または原料として転化糖を用いる場合は単糖類混合物の溶液、好ましくは水溶液を水素化することで水素化する。この場合の「水系」は上記で定義の通りである。便宜上、pHを調節するための少量のハロゲン非含有酸を含むことができる水を、単独の溶媒として用いる。特に、単糖類はpHが4～10、特には5～7である水溶液として用いる。

【0032】

液相中での単糖類濃度は基本的には自由に選択することができ、多くの場合、溶液の総重量基準で、10～80重量%の範囲、好ましくは15～50重量%の範囲である。

【0033】

実際の水素化は通常、最初の部分の先行技術に記載のように、糖アルコール製造のための公知の水素化方法と同様にして行う。このために、単糖類を含む液相を水素存在下に触媒と接触させる。この場合に触媒を液相に懸濁させてもよい（懸濁法）、あるいは液相を流動触媒床（流動床法）または固定触媒床（固定床法）に通してもよい。水素化は、連続式またはバッチ式で行うことができる。好ましくは本発明の方法は、固定床法により散水リアクターで行う。水素は、水素化しようとする原料溶液と並流または向流で触媒を通過させることができる。

【0034】

懸濁法による水素化を実施したり、流動触媒床および固定触媒床での水素化に好適な装置は、先行技術（例：Ullmanns Enzyklopadie der Technischen Chemie [Ullmann's Enc

10

20

30

40

50

yclopedia of Industrial Chemistry], 4th Edition, Volume 13, pp. 135 et seq.およびP. N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. CD-ROM版) から公知である。

【0035】

通常水素化は、高い水素圧、例えば少なくとも10バール、好ましくは少なくとも20バール、特には少なくとも40バールの水素分圧で行う。通常、水素分圧は500バール、特には350バールを超えない。水素分圧は特に好ましくは、40～200バールの範囲である。反応温度は通常は少なくとも40℃であり、多くの場合250℃を超えない。特に水素化法は、80～150℃で行う。

【0036】

触媒活性が高いことから、使用される原料を基準として必要とされる触媒量は比較的小量である。そこで、バッチ式の懸濁法においては、通常糖1mol基準で1mol%未満、例えば 10^{-3} mol%～0.5mol%のルテニウムを用いる。連続式の水素化法の場合、水素化される原料は通常、0.05～2kg/(リットル(触媒)×h)の速度で、特に0.07～0.7kg/(リットル(触媒)×h)の速度で触媒上を通過させる。

【0037】

本発明の方法において、公知の方法によってそこからソルビトールを得ることができる個々に使用される水系溶媒中のソルビトール溶液を製造する(H. Schiweck et al. "Sugar Alcohols", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. CD-ROM版参照)。好ましく得られる水系反応混合物の場合、ソルビトールは、例えば濃縮と次に結晶化を行うことで(DE-A2350690、EP-A32288、EP-A330352)、あるいは噴霧乾燥によって(DK133603、DD277176)単離することができる。必要に応じて、一般的な方法によって触媒を予め除去し、好適なフィルターおよび/またはイオン交換物質による処理を行って金属イオン、グルコナートその他の有機酸を除去することで、反応溶液の脱色を行う。

【0038】

転化糖または果糖を用いる場合、ソルビトール以外に明らかにマンニトールも形成される。得られる反応混合物から、選択的結晶化によってソルビトールを単離することができる。

【0039】

本発明の方法は、得られる空間一時間収率が高いという点で区別されるものであり、グルコースを原料として用いる場合には、高い生成物選択性によっても区別される。さらに、本発明で使用されるルテニウム触媒は、特に高い耐用寿命によって区別され、その結果、前記方法は経済的に特に有望となる。

【0040】

明らかに、この方法で使用される触媒は、活性が低下した場合に、ルテニウム触媒などの貴金属触媒には一般的である当業者に公知の方法に従って再生することができる。本明細書で言及することができる方法には例えば、BE882279に記載の触媒を酸素で処理する方法、米国特許第4072628号に記載のハロゲン非含有希鉍酸で処理する方法、あるいは例えば0.1～35重量%の含有量を有する水溶液の形態での過酸化水素で処理する方法、あるいは好ましくはハロゲン非含有溶液の形態での他の酸化性物質によって処理する方法がある。通常、再活性化後で再使用前に、触媒は水などの溶媒で洗浄する。

【0041】

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明する上で役立つものである。

【0042】

I. 触媒の製造

1. 手法A：非焼成粉末状ハロゲン非含有触媒

所定量の個々の担体材料に、個々の担体材料が吸収することができる最大量の硝酸ニトロシルルテニウム(III)水溶液を含浸させた。個々の担体材料によって吸収することができる最大量は、基準サンプルに基づいて予め求めておいたものである。各場合で、担体材料においてルテニウムの所望濃度が得られるような溶液濃度とした。

10

20

30

40

50

【0043】

次に、得られた固体を、回転球状乾燥機中120℃で13時間乾燥させた。残留含水量は、1パール下300℃で10分間乾燥させたサンプルの重量損失として求めたところ1重量%未満であった。

【0044】

得られた固体を、回転球状炉中にて大気圧下の水素気流で300℃で4時間にわたって還元した。冷却および窒素による不活性化後、触媒に120分間にわたって窒素中5体積%の酸素を通すことで、触媒を不動態化した。

【0045】

2. 手法B：焼成粉末状ハロゲン非含有触媒

10

乾燥後に得られた固体を空気流下に400℃で4時間加熱してから、水素化を行った以外は、手法Aと同様にして触媒を製造した。

【0046】

3. 手法C：非焼成粉末状ハロゲン含有触媒

硝酸ニトロシルルテニウム(III)に代えて塩化ルテニウム(III)を用いた以外、手法Aと同様にして触媒を製造した。

【0047】

4. 手法D：非焼成ロッド状ハロゲン非含有触媒

所定量の円柱形担体材料ストランド(直径：4mm、長さ：3～10mm)に、個々の担体材料が吸収できる最大量の硝酸ニトロシルルテニウム(III)溶液を含浸させた。個々の担体材料が吸収する最大量は、基準サンプルに基づいて予め求めておいたものである。各場合で、担体材料においてルテニウムの所望濃度が得られるような溶液濃度とした。

20

【0048】

得られた含浸ロッドを、回転球状乾燥機中120℃で13時間乾燥させた。残留含水量は、1重量%未満であった。

【0049】

得られた乾燥ロッドを、大気圧の水素気流下にて300℃で4時間にわたり、回転球状炉で還元した。冷却し、窒素で不活性化した後、得られた触媒に120分間にわたって窒素中5体積%の酸素を通すことで、触媒を不動態化した。

【0050】

5. 手法E：非焼成ロッド状ハロゲン含有触媒

30

硝酸ニトロシルルテニウム(III)に代えて塩化ルテニウム(III)を用いた以外、手法Dと同様にして触媒を製造した。

【0051】

表1：触媒

【表 1】

触媒番号	ルテニウム含有量 [重量%]	手法	担体
K1	1	A	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
K2 (C)	1	C	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
K3 (C)	1	B	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
K4	1	A	SiO ₂ 粉末 ²⁾
K5	1	A	SiO ₂ 粉末 ³⁾
K6	1	A	SiO ₂ 粉末 ⁴⁾
K7 (C)	1	A	TiO ₂ 粉末 ⁵⁾
K8 (C)	1	A	ZrO ₂ 粉末 ⁶⁾
K9 (C)	1	A	γ-Al ₂ O ₃ 粉末 ⁷⁾
K10 (C)	1	A	活性炭 ⁸⁾
K11 (C)	1	A	H-ZSM 5 ⁹⁾
K12 (C)	1	A	酸化マグネシウム ¹⁰⁾
K13 (C)	1	A	ケイ酸アルミニウム ¹¹⁾
K14 (C)	1	A	θ-Al ₂ O ₃ 粉末 ¹²⁾
K15	1	D	SiO ₂ ポット ¹³⁾
K16 (C)	1	E	SiO ₂ ポット ¹³⁾

【0052】

C：比較触媒

1) 下記の特性を有するシリカゲル粉末

SiO₂ 含有量：>99.95重量%、比BET表面積：523m²/g、

水分吸収：1.4mL/g、

細孔容積：0.75mL/g (DIN66134記載の窒素ポロメトリーによって測定)、

所定孔径：60Å、

粒径：63~200μm。

【0053】

2) 下記の特性を有するシリカゲル粉末

SiO₂ 含有量：>99.95重量%、比BET表面積：317m²/g、

水分吸収：1.4mL/g、

粒径：<63μm。

【0054】

3) 下記の特性を有するシリカゲル粉末

SiO₂ 含有量：>99.95重量%、比BET表面積：270m²/g、

水分吸収：1.5mL/g、

粒径：<63μm。

【0055】

4) 下記の特性を有するシリカゲル粉末

SiO₂ 含有量：>99.95重量%、比BET表面積：68m²/g、

水分吸収：1.04mL/g、

粒径：<63μm。

【0056】

5) 下記の特性を有する二酸化チタン粉末

TiO₂含有量：>99.9重量%、
 比BET表面積：325m²/g、
 水分吸収：0.84mL/g、
 粒径：<63μm。

【0057】

6) 下記の特性を有する二酸化ジルコニウム粉末
 ZrO₂含有量：>99.5重量%、
 比BET表面積：138m²/g、
 水分吸収：0.7mL/g、
 粒径：<63μm。

10

【0058】

7) 下記の特性を有するγ-酸化アルミニウム粉末
 Al₂O₃含有量：>99.5重量%、
 比BET表面積：226m²/g、
 水分吸収：1.1mL/g、
 細孔容積：0.54mL/g、
 粒径：<63μm。

【0059】

8) 下記の特性を有する活性炭Norit CA1
 比BET表面積：1306m²/g、
 水分吸収：1.7mL/g。

20

【0060】

9) VetikonからのH-ZSM5ゼオライトZSM5型。

【0061】

10) 下記の特性を有する酸化マグネシウム
 MgO含有量：>99重量%、
 比BET表面積：81m²/g、
 水分吸収：3.2mL/g、
 粒径：<63μm。

【0062】

11) 下記の特性を有するケイ酸アルミニウム
 Al₂O₃/SiO₂比：30/70、
 比BET表面積：482m²/g、
 細孔容積：0.33mL/g、
 水分吸収：0.57mL/g、
 粒径：<63μm。

30

【0063】

12) 下記の特性を有するθ-酸化アルミニウム粉末
 Al₂O₃含有量：>99.95重量%、
 比BET表面積：80m²/g、
 水分吸収：1.05mL/g、
 細孔容積：0.67mL/g (DIN66134)、
 粒径：<100μm。

40

【0064】

13) 下記の特性を有するシリカゲルロッド（直径4mm、長さ1～10mm）
 SiO₂含有量：>99.5重量%（0.3重量%Na₂O）、
 比BET表面積：169m²/g、
 水分吸収：0.95mL/g、
 細孔容積：0.7mL/g (DIN66134)。

【0065】

50

II. 懸濁法でのD-グルコースの水素化（実施例1、比較例C1～C3）

一般的水素化手法

濃度30重量%のD（+）グルコース水溶液1200mLと個々の触媒3gとを、攪拌機、サンプリングおよび水素加圧用の装置を備えた2.5リットルのオートクレーブに入れた。窒素によって触媒を不活性化した。次に、水素圧を50バールとし、オートクレーブを加熱して120℃とした。反応中、攪拌を1000rpmで行った。反応中の変換率を測定するため、20分ごとにサンプル採取を行い、HPLCによってソルビトールおよびマンニトールの含有量を測定した。遅くとも20時間後に反応を停止した。表2には、最大収率を得るのに必要な時間を示している。さらに、ソルビトール形成に関する選択性および副生成物としてのマンニトールの形成も報告してある。

【0066】

表2

【表2】

実施例	触媒番号	担体	t-max [h]	変換率[%]	選択性 [%]	マンニトール [%]
1	K1	SiO ₂	1.5	99.7	97.9	1.08
C1	K2 (C)	SiO ₂	3	99.8	95.6	1.34
C2	K3 (C)	SiO ₂	10	99.4	99.1	n. d.
C3	K14 (C)	θ-Al ₂ O ₃	20	98	98.7	0.51

【0067】

III. 懸濁法でのD-グルコースの水素化（実施例2～5、比較例C4～C10）

IIで記載の一般的水素化手法と同様にして、個々の触媒0.9g存在下に、300mlオートクレーブ中、100バールの水素下にて90℃で、30重量%のD-グルコース水溶液180mLを水素化した。変換率および選択性を、IIで記載のようにHPLCによって測定した。表3に、最大収率を得るのに必要な時間を示している。さらにソルビトール形成に関する選択性も報告してある。

【0068】

表3

【表3】

実施例	触媒番号	担体	t-max. [h]	変換率 [%]	選択性 [%]
C4	K7 (C)	TiO ₂	22	100	95.5
C5	K8 (C)	ZrO ₂	44	68	92.9
C6	K9 (C)	γ-Al ₂ O ₃	17	99.6	97.8
C7	K10 (C)	活性炭	20	100	>99.5
C8	K11 (C)	H-ZSM5	19	100	97.0
C9	K12 (C)	MgO	18	92	40
C10	K13 (C)	ケイ酸アルミニウム	19	100	95.7
2	K4	SiO ₂	2	100	>99.5
3	K5	SiO ₂	4	100	>99.5
4	K1	SiO ₂	6	100	>99.5
5	K6	SiO ₂	5	100	>99.5

【0069】

III. 固定触媒床存在下でのD-グルコースの水素化（実施例6および比較例C11）

使用したリアクタは、触媒を充填した加熱可能ステンレス製反応管であった。反応配置には、原料用給液ポンプ、循環ポンプ、サンプリング用装置ならびに液面制御および排気

10

20

30

40

50

ガス制御を有する分離装置を設けた。濃度30重量%の個々の単糖類または二糖類溶液240mLをこの反応配置で、100°Cおよび水素圧50バールにて速度50mL／（g（触媒）×h）で循環させ、その間にIIで記載の分析によって、原料の減少、生成物の増加および副生成物の形成を測定した。変換率99.4%が得られた時点で反応を停止した。最大収率を得るのに必要な接触時間を、選択性ととともに表4に示してある。

【0070】

接触時間＝体積（溶液）／体積（反応管）×反応時間。

【0071】

表4

【表4】

実施例	触媒番号	担体	接触時間 [h]	変換率 [%]	選択性 [%]	マンニトール [%]
6	K15	SiO ₂	1.2	99.5	97.4	0.7
C11	K16 (C)	SiO ₂	1.2	99.5	96.8	2.1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 37/18 (2006.01) B 0 1 J 37/18
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100125508

弁理士 藤井 愛

(72)発明者 ファノッペン, ドミニク

ベルギー国 ビー-2950 カペレン, ダーリアラーン 12

(72)発明者 マーズ-ブルネル, メラニー

ドイツ連邦共和国 68165 マンハイム, エリザベスシュトラッセ 1

(72)発明者 カメル, ウールリッヒ

ドイツ連邦共和国 67346 スペイヤー, ツィーゲライオフエンヴェーク 7

(72)発明者 アルント, ヤン-ディルク

ドイツ連邦共和国 68167 マンハイム, ウーランドシュトラッセ 2

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特開2000-103751 (JP, A)

特開昭57-106630 (JP, A)

特開平07-116516 (JP, A)

特開昭57-045120 (JP, A)

特表2004-529200 (JP, A)

特表2004-534638 (JP, A)

Journal of Catalysis, 84, pp477-479, (1983)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 29/14

C07C 31/26

B01J 23/46