

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7676310号
(P7676310)

(45)発行日 令和7年5月14日(2025.5.14)

(24)登録日 令和7年5月2日(2025.5.2)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 7 C	45/64 (2006.01)	C 0 7 C	45/64
C 0 7 D	307/44 (2006.01)	C 0 7 D	307/44
C 0 7 C	49/17 (2006.01)	C 0 7 C	49/17 E
C 0 7 C	47/19 (2006.01)	C 0 7 C	47/19
C 0 7 C	45/82 (2006.01)	C 0 7 C	45/82
請求項の数 11 (全21頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-539931(P2021-539931)	(73)特許権者	507303309
(86)(22)出願日	令和2年1月9日(2020.1.9)		アーチャー - ダニエルズ - ミッドランド
(65)公表番号	特表2022-516972(P2022-516972		カンパニー
	A)		アメリカ合衆国, イリノイ州 6 2 5 2
(43)公表日	令和4年3月3日(2022.3.3)		6, ディケーター, フェアリーズ パー
(86)国際出願番号	PCT/US2020/012912		クウェイ 4 6 6 6
(87)国際公開番号	WO2020/146618	(74)代理人	100079108
(87)国際公開日	令和2年7月16日(2020.7.16)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	令和5年1月6日(2023.1.6)	(74)代理人	100109346
(31)優先権主張番号	62/791,216		弁理士 大貫 敏史
(32)優先日	平成31年1月11日(2019.1.11)	(74)代理人	100117189
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 江口 昭彦
前置審査		(74)代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦
		(72)発明者	ブラジル, ジェームス
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 カルボニル炭素原子を有する化合物の選択的水素化のためのプロセス及び触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不純供給物中に存在する少なくとも第 1 の出発化合物の選択的水素化のための方法であって、前記第 1 の出発化合物が 2 個のカルボニル炭素原子を有し、グリオキサール又はピルブアルデヒドであり、

前記方法が、

水素化条件下で前記不純供給物と水素化触媒とを接触させて、前記 2 個のカルボニル炭素原子のうちの 1 個を、前記 2 個のカルボニル炭素原子のうちの他の 1 個を保持しつつ、ヒドロキシル炭素原子に変換することにより、前記第 1 の出発化合物を少なくともメジャーな第 1 の選択的水素化アナログに選択的に水素化し、

増加した量の前記少なくともメジャーな第 1 の選択的水素化アナログを有する産物を形成すること、

を含み、

前記不純供給物は、前記第 1 の出発化合物と、炭水化物のパイロリシスから得られる他の化合物との混合物であり、前記混合物が前記メジャーな第 1 の選択的水素化アナログをさらに含み、

前記水素化触媒が、ルテニウム、白金、及びスズを含み、

(i) 前記第 1 の出発化合物がグリオキサールであり、且つ前記メジャーな第 1 の選択的水素化アナログがグリコールアルデヒドであるか、

(i i) 前記第 1 の出発化合物がピルブアルデヒドであり、且つ前記メジャーな第 1 の選

択的水素化アナログがヒドロキシアセトン（アセトール）である、

方法。

【請求項 2】

前記第 1 の出発化合物の前記 2 個のカルボニル炭素原子のうちの 1 個がアルデヒド炭素原子であり、且つ前記第 1 の出発化合物の前記 2 個のカルボニル炭素原子のうちの他の 1 個がケトン炭素原子であり、且つマイナーな第 1 の選択的水素化アナログが、前記ケトン炭素原子を前記ヒドロキシル炭素原子に変換することと、前記アルデヒド炭素原子を保持することと、から生じる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記不純供給物が、前記第 1 の出発化合物とは異なり、且つ 2 個のカルボニル炭素原子を有する第 2 の出発化合物をさらに含み、前記接触が、前記第 2 の出発化合物の前記 2 個のカルボニル炭素原子のうちの 1 個を、前記第 2 の出発化合物の前記 2 個のカルボニル炭素原子のうちの他の 1 個を保持しつつ、ヒドロキシル炭素原子に変換することにより、前記第 2 の出発化合物を少なくともメジャーな第 2 の選択的水素化アナログに選択的に水素化し、

10

前記第 2 の出発化合物は、炭水化物のパイロリシスから得られる、2 ～ 5 個の炭素原子を有する化合物であり、

(a) 前記第 2 の出発化合物の前記 2 個のカルボニル炭素原子のうちの 2 個がアルデヒド炭素原子であるか、又は

(b) 前記第 2 の出発化合物の前記 2 個のカルボニル炭素原子のうちの 1 個がアルデヒド炭素原子であり、且つ前記第 2 の出発化合物の前記 2 個のカルボニル炭素原子のうちの他の 1 個がケトン炭素原子であり、前記メジャーな第 2 の選択的水素化アナログが、前記アルデヒド炭素原子を前記ヒドロキシル炭素原子に変換することと、前記ケトン炭素原子を保持することと、から生じる、

20

請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 の出発化合物がピルブアルデヒドであり、且つ前記メジャーな第 1 の選択的水素化アナログがヒドロキシアセトン（アセトール）であり、前記マイナーな第 1 の選択的水素化アナログが 2 - ヒドロキシプロパナールである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

30

前記第 1 及び第 2 の出発化合物がグリオキサル及びピルブアルデヒドである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記不純供給物が、アルデヒド炭素原子又はケトン炭素原子のどちらかである単一カルボニル炭素原子のみを有する化合物を含み、前記接触が、前記単一カルボニル炭素原子をヒドロキシル炭素原子に変換することにより前記化合物を対応する水素化アナログに水素化する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

単一カルボニル炭素原子のみを有する前記化合物がフルフラール又は 5 - ヒドロキシメチルフルフラールであり、さらに前記対応する水素化アナログが、それぞれ、5 - ヒドロキシメチルフラン又は 2 , 5 - ジヒドロキシメチルフランである、請求項 6 に記載の方法。

40

【請求項 8】

前記水素化条件が、20 (68 ° F) ～ 150 (302 ° F) の温度、3 MP a (435 p s i) ～ 18 MP a (2610 p s i) の水素分圧、及び 0 . 25 時間 ～ 5 時間の滞留時間を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記不純供給物が、グリオキサル、ピルブアルデヒド、グリコールアルデヒド、及びヒドロキシアセトン（アセトール）を含み、前記方法は、水素化条件下で前記不純供給物と水素化触媒とを接触させて、前記グリオキサールの少なくとも一部を選択的に水素化して増加した量のグリコールアルデヒドを有する産物を形成することを含む、請求項 1 ～ 8

50

のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

水素化条件下での前記接触が、前記ピルブアルデヒドの少なくとも一部を選択的に水素化して、前記産物中に増加した量のグリコールアルデヒドと一緒に、増加した量のヒドロキシアセトンを形成する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記方法が、

昇温を含むパイロリシス条件下のパイロリシス反応器内でアルドース含有糖の水性溶液のパイロリシスを行って、前記アルドース含有糖の熱分解産物を含む気相パイロリシス産物を提供することと、

前記気相パイロリシス産物を冷却して、グリオキサール、ピルブアルデヒド、グリコールアルデヒド、及びヒドロキシアセトン（アセトール）を含む液状混合物を凝縮させることと、

水素化条件下で前記液状混合物と水素化触媒とを接触させて、(i) 前記グリオキサールの少なくとも一部、(ii) 前記ピルブアルデヒドの少なくとも一部、又は (iii) (i) 及び (ii) の両方を選択的に水素化して、それぞれ、(i) 増加した量のグリコールアルデヒド、(ii) 増加した量のヒドロキシアセトン（アセトール）、又は (iii) (i) 及び (ii) の両方を有する産物を形成することと、

前記産物を蒸留して、それぞれ、(i) グリコールアルデヒド、(ii) ヒドロキシアセトン（アセトール）、又は (iii) (i) 及び (ii) の両方が増加された画分を回収することと、

を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一観点から、アルデヒド及び／又はケトン炭素原子でありうる少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子を有する化合物の選択的水素化のための方法及び触媒に関する。他の一観点から、本発明は、たとえば、グリオキサールの選択的水素化からのグリコールアルデヒド（両方とも最初は不純供給物中に存在しうる）などの選択的水素化アナログの量を増加させるための方法及び触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

多くの炭化水素フィードストックのコスト増の長期トレンドは、多くの重要で価値のある化学製品の製造のために石油系炭素の代替源を探索する大きな動機となってきた。バイオマス（生存生物又は最近まで生存していた生物に由来する材料）は、多くのかかる公知の高価値化学品を誘導可能な再生可能非石油系炭素の容易に入手可能な安価な供給材料とみなされる。バイオマスを燃料、化学品、エネルギー、及び他の材料に変換する能力は、地方経済を強化し、石油及びガス資源への依存度を減少し、且つ大気及び水質汚染を低減すると予想される。バイオマスなどの再生可能資源からのエネルギー及び化学品の生成はまた、使用されなければ「隔離」されていた炭素である化石系源から環境中への二酸化炭素（温室効果ガス）の正味遊離を低減する。

【0003】

それにもかかわらず、従来から石油系炭素のみから作製されてきた化学品を再生可能資源から製造するための持続可能な技術の開発は、依然として重大な課題となっている。たとえば、近年、バイオディーゼル産業は、植物油及び動物脂中のトリグリセリドの精製の副産物として豊富な粗グリセロールを提供してきた。このグリセロールは、再生不能資源由来の同一炭素数の公知の高価値化学品であるプロピレングリコール（1, 2 - プロパンジオール）を製造するためのフィードストックとして機能するように精製可能である。しかしながら、この目的でグリセロールを適正に精製するのに必要とされる工程にはかなりの費用がかかり、バイオディーゼル産業は、その収益性のために税額控除及び他の形態の

10

20

30

40

50

国庫補助金に大きく依存している。

【 0 0 0 4 】

バイオマスの熱分解は、商業的に望ましい製品に対するビルディングブロックとして機能しうるより小さいいわゆる「プラットフォーム」分子を生成するための潜在的ルートとして研究が盛んになりつつある。かかる分子の重要な例は、アルデヒド及びヒドロキシルの両方の炭素原子を有する最も小さな分子であるという点で、反応性中間体として有意な有用性を有するグリコールアルデヒド ($C_2H_4O_2$) である。この分子は、還元的アミノ化を介して、バイオ系モノエタノールアミン (MEA) 及びジエタノールアミン (DEA) (両方ともかなりの産業用途を有する) の製造のための潜在的合成経路を提供する。グリコールアルデヒドは、水性溶液の初期形成、続いて熱分解 (「含水サーモリシス」)、次いで発生蒸気の凝縮を介してアルドース単糖 (たとえばグルコース) の変換から得られる。かかるプロセスは、たとえば、国際公開第 02/40436 号に記載されている。当技術分野ではパイロリシス及びクラッキングプロセスともいわれるこれらの及び他の熱分解プロセスでは、化合物のさまざまな混合物が得られる。グリコールアルデヒドなどのより価値のある有用な材料の単離は、凝縮物中に存在する他の化合物の数により複雑化されるとともに、それらの沸点 (相対揮発度) の類似性により使用可能な蒸留の効率が減少する。

10

【 0 0 0 5 】

再生可能炭素前駆体に基づく所与の合成ルートの全体的経済的魅力は、たとえば、米国特許第 6,534,441 号、米国特許第 8,772,548 号、及び米国特許第 8,742,174 号に記載されるグリコールアルデヒドから MEA 及び DEA への変換のように、その合計効用及びエネルギー要件に大きく依存する。こうした要件は、ひいては、好適な純度を有するグリコールアルデヒドなどの前駆体の産物を得るための不純供給物の精製に関連する上流経済性により大きな影響を受ける。したがって、化石由来化学品からその再生可能炭素カウンターパートへの置換えに向けた継続的努力の進展は、上流処理効率の改善、とくに、反応選択性、中間体及び最終製品の品質、及び/又は成分分離性の向上から実現される改善に大きく依拠するであろう。これらはすべて、商業的に実現可能な程度まで製造コストを低減する潜在能力を有する。

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

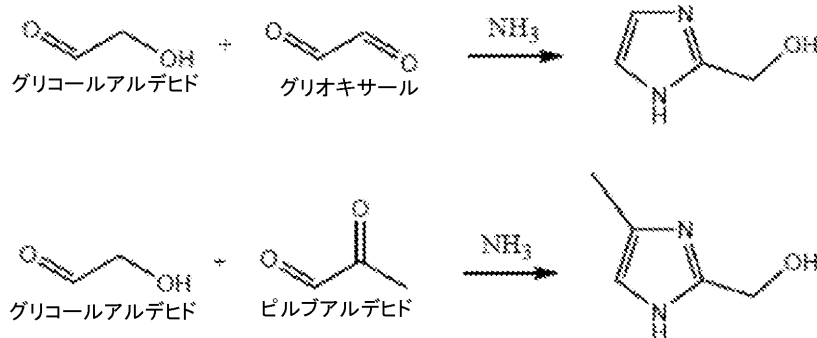
30

【 0 0 0 6 】

本発明の態様は、有意に利益を得ることが可能な、又はバイオマスから得られる不純供給物、たとえば、アルデヒド及び/又はケトン炭素原子を有するいくつかの小さな (たとえば 2 ~ 6 炭素原子の) 分子を含有する供給物をアップグレード可能な、選択的水素化プロセスの発見に関する。たとえば、グリコールアルデヒド及びそのメチル化誘導体のヒドロキシアセトン (アセトール) は両方とも、ある特定の下流処理反応に対する高価値中間体であるが、それらは、炭水化物 (たとえばアルドース含有糖) のパイロリシスからグリオキサル及びそのメチル化誘導体のビルブアルデヒドと一緒に凝縮物中に通常回収される。より高反応性の後者の種は、所望の後続反応、たとえば、グリコールアルデヒドから MEA 及び/又は DEA への還元的アミノ化を妨害する可能性がある。たとえば、他の点ではこの反応に好適な条件下で、これらのより高反応性の種は、望ましくないイミダゾール誘導体の生成を引き起こす可能性がある。より具体的には、溶媒としての水又はメタノールの存在下で、高圧水素環境中のアンモニアは、以下のような望ましくない環化反応に従って、グリコールアルデヒド、及びより高反応性の種のグリオキサル又はビルブアルデヒドのどちらかと、結合しうる。

40

【化 1】



10

【0007】

これらの反応及び他の反応は、グリコールアルデヒド及び他の所望の中間体たとえばヒドロキシアセトン（アセトール）の利用を有意に減少させる可能性があるだけでなく、下流分離ひいては追加の製造コストを必要とする副産物を同時に生成する可能性もある。

【0008】

しかしながら、有利なことに、パイロリシス及び他のバイオマス変換プロセスで発生したより高反応性の種は、所望の中間体（たとえば、グリコールアルデヒド又はヒドロキシアセトン）を含む合成経路を妨害する上記可能性をもたらないアナログ、とくにヒドロキシル炭素原子アナログに選択的に水素化可能であることが見いだされた。事実上、いくつかの実施形態によれば、選択的水素化アナログは、実際にはこれらの所望の中間体自体に対応しうるので、本明細書に記載されるように、選択的水素化は、所与の産物中の所望の中間体の量を増加させることにより、下流処理でのそれらの効果的利用可能性を改善するとともに、より高反応性の種又は出発化合物からの有害な副産物形成の可能性を減少させることが可能である。

20

【0009】

本発明の特定態様は、選択的水素化アナログ（たとえば、ヒドロキシル炭素原子アナログ）に相当する増加した量の1種以上の所望の中間体（たとえば、グリコールアルデヒド及び/又はヒドロキシアセトン）を有する産物を形成するように1種以上の出発化合物の選択的水素化を実施するためのプロセス条件及び触媒の発見に関連する。したがって、有利なことに、選択的水素化は、かかる所望の中間体の効果的利用可能性を低減する可能性を有する（たとえば、以上に記載の望ましくない副産物の形成を介して）1種以上の出発化合物（たとえば、グリオキサル及び/又はピルブアルデヒド）の量の減少を一般に伴う。選択的に変換される（選択的に水素化される）出発化合物は、典型的には、アルデヒド炭素原子、ケトン炭素原子、又はこれらの組合せでありうる少なくとも2個（多くの場合2個のみ）のカルボニル炭素原子を有することにより高反応性を呈するものである。

30

【0010】

たとえば、出発化合物のグリオキサルは、2個のアルデヒド炭素原子を有し、一方、出発化合物のピルブアルデヒドは、アルデヒド炭素原子とケトン炭素原子とを有する。グリオキサルの選択的水素化は、その2個のアルデヒド炭素原子の一方をヒドロキシル炭素原子に変換することにより、選択的水素化アナログとしてグリコールアルデヒドを生成する。ピルブアルデヒドの選択的水素化は、その（より高反応性の）アルデヒド炭素原子をヒドロキシル炭素原子に変換することにより、メジャー選択的水素化アナログ（major selectively hydrogenated analog）としてヒドロキシアセトン（アセトール）を生成する。他のマイナー選択的水素化アナログ（minor selectively hydrogenated analog）すなわち2-ヒドロキシプロパナールも生成されうる。この場合、その（より低反応性の）ケトン炭素原子をヒドロキシル炭素原子に変換することによる。代表的な不純供給物は、本明細書に記載の選択的水素化プロセスでヒドロキシル炭素原子に変換されうる1つのカルボニル炭素

40

50

原子（たとえば、単一アルデヒド炭素原子又は単一ケトン炭素原子）のみを有する化合物などの他の化合物を含みうる。かかる化合物の例は、2, 5 - ジヒドロキシメチルフランに変換されうる5 - ヒドロキシメチルフルフラールである。

【0011】

有利なことに、本明細書に記載の選択的水素化条件及び触媒の使用は、不純供給物中の最も高反応性の化合物、したがって最も水素化されやすい化合物が、以上に記載のより望ましい（より高価値の）中間体に変換される好適な反応環境を提供可能である。しかしながら、これらの中間体自体は、この選択的水素化により生成されたか又は最初に不純供給物中に存在していたかにかかわらず、最小限でさらには無視しうる程度で水素化される。したがって、不純供給物を水素化反応環境に付す全体的効果は、一般的には、これらのより高価値の選択的水素化アナログの1つ以上の正味増加又は追加量を有する産物を形成することである。すなわち、これらのより望ましい中間体から追加又はすべてのカルボニル炭素原子がヒドロキシル炭素原子に変換されたより完全又は完全に水素化されたアナログへのさらなる変換（水素化）は、制限されるか又は実質的に不在である。

10

【0012】

たとえば、グリオキサールは、実質的にグリコールアルデヒドに変換されうるが、グリコールアルデヒド（グリオキサールから生成されたか又は不純供給物中にすでに存在していたかにかかわらず）からエチレングリコールへのさらなる変換（水素化）は、最小限に抑えられるか又は無視しうる。同様に、ピルブアルデヒドは、実質的にヒドロキシアセトン及び/又は2 - ヒドロキシプロパナールに変換されうるが、これらの選択的水素化アナログの一方又は両方からプロピレングリコールへのさらなる変換（水素化）は、最小限に抑えられるか又は無視しうる。

20

【0013】

本明細書の教示を用いて、当業者は、水素化に対して相対的に高い感受性を有する所与の不純供給物中の1種以上の化合物から、水素化に対して相対的に低い感受性を有する1種以上のより高価値の中間体への、選択的変換を達成する最適水素化環境を決定可能である（すなわち、水素化条件を調整可能である）。これにより、好ましくはかかる中間体のさらなる有意な変換を伴うことなく、増加した量のかかる中間体を有する産物を形成することが可能になる。このように、本明細書に記載の選択的水素化は、いくつかの実施形態では、「選択的安定化」を含み得て、これによれば、不純供給物は、最も高反応性の化合物の選択的水素化により有益に安定化されるので、(i) 下流処理でこうした化合物の望ましくない副反応が制限されるうえに、(ii) この下流処理で使用される追加量のより高価値の中間体がこうした化合物から生成される。それにより、再生可能炭素源からの化学品の合成で中間体の提供に関連する全体的経済性は、有意に改善されうる。

30

【0014】

選択的水素化プロセス並びにその関連条件及び触媒の追加の利益は、出発化合物から、有意に異なる相対揮発度を有する以上に記載の選択的水素化アナログへの変換にある。より高価値の中間体の沸点の差は、下流気/液分離効率、たとえば、蒸留による分離効率を改善可能である。このことを考慮して、本発明のさらなる態様は、下流及び任意選択的に上流に、処理工程を含む合成方法に関し、以上に記載の1種以上のより高価値の中間体の効果的利用可能性を増加させる選択的水素化から利益が得られる方法である。この方法は、たとえば、炭水化物（たとえばアルドース含有糖）の上流パイロリシスと、選択的水素化に付される液状混合物を凝縮させる冷却と、を含みうる。本方法は、より高価値の中間体（たとえば、グリコールアルデヒド及び/又はヒドロキシアセトン）が増加された画分を回収するために、選択的水素化で得られた産物の下流蒸留を含みうる。

40

【0015】

全体的に、本明細書に記載の不均一触媒及び条件を用いる選択的水素化は、再生可能炭素系化学品の商業規模生産に必要とされる経済的実現可能性を確立する際に重要なさらには本質的な役割を担うことが可能である。選択的水素化は、その環境適合性のほか、化学量論量の還元剤たとえばアルカリ金属ボロハイドライドに依拠する還元プロセスなどの代

50

替経路と比較して、それによる有害廃棄物の発生が少ない点で有益である。

【 0 0 1 6 】

これらの及び他の態様、実施形態、及び付随する利点は、下記の詳細な説明から明らかになるであろう。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

[実施形態の詳細な説明]

本発明の特定実施形態は、不純供給物中に存在する少なくとも第 1 の出発化合物（ただし、第 1 の出発化合物は少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子を有する）の選択的水素化のための方法に関する。「不純供給物」（impure feed）という用語は、出発化合物が一般にその純粋形で存在せず、多くの場合に炭水化物のパイロリシスなどの所与の用途から得られる他の化合物との混合物でありうることを意味するものとする。この用語は、純度に関してなんら制限を課すものではなく、実際には、本明細書に記載の選択的水素化方法は、99wt%以上の本明細書に記載の所与の出発化合物を含む供給物などの高純度の供給物又は99wt%以上の組合せ量で1種以上の出発化合物と水性溶媒又は有機溶媒（たとえばメタノール）とを含む供給物に等しく適用可能である。

10

【 0 0 1 8 】

代表的な方法は、水素化条件下で不純供給物と水素化触媒とを接触させて第 1 の出発化合物を少なくともメジャーな第 1 の選択的水素化アナログに選択的に水素化することを含む。すなわち、このアナログは、少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子のうちの 1 個を、少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子のうちの他の 1 個を保持しつつ、ヒドロキシル炭素原子に変換することにより生成される。したがって、好ましくは、単一のカルボニル炭素原子がヒドロキシル炭素原子に変換される以外、第 1 の出発化合物の分子の残りの部分は、不変のままである（保持される）。それにより、選択的水素化は、増加した量（たとえば、増加した濃度又は重量パーセント）の少なくともメジャーな第 1 の選択的水素化アナログを有する産物を形成する。以上に記載のこの「増加した量」とは、より完全又は完全に水素化されたアナログへのさらなる変換（水素化）（ここで、追加又はすべてのカルボニル炭素原子がヒドロキシル炭素原子に変換される）によるアナログのいずれの損失も考慮して、増加した全量又は増加した正味量を意味する。したがって、この供給物中の所与の化合物の分子は、一般に、その起源に基づいて区別できないので、かかるさらなる変換は、第 1 の出発化合物から生成されたか、あるいは不純供給物中にすでに存在していたアナログに関するものでありうる。同様にして、産物は、減少した量（たとえば、減少した濃度又は重量パーセント）の第 1 の出発化合物を有しうる。

20

30

【 0 0 1 9 】

所与の化合物の「カルボニル炭素原子」とは、当技術分野で認識されているように、酸素原子に二重結合された炭素原子を意味する。したがって、カルボニル炭素原子は、炭素原子が他の炭素原子及び水素原子の両方にさらに結合されたアルデヒド基を形成する炭素原子、すなわち、本明細書で参照される「アルデヒド炭素原子」を意味しうる。カルボニル炭素原子はまた、炭素原子が 2 個の他の炭素原子にさらに結合されたケトン基を形成する炭素原子、すなわち、本明細書で参照される「ケトン炭素原子」も意味しうる。

40

【 0 0 2 0 】

[出発化合物及びその選択的水素化アナログ]

出発化合物の選択的水素化アナログとは、出発化合物のカルボニル炭素原子の 1 個以上（ただし、必ずしも全部というわけではない）の水素化により形成される化合物を意味する。この水素化は、1 個以上のカルボニル炭素原子から 1 個以上の対応するヒドロキシル炭素原子への変換をもたらす。多くの場合、1 個以上のカルボニル炭素原子のこの変換以外の選択的水素化アナログの残りの部分は、出発化合物の分子構造が保持される。「ヒドロキシル炭素原子」とは、当技術分野で認識されているように、ヒドロキシル（-OH）基に結合された炭素原子を意味する。多くの場合、出発化合物は、2 個のカルボニル炭素原子（たとえば、2 個のアルデヒド炭素原子、アルデヒド炭素原子とケトン炭素原子、又

50

は 2 個のケトン炭素原子)を有し、選択的水素化が 2 個のカルボニル炭素原子の一方を、対応するヒドロキシル炭素原子に変換するであろう。

【 0 0 2 1 】

以上に記載の「出発化合物」の特性を有するさまざまな出発化合物が所与の不純供給物中に存在しうることを強調するために、これらは、「第 1 の出発化合物」、「第 2 の出発化合物」などとして表されうる。したがって、「第 1 の出発化合物」は、以上に記載の少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子、たとえば、少なくとも 2 個のアルデヒド炭素原子、少なくとも 1 個のアルデヒド炭素原子と少なくとも 1 個のケトン炭素原子、又は少なくとも 2 個のケトン炭素原子を有する。しかしながら、そのように指定される「出発化合物」はいずれも、本明細書に記載されるように、同じようにして且つ同一性能基準（たとえば、得られる収率に関して）で、選択的に水素化されて選択的水素化アナログを形成しうる（たとえば、アルデヒド炭素原子は、ヒドロキシル炭素原子に変換されうるとともに、ケトン炭素原子は保持されうる）。

10

【 0 0 2 2 】

たとえば、「第 1 の出発化合物」から生成されうるさまざまな選択的水素化アナログ又は「第 2 の出発化合物」から生成されうるさまざまな選択的水素化アナログのように、さまざまな選択的水素化アナログが所与の出発化合物から生成されうることを強調するために、これらのさまざまな選択的水素化アナログは、「メジャーな第 1 の選択的水素化アナログ」又は「マイナーな第 1 の選択的水素化アナログ」（第 1 の出発化合物から生成される場合）として表されうるか、又は「メジャーな第 2 の選択的水素化アナログ」又は「マイナーな第 2 の選択的水素化アナログ」（第 2 の出発化合物から生成される場合）として表されうる。「メジャー」及び「マイナー」の指定は、いくつかの実施形態では、必ずというわけではないが、それぞれ、相対的に多い及びより少ない量で（たとえば、より高い及びより低い選択率及び対応する収率で）で生成される選択的水素化アナログを意味しうる。

20

【 0 0 2 3 】

たとえば、「メジャーな第 1 の選択的水素化アナログ」は、より低反応性のケトン炭素原子を保持しつつ、第 1 の出発化合物のより高反応性のアルデヒドカルボニル炭素原子から対応するヒドロキシル炭素原子への変換から生成され得て、これに対して、「マイナーな第 1 の選択的水素化アナログ」は、より高反応性のアルデヒド炭素原子を保持しつつ、同一の第 1 の出発化合物のより低反応性のケトン炭素原子から対応するヒドロキシル炭素原子への変換から生成されうる。不純供給物がアルデヒド及びケトン炭素原子の両方を有する第 1 の出発化合物を含むとともに前者の変換がメジャーな第 1 の選択的水素化アナログを生成し且つ後者の変換がマイナーな第 1 の選択的水素化アナログを生成するかかる実施形態と同様にして、不純供給物は、以上に記載の「出発化合物」の特性を有する他の出発化合物をさらに含みうる。たとえば、不純供給物は、第 1 の出発化合物とは異なるがそれでもなお少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子を有する第 2 の出発化合物をさらに含みうる。本明細書に記載の水素化条件下での不純供給物と水素化触媒との接触は、この場合、第 2 の出発化合物の少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子のうちの 1 個を、第 2 の出発化合物の少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子のうちの他の 1 個を保持しつつ、ヒドロキシル炭素原子に変換することにより、第 2 の出発化合物を少なくともメジャーな第 2 の選択的水素化アナログに選択的に水素化しうる。

30

40

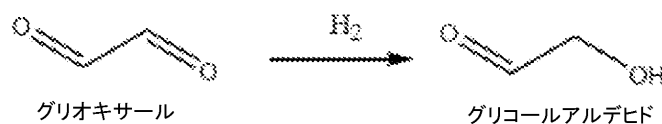
【 0 0 2 4 】

特定実施形態によれば、第 1 の出発化合物の少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子の 2 個は、アルデヒド炭素原子であり、かかる第 1 の出発化合物の具体例はグリオキサールである。かかる第 1 の出発化合物の場合、第 1 の選択的水素化アナログ（又はメジャーな第 1 の選択的水素化アナログ）は、これらのアルデヒド炭素原子のうちの 1 個を、他の 1 個のアルデヒド炭素原子を保持しつつ、ヒドロキシル炭素原子に変換することにより、生成されうる（たとえば、増加した量の第 1 の選択的水素化アナログを有する産物が形成されうる。）。具体例によれば、グリオキサールの選択的水素化は、以下の反応に基づいて、

50

選択的水素化アナログとしてグリコールアルデヒドを生成する。

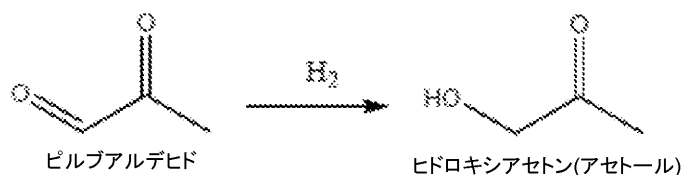
【化 2】



【0025】

他の特定実施形態によれば、第 1 の出発化合物の少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子のうち 1 個はアルデヒド炭素原子であり、且つ少なくとも 2 個のカルボニル炭素原子のうち他の 1 個はケトン炭素原子であり、かかる第 1 の出発化合物の具体例はピルブアルデヒドである。かかる第 1 の出発化合物の場合、メジャーな第 1 の選択的水素化アナログは、ケトン炭素原子を保持しつつアルデヒド炭素原子をヒドロキシル炭素原子に変換することにより生成されうる（たとえば、増加した量のメジャーな第 1 の選択的水素化アナログを有する産物が形成されうる）。具体例によれば、ピルブアルデヒドの選択的水素化は、以下の反応に基づいて、メジャーな第 1 の選択的水素化アナログとしてヒドロキシアセトン（アセトール）を生成する。

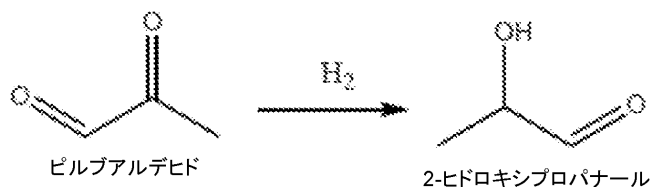
【化 3】



【0026】

アルデヒド及びケトン炭素原子の両方を有するそのような第 1 の出発化合物（たとえばピルブアルデヒド）の場合、アルデヒド炭素原子を保持しつつケトン炭素原子をヒドロキシル炭素原子に変換することにより、マイナーな第 1 の選択的水素化アナログを生成することも可能である（たとえば、それを増加した量で有する産物を形成することも可能である）。具体例によれば、ピルブアルデヒドの選択的水素化は、以下の反応に基づいて、マイナーな第 1 の選択的水素化アナログとして 2 - ヒドロキシプロパナールを生成する。

【化 4】



【0027】

不純供給物中に存在する出発化合物（たとえば第 1 及び / 又は第 2 の出発化合物）の特定例は、アルドース含有糖（たとえばグルコース）及び / 又はオリゴ糖（たとえばスクロースなどの二糖）のカテゴリーに含まれるような糖をはじめとする炭水化物の熱分解から得られるものである。かかる熱分解は、より小さな分子を生成する。代表的実施形態では、第 1 の出発化合物は、又は任意選択的に第 1 の出発化合物及び第 2 の出発化合物は両方とも、2 ~ 5 個の炭素原子を有する。さらなる代表的実施形態では、第 1 の出発化合物は、又は任意選択的に第 1 の出発化合物及び第 2 の出発化合物は両方とも、2 個のカルボニル炭素原子、たとえば、2 個のカルボニル炭素原子のみ（たとえば、2 個のアルデヒド炭素原子のみ、1 個のアルデヒド炭素原子と 1 個のケトン炭素原子のみ、又は 2 個のケトン炭素原子のみ）を有する。特定実施形態によれば、不純供給物は、本明細書に記載の「出

発化合物」の特性を各々有する第 1 及び第 2 の出発化合物としてグリオキサール及びピルブアルデヒドの両方を含みうる。

【 0 0 2 8 】

[不純供給物 / 産物 / 出発化合物及び他の化合物の変換]

出発化合物（たとえば第 1 の出発化合物）、又は出発化合物（たとえば第 1 の出発化合物と第 2 の出発化合物）の混合物は、炭水化物パイロリシス、たとえば、限定されるものではないが以上で参照された国際公開第 0 2 / 4 0 4 3 6 号に記載の炭水化物パイロリシスの気相産物から凝縮される液状混合物に相当する量又は組合せ量（combined amount）で不純供給物中に存在しうる。しかしながら、不純供給物がパイロリシスから得られるか否かにかかわらず、量又は組合せ量は、一般的には 1 w t % ~ 7 5 w t %、典型的には 2 w t % ~ 5 0 w t %、多くの場合 5 w t % ~ 3 0 w t % でありうる。以上に記載されるように、水素化条件下で不純供給物と水素化触媒とを接触させると、増加した量の選択的水素化アナログを有する産物を形成するように少なくとも第 1 の出発化合物が変換される（又はより具体的には選択的に水素化される）。より特定の実施形態によれば、この増加した量は、不純供給物中に存在する選択的水素化アナログの初期量を基準にする。たとえば、所与の出発化合物の選択的水素化アナログ（たとえば、第 1 の出発化合物のメジャーな第 1 の選択的水素化アナログ及び / 又はマイナーな第 1 の選択的水素化アナログ）は、出発化合物又は出発化合物の混合物に対して以上に記載した範囲内の量又は組合せ量で不純供給物中に存在しうる。選択的水素化アナログの増加した量（たとえば、第 1 の出発化合物の場合、メジャーな第 1 の選択的水素化アナログの増加した量、マイナーな第 1 の選択的水素化アナログの増加した量、又はこれらの組合せの選択的水素化アナログの増加した量）は、理論収量の少なくとも 6 0 %（たとえば 6 0 % ~ 1 0 0 %）、少なくとも 7 5 %（たとえば 7 5 % ~ 9 9 %）、又は少なくとも 8 5 %（たとえば 8 5 % ~ 9 9 %）の出発化合物の変換（又はより具体的には選択的水素化）から得られる収量（yield）を表しうる。

【 0 0 2 9 】

当技術分野で理解されているように、1 種又は複数種の所与の化合物の収量とは、変換量と選択率との積を意味する。ただし、選択率とは、その化合物又はそれらの化合物として生じる変換された産物の分率（又はパーセント）を意味する。所与の収量を決定する際、当業者は、本明細書の教示を用いて、所与の出発化合物、選択的水素化アナログ、又は完全水素化アナログが、化合物及び / 又はアナログが（たとえば水性溶媒又は有機溶媒の存在下で）含有される特定組成物に依存して、ダイマー形、オリゴマー形、水和形などの各種形態をとりうることを認識するであろう。たとえば、グリコールアルデヒドは、ダイマー形、オリゴマー形、及び水和形のいずれかをとりうる。グリコールアルデヒドダイマーはとくに優位な形態であり、この形態はまた、環状構造の 2 , 5 - ジヒドロキシ - 1 , 4 - ジオキサンとしても知られる。したがって、本明細書に記載の収量を決定する目的では、1 モルのダイマーの化合物又はアナログは、2 モルのかかる化合物又はアナログと等価であるとみなされ、1 モルのトリマーの化合物又はアナログは、3 モルのかかる化合物又はアナログと等価であるとみなされ、他の場合も同様である。

【 0 0 3 0 】

例示目的で、例示的不純供給物は、第 1 の出発化合物として 1 0 0 モルのピルブアルデヒドを含みうる。この場合、産物中の増加した量の (i) メジャーな第 1 の選択的水素化アナログとして 8 0 モルのヒドロキシアセトン（アセトール）、又は (i i) マイナーな第 1 の選択的水素化アナログとして 8 0 モルの 2 - ヒドロキシプロパナール、又は (i i i) 8 0 モルのこれらの組合せの選択的水素化アナログは、それぞれ、ピルブアルデヒドの変換から得られる理論収量の 8 0 % のヒドロキシアセトン（アセトール）、2 - ヒドロキシプロパナール、又は組合せを表すであろう。この場合、不純供給物が初期量の第 1 の選択的水素化アナログ（この場合ヒドロキシアセトン（アセトール））及び / 又はマイナーな第 1 の選択的水素化アナログ（この場合 2 - ヒドロキシプロパナール）のいずれかをさらに含むかにかかわらず、増加した量に関連するこれらの収量が得られる。

【 0 0 3 1 】

有利なことに、以上に記載されるように、「選択的」水素化に関連する増加した量は、不純供給物中に最初に存在していたか又はそのそれぞれの出発化合物から生成されたかにかかわらず所望の選択的水素化アナログの有意な程度より完全な水素化を引き起こさない水素化条件の発見に関係する。代表的実施形態では、産物中のより完全又は完全に水素化されたアナログ（追加又はすべてのカルボニル炭素原子がヒドロキシル炭素原子に変換される）の量は、理論収量の 5 % 未満（たとえば 0 . 0 0 1 % ~ 5 % ）、2 % 未満（たとえば 0 . 0 0 1 % ~ 2 % ）、又は 1 % 未満（たとえば 0 . 0 1 % ~ 1 % ）のそのようなアナログの収量を表す。かかる量のより完全又は完全に水素化されたアナログは、以上に記載のいずれかの範囲内の収量を表す増加した量の選択的水素化アナログ（又は組合せの選択的水素化アナログ）との組合せで得られうる。例示目的で、第 1 の出発化合物として 1 0 0 モルのピルブアルデヒドを含む、以上に記載の例示的不純供給物は、メジャーな第 1 の選択的水素化アナログとして 2 0 モルのヒドロキシアセトン（アセトール）と、マイナーな第 1 の選択的水素化アナログとして 1 0 モルの 2 - ヒドロキシプロパノールと、をさらに含みうる。この第 1 の出発化合物及び第 1 の選択的水素化アナログの完全水素化は、理論上 1 3 0 モルの完全水素化アナログのプロピレングリコールを生成可能である。したがって、産物中の 1 モルのプロピレングリコールの量は、不純供給物が初期量のこの完全水素化アナログを含まないと仮定すれば、理論収量の 0 . 7 7 % (1 / 1 3 0) の収量を表すであろう。初期量の完全水素化アナログを含む不純供給物の場合、増加した量（初期量を基準にして）は、以上に与えられる範囲内（たとえば理論収量の 2 % 未満）の収量を表すであろう。

10

20

【 0 0 3 2 】

以上の説明を考慮して、いくつかの実施形態によれば、不純供給物は、たとえば、出発化合物又は出発化合物の混合物の量又は組合せ量を基準にして以上に与えられる範囲内の量又は組合せ量（たとえば 1 w t % ~ 7 5 w t % ）で、1 種以上の選択的水素化アナログ（たとえば、メジャーな第 1 の選択的水素化アナログ及び / 又はマイナーな第 1 の選択的水素化アナログ）を含みうる。あるいは、1 種以上の選択的水素化アナログは、不純供給物中に実質的に不在でありうるとともに、たとえば、1 種以上の選択的水素化アナログ（たとえば、メジャーな第 1 の選択的水素化アナログ及び / 又はマイナーな第 1 の選択的水素化アナログ）は、1 w t % 未満又は 0 . 5 w t % 未満の量又は組合せ量で不純供給物中に存在しうる。また、不純供給物は、たとえば、出発化合物又は出発化合物の混合物の量又は組合せ量を基準にして以上に与えられる範囲内の量又は組合せ量（たとえば 1 w t % ~ 7 5 w t % ）で 1 種以上の完全水素化アナログ（たとえば、出発化合物がグリコールアルデヒドの場合エチレングリコール、出発化合物がピルブアルデヒドの場合プロピレングリコール）を含みうる。あるいは、1 種以上の完全水素化アナログは、不純供給物中に実質的に不在でありうるとともに、たとえば、1 種以上の完全水素化アナログは、1 w t % 未満又は 0 . 5 w t % 未満の量又は組合せ量で不純供給物中に存在しうる。

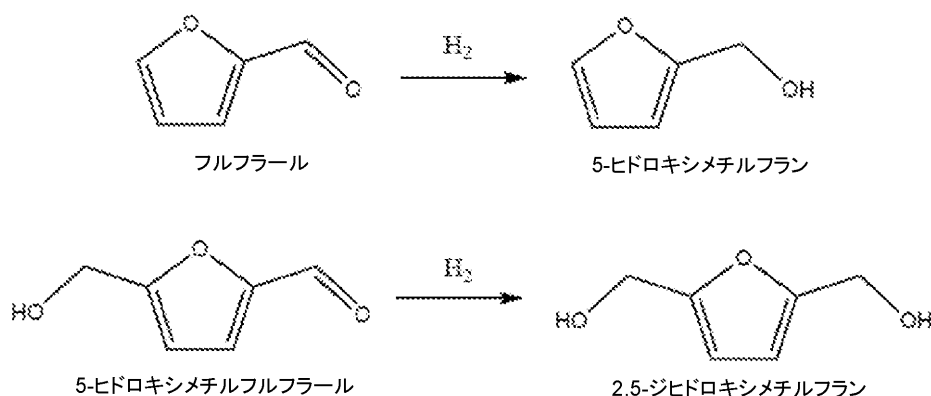
30

【 0 0 3 3 】

出発化合物のほか、不純供給物は、アルデヒド炭素原子又はケトン炭素原子のどちらかである単一カルボニル炭素原子のみ（only a single carbonyl carbon atom）を有する 1 種以上の化合物（出発化合物とは異なる）を含みうる。本明細書に記載の水素化条件（不純供給物と水素化触媒とを接触させる条件）下では、かかる化合物は、単一カルボニル炭素原子をヒドロキシル炭素原子に変換することにより、対応する水素化アナログに水素化されうる。単一カルボニル炭素原子のみを有する化合物の具体例によれば、フルフラール又は 5 - ヒドロキシメチルフルフラールの水素化は、以下の反応に基づいて、それぞれ、対応する水素化アナログとして 5 - ヒドロキシメチルフラン又は 2 , 5 - ジヒドロキシメチルフランを生成しうる。

40

【化 5】



10

【0034】

いくつかの実施形態によれば、出発化合物（たとえば第1の出発化合物）を1種以上の選択的水素化アナログ（たとえば、メジャーな第1の選択的水素化アナログ及び/又はマイナーな第1の選択的水素化アナログ）に実質的に変換するのに好適な水素化条件下では、単一カルボニル炭素原子のみを有する1種以上の化合物は、その対応する水素化アナログに部分的に変換されうる。たとえば、理論収量の一般的には10%～90%、典型的には15%～75%、多くの場合20%～60%のかかる化合物の変換（水素化）から得られる収量を表す量で1種以上の対応する水素化アナログが生成されうる（増加した量を有する産物を形成する）。かかる実施形態では、1種以上の選択的水素化アナログの増加した量は、以上に記載されるように、1種以上の出発化合物の変換から得られる収量（たとえば、理論収量の少なくとも60%）を表しうる。不純供給物中の単一カルボニル炭素原子のみを有する1種以上の化合物の量又は組合せ量は、出発化合物又は出発化合物の混合物の量又は組合せ量を基準にして以上に与えられる範囲内（たとえば1wt%～75wt%）でありうる。あるいは、単一カルボニル炭素原子のみを有する1種以上の化合物は、不純供給物中に実質的に不在でありうるとともに、たとえば、かかる化合物は、1wt%未満又は0.5wt%未満の量又は組合せ量で不純供給物中に存在しうる。

20

30

【0035】

単一カルボニル炭素原子のみを有する1種以上の化合物が不純供給物中に存在するか又は実質的に不在であるかにかかわらず、不純供給物は、出発化合物又は出発化合物の混合物の量又は組合せ量を基準にして以上に与えられる範囲内の量又は組合せ量（たとえば1wt%～75wt%）で、かかる化合物の1種以上の対応する水素化アナログ（たとえば、フルフラール又は5-ヒドロキシメチルフルフラールの対応する水素化アナログとして、それぞれ、5-ヒドロキシメチルフラン又は2,5-ジヒドロキシメチルフラン）を含みうる。あるいは、1種以上の対応する水素化アナログは、不純供給物中に実質的に不在でありうるとともに、たとえば、1種以上の対応する水素化アナログは、1wt%未満又は0.5wt%未満の量又は組合せ量で不純供給物中に存在しうる。

40

【0036】

その他のさらなる実施形態では、本明細書に記載の1種以上の出発化合物の変換（選択的水素化）の不在下又は実質的に不在下でさえも、単一カルボニル炭素原子のみを有するかかる1種以上の化合物（たとえば、フルフラール及び/又は5-ヒドロキシメチルフルフラール）の変換（水素化）から価値が得られうる。かかる実施形態によれば、本明細書に定義される出発化合物は、不純供給物中に実質的に不在でありうるとともに、たとえば、出発化合物（たとえば、少なくとも2個のカルボニル炭素原子を有する化合物、たとえば、2個のカルボニル炭素原子のみを有するもの）は、1wt%未満又は0.5wt%未満の量又は組合せ量で不純供給物中に存在しうる。かかる実施形態では、単一カルボニル炭素原子のみを有する1種以上の化合物の不純供給物中の量又は組合せ量は、以上に与え

50

られる範囲内（たとえば 1 w t % ~ 7 5 w t % ）でありうる。

【 0 0 3 7 】

より特定のな実施形態は、一般的には最初に不純供給物中に存在しているが代替的に不純供給物中に不在又は実質的に不在であってもよいグリコールアルデヒドの量又は効果的利用可能性を増加させる方法に関する。不純供給物は、たとえば、グリオキサール、ピルブアルデヒド、及びヒドロキシアセトン（アセトール）をさらに含む。本明細書に記載の水素化条件下で不純供給物と水素化触媒とを接触させると、第 1 の選択的水素化アナログとして増加した量のグリコールアルデヒドを有する産物を形成するようにグリオキサールの少なくとも一部が変換される（選択的に水素化される）。たとえば、グリコールアルデヒドの増加した量は、選択的水素化アナログに対して以上に与えられるいずれかの範囲内（たとえば、理論収量の少なくとも 6 0 % ）でグリオキサールの変換（選択的水素化）から得られる収量を表しうる。有利なことに、選択的水素化は、追加又はすべてのカルボニル炭素原子がヒドロキシル炭素原子に変換される、より完全又は完全に水素化されたアナログの正味形成がなんら認知されることなく実施されうる。たとえば、産物中のかかるアナログ（たとえば、エチレングリコール及びノ又はプロピレングリコール）の量は、以上に記載の収量（たとえば、理論収量の 5 % 未満、2 % 未満、又は 1 % 未満）を表しうる。したがって、重要なこととして、代表的な選択的水素化プロセスは、ヒドロキシアセトン（アセトール）などの高価値中間体からプロピレングリコールなどのその完全水素化アナログへの変換をほとんど又はまったく伴うことなく実施可能である。事実上、水素化条件下での接触は、増加した量のグリコールアルデヒドと一緒に産物中にメジャーな第 2 の選択的水素化アナログとして増加した量のヒドロキシアセトン（アセトール）を形成するように、第 2 の出発化合物としてピルブアルデヒドの少なくとも一部を選択的に水素化しうる。

【 0 0 3 8 】

[水素化触媒及び条件]

特定実施形態は、水素化条件下で不純供給物と水素化触媒とを接触させる以上に記載の選択的水素化のための方法に関する。代表的な水素化触媒は、少なくとも 1 種の貴金属を含むことを意味する貴金属含有触媒である。たとえば、水素化触媒は、貴金属としてルテニウム若しくは白金を含むか又はこれらの貴金属の両方を含む。水素化触媒は、触媒の重量を基準にして一般的には 0 . 1 w t % ~ 1 5 w t % 、典型的には 0 . 5 w t % ~ 1 0 w t % の量で又は組合せ量で、これらの貴金属又は他の貴金属の一方又は両方を含む。量にかかわらず、水素化触媒は、水素化条件下で実質的に耐火性（不活性）でありうるか又はそれ自体機能性でありうる（たとえば、触媒活性を提供若しくは促進するために酸性若しくは塩基性サイトを提供する場合）固体担体上に貴金属が担持されることを意味する固体担持貴金属含有触媒でありうる。活性炭を含めて炭素は、例示的固体担体である。

【 0 0 3 9 】

貴金属は、耐酸化性の金属元素グループを意味するものとして理解される。代表的な実施形態では、水素化触媒の少なくとも 1 種の貴金属は、白金（Pt）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、及び、金（Au）からなる群から選択され得て、具体的実施形態によれば、「からなる」という用語は、貴金属が選択されるグループメンバーを単に表すために用いられ、他の貴金属及びノ又は他の金属一般の添加を除外するものではない。それゆえ、貴金属を含む水素化触媒は、少なくとも 2 種の貴金属を含む触媒、さらには少なくとも 3 種の貴金属を含む触媒、同様に 2 種の貴金属と助触媒金属（たとえば遷移金属）などの第 3 の非貴金属とを含む触媒を包含する。好ましい実施形態によれば、貴金属は、以上に与えられる範囲内の量又は組合せ量で存在する。代替的に、少なくとも 2 種の貴金属が存在する場合、それらは、各々独立して、触媒の重量を基準にして 0 . 0 5 w t % ~ 1 2 w t % 、 0 . 3 w t % ~ 1 0 w t % 、又は 1 w t % ~ 7 . 5 w t % の量で存在しうる。あるいは、第 1 の貴金属は、これらの範囲のいずれかに含まれる量で存在しうるとともに、第 2 の

貴金属は、第1の貴金属と比較してより少量で存在しうる。たとえば、第2の貴金属は、触媒の重量を基準にして0.03wt%~10wt%、0.1wt%~5wt%、又は0.3wt%~3wt%の量で存在しうる。

【0040】

たとえば、代表的な水素化触媒は、2種の貴金属Ru及びPtを含みうるとともに、Ru及びPtは、独立して、これらのいずれかの範囲内の量（たとえば1wt%~7.5wt%）で存在しうる。すなわち、Ruはかかる量で存在しうるか、Ptはかかる量で存在しうるか、又はRu及びPtは両方ともかかる量で存在しうるかのどれかである。他の実施形態では、Ruは、第1の貴金属に対して以上に記載されるいずれかの範囲内の量（たとえば1wt%~7.5wt%）で存在しうるとともに、Ptは、第2の貴金属に対して以上に記載されるいずれかの範囲内の量（たとえば0.3wt%~3wt%）で存在しうる。ただし、Ptは、Ruと比較してより少量で存在する。

10

【0041】

1種以上の貴金属（たとえば、以上に記載の量のRu及びPt）のほか、代表的な水素化触媒は、周期表の第13~15族から選択される金属（たとえば、Ga、Ge、In、又はSn）などの非貴金属をさらに含みうる。かかる非貴金属は、貴金属に対して以上に与えられる範囲内の量（たとえば、触媒の重量を基準にして0.05wt%~12wt%、0.3wt%~10wt%、又は1wt%~7.5wt%）で存在しうる。好ましい非貴金属はSnである。

【0042】

20

代表的な実施形態では、単一貴金属（たとえば、Ru又はPtのどちらか）、あるいは2種の貴金属（たとえば、Ru及びPtの両方）は、周期表の第13~15族から選択される非貴金属（たとえばSn）と共に存在するどの場合でも、実質的にそうした金属のみで水素化触媒中に存在し得て、たとえば、いずれの他の金属も、水素化触媒の重量を基準にして0.1wt%未満又は0.05wt%未満の量又は組合せ量で存在する。さらなる代表的な実施形態では、単一貴金属又は2種の貴金属は、周期表の第13~15族から選択される非貴金属（たとえばSn）と一緒に、固体担体中に存在しうる金属を除いて（たとえば、アルミニウムは、酸化アルミニウムとして固体担体中に存在する）、実質的にそうした金属のみで水素化触媒中に存在する。したがって、実質的にすべて炭素で構成される担体の場合、単一貴金属又は2種の貴金属は、周期表の第13~15族から選択される非貴金属（たとえばSn）と一緒に、実質的にそうした金属のみで存在しうる。たとえば、単一貴金属又は2種の貴金属以外のいずれの他の金属も、周期表の第13~15族から選択される非貴金属（たとえばSn）及び固体担体の金属（もしあれば）と一緒に、水素化触媒の重量を基準にして0.1wt%未満又は0.05wt%未満の量又は組合せ量で存在しうる。貴金属を含めて触媒中に存在するいずれの金属も、一般的には0.3ナノメートル（nm）~20nm、典型的には0.5nm~10nm、多くの場合1nm~5nmの範囲内の金属粒子サイズを有しうる。

30

【0043】

代表的な水素化触媒の水素化活性貴金属と非貴金属（たとえばSn）は、固体担体上に担持又は堆積され得て、この場合、金属が担体表面上及び/又は担体の多孔性内部構造内に存在する触媒を包含することが意図される。したがって、かかる水素化活性金属のほか、代表的な水素化触媒は、固体担体をさらに含み得て、例示的固体担体は、炭素及び/又は1種以上の金属酸化物を含む。例示的金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化スズなどからなる群から選択される。固体担体は、すべて又は実質的にすべて1種以上のかかる金属酸化物で構成され得て、たとえば、1種以上の金属酸化物は、固体担体の少なくとも95wt%の量又は組合せ量で存在する。代替的に、活性炭などの炭素は、固体担体の少なくとも95wt%又は少なくとも99wt%の量で存在しうる。活性炭は、多孔度を増加させるいくつかの可能な処理のいずれか（たとえば高温スチーミング）の後の炭素の形態を意味する。活性炭はまた、酸性サイトの濃度などの性質を変化させる化学処理（たとえば、

40

50

酸又は塩基)により得られる形態も意味する。

【0044】

貴金属と非貴金属(たとえばSn)は、昇華、含浸、又は乾式混合をはじめとする触媒調製の公知の技術に従って固体担体に組み込まれる。含浸の場合、極性(水性)又は非極性(たとえば有機性)溶媒中の1種以上の金属の可溶性化合物の含浸溶液は、好ましくは不活性雰囲気下で固体担体に接触せしめる。たとえば、この接触は、好ましくは攪拌しながら、窒素、アルゴン、及び/又はヘリウムの周囲雰囲気中で、あるいは空気などの非不活性雰囲気中で行われうる。次いで、たとえば、加熱、流動ガス、及び/又は真空条件を用いて溶媒を固体担体から蒸発させ、乾燥金属含浸担体を残しうる。たとえば、2種の貴金属(たとえば、Ru及びPt)の場合、金属は、固体担体中に含浸されうるとともに、1種の非貴金属(たとえばSn)は、両方を同一含浸溶液に溶解させて同時に含浸されるか、あるいは異なる含浸溶液及び接触工程を用いて個別に含浸される。いずれの場合でも、金属含浸担体は、過剰の貴金属及び不純物を除去するための溶媒洗浄、水素化触媒を提供するためのさらなる乾燥、仮焼などのさらなる調製工程に付されうる。

10

【0045】

固体担体それ自体は、円柱状粒子(押し出し物)を形成するための押し出し、球状粒子を形成するためのオールドロッピング若しくはスプレードライイングなど、公知の方法に従って調製される。固体担体及び得られる触媒粒子の特定形状にかかわらず、以上に記載の水素化触媒中に存在する貴金属及び非貴金属の量は、粒子内の金属の特定分布に依存せずに、所与の触媒粒子(たとえば、円柱状や球状などのいずれかの形状)中のかかる金属の平均重量を意味する。これに関連して、さまざまな調製方法により、主に固体担体の表面上若しくはその近傍への金属の堆積、固体担体全体にわたる金属の均一分布など、さまざまな分布を提供可能であることが分かる。一般的には、固体担体の重量を基準にした、あるいは水素化触媒の重量を基準にした本明細書に記載の重量パーセントは、単一触媒粒子中の重量パーセントを意味しうるが、より典型的には、本明細書に記載のプロセスで使用する触媒床を形成する水素化反応器内の数など、多数の触媒粒子にわたる平均重量パーセントを意味する。

20

【0046】

本発明の態様は、本明細書に記載の貴金属含有水素化触媒及び水素化条件を用いたグリオキサールやピルブアルデヒドなどの出発化合物の選択的水素化のための方法に関する。この方法に関連する利点は、以上に記載されており、かかるアナログからより完全又は完全に水素化されたアナログへのさらなる変換(水素化)が認知されることなく、追加量の所望の選択的水素化アナログが形成されることを含む。いかなる所与の不純供給物に対しても、生成された選択的水素化アナログの完全水素化を伴うことなく出発化合物の選択的水素化との最適バランスを達成するために、本開示から得られる知識を用いて、貴金属含有水素化触媒の量及び特定タイプ並びに水素化条件の強さを当業者により決定可能である。水素化条件下で、水及び/又はメタノールなどのいずれかの溶媒を含む不純供給物は、反応混合物を形成するために、以上に記載のいずれかの水素化触媒又は触媒の組合せと組み合わせ存在しうる。かかる反応混合物中の水素化触媒の量又は組合せ量は、0.1wt%~10wt%、0.3wt%~8wt%、又は0.5wt%~5wt%でありうる。連続プロセスの場合、水素化触媒は、以下に記載の重量時間空間速度(WHSV)を達成するのに必要とされる量で反応混合物中に存在しうる。

30

40

【0047】

典型的水素化条件は、上昇した合計圧力及び水素分圧を含み、後者は、多くの場合、少なくとも約3メガパスカル(MPa)(435psi)である。この水素分圧は、貴金属含有水素化触媒との組合せで、以上に記載の性能基準(たとえば、1種以上の選択的水素化アナログの相対的に高い収量、及び1種以上の完全水素化アナログの相対的に低い収量に関して)を提供可能である。圧力は、増加した量の選択的水素化アナログ(たとえば、グリコールアルデヒド又はヒドロキシアセトン(アセトール))を有する産物を得るために、不純供給物(たとえば、グリオキサール及び/又はピルブアルデヒドを含む不純供給

50

物)と、以上に記載の不均一(固体)貴金属含有水素化触媒と、の接触に使用される水素化反応器に含まれる。触媒を含むとともに水素化条件に付される反応混合物は、水性(溶媒として水を含む)又は有機性(たとえば、溶媒としてメタノールを含む)であり得て、一般的にはこうした条件下で溶解された水素を含む。連続プロセスの場合、不純供給物は、反応混合物に連続的に添加され得て、産物は、反応混合物から連続的に抜き取られる(たとえば、触媒からの以下の分離)。

【0048】

出発化合物からそれぞれの選択的水素化アナログへの変換時に反応混合物が維持される水素化条件は、一般的には2.07 MPa (300 psi) ~ 24.1 MPa (3500 psi)、典型的には3.45 MPa (500 psi) ~ 20.7 MPa (3000 psi)、多くの場合5.17 MPa (750 psi) ~ 10.3 MPa (1500 psi)の範囲内の絶対反応器圧力を含む。反応器圧力は、主に又は実質的に水素から発生され得て、これらの合計圧力の範囲はまた、水素分圧の範囲に対応しうる。しかしながら、水素化条件下での合計圧力への反応混合物の蒸気圧の寄与により、一般的には合計圧力と比べて低減された水素分圧をもたらすであろうから、たとえば、水素分圧は、一般的には1.38 MPa (200 psi) ~ 22.4 MPa (3250 psi)、典型的には3.00 MPa (435 psi) ~ 20.0 MPa (2901 psi)、多くの場合4.82 MPa (700 psi) ~ 9.31 MPa (1350 psi)の範囲内でありうる。

【0049】

水素化反応器内に存在する他の水素化条件は、一般的には20 (68 °F) ~ 200 (392 °F)、典型的には50 (122 °F) ~ 150 に(302 °F)、多くの場合50 (122 °F) ~ 75 (167 °F)の温度を含む。反応時間、すなわち、以上に与えられた圧力及び温度のいずれかの範囲内のいずれかの目標値又は目標部分範囲の圧力及び温度(たとえば、8.27 MPa (1200 psi)の目標合計圧力値及び65 (149 °F)の目標温度)の条件下で反応混合物が維持される時間は、バッチ式反応の場合、一般的には0.25時間 ~ 15時間、典型的には0.25時間 ~ 5時間、多くの場合0.5時間 ~ 3時間である。連続プロセスでは、これらの反応時間は、反応器滞留時間に対応する。連続プロセスに適合する追加のパラメーターは、反応器への供給物(たとえば、出発化合物を含む不純供給物)の重量流量を触媒(この場合、貴金属含有水素化触媒)の重量で除算したものとして当技術分野で理解されている重量時間空間速度(WHSV)である。したがって、このパラメーターは、1時間ごとに処理される供給物の等価触媒床重量を表し、反応器滞留時間の逆数に関連付けられる。代表的実施形態によれば、水素化条件は、一般的には0.01 hr⁻¹ ~ 20 hr⁻¹、典型的には0.05 hr⁻¹ ~ 5 hr⁻¹、多くの場合0.5 hr⁻¹ ~ 3 hr⁻¹のWHSVを含む。

【0050】

本明細書の教示を用いて、当業者は、出発化合物が対応するより完全又は完全に水素化されたアナログに実質的に変換されることなく、本明細書に記載の対応する選択的水素化アナログに選択的に水素化されるように、所与の不純供給物及び水素化触媒に対して水素化条件を最適な強さに調整可能である。たとえば、水素化の強さは、水素分圧、温度、及び滞留時間のいずれか1つ以上を増加させることにより(又は連続プロセスの場合WHSVを減少させることにより)、増加させることが可能である。逆に言えば、水素化の強さは、これらの水素化条件のいずれか1つ以上を減少させることにより(又は連続プロセスの場合WHSVを増加させることにより)、減少させることが可能である。したがって、代表的実施形態は、(たとえば、所与の出発化合物、選択的水素化アナログ、及び/又は完全水素化アナログの濃度を決定するために)産物の組成をモニターすることと、かかる組成に基づいてこの組成を改善又は最適化するように(たとえば、出発化合物若しくは完全水素化アナログの濃度を減少若しくは最小化するように又は選択的水素化アナログの濃度を増加若しくは最大化するように)水素化の強さを調整することと、をさらに含む本明細書に記載の選択的水素化プロセスに関する。

【0051】

不純供給物は、水素化反応器にバッチ方式で仕込まれうるか、あるいはこの反応器に連続添加されうる。どちらの場合も、不均一（固体）水素化触媒の使用は、この触媒を含む反応混合物からの、液体（冷却後）として一般に得られる産物の分離を促進する。バッチ式操作の場合、選択的水素化反応器への不純供給物及び水素化触媒の仕込み後、反応器はシールされ、不活性ガス（たとえば窒素）でパージされ、次いで水素でパージ及び加圧されうる。連続操作の場合、不純供給物は、かかるパージング及び加圧後、反応器に連続添加（たとえばポンプ移送）されうる。フレッシュ水素ストリームはまた、連続添加されうるとともに、このフレッシュ水素ストリームは、水素を含むリサイクルガスストリームと任意選択的に組み合わせられうるので、組み合わせた（フレッシュ及びリサイクル）水素ストリームは、（たとえば、フィードコンプレッサーやリサイクルコンプレッサーなどの1つ以上のコンプレッサーを用いて）反応器に連続添加されうる。リサイクルガスストリームは、産物から分離された蒸気画分の全部又は一部であり得て（たとえば、望ましくない不純物の過剰蓄積を防止するための以下のベント又はパージガスストリームの除去）、産物と同じように反応器から連続採取される。たとえば、リサイクルガスストリームを含む蒸気画分及び産物を含む液体画分は、実質的に触媒フリーの反応器排出ストリーム中に反応器から一緒に抜き取られうる。液体画分／産物中の凝縮性種（たとえば、選択的水素化アナログ及び／又は未変換出発化合物）の回収率を改善するために、反応器排出ストリームは、液体画分から蒸気画分を（たとえばフラッシュセパレーターで）分離する前に（たとえば凝縮器を用いて）冷却されうる。いくつかの実施形態によれば、産物の一部は、所与の出発化合物から選択的水素化アナログへの全体的変換を改善するために、反応器に同様にリサイクルされうる（たとえば、1つ以上の以下の下流分離工程）。バッチ式反応の場合、水素は、1種以上の出発化合物からその選択的水素化アナログへの完全変換のために、一般に化学量論過剰のモル水素要件で反応器内に存在する。たとえば、化学量論過剰は、このモル水素要件の少なくとも1.5倍、少なくとも5倍、又は少なくとも10倍を表しうる。連続反応の場合、水素は、一般にかかる化学量論過剰で添加される（たとえば、フレッシュ水素ストリームで又は組合せ水素ストリームで）。

【0052】

水素化反応器から回収された産物は、本明細書に記載の選択的水素化アナログ（たとえば、グリコールアルデヒド、ヒドロキシアセトン（アセトール）、及び／又は2-ヒドロキシプロパナール）のいずれかが増加されたものなどの精製産物ストリームを提供するために、いくつかの可能な分離工程のいずれかに付されうる。かかる分離工程は、相分離、抽出（たとえば、選択的水素化アナログへの優先的親和性を有する有機溶媒を用いて）、及び蒸留の1つ以上をいずれかの順序で逐次的に含みうる。抽出及び蒸留は、代替的に、単一抽出蒸留工程で組み合わせられうる。以上に記載されるように、本明細書に記載の選択的水素化方法のある特定の利点は、出発化合物から、たとえば、蒸留により得られる高沸点画分の場合のように、有意に異なる相対揮発度を有するため、より容易に分離可能な選択的水素化アナログへの変換にある。たとえば、出発化合物のグリオキサールは、51（124°F）の標準沸点を有し、一方、その選択的水素化アナログのグリコールアルデヒドは、有意により大きい131（268°F）の標準沸点を有する。出発化合物のピルブアルデヒドは、72（162°F）の標準沸点を有し、一方、選択的水素化アナログのヒドロキシアセトン（アセトール）は、有意により大きい約146（295°F）の標準沸点を有し、且つ選択的水素化アナログの2-ヒドロキシプロパナールもまた、有意により大きい約122（252°F）の標準沸点を有する。リサイクルガスストリームと同様に、いずれかの分離液体生成物ストリーム、とくに1種以上の未変換出発化合物が増加されたかかるストリームは、水素化反応器に同様にリサイクルされうる。

【0053】

さらなる実施形態によれば、グリコールアルデヒド及び／又はヒドロキシアセトン（アセトール）などの1種以上の選択的水素化アナログの生成は、たとえば、炭水化物（たとえばアルドース含有糖）のパイロリシスのプロセス等の、上流及び／又は下流処理工程に組み合わせられうる。したがって、上流処理は、アルドース含有糖の熱分解産物を含む気相

10

20

30

40

50

パイロリシス産物を提供するために、昇温（たとえば500（932°F）以上）を含むパイロリシス条件下の熱分解反応器内で炭水化物の水性溶液のパイロリシスを行うことを含む。これは、かかる熱分解産物としてグリオキサール、ピルブアルデヒド、グリコールアルデヒド、及びヒドロキシアセトン（アセトール）を含む液状混合物を凝縮させるために、たとえば、凝縮器内で気相パイロリシス産物を冷却することをさらに含む。次いで、かかる上流処理工程から得られる凝縮液状混合物は、本明細書に記載の不純供給物に対応する。

【0054】

したがって、製造方法は、(i)グリオキサールの少なくとも一部、(ii)ピルブアルデヒドの少なくとも一部、又は(iii)(i)及び(ii)両方を選択的に水素化して、それぞれ、(i)増加した量のグリコールアルデヒド、(ii)増加した量のヒドロキシアセトン（アセトール）、又は(iii)(i)及び(ii)の両方を有する産物を形成するように、水素化条件下で凝縮液状混合物と水素化触媒とを接触させることをさらに含む。これらの選択的水素化アナログ、すなわち、グリコールアルデヒド及びヒドロキシアセトン（アセトール）は、それらのそれぞれの出発化合物のグリオキサール及びピルブアルデヒドと比べてそれらの沸点が増加するため、産物の蒸留により適宜分離される。特定的には、下流処理は、(i)グリコールアルデヒド（グリコールアルデヒド増加画分）、(ii)ヒドロキシアセトン（アセトール）（ヒドロキシアセトン増加画分）、又は(iii)(i)及び(ii)の両方（グリコールアルデヒド及びヒドロキシアセトン増加画分）がそれぞれ増加されたボトム画分や相対的高沸点画分などの画分を回収するために、産物を蒸留することを含む。この場合、「が増加された」という用語は、少なくとも産物（この場合、蒸留への供給物に対応する）と比べて増加した濃度又は重量パーセントの(i)、(ii)、又は(iii)を意味する。産物の蒸留は、(i)グリコールアルデヒド（グリコールアルデヒド枯渇画分）、(ii)ヒドロキシアセトン（アセトール）（ヒドロキシアセトン枯渇画分）、又は(iii)(i)及び(ii)の両方（グリコールアルデヒド及びヒドロキシアセトン枯渇画分）がそれぞれ枯渇したオーバーヘッド画分や相対的低沸点画分などの画分をさらに回収する。この場合、「が枯渇した」という用語は、少なくとも産物（この場合、蒸留への供給物に対応する）と比べて減少した濃度又は重量パーセントの(i)、(ii)、又は(iii)を意味する。いくつかの実施形態では、かかるオーバーヘッド画分又は相対的低沸点画分は、産物と比べて1種以上のそれぞれの出発化合物が増加される。たとえば、(iv)未変換グリオキサール、(v)未変換ピルブアルデヒド、又は(vi)(iv)及び(v)の両方が増加される。(iv)、(v)、又は(vi)の特定濃度又は重量パーセントに依存して、全体的変換及びプロセス経済性は、かかるオーバーヘッド画分又は相対的低沸点画分の少なくとも一部、あるいは十分な濃度又は重量パーセントの(iv)、(v)、又は(vi)を有する上記の製造方法で得られるいずれかの他の画分の少なくとも一部を、水素化反応器にリサイクルして、水素化反応器へのそのリサイクルを正当化することにより、改善される。

【0055】

下記実施例は、本発明の代表例として示される。これらの実施例は、本開示及び添付の特許請求の範囲を考慮すれば他の等価実施形態が明らかになるであろうから、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0056】

実施例1

[フルフラールの水素化]

24グラムのフルフラールと62グラムのメタノール溶媒との液状混合物を300cc高圧反応器（Parr Instrument Company）に仕込んだ。この混合物に、炭素担体上に担持された2wt% Ru / 2wt% Sn / 0.5wt% Ptの金属含有率の2.05グラムの微粒子状固体触媒を添加した。800rpmで反応混合物を連続撹拌しながら、反応

器を水素でパージした。その後、反応器を水素で 8 . 3 M P a (1 2 0 0 p s i) に加圧し、そして反応混合物を 6 5 に加熱して 1 時間にわたりこの温度を維持した。次いで、反応混合物を室温に冷却し、反応器を開放した。固体及び液体内容物を反応器から取り出し、真空濾過により濾過して触媒を分離した。濾液をロータリーエバポレーションに付し、メタノール溶媒を除去した。核磁気共鳴 (N M R) 分光法を用いて残留液体の組成を分析したところ、フルフラールアルコール (5 - ヒドロキシメチルフラン) と未反応フルフラールとを含有することが分かった。

【 0 0 5 7 】

したがって、水素化触媒及び条件は、フルフラールの一部をその対応する水素化アナログの 5 - ヒドロキシメチルフランに水素化するのに十分であった。

10

【 0 0 5 8 】

実施例 2

[ピルブアルデヒドの選択的水素化]

水中 4 0 w t % に濃縮された 1 5 . 1 グラムのピルブアルデヒドの液状組成物を 8 6 m l の水に添加し、得られた混合物を 3 0 0 c c 高圧反応器 (Parr Instrument Company) に仕込んだ。この混合物に、炭素担体上に担持された 2 w t % R u / 2 w t % S n / 0 . 5 % w t % P t の金属含有率の 1 . 9 6 グラムの微粒子状固体触媒を添加した。8 0 0 r p m で反応混合物を連続攪拌しながら、反応器を水素でパージした。その後、反応器を水素で 8 . 3 M P a (1 2 0 0 p s i) に加圧し、そして反応混合物を 6 5 に加熱して 1 時間にわたりこの温度を維持した。次いで、反応混合物を室温に冷却し、反応器を開放した。固体及び液体内容物を反応器から取り出し、真空濾過により濾過して触媒を分離した。N M R 分光法を用いて濾液の組成を分析したところ、主に (> 8 0 %) ヒドロキシアセトン (アセトール) と少量の未変換ピルブアルデヒドとを含有することが分かった。

20

【 0 0 5 9 】

したがって、水素化触媒及び条件は、ピルブアルデヒドをその選択的水素化アナログのヒドロキシアセトン (アセトール) に選択的に水素化するのに十分であった。

【 0 0 6 0 】

実施例 3

[グリオキサールの選択的水素化]

水中 4 0 w t % に濃縮された 1 5 . 1 グラムのグリオキサールの液状組成物を 8 5 m l の水に添加し、得られた混合物を 3 0 0 c c 高圧反応器 (Parr Instrument Company) に仕込仕込んだ。この混合物に、炭素担体上に担持された 2 w t % R u / 2 w t % S n / 0 . 5 % w t % P t の金属含有率の 2 . 1 7 グラムの微粒子状固体触媒を添加した。8 0 0 r p m で反応混合物を連続攪拌しながら、反応器を水素でパージした。その後、反応器を水素で 8 . 3 M P a (1 2 0 0 p s i) に加圧し、そして反応混合物を 6 0 に加熱して 1 時間にわたりこの温度を維持した。次いで、反応混合物を室温に冷却し、反応器を開放した。固体及び液体内容物を反応器から取り出し、真空濾過により濾過して触媒を分離した。N M R 分光法を用いて濾液の組成を分析したところ、グリコールアルデヒド (N M R に基づいて 1 4 %) と未変換グリオキサールとを含有することが分かった。

30

【 0 0 6 1 】

したがって、水素化触媒及び条件は、グリオキサールをその選択的水素化アナログのグリコールアルデヒドに選択的に水素化するのに十分であった。

40

【 0 0 6 2 】

実施例 4

[グリオキサール及びピルブアルデヒドの選択的水素化]

7 w t % グリコールアルデヒドを含有するとともにグリオキサール及びピルブアルデヒドも含有する 1 0 0 m l の液状組成物を 3 0 0 c c 高圧反応器 (Parr Instrument Company) に仕込んだ。この混合物に、炭素担体上に担持された 2 w t % R u / 2 w t % S n / 0 . 5 % w t % P t の金属含有率の 2 . 0 5 グラムの微粒子状固体触媒を添加した。8 0 0 r p m で反応混合物を連続攪拌しながら、反応器を水素でパージした。その後、反応

50

器を水素で 8 . 3 M P a (1 2 0 0 p s i) に加圧し、そして反応混合物を 6 0 に加熱して 1 時間にわたりこの温度を維持した。次いで、反応混合物を室温に冷却し、反応器を開放した。固体及び液体内容物を反応器から取り出し、真空濾過により濾過して触媒を分離した。N M R 分光法を用いて濾液の組成を分析したところ、グリコールアルデヒドとヒドロキシアセトン (アセトール) とを含有することが分かった。エチレングリコールも検出されたが、重量基準で 1 0 0 百万分率 (p p m) 未満の痕跡レベルにすぎなかった。

【 0 0 6 3 】

したがって、水素化触媒及び条件は、グリオキサールをその選択的水素化アナログのグリコールアルデヒドに選択的に水素化するのに十分であるとともに、ピルブアルデヒドをその選択的水素化アナログのヒドロキシアセトン (アセトール) に選択的に水素化するのにも十分であった。同一条件下で、グリオキサールの完全水素化アナログすなわちエチレングリコールは、ほとんど生成されなかった。

【 0 0 6 4 】

全体的に、本発明の態様は、炭水化物パイロリシスから回収される液状混合物などの不純供給物中のグリコールアルデヒドやヒドロキシアセトン (アセトール) などのある特定の所望の中間体の濃度を増加させるための選択的水素化の使用に関する。再生可能供給物からかかる所望の中間体を介して高価値化学品を得る合成経路の効率及び関連する経済性は、それにより改善される。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J 23/62 (2006.01)

B 0 1 J

23/62

Z

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

C 0 7 B

61/00

3 0 0

アメリカ合衆国, イリノイ州 6 0 1 3 7 , グレン エリン , マーストン アベニュー 7 6 9

(72)発明者 マ , チ チェン

アメリカ合衆国, イリノイ州 6 1 8 2 0 , シャンペーン , パーク レーン ドライブ 7 0 9

審査官 木村 敏康

(56)参考文献

特表 2 0 1 7 - 5 1 9 7 9 3 (J P , A)

特表 2 0 1 5 - 5 0 2 3 2 9 (J P , A)

特開平 0 6 - 1 9 2 1 5 9 (J P , A)

特開平 1 0 - 3 0 6 0 4 7 (J P , A)

特開 2 0 1 8 - 0 9 0 5 1 1 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 0 0 2 1 3 7 (U S , A 1)

国際公開第 2 0 1 7 / 1 1 8 7 0 1 (W O , A 1)

Martin Studer et al. , Hydrogenation of butane-2,3-dione with heterogeneous cinchona modified platinum catalysts: a combination of an enantioselective reaction and kinetic resolution , Chemical Communications , Royal Society of Chemistry , 1998年 , 1053-1054

Wako Organic Square , 2014年 , No.50 , 2-19

Baohu Wang et al. , The technology of straw sugar conversion to diol chemicals , RSC Advances , Royal Society of Chemistry , 2016年 , 6 , 63525-63531

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 7 C C 0 7 D

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)