

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4409937号
(P4409937)

(45) 発行日 平成22年2月3日(2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日(2009.11.20)

(51) Int. Cl.

F I

BO1J 23/46	(2006.01)	BO1J 23/46	3O1Z
BO1J 37/02	(2006.01)	BO1J 37/02	1O1E
BO1J 37/18	(2006.01)	BO1J 37/18	
CO7C 29/145	(2006.01)	CO7C 29/145	
CO7C 31/26	(2006.01)	CO7C 31/26	

請求項の数 15 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-503349 (P2003-503349)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月10日(2002.6.10)
 (65) 公表番号 特表2004-534638 (P2004-534638A)
 (43) 公表日 平成16年11月18日(2004.11.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/006346
 (87) 国際公開番号 W02002/100537
 (87) 国際公開日 平成14年12月19日(2002.12.19)
 審査請求日 平成17年6月7日(2005.6.7)
 (31) 優先権主張番号 101 28 205.2
 (32) 優先日 平成13年6月11日(2001.6.11)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100096183
 弁理士 石井 貞次
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 糖類の接触水素化のための、SiO₂をベースとする担体材料上のルテニウム触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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八口ゲンを含まない水溶液で1回以上処理し、次にその処理した担体材料を200以下で乾燥し、

ii) i) で得られた前記固体を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り得られ、触媒中のルテニウム含有量が担体材料基準で0.1~5重量%である、単糖類および二糖類を接触水素化することで糖アルコールを製造するためのルテニウム触媒。

【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に記載のルテニウム触媒。

【請求項3】

前記二酸化ケイ素をベースとする担体材料が少なくとも90重量%の二酸化ケイ素およびAl₂O₃換算で1重量%未満の酸化アルミニウムを含む請求項1または2に記載のルテニウム触媒。

【請求項4】

工程i)で使用される前記ルテニウム化合物が硝酸ニトロシルルテニウム(III)、酢酸ルテニウム(III)、ルテニウム(IV)酸ナトリウムおよびルテニウム(IV)酸カリウムから選択される請求項1~3のいずれか1項に記載のルテニウム触媒。

10

20

【請求項 5】

i) から得られ、還元 ii) に使用される前記固体が、固体総重量基準で 5 重量%未満の含水量を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のルテニウム触媒。

【請求項 6】

工程 i) における乾燥を、前記処理済み担体材料を運動させながら実施する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のルテニウム触媒。

【請求項 7】

触媒総重量基準で 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
担体材料の重量基準で 0.1 ~ 5 重量%の量の、原子レベルで分散した形態および / または担体上のルテニウム粒子の形態で存在するルテニウム元素
を含有するルテニウム触媒であって、
該触媒が 10nm を超える直径を有するルテニウムの粒子および / または凝集塊を実質的に含まない、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のルテニウム触媒。 10

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のルテニウム触媒の製造方法であって、
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を含まない水溶液で 1 回以上処理し、次にその処理した担体材料を 200 以下で乾燥する工程、
ii) i) で得られた前記固体を 100 ~ 350 で水素によって還元する工程
を有し、工程 ii) を工程 i) の直後に実施する方法。 20

【請求項 9】

ソルビトールの製造を除く、対応する単糖類および二糖類の接触水素化による糖アルコールの製造における、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の触媒の使用。

【請求項 10】

ソルビトールの製造方法を除く、不均一系ルテニウム触媒上にて液相中の対応する単糖類およびオリゴ糖類の接触水素化によって糖アルコールを製造する方法であって、前記不均一系ルテニウム触媒が請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のルテニウム触媒から選択される、前記方法。

【請求項 11】

前記単糖類またはオリゴ糖類を、pH が 4 ~ 10 の範囲である水溶液として用いる請求項 10 に記載の方法。 30

【請求項 12】

前記水素化を 10 ~ 500 バールの範囲の水素分圧で実施する請求項 10 または 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記水素化を 40 ~ 250 で行う請求項 10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記水素化を固定触媒床上で行う請求項 10 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記水素化を、前記触媒が懸濁液の形態で存在する液相中で行う請求項 10 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なルテニウム触媒、その製造方法ならびにソルビトールを除く糖アルコールの製造における単糖類および二糖類の接触水素化におけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

糖アルコールの工業的規模での製造は通常、対応する単糖類および二糖類の接触水素化 50

によって行われる (H. Schiweck et al., Sugar Alcohols, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. CD-ROM版参照)。従来それに使用されてきた触媒としては、まず第一に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る。別法として、この目的に対するルテニウム含有触媒の使用も報告されている。一般にルテニウム触媒は担持触媒であり、ルテニウムが酸化物または炭素などの有機物の担体上に存在しているものである。

【0003】

そこで、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、炭水化物を水素化して対応する糖アルコールを形成するのに好適であって、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記載されている。提案されている熱水担体材料は、
- 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
- 酸化アルミニウム (米国特許第4471144号) である。

10

【0004】

米国特許第4503274号には、炭水化物を水素化して対応する糖アルコールを形成するのに好適であり、熱水条件下で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 で水素化することにより製造される触媒が開示されている。

【0005】

米国特許第3963788号には、炭水化物の水素化に使用することが可能で、アルミノケイ酸塩をベースとする特定のゼオライト上にルテニウムを担持したルテニウム触媒が記載されている。米国特許第3963789号には、ルテニウム触媒用の担体としての結晶アルミノケイ酸塩クレー、詳細にはモンモリロナイトが提案されている。

20

【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によって製造される塩化ルテニウムを用いて、単糖類およびオリゴ糖類の水素化用の、二酸化ケイ素上に担持された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】

先行技術から公知のルテニウム触媒は炭水化物の水素化において、中程度の反応性を有するにすぎないため、使用される触媒に基づく糖アルコールの時間-空間収率が低くなる。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性は所望の範囲を逸脱する。さらに触媒の選択性が不十分であることから、所望の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。

30

【0008】

そこで本発明の目的は、対応する炭水化物の接触水素化によって糖アルコールを製造するための新規で反応性の高い触媒を提供することにある。特に水素化の連続実施形態を視野に入れると、該触媒はさらに、高い生成物選択性を有するべきである。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

本発明者らは、

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を含まない水溶液で1回以上処理し、次にその処理した担体材料を200 以下、好ましくは 180 、特には 150 で乾燥し、

ii) i) で得られた固体を100~350 、好ましくは150~350 、特には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によって、上記目的が達成されることを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0010】

そこで本発明は、これらの触媒とそれを製造する本明細書に記載の方法を提供するものである。本発明の触媒は、単糖類およびオリゴ糖類の水素化において改善された活性および高い生成物選択性を有する。

【0011】

本発明の触媒の高度の活性は、担体材料表面上にルテニウムが特に良好に分布しており、担体材料においてハロゲンが実質的に不在であることによると考えられる。本発明の触媒の製造方法の結果として、ルテニウムは触媒中に金属ルテニウムとして存在する。透過型電子顕微鏡検査による本発明の触媒の検査は、担体材料上のルテニウムが原子レベルで分散した形態および/またはルテニウム粒子の形態で存在し、実質的に独占的である、すなわち10nm以下、特に7nm以下の粒径を有する単離粒子として存在する観察可能な粒子数に基づいて90%超、好ましくは95%超の割合で存在していることを示している。すなわちその触媒は、粒径が10nmを超えるルテニウム粒子および/またはルテニウム粒子塊を実質的に含まない。すなわちその触媒は、そのような粒子および/または凝集塊の含有率が10%未満、特に5%未満である。さらに、本発明の触媒の製造におけるハロゲンを含まないルテニウム前駆体および溶媒の使用の結果として、それらの触媒の塩素含有量は触媒の総重量基準で0.05重量%以下である(<500ppm)。以上の説明および下記の記載において、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すべきである。

10

【0012】

本発明の触媒の重要な態様は、非晶質二酸化ケイ素をベースとする担体材料の使用である。その文脈において「非晶質」という用語は、担体材料における結晶二酸化ケイ素の割合が10%未満であることを示唆している。しかしながら、本発明の触媒を製造する上で使用される担体材料は、担体材料における孔の規則的配置によって形成される長距離構造を有することができる。

20

【0013】

好適な担体材料は、基本的に、少なくとも90重量%の二酸化ケイ素を含み、担体材料の残りの10重量%、好ましくは5重量%以下がMgO、CaO、TiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃またはアルカリ金属酸化物などの別の酸化物材料で構成されていてもよいあらゆる種類の非晶質二酸化ケイ素である。言うまでもなく、使用される担体材料も同様にハロゲンを含まないものである。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。担体材料は、好ましくは、Al₂O₃として換算して1重量%以下、特に0.5重量%以下、特に好ましくは検出できない量(<500ppm)の酸化アルミニウムを含む。好ましい実施形態において、Fe₂O₃含有量が500ppm未満である担体材料を用いる。アルカリ金属酸化物含有量は通常、担体材料の製造により、2重量%以下とすることができる。1重量%未満である場合も多い。アルカリ金属酸化物を含まない(<0.1重量%)担体も好適である。MgO、CaO、TiO₂およびZrO₂の割合は担体材料の10重量%以下とすることができ、好ましくは5重量%以下である。しかしながら、それらの金属酸化物を検出できない量(<0.1重量%)で含む担体材料も好適である。

30

【0014】

比表面積が50~700m²/gの範囲、特に80~600m²/gの範囲、さらには100~600m²/gの範囲(DIN 66131による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。成形体の形態での担体材料の場合、比表面積は特に100~300m²/gの範囲である。

40

【0015】

二酸化ケイ素をベースとする好適な非晶質担体材料は当業者には公知であり、市販されている(例えば、O.W. Fluerke, Silica, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed., CD-ROM版参照)。それは天然起源のものでもよく、あるいは合成的に製造することもできる。二酸化ケイ素をベースとする好適な非晶質担体材料の例としては、珪藻土、シリカゲル、焼成シリカおよび沈降シリカが挙げられる。本発明の好ましい

50

実施形態では、触媒は担体材料としてシリカゲルを含む。

【0016】

本発明の触媒を使用する水素化方法を実施形態に応じて、担体材料は異なる形態を有しうる。その方法を懸濁方法として実施する場合、担体材料は通常、本発明の触媒を製造するための微粉碎粉末の形態で用いられる。その粉末は好ましくは、1~200 μ mの範囲、詳細には1~100 μ mの範囲の粒径を有する。触媒を固定床で使用する場合、例えば押し出し、ラム押し出しまたは打錠によって得ることができ、例えば球体、ペレット、円柱体、押し出し物、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普通である。成形体の寸法は、通常は、1mm~25mmの範囲である。押し出し径が2~5mmであり、押し出し長さが2~25mmである触媒押し出し物を用いる場合が非常に多い。

10

【0017】

本発明の触媒の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、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、非常に多くの場合で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%の範囲であり、特に0.4~5重量%の範囲である。

【0018】

本発明のルテニウム触媒は、所望の量のルテニウムを担体材料が取り込むように、最初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により製造される。その工程を以下において、含浸と称する。そのように処理した担体を次に、上記の上限温度を維持しながら乾燥させる。次に必要に応じて、そのように得られた固体をルテニウム前駆体水溶液で再度処理し、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の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。

20

【0019】

担体材料の前記処理または含浸は多様な方法で行うことができ、公知のように、それは担体材料の物理的形態によって決まる。例えば、担体材料に前駆体溶液を噴霧してもよく、前駆体溶液をそれに通過してもよく、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液体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。この目的においては、例えば担体材料に所望の量の前記液体を噴霧してもよい。この目的に好適な装置は、液体と固体を混合するのに一般に使用される装置（Vauck/Mueller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 10th Edition, Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, 1994, p. 405 ff.参照）であり、例えばタンブル乾燥機、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。モノリシック担体の場合、通常はルテニウム前駆体の水溶液を担体に通過させる。

30

【0020】

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である。それには例えば、硝酸ニトロシルルテニウム(III) ($Ru(NO)(NO_3)_3$)、酢酸ルテニウム(III)およびルテニウム酸(IV)ナトリウムもしくは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。

40

【0021】

本発明の文脈において、「水系」という用語は、水ならびに好ましくは1種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C₁~C₄-アルカノールと水との混合物である。水は、多くの場合、単独の溶

50

媒として用いられる。水系溶媒は、多くの場合、溶液中で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、好ましくはハロゲンを含まない鉱酸をさらに含む。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、加えられ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取り込み能力によって決まり、通常は0.1~20重量%の範囲である。

【0022】

乾燥は、固体乾燥の通常の方法を用いて、上記上限温度で行うことができる。乾燥温度に関して本発明に従って規定される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さらに高い温度、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。十分な乾燥経路は、例えば少なくとも40、詳細には少なくとも70、特に100の高温で乾燥を行うことで達成される。

10

【0023】

ルテニウム前駆体を含浸させた固体の乾燥は、通常は大気圧下で行うが、減圧を用いて乾燥を促進することも可能である。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を通過させることにより、乾燥が促進される場合が多い。

20

【0024】

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時間の範囲、好ましくは4~15時間の範囲である。

【0025】

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、示した重量基準の割合は、10分間にわたって300および1バールで固体に起こる重量減少に基づいたものである。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。

【0026】

前駆体溶液で処理した固体は、回転式管状乾燥機または回転式球状乾燥機で固体を乾燥させることで、乾燥中に常に運動させることが好ましい。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。

30

【0027】

本発明によれば、乾燥後に得られた固体の触媒活性型への変換は、上記の温度にて(工程(ii))それ自体公知の方法で固体を水素化することで行う。

【0028】

この目的のために、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バールの範囲で変動する。触媒材料の水素化は多くの場合、大気圧の水素気流下で行う。i)で得られた固体は、回転式管状乾燥機または回転式球状乾燥機で固体の水素化を実施することにより、水素化の際に常に運動させることが好ましい。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。

40

【0029】

水素化後、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、触媒を公知の方法で不動態化して、取り扱い性を改善することができる。

【0030】

本発明の触媒は、C=C、C=OおよびC=N二重結合の水素化またはC-CおよびC-N三重結合の水素化を含む多くの水素化反応のための水素化触媒として用いることができる。

50

【0031】

本発明の触媒は、単糖類およびオリゴ糖類のカルボニル官能基の水素化に特に好適である。それらの物質の水素化において、それらは最初は非常に高い活性を示すことから、使用される触媒、特に使用されるルテニウムに基づいて高い空間 - 時間収率が得られる。さらに、対応する糖アルコールが高収率で得られる。さらに、生成物選択性が高い。すなわちエピマー化、脱炭酸、オリゴマー化などの収率低下をもたらす二次反応の発生が、先行技術のルテニウム触媒の場合より少ない。生成物選択性の上昇によっても、所望の水素化生成物を単離する上で要求される経費が低減される。さらに、生成物選択性が高くなることで、連続反応がより単純になる。本発明の触媒はまた、水系反応媒体中での水素化の過酷な条件下であっても長い動作寿命を示し、本発明の水素化法で長時間使用した後、例えば1100時間後であっても、本発明の触媒の活性に低下はないか、あるいは認められる低下はない。

10

【0032】

当然のことながら、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ついて一般的な公知の方法によって再生することができる。それは例えば、BE 882279に記載のような酸素による触媒の処理、米国特許第4072628号に記載のようなハロゲンを含まない希硫酸による処理、あるいは例えば濃度0.1~35重量%を有する水溶液の形で過酸化水素による処理、あるいは好ましくはハロゲンを含まない溶液の形態での他の酸化物質による処理によって行うことができる。再活性化後で再使用前に通常は、触媒を水などの溶媒で洗浄する。

20

【0033】

従って本発明はまた、並行ドイツ特許出願10128203.6号の主題であるソルビトールの製造方法を除き、不均ルテニウム触媒（その不均ルテニウム触媒は本発明によるルテニウム触媒から選択される）上で液相にて、対応する単糖類およびオリゴ糖類、特に単糖類および二糖類を接触水素化することで糖アルコールを製造する方法を提供する。

【0034】

好適な糖類としては、基本的には、全ての公知のテトロース類、ペントース類、ヘキソース類およびヘプトース類、アルドース類とケトース類の両方、さらにはそれらの二糖類およびオリゴ糖類などが挙げられるが、水素化によってソルビトールを与えることからグルコース、果糖、グルコースおよびショ糖は除く。本発明の方法で使用可能な単糖類には、例えばD型およびL型の両方のエリトロース、トレオース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、アロース、アルトロース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、エリトルロース、リブロース、キシルロース、プシコースおよびタガトースなどがある。二糖類の例には、マルトース、イソマルトース、乳糖、セロビオースおよびメロビオース (melobiose) がある。単糖類およびオリゴ糖類は、そのまままたは混合物として用いることができるが、原料は好ましくは純品で使用する。

30

【0035】

本発明の水素化方法に好適な単糖類およびオリゴ糖類は、特に、マンニトール製造におけるマンノース、ダルシトール（ガラクトール）製造におけるガラクトースおよびキシリール製造におけるキシロースといった単糖類、好ましくはその単糖類のD型、ならびにマルチトール製造におけるマルトース、イソマルチトール製造におけるイソマルツロース（パラチノース）およびラクチトール製造における乳糖といった二糖類である。しかしながら、上記の他の単糖類およびオリゴ糖類を、本発明のルテニウム触媒存在下に水素化して、対応する糖アルコールを形成することもできる。アルドース類の水素化によって、使用される糖とOH基に関して同じ立体配置を有する糖アルコールが得られ、フラノース類の水素化ではそのフラノースにおけるカルボニル官能基を有する炭素原子の立体配置のみにおいて異なる2種類のジアステレオマー糖アルコールの混合物が得られる。個々の純粋な糖アルコールは、通常問題なくその混合物から単離することができる。

40

【0036】

水素化は、好ましくは、水系溶媒中での個々の単糖類またはオリゴ糖類の溶液を水素化

50

することによって行う。この場合に「水系」という用語は、上記で定義した意味で用いられる。

【0037】

有利には、水を単独の溶媒として用い、所望に応じてpH調節を目的として、少量の好ましくはハロゲンを含まない酸を水に含有させてもよい。詳細には、単糖類またはオリゴ糖類を、4～10の範囲、特に5～7の範囲のpHを有する水溶液として用いる。

【0038】

液相での原料の濃度は、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。

【0039】

本発明の触媒を用いる実際の水素化は通常、最初に引用した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類似の方法によって行われる。それに関しては、原料を含む液相を水素存在下に触媒と接触させる。触媒を水素化する液相に懸濁させてもよく（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）に通す。水素化は、連続式またはバッチ式で行うことができる。本発明の方法は好ましくは、下降流式で運転される固定床リアクターで行う。水素は、水素化される原料溶液と並流または向流で通過させることができる。

【0040】

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 Enzyklopaedie der Technischen Chemie, 4th Edition, Volume 13, p. 135 ff.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。

【0041】

通常水素化は、大気圧より高い水素圧、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350バールの値を超えない。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℃の値を超えない。特に、水素化法は、80～150℃で行う。

【0042】

触媒活性が高いことから、必要な触媒量は原料基準で比較的少量である。そこで、バッチ式の懸濁法においては、糖1mol当たりで1mol%未満、例えば 10^{-3} mol%～0.5mol%のルテニウムを用いる。連続水素化法の場合、水素化される原料は通常、0.02～2kg/（リットル（触媒）×h）の量で、好ましくは0.07～0.7kg/（リットル（触媒）×h）の量で触媒上を通過させる。

【0043】

以下の実施例は、本発明を説明するためのものである。

【0044】

I. 本発明の触媒の製造

1. 方法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、個々の担体材料が取り込む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。個々の担体材料が取り込むことができる最大量は、基準サンプルで予め求めた。担体材料内で所望のルテニウム濃度が得られるように、各場合で溶液濃度を計算した。

【0045】

次に、このようにして得られた固体を、乾燥機中120℃で13時間乾燥させた。残留含水量は1重量%以下であった（1バールで、300℃にて10分間乾燥させたサンプルの重量損失として求めた）。

【0046】

このようにして得られた固体を、反応管中にて大気圧下の水素気流で300℃で4時間に

10

20

30

40

50

わたって還元した。冷却および窒素によるガスシール後、触媒に2時間にわたって窒素中の5体積%の酸素を通すことで、触媒を不動態化した。

【0047】

2. 方法B：非焼成で乾燥時に運動させ続けた粉末状ハロゲン非含有触媒

乾燥を回転式球形乾燥機で行った以外は、方法Aの手順と同様の操作を行った。残留含水量は1重量%以下であった。

【0048】

3. 方法C：焼成粉末状ハロゲン非含有触媒

乾燥後に得られた固体を空気流下で400にて4時間加熱してから、水素化を行った以外は、方法Bの手順と同様の操作を行った。

【0049】

4. 方法D：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)を用いて、方法Bの手順と同様の操作を行った。

【0050】

5. 方法E：押出物の形態の非焼成ハロゲン非含有触媒

所定量の円柱形担体材料押出物(直径：4mm、長さ：3～10mm)に、個々の担体材料が取り込む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。個々の担体材料が取り込むことができる最大量は、基準サンプルで予め求めた。担体材料内で所望のルテニウム濃度が得られるように、各場合で溶液濃度を計算した。

【0051】

次に、このようにして得られた含浸押出物を、回転式球形乾燥機中120で13時間乾燥させた。残留含水量は1重量%以下であった。

【0052】

このようにして得られた乾燥押出物を、回転式球形乾燥機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ガスシール後、そのようにして得られた触媒に2時間にわたって窒素中の5体積%の酸素を通すことで、触媒を不動態化した。

【0053】

表1：触媒

【表1】

触媒番号	ルテニウム含有量[重量%]	方法	担体
C1	5	B	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
C2 (comp.)	5	D	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
C3	5	A	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
C4 (comp.)	5	C	SiO ₂ 粉末 ¹⁾
C5 (comp.)	5	B	α-Al ₂ O ₃ 粉末 ²⁾
C6 (comp.)	5	B	θ-Al ₂ O ₃ 粉末 ³⁾
C7 (comp.)	5	B	TiO ₂ 粉末 ⁴⁾
C8	1	E	SiO ₂ 押出物 ⁵⁾

【0054】

comp.：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、

10

20

30

40

50

取り込み水分量：1.4mL / g、
 孔げき量：0.75mL / g (DIN66134による窒素ポロシメトリーによって測定)、
 所定孔径：60、
 粒径：63 ~ 200 μm ;

2) 下記の特性を有する - 酸化アルミニウム粉末

Al₂O₃含有量：> 99.95重量%、
 比BET表面積：7m² / g、
 取り込み水分量：0.84mL / g、
 粒径 < 100 μm ;

3) 下記の特性を有する - 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、
 取り込み水分量：1.05mL / g、
 孔げき量：0.67mL / g (DIN66134)、
 粒径：< 100 μm ;

4) 下記の特性を有する酸化チタン

TiO₂含有量：> 99.9重量%、
 比BET表面積：325m² / g、
 取り込み水分量：0.84mL / g、
 粒径：< 63 μm ;

5) 下記の特性を有するシリカゲルを含有するシリカゲル押出物 (d = 4mm、 L = 1 ~ 10mm)

SiO₂含有量：> 99.5重量% (0.3重量%のNa₂O)、
 比BET表面積：169m² / g、
 取り込み水分量：0.95mL / g、
 孔げき量：0.7mL / g (DIN66134)。

【 0 0 5 5 】

II. 懸濁触媒を用いるキシロースの水素化 (実施例 1 および 2、比較例 1 ~ 5)

一般的水素化法

濃度30重量%のキシロース水溶液1200mLと個々の触媒3gとを、攪拌機、サンプリング器具および水素圧力調整器を取り付けた2.5リットルのオートクレーブに入れた。オートクレーブに窒素を充填した。次にそれを100バールの水素で加圧し、加熱して90とした。反応中、反応混合物を1000rpmで攪拌した。反応中の転化率を測定するため、定期的にサンプル採取を行い、HPLCによる分析を行って、キシロース、キシリトールおよび他の生成物の含有量を測定した。10時間以内に反応を停止した。表2には、最大収率に達するのに必要な時間を示している。その表には、約0.5% (絶対値) の精度まで求めることができたキシリトール形成に関する選択性も示している。

10

20

30

【表 2】

実施例	触媒番号	担体	tmax. [h]	転化率 [%]	選択性 [%]
1	C1	SiO ₂ 粉末	3	99.85	>98.5
比較例1	C2 (comp.)	SiO ₂ 粉末	7	99.85	>98.5
2	C3	SiO ₂ 粉末	5	99.95	>98.5
比較例2	C4 (comp.)	SiO ₂ 粉末	10	99.96	>98.5
比較例3	C5 (comp.)	α -Al ₂ O ₃ 粉末	10	94.15	98.5
比較例4	C6 (comp.)	θ -Al ₂ O ₃ 粉末	10	99.53	>98.5
比較例5	C7 (comp.)	TiO ₂ 粉末	10	76.84	98.2

10

【0056】

この結果は、本発明の触媒が、本発明によらない触媒と比較して、同等以上の選択性及びより良好な反応性を有することを示している。

【0057】

III. 懸濁触媒を用いるマンノース、マルトースおよび乳糖の水素化（実施例 3、4 および 5）

20

IIで示した一般的水素化法と類似の手順を用いて、個々の触媒3g存在下に、50パールの水素下で120 にて、濃度30%の個々の単糖類または二糖類の水溶液1200mLを水素化した。転化率および選択性を、IIで記載のようにHPLCによって測定した。表3に、最大転化率（>99.8%）に達するのに必要な時間を示している。さらに、所望の糖アルコールの形成に関する選択性も示している。

【表 3】

実施例	触媒番号	原料	生成物	t max. [h]	転化率 [%]	選択性 [%]
3	C1	マンノース	マンニトール	2	>99.8	96
4	C1	マルトース	マルチトール	1	>99.8	69
5	C1	乳糖	ラクチトール	3	>99.8	87

30

【0058】

III. 固定触媒床でのキシロースおよび乳糖の水素化（実施例 6 および 7）

リアクターは、触媒C8を入れた加熱可能なステンレス製反応管を使用した。その反応装置には、原料用の供給ポンプ、循環ポンプ、サンプリング器具および液位調整器および廃ガス調整器を有する分離装置も取り付けられた。

40

【0059】

この反応装置において、濃度30重量%の個々の単糖類または二糖類の溶液を、100 にて水素圧力50パールおよび流量50mL / (g (触媒) × h) で循環させ、その手順の間に、原料濃度の低下、生成物濃度の上昇および副生成物の形成をIIで記載の分析法に従って求めた。転化率が99.4%に達した時点で、反応を停止した。最大転化率に達するのに要した接触時間を、選択性ととも表4に示している。

接触時間 = 体積 (溶液) / 体積 (反応管) × 反応時間。

【表 4】

実施例	原料	生成物	接触時間 [h]	選択性 [%]
6	キシロース	キシリトール	0.81	97.2
7	乳糖	ラクチトール	1.0	94.1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
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 デー - 2 9 5 0 カペレン, ダーリアラーン 1 2

(72)発明者 マーズ - ブルネル, メラニー

ドイツ連邦共和国 デー - 6 8 1 6 5 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 デー - 6 7 3 4 6 スペイヤー, ツィーゲライオフェンヴェーク 7

(72)発明者 アルント, ヤン - デイルク

ドイツ連邦共和国 デー 6 8 1 6 7 マンハイム, ウーランドシュトラッセ 2

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 0 3 7 5 1 (J P , A)

特開平 0 2 - 2 5 8 0 6 6 (J P , A)

特開昭 5 7 - 1 0 6 6 3 0 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 2 9 2 0 0 (J P , A)

特表 2 0 0 4 - 5 3 2 2 7 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

B01J 21/00~38/74

C07C 29/14、31/26