

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6212564号
(P6212564)

(45) 発行日 平成29年10月11日(2017.10.11)

(24) 登録日 平成29年9月22日(2017.9.22)

(51) Int. Cl.		F I	
C07C 29/132	(2006.01)	C07C 29/132	
C07C 31/18	(2006.01)	C07C 31/18	A
C07C 31/26	(2006.01)	C07C 31/26	
B01J 23/46	(2006.01)	B01J 23/46	301M
B01J 37/10	(2006.01)	B01J 37/10	

請求項の数 22 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-535990 (P2015-535990)	(73) 特許権者	591091515
(86) (22) 出願日	平成25年10月4日 (2013.10.4)		シュトゥディエンゲゼルシャフト・コーレ
(65) 公表番号	特表2015-535855 (P2015-535855A)		・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(43) 公表日	平成27年12月17日 (2015.12.17)		Studiengesellschaft
(86) 国際出願番号	PCT/DE2013/100350		Kohle mbH
(87) 国際公開番号	W02014/056486		ドイツ連邦共和国 デー-45470ミュ
(87) 国際公開日	平成26年4月17日 (2014.4.17)		ールハイム・アン・デア・ルール、カイザ
審査請求日	平成28年6月9日 (2016.6.9)		ー-ビルヘルム-プラッツ1番
(31) 優先権主張番号	102012109595.7		Kaiser-Wilhelm-Platz
(32) 優先日	平成24年10月9日 (2012.10.9)		1, D-45470 Muelhe
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		im an der Ruhr, Ger
			many
		(74) 代理人	100069556
			弁理士 江崎 光史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素原子5～6個を有する糖アルコールを得る方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セルロース含有材料またはその混合物から炭素原子5～6個を有する糖アルコールを得るための方法であって、セルロース含有材料を、液相中または気相中で実施する浸漬によって酸と密接に接触させ、酸で被覆したセルロース含有材料を、セルロース含有材料の重合度を減少させるために機械的処理に供し、その際、セルロース含有材料の分解生成物または開裂生成物が、使用したセルロース含有材料を基準として60重量%を越えて水溶性になるまで、少なくともその間機械的処理を実施し、かつ得られた反応生成物を、周期表(IUPAC)の3～10族の元素から選択される遷移金属元素またはその混合物を含有する触媒の存在下で、水素を用いた水素化処理に供する方法。

【請求項2】

酸で被覆したセルロース含有材料が、機械的処理の前に乾燥されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

酸が、-1.4～2のpKa値を有することを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

浸漬を、液相中で酸の溶液を用いて実施し、溶媒を、作用時間後に分離する、請求項1、2または3に記載の方法。

【請求項5】

浸漬を、気相中で酸を用いて実施する、請求項 1、2 または 3 に記載の方法。

【請求項 6】

酸を、触媒量で使用する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

酸を、セルロース含有材料 1 g あたり 0.01 ~ 1 mmol の触媒量で使用する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

機械的処理が、ミル中で粉碎媒体を使用して粉碎対象物を粉碎する粉碎であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

ミルが、振動ミル、攪拌ミル、攪拌ボールミルおよびボールミルであることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

機械的処理後に得られた材料を、酸を中和する工程段階に供する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

無機、有機またはハイブリッド担体上に、第 4 ~ 第 6 周期の 8 ~ 10 族 (IUPAC) の元素から選択される白金族金属を含有する水素化触媒が使用される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 12】

ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金およびレニウムから選択される白金族金属を含有する水素化触媒が使用される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

Si、W、V、Al、Ti、Ce、Zr、Sc、Y、Zr、Ta、Nb、Cr、Mo および / もしくはランタニドの金属酸化物もしくは混合酸化物または炭素含有触媒担体、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 W_2O_5 、 WO_3 、 W_2O_3 、 WO_2 、 CeO_2 およびその混合酸化物から選択される、無機、有機またはハイブリッド担体が使用される、請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 14】

還元型の水素化触媒ルテニウムが、多孔質炭素担体上で、触媒の合計重量を基準として少なくとも 0.1 重量%の Ru で使用される、請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 15】

還元型の水素化触媒ルテニウムが、多孔質炭素担体上で、触媒の合計重量を基準として 0.5 ~ 10 重量%の Ru で使用される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

Ru/C 水素化触媒が、オートクレーブ中で 140 よりも高く、最大 250 の温度、少なくとも 40 bar の水素圧で、0.5 ~ 2 時間の期間にわたり活性化処理に供された、請求項 14 または 15 に記載の方法。

【請求項 17】

水素化処理が、10 ~ 100 bar の水素圧、140 超の温度で、0.25 ~ 24 時間の期間にわたり実施される、請求項 1 ~ 16 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 18】

水素化処理が、40 ~ 60 bar の水素圧で実施される、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

水素化処理が、150 ~ 200 の温度で実施される、請求項 17 または 18 に記載の方法。

【請求項 20】

水素化処理が、0.5 ~ 12 時間実施される、請求項 17、18 または 19 に記載の方

10

20

30

40

50

法。

【請求項 2 1】

少なくとも水素化処理が、連続工程段階として実施される、請求項 1 ~ 2 0 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 2 2】

水素化触媒が、水素化の後に濾別され、さらなる水素化のために提供される、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一つに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロース含有材料から炭素原子 5 ~ 6 個を有する糖アルコールを高い収率で得る方法に関する。第 1 の段階では、セルロース含有出発材料（例えば微結晶セルロース、 α -セルロース、木材、および例えばサトウキビバガスまたは木材チップなどのセルロース含有残渣）を、酸を用いて液相または気相中で実施する浸漬または含浸によって基質と密接に接触させる。さらに、酸で被覆しそして好ましくは乾燥した出発材料を、第 2 の段階で機械エネルギーの作用下で接触させることにより、セルロース含有材料が水溶性生成物に分解される。続いて、第 3 の段階で、水溶液中の水溶性生成物から、水素圧下で金属含有触媒を用いた加水分解的水素化によって炭素原子 5 ~ 6 個を含む糖アルコールが高い選択性および高い収率で得られる。

10

【背景技術】

20

【0002】

燃料用および化学原料用の基本材料としてのバイオマスの使用は、現在、広範な研究の対象である。リグノセルロース含有バイオマスの主成分であるセルロースは、可能性のある原料と見なされている。適切で加工可能な生成物を得るために、セルロースは、より小さな分子に分解しなければならない。

【0003】

既に 20 世紀初頭に、非触媒的に援助された機械的粉碎によってセルロースをより小さな分子に変換することが試みられた。Grohn et al. (Journal of Polymer Science 1958, 30, 551) (非特許文献 1) は、変換率 90% でセルロースを水溶性生成物に変換する方法を開発したが、その方法では、セルロースが鋼製ポット中で 900 時間粉碎された。

30

【0004】

現況技術から、セルロースの結晶化度を減少させるためにボールミルを通常使用した。第 1 の例の一つは、純セルロース材料および複合セルロース材料の酵素的加水分解を改善するためのボールミルの使用である (M. Mandels, L. Hontz, J. Nystrom, Biotechnol. Bioeng. 1974, 16, 1471 (非特許文献 2))。

【0005】

セルロースを触媒的に加水分解するさらなる試みは、セルロース含有材料からの可溶性糖類の製造方法が開示されている WO 2009/061750 (特許文献 1) に開示されている。セルロース含有材料は、固体酸と接触され、そのようにして可溶性糖類でできた生成物が得られるように比較的長時間一緒に粉碎される。しかし、使用される固体酸は、その方法の間にある程度消費され、その結果、触媒活性がその方法の過程の間に低下し、触媒の回収も完全には不可能であるという欠点を有する。それに加えて、セルロース含有材料の水溶性物質への変換も不完全である。

40

【0006】

水溶性糖オリゴマーを得る改良法は、DE 102010052602 - A1 (特許文献 2) から公知であり、その方法では、生成物はさらなる加工段階に供されなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0007】

【特許文献1】WO2009/061750

【特許文献2】DE102010052602-A1

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Grohn et al., Journal of Polymer Science 1958, 30, 551

【非特許文献2】M. Mandels, L. Hontz, J. Nystrom, Biotechnol. Bioeng. 1974, 16, 1471

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

セルロース含有材料から炭素原子5～6個を含む糖アルコールを高い収率で簡単かつ効率的に製造することができる方法を提供するという課題が、本発明の基礎をなしていた。

【0010】

EP2011569およびWO2011050424から、セルロースを分解するそのような方法のために遷移金属含有触媒を使用することが、基本的に公知である。これらの方法は、いくつかの理由から、浪費的な工程段階および低い収率に苦しんでいる。

【課題を解決するための手段】

【0011】

セルロースの水溶性オリゴマーへの効率的な変換のために前処理が必要となり得るとい認識を考慮に入れて、本発明者らは、触媒量の強酸（例えばHCl、H₂SO₄他）と共に液相または気相中で実施するセルロース含有出発材料の浸漬（本発明により含浸とも呼ばれる）が、酸で被覆し、好ましくは乾燥した出発材料への機械力の作用下で分子量2000ダルトン未満の完全に水溶性のオリゴマーを得るために非常に重要な段階であることを見出した。それらのオリゴマーは、次に直接、好ましくはさらなる処理なしに、水溶液中で遷移金属含有触媒による水素化処理に供することができ、それによって炭素原子5～6個を含有する糖アルコールが高収率で製造される。

【0012】

したがって、本発明の対象は、セルロース含有材料またはその混合物から炭素原子5～6個を有する糖アルコールを得る方法であって、セルロース含有材料を、液相または気相中で実施する浸漬によって酸と密接に接触させ、酸で被覆し、好ましくは乾燥したセルロース含有材料を、セルロース含有材料の重合度を減少させるために機械的処理に供し、その際、セルロース含有材料の分解生成物または開裂生成物が、使用したセルロース含有材料に対して60重量%を越えて、好ましくは70重量%を越えて、特に80重量%を越えて、とりわけ90重量%を越えて水溶性になるまで、少なくともその間機械的処理を実施し、得られた反応生成物を、周期表（IUPAC）の3～10族の金属から選択される遷移金属またはその混合物を含有する触媒の存在下で、好ましくは水溶液中で、80を超える温度および高められた水素圧で、水素を用いた水素化処理に供する方法である。本発明によりセルロース含有材料に言及する場合、相互に異なり得る複数のセルロース含有材料の混合物も、それによって含まれる。

【0013】

驚くべきことに、好ましくは乾燥した固体セルロースまたはセルロース含有材料を、好ましくは強酸、例えば無機酸および/もしくは有機酸、またはその混合物の存在下で機械的に処理し、そのように得られた水溶性反応生成物を、好ましくは精製せずに、水溶液中で遷移金属触媒の存在下で水素を用いた加水分解的水素化に供する場合、機械力の作用下で水溶性生成物に分解したセルロース含有材料の触媒的水素化によって、炭素原子5～6個を有する糖アルコールを高い収率で製造できることが見出された。ヘキシトールおよびキシリトールなどの炭素原子5～6個を含む糖アルコールが、さらなる副生成物をさほど形成せずに得られる。

10

20

30

40

50

【0014】

その際、セルロース含有材料は、既に精製されたセルロースにも特定のセルロースにも限定されず、乾草およびトウヒ材などの未処理の天然物であっても少なくとも75%または87%の収率で2時間の粉碎後に、ブナ材またはサトウキビバガスはそれぞれ99%を超える収率で、水溶性生成物に2時間の粉碎後に変換することができ、次にそれらは、加水分解的水素化処理に供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】 -セルロース(1)、MCC(2)、ボールミル粉碎2時間の -セルロース(3)、ボールミル粉碎2時間のMCC(4)、IMCC(5)、ボールミル粉碎が1h(6)、2h(7)および3h(8)のIMCCの各フェニルカルバニラート誘導体の重合度を示す図である。

10

【図2】ボールミル粉碎2時間のIMCCの加水分解的水素化の際のRu/CおよびRu/C*触媒の性能の比較を示す図である。反応条件：基質500mg、水10mL、触媒100mg、H₂ 50bar(r.t.)、1h。反応温度は図面の上部に示す。

【図3】Ru/Cのリサイクルを示す図である。反応条件：ボールミル粉碎2時間のIMCC 500mg、水10mL、Ru/C 100mg、H₂ 50bar(r.t.)、160、1hで。

【図4】Ru/C触媒のTEM図である：(a)反応前、(b)運転1回後および(c)運転6回後。右下の図は、触媒試料のRuの粒度分布(Teilchenverteilung)を示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0016】

本出願においてセルロースという概念が使用される限りにおいて、この概念は、本明細書において純粋なセルロースまたはセルロース含有材料であることを意味する。木材、草などの天然物と同様に、化学的に純粋なセルロースおよびセルロース含有材料も使用することができる。

【0017】

本発明の方法を実施する場合、無機酸、有機酸またはその混合物から選択される酸が使用される。その際、酸は、本発明による方法において触媒量で使用される。好ましくは、酸は、セルロース1gあたり0.0001~1mmolの量で使用される。

30

【0018】

セルロース含有基質の強酸への浸漬は、低沸点を有する溶媒(例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、アセトン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、超臨界二酸化炭素、酢酸エチル、酢酸メチル、メタノール、ジクロルメタンなど)またはその混合物にその酸を希釈した酸溶液(0.0001~6mol/l)中で行われ、その溶媒は、次の工程段階で、例えば減圧の適用または熱の供給によって容易に除去することができる。

【0019】

溶媒の除去のための工程段階を回避できるように、基質は、代替的に気体状の酸で処理することができる。この場合、セルロースまたはセルロース含有材料は、気体状のHCl、SO₃または他の気体状の酸に曝露することができる。しかし所望により、気体的な方法での含浸と浸漬との組み合わせも、異なる酸を用いて行うこともできる。

40

【0020】

無機酸が<3のpKa値を有する場合に特に良好な変換結果が得られ、好ましくはpKa値は-14から2の間である。無機酸の適切な例は、硫酸、二酸化硫黄、三酸化硫黄、塩酸、リン酸、リンタングステン酸および硝酸などの鉱酸であり、ここで、硝酸はあまり好ましくない。

【0021】

有機酸が<3のpKa値を有する場合にも特に良好な変換結果が得られ、好ましくは、

50

p K a 値は - 1 4 から 2 の間である。有機酸の適切な例は、ベンゼンスルホン酸およびそれらの誘導体、トリフルオロ酢酸などのハロゲンアルカンカルボン酸、またはメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸およびシュウ酸ならびにそれらの誘導体である。

【 0 0 2 2 】

前記酸の混合物も使用することができる。 - 2 未満の p K a 値を有する酸が好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明による方法を実施するために、酸がセルロースと直接接触されるのではなく、第 1 の工程段階でセルロース含有材料に、適切な溶媒における酸溶液および / または気体状酸が含浸されることが重要であると実証された。浸漬が溶液中で実施される場合、水、およびジエチルエーテル、ジクロルメタン、エタノール、メタノール、T H F、アセトン；
10
ベンゼン、軽質炭化水素（例えば炭素原子 4 ~ 7 個を含む炭化水素）などの有機溶媒などの、反応にマイナスに影響しない溶媒、ならびに使用される酸が溶解するか、またはセルロースと酸とが良好に混合して分散物になることを可能にする溶媒であって、1 0 0 以下の沸点を有する他のあらゆる極性または無極性溶媒が適切である。この可能な工程段階において、酸の溶液または分散物は、セルロース含有材料と混合され、場合により最大数時間のしばらくの間、特に最大 2 時間にわたり放置される。

【 0 0 2 4 】

セルロースの機械的処理の前に、溶媒は、例えば濾過および / または蒸発によって再び除去される。特に、常圧で 3 0 ~ 8 0 の沸点を有する低沸点溶媒が溶媒として使用される場合、この溶媒は、軽度の加温および / または減圧の適用のいずれかにより、容易な方法で再び除去することができる。通常、より高い沸点を有する酸は、セルロース材料上に残留する。続いて、セルロースの機械的処理は、酸の存在下で行うことができる。セルロースの変換率は、溶媒存在下でセルロース材料に無機酸および / または有機酸を含浸させることによって顕著に高め得ることが判明した。

【 0 0 2 5 】

溶媒の除去後に、酸で被覆し、好ましくは乾燥したセルロース含有材料は、含浸後のセルロース含有材料の合計重量に対して 2 0 重量 % 未満、特に 1 6 重量 % 未満の残留水分を有する。好ましくは、さらなる方法では、含浸後のセルロース含有材料の合計重量に対して 2 ~ 1 0 重量 % の範囲の残留水分を有するセルロース含有材料が使用されるが、これは、必要に応じて乾燥により達成することができる。

【 0 0 2 6 】

酸で被覆され、乾燥されたセルロース含有基質の機械的処理は、例えば粉碎、押出または混練によって行うことができる。ミルとして、粉碎媒体を使用して粉碎対象物を粉碎する、例えば振動ミル、攪拌ミル、攪拌ボールミル、ボールミルなどを使用することができる。ボールミルが特に好ましい。押出機として、現況技術から公知の全ての押出機を使用することができる。本発明による方法がボールミル、例えば遊星ボールミルで実施される場合、4 0 0 ~ 1 , 2 0 0、好ましくは 8 0 0 ~ 1 , 0 0 0 r p m の回転時間が適切であると実証された。工業的システムの場合、回転数がより低い場合もあるが、技術者は、最適な結果を収めることができるように、使用される材料および使用されるミルに応じて回転数を定めることができる。反応時間、すなわち機械的処理が行われる時間は、通常、0 . 0 1 ~ 2 4 時間であり、その際、2 0 0 0 D a 未満の分子量を有する生成物の混合物または完全に水溶性の生成物を得るには、1 . 5 ~ 1 2、特に 2 ~ 6 時間の期間で十分である。

【 0 0 2 7 】

本発明によると機械的処理は、セルロース含有材料の分解生成物または開裂生成物が、使用されるセルロース含有材料に対して 6 0 重量 % を越えて、好ましくは 7 0 重量 % を越えて、特に 8 0 重量 % を越えて、とりわけ 9 0 重量 % を越えて水溶性になるまで、少なくともその間実施される。これは、通例、セルロース断片の重合度がアンヒドログルコース 1 5 ユニット未満である場合に当てはまる。これは、機械的処理のために使用した装置および使用したセルロース含有材料の量に応じて通例 2 ~ 6 時間の処理時間で達成され、そ

10

20

30

40

50

の際、専門家は、使用したシステムおよび使用したセルロース含有材料の知識に照らしてこの工程時間を決定することができる。

【0028】

上述のように、本発明による方法を用いて、セルロース材料の水溶性生成物へのほとんど定量的な変換を達成することができる。水溶性セルロースオリゴマー、セロビオースおよびさらなる生成物が得られ、その際、副生成物（例えば5-ヒドロキシメチルフルフラール、フルフラール、レブリン酸など）の形成を大きく回避することができる。

【0029】

得られた生成物（本発明に関してはここでセルロース開裂生成物とも呼ばれる）は、特にボールミル内での粉碎後に粉末形態で存在するが、場合により非水溶性残渣が分離した状態で、水に溶解し、使用した遷移金属の合計重量に対して通例最大10重量%の量の遷移金属を含有する遷移金属触媒の存在下で、水素を用いた水素化処理に供する。

10

【0030】

そのために、水素化処理は、オートクレーブ中で、得られたセルロース含有材料の分解生成物または開裂生成物の水溶液を80 超、特に100°~200°、特に120°~160°の温度に加熱して、触媒の存在下で、10~100 bar、特に30~70 bar、とりわけ40~60 barの水素圧、140 超、特に150°~200°の温度で、0.25~2.4時間、特に0.5~1.2時間、とりわけ1~6時間の期間にわたり実施することができる。

【0031】

20

同様に、得られたセルロース含有材料の分解生成物または開裂生成物の水溶液の加熱は、80 超、特に100°~200°、とりわけ120°~160°、特に130°から150°の間の温度で、0.5~2.4時間、特に0.25~1.2時間、とりわけ2~6時間の期間にわたり実施することができ、場合により発生した固体残渣は濾過によって除去することができ、次に、加熱された水溶液の濾液に触媒を添加することができ、水素化処理は、オートクレーブ中で10~100 bar、特に30~70 bar、とりわけ40~60 barの水素圧、140 超、特に150°~200°の温度で、0.25~2.4時間、特に0.5~1.2時間、とりわけ1~6時間の期間にわたり実施することができる。

【0032】

本発明による方法では、遷移金属含有触媒であって、単体の金属元素または金属元素の合金（その標準ポテンシャルがそれぞれ水素電極に対してプラスであるため、金属元素またはそれらの合金は希釈された酸から攻撃されない）であることができ、かつ周期表の3~11族、例えばPt、Ni、Cu、Ru、Rhから選択できる遷移金属含有触媒を、水素化のために使用できるとはいえ、希釈後の酸から攻撃されない担体上に、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、レニウムなどの第4~第6周期の8~11族（IUPAC）の元素から選択される金属を含有する触媒を使用することが好ましい。Si、W、V、Al、Ti、Ce、Zr、Sc、Y、Zr、Ta、Nb、Cr、Moおよび/もしくはランタニドの金属酸化物もしくは混合酸化物、または炭素含有触媒担体（例えば活性炭）が有利である。例えば担体として、Si、W、V、Al、Ti、Ce、Zr、Sc、Y、Zr、Ta、Nb、Cr、Moおよび/もしくはランタニドの金属酸化物もしくは混合酸化物または炭素含有触媒担体（例えば活性炭）、例えばSiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、W₂O₅、WO₃、W₂O₃、WO₂、CeO₂およびその混合酸化物または活性炭が挙げられる。本発明の水素化触媒は、特に、多孔質炭素担体上に還元型高分散形態で存在するルテニウムを含む。少なくとも十分な触媒活性を保証するために、触媒は、触媒の合計重量に対して少なくとも0.1重量%のRuを含む。好ましくは、炭素担体上の金属担持量は、触媒の合計重量に対して0.5~10.0重量%、特に3~7重量%のルテニウムである。

30

40

【0033】

活性炭上のルテニウム触媒を用いたリサイクル実験によって、たとえH₂SO₄が反応溶液中に使われる場合でもRu/Cが非常に安定であることが示された。触媒の6回使用

50

後に、触媒物質のEDX分析によって、炭素含有担体上に分散されたRuの公称含量に変化がなかったことが証明されている。TEM分析によって、触媒を100barの水素圧下、160℃で1時間処理することにより担体上のRuナノ粒子が拡大することが示された。しかし、触媒の高い選択性および活性は事実上不変のままである。したがって、炭素原子5～6個を含む糖アルコールを高収率で得ることができる。

【0034】

本発明による方法のためのRu/C触媒などの金属触媒は、触媒を予備水素化することで、開裂生成物の水素化開始時に既にセルロース開裂生成物の加水分解的水素化についての活性が改善されていることを可能にするために、好ましくは、オートクレーブ中で140℃よりも高く、特に160℃よりも高く、最大250℃の温度で、少なくとも40bar、特に少なくとも50barの水素圧で、0.25～2時間の期間にわたり活性化処理に供されることが示された。しかし、触媒を非活性化形態で使用することも同様に可能であり、そうすると反応性は、本発明による方法で水素化された際に高まる。したがって、加水分解的水素化は、本発明により特に10～100bar、特別に30～70bar、とりわけ40～60barの圧力および140℃超、特に150℃～200℃の温度で実施される。

【0035】

本発明による方法による加水分解的水素化が実施される反応時間は、通常、0.25～24時間であり、その際、ほとんどの場合0.5～12、特に1～6時間の期間で十分である。

【0036】

水素化の終了後、触媒を濾別して新たに使用することができ、その際、現況技術によるセルロースの水素化方法で見られるようなセルロース分解生成物による触媒小孔の閉塞による活性減少には至らない。

【0037】

また、メカノ触媒反応法(mechanokatalytisches Verfahren)によって生じる生成物が完全に水溶性であるという事実を考慮に入れると、この利点は、生成物混合物の処理を固体触媒により連続反応器中で実施できることを可能にするが、これは、工程技術的に大きな利点である。本発明による方法は、当然、回分式でも実施することができる。

なお、本願は、特許請求の範囲に記載の発明に関するものであるが、他の態様として以下も包含し得る。

1. セルロース含有材料またはその混合物から炭素原子5～6個を有する糖アルコールを得るための方法であって、セルロース含有材料を、液相中または気相中で実施する浸漬によって酸と密接に接触させ、酸で被覆しそして好ましくは乾燥したセルロース含有材料を、セルロース含有材料の重合度を減少させるために機械的処理に供し、その際、セルロース含有材料の分解生成物または開裂生成物が、使用したセルロース含有材料にを基準として60重量%を越えて水溶性になるまで、少なくともその間機械的処理を実施し、かつ得られた反応生成物を、周期表(IUPAC)の3～10族の元素から選択される遷移金属元素またはその混合物を含有する触媒の存在下で、水素を用いた水素化処理に供する方法

2. 酸が、-1.4～2のpKa値を有することを特徴とする、上記1に記載の方法。

3. 浸漬を、液相中で酸の溶液を用いて実施し、溶媒を、作用時間後に分離する、上記1または2に記載の方法。

4. 浸漬を、気相中で酸を用いて実施する、上記1または2に記載の方法。

5. 酸を、触媒量、好ましくはセルロース含有材料1gあたり0.0001～1mmol、特に0.001～1mmol、とりわけ0.01～1mmolの量で使用する、上記1～4のいずれか一つに記載の方法。

6. 機械的処理が、ミル中で粉碎媒体を使用して粉碎対象物を粉碎する粉碎であることを特徴とする、上記1～5のいずれか一つに記載の方法。

10

20

30

40

50

7. ミルが、振動ミル、攪拌ミル、攪拌ボールミルおよびボールミルであることを特徴とする、上記6に記載の方法。

8. 機械的処理後に得られた材料を、酸を中和する工程段階に供する、上記1~7のいずれか一つに記載の方法。

9. Si、W、V、Al、Ti、Ce、Zr、Sc、Y、Zr、Ta、Nb、Cr、Mo および/もしくはランタニドの金属酸化物もしくは混合酸化物または炭素含有触媒担体（例えば活性炭）などの無機、有機またはハイブリッド担体上に、例えばSiO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅、W₂O₅、WO₃、W₂O₃、WO₂、CeO₂ およびその混合酸化物または活性炭の上に、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスmium、イリジウム、白金およびレニウムなどの第4~第6周期の8~10族（IUPAC）の元素から選択される白金族金属を含有する水素化触媒が使用される、上記1~8のいずれか一つに記載の方法。

10

10. 還元型の水素化触媒ルテニウムが、多孔質炭素担体上で、触媒の合計重量を基準として少なくとも0.1重量%のRu、特に0.5~10重量%のRuで使用される、上記1~9のいずれか一つに記載の方法。

11. Ru/C水素化触媒が、オートクレーブ中で140よりも高く、特に160よりも高く、最大250の温度、少なくとも40bar、特に少なくとも50barの水素圧で、0.5~2時間の期間にわたり活性化処理に供された、上記10に記載の方法。

12. 加水分解的水素化が、10~100bar、特に30~70bar、とりわけ40~60barの水素圧、140超、特に150°~200の温度で、0.25~24時間、特に0.5~12時間、とりわけ1~6時間の期間にわたり実施される、上記1~11のいずれか一つに記載の方法。

20

13. 少なくとも加水分解的水素化が、連続工程段階として実施される、上記1~12のいずれか一つに記載の方法。

14. 水素化触媒が、水素化の後に濾別され、さらなる水素化のために提供される、上記1~12のいずれか一つに記載の方法。

【0038】

本発明は、以下の例により詳細に説明されるが、本発明をこれらの例に限定することはない。

【実施例】

30

【0039】

例1

微結晶セルロース（Aldrich、500mg）を水（10ml）中に入れた。炭素担持ルテニウム（100mg、5重量%ルテニウム）を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで160に加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0040】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを洗浄し、乾燥させ、秤量した。転化率は、セルロースの重量差により計算した。転化率は8%であった。

40

【0041】

生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。C6糖アルコール（ソルビトール、マンニトール、ソルビタン）の収率は0%であり、キシリトールの収率は0%であり、他の同定された化合物は、合計して収率0.8%であった。

【0042】

例2

微結晶セルロース（1.20g）は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球（鋼球6個；個別重量3.95g）入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800rpmであった。

【0043】

50

G P C 分析のために、得られた粉末の一試料をフェニルイソシアナートで誘導体化した。

【 0 0 4 4 】

そのように得られた粉末 (5 0 0 m g) を水 (1 0 m l) に溶解させた。炭素担持ルテニウム (1 0 0 m g 、 5 重量 % ルテニウム) を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧 5 0 b a r で 1 6 0 に加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間 6 0 分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【 0 0 4 5 】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを洗浄し、乾燥させ、秤量した。転化率は、セルロースの重量差により計算した。転化率は 1 9 % であった。

【 0 0 4 6 】

生成物の収率を決定するために濾液を H P L C で分析した。C 6 糖アルコール (ソルビトール、マンニトール、ソルビタン) の収率は 0 . 1 % であり、キシリトールの収率は 0 . 2 % であり、他の同定された化合物は、合計して収率 0 . 8 % であった。

【 0 0 4 7 】

例 3

微結晶セルロース (5 0 0 m g) を 0 . 0 5 M 硫酸溶液 (1 0 m l) 中に入れた。炭素担持ルテニウム (1 0 0 m g 、 5 重量 % ルテニウム) を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧 5 0 b a r で 1 6 0 に加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間 6 0 分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【 0 0 4 8 】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを洗浄し、乾燥させ、秤量した。転化率は、セルロースの重量差により計算した。転化率は 1 3 % であった。

【 0 0 4 9 】

生成物の収率を決定するために濾液を H P L C で分析した。C 6 糖アルコール (ソルビトール、マンニトール、ソルビタン) の収率は 5 . 6 % であり、キシリトールの収率は 0 . 9 % であり、他の同定された化合物は、合計して収率 0 . 7 % であった。

【 0 0 5 0 】

例 4

微結晶セルロース (1 . 2 0 g) は、F r i t s c h 社の P u l v e r i s e t t e P 7 の鋼球 (鋼球 6 個 ; 個別重量 3 . 9 5 g) 入り鋼製容器中で 2 時間粉碎した。台盤の回転数は 8 0 0 r p m であった。

【 0 0 5 1 】

そのように得られた粉末 (5 0 0 m g) を 0 . 0 5 M 硫酸 (1 0 m l) 中に入れた。炭素担持ルテニウム (1 0 0 m g 、 5 重量 % ルテニウム) を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧 5 0 b a r で 1 6 0 に加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間 6 0 分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【 0 0 5 2 】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを洗浄し、乾燥させ、秤量した。転化率は、セルロースの重量差により計算した。転化率は 5 5 % であった。

【 0 0 5 3 】

生成物の収率を決定するために濾液を H P L C で分析した。C 6 糖アルコール (ソルビトール、マンニトール、ソルビタン) の収率は 4 4 . 7 % であり、キシリトールの収率は 3 . 0 % であり、他の同定された化合物は、合計して収率 0 . 5 % であった。

【 0 0 5 4 】

例 5

微結晶セルロース (1 0 g) を t e r t - ブチルメチルエーテル (1 5 0 m l) 中に分

10

20

30

40

50

散し、硫酸（0.52 mL、95～97%、J.T. Baker社（USA）の商品）を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。GPC分析のために、そのように得られた粉末の一試料をフェニルイソシアナートで誘導体化した。

【0055】

そのように得られた粉末（500 mg）を水（10 mL）中に入れた。炭素担持ルテニウム（100 mg、5重量%ルテニウム）を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50 barで160℃に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

10

【0056】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを洗浄し、乾燥させ、秤量した。転化率は、セルロースの重量差により計算した。転化率は32%であった。

【0057】

生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。C6糖アルコール（ソルビトール、マンニトール、ソルピタン）の収率は9.0%であり、キシリトールの収率は1.3%であり、他の同定された化合物は、合計して収率0.8%であった。

【0058】

例6

微結晶セルロース（10 g）をtert-ブチルメチルエーテル（150 mL）中に分散し、硫酸（0.52 mL、95～97%、J.T. Baker社（USA）の商品）を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

20

【0059】

そのように得られた粉末（1.20 g）は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球（鋼球6個；個別重量3.95 g）入り鋼製容器中で1時間粉碎した。台盤の回転数は800 rpmであった。

【0060】

GPC分析のために、得られた粉末の一試料をフェニルイソシアナートで誘導体化した。

【0061】

30

そのように得られた粉末（500 mg）を水（10 mL）中に入れた。炭素担持ルテニウム（100 mg、5重量%ルテニウム）を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50 barで160℃に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0062】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを洗浄し、乾燥させ、秤量した。転化率は、セルロースの重量差により計算した。転化率は96%であった。

【0063】

生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。C6糖アルコール（ソルビトール、マンニトール、ソルピタン）の収率は71.8%であり、キシリトールの収率は5.5%であり、他の同定された化合物は、合計して収率6.5%であった。

40

【0064】

例7

微結晶セルロース（10 g）をtert-ブチルメチルエーテル（150 mL）中に分散し、硫酸（0.52 mL、95～97%、J.T. Baker社（USA）の商品）を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

【0065】

そのように得られた粉末（1.20 g）は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球（鋼球6個；個別重量3.95 g）入り鋼製容器中で2時間粉碎した。

50

台盤の回転数は800rpmであった。

【0066】

GPC分析のために、得られた粉末の一試料をフェニルイソシアナートで誘導体化した。そのように得られた粉末は完全に水溶性であった。

【0067】

そのように得られた粉末(500mg)を水(10ml)中に溶解した。炭素担持ルテニウム(100mg、5重量%ルテニウム)を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで160℃に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

10

【0068】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを洗浄し、乾燥させ、秤量した。転化率は、セルロースの重量差により計算した。転化率は100%であった。

【0069】

生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール、ソルビタン)の収率は87.6%であり、キシリトールの収率は5.3%であり、他の同定された化合物は、合計して収率4.3%であった。

【0070】

例8

微結晶セルロース(10g)をtert-ブチルメチルエーテル(150ml)中に分散し、硫酸(0.52mL、95~97%、J.T.Baker社(USA)の商品)を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

20

【0071】

そのように得られた粉末(1.20g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95g)入り鋼製容器中で3時間粉碎した。台盤の回転数は800rpmであった。

【0072】

GPC分析のために、得られた粉末の一試料をフェニルイソシアナートで誘導体化した。粉末は完全に水溶性であった。

【0073】

そのように得られた粉末(500mg)を水(10ml)中に溶解した。炭素担持ルテニウム(100mg、5重量%ルテニウム)を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで160℃に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

30

【0074】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを洗浄し、乾燥させ、秤量した。転化率は、セルロースの重量差により計算した。転化率は100%であった。

【0075】

生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール、ソルビタン)の収率は79.6%であり、キシリトールの収率は6.0%であり、他の同定された化合物は、合計して収率3.6%であった。

40

【0076】

例9

-セルロース(1.20g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95g)入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800rpmであった。

【0077】

GPC分析のために、得られた粉末の一試料をフェニルイソシアナートで誘導体化した。

50

【0078】

そのように得られた粉末(500 mg)を0.05 M硫酸(10 ml)中に溶解した。炭素担持ルテニウム(100 mg、5重量%ルテニウム)を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50 barで160 に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0079】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを洗浄し、乾燥させ、秤量した。転化率は、セルロースの重量差により計算した。転化率は62%であった。

【0080】

生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール、ソルビタン)の収率は32%であり、キシリトールの収率は12.6%であり、他の同定された化合物は、合計して収率1.6%であった。

【0081】

例10

-セルロース(10 g)をtert-ブチルメチルエーテル(150 ml)中に分散し、硫酸(0.52 mL、95~97%、J.T.Baker社(USA)の商品)を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。GPC分析のために、そのように得られた粉末の一試料をフェニルイソシアナートで誘導体化した。

【0082】

そのように得られた粉末(1.20 g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95 g)入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800 rpmであった。

【0083】

GPC分析のために、得られた粉末の一試料をフェニルイソシアナートで誘導体化した。

【0084】

そのように得られた粉末(500 mg)を水(10 ml)に溶解した。炭素担持ルテニウム(100 mg、5重量%ルテニウム)を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50 barで160 に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0085】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを洗浄し、乾燥させ、秤量した。転化率は、セルロースの重量差により計算した。転化率は100%であった。

【0086】

生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール、ソルビタン)の収率は85.9%であり、キシリトールの収率は13.7%であり、他の同定された化合物は、合計して収率0.4%であった。

【0087】

例11

微結晶セルロース(10 g)をtert-ブチルメチルエーテル(150 ml)中に分散し、硫酸(0.52 mL、95~97%、J.T.Baker社(USA)の商品)を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

【0088】

そのように得られた粉末(1.20 g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95 g)入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800 rpmであった。

【0089】

10

20

30

40

50

そのように得られた粉末(500mg)を水(10ml)に溶解した。炭素担持ルテニウム(100mg、5重量%ルテニウム)を触媒としてそれに添加した。この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで160℃に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0090】

反応混合物を濾過した。濾過ケーキを水(60ml)およびアセトン(60ml)で洗浄し、乾燥させ、そして本例に記載されたような硫酸含浸および粉碎された微結晶セルロース(500mg)の新鮮調製水(10ml)溶液にそれを添加することにより、触媒として複数回使用した。

10

【0091】

生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。

【0092】

最初の試験後に、C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は81.3%であり、キシリトールの収率は5.7%であり、ソルビタンの収率は6.0%であり、他の同定された化合物は、合計して収率1.2%であった。

【0093】

2回目の試験後に、C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は85.1%であり、キシリトールの収率は5.7%であり、ソルビタンの収率は5.8%であり、他の同定された化合物は、合計して収率1.0%であった。

20

【0094】

3回目の試験後に、C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は85.2%であり、キシリトールの収率は4.6%であり、ソルビタンの収率は5.3%であり、他の同定された化合物は、合計して収率0.8%であった。

【0095】

4回目の試験後に、C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は85.9%であり、キシリトールの収率は3.8%であり、ソルビタンの収率は4.7%であり、他の同定された化合物は、合計して収率1.0%であった。

【0096】

5回目の試験後に、C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は89.0%であり、キシリトールの収率は3.9%であり、ソルビタンの収率は4.5%であり、他の同定された化合物は、合計して収率1.0%であった。

30

【0097】

6回目の試験後に、C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は86.2%であり、キシリトールの収率は3.8%であり、ソルビタンの収率は4.6%であり、他の同定された化合物は、合計して収率0.8%であった。

【0098】

例12

微結晶セルロース(10g)をtert-ブチルメチルエーテル(150ml)中に分散し、硫酸(0.52mL、95~97%、J.T.Baker社(USA)の商品)を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

40

【0099】

そのように得られた粉末(1.20g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95g)入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800rpmであった。

【0100】

そのように得られた粉末(500mg)を水(10ml)に溶解した。反応前に触媒を活性化した。そのために炭素担持ルテニウム(100mg、5重量%ルテニウム)を水(10ml)に懸濁した。この懸濁物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで160℃に1時間加熱した。触媒を濾別し、洗浄し(水60ml、アセトン60ml)、乾燥さ

50

せ、その後これを溶液中に添加した。

【0101】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50 barで140 に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0102】

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。

【0103】

C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は77.7%であり、ソルビタンの収率は2.8%であり、キシリトールの収率は3.7%であり、他の同定された化合物は、合計して収率6.1%であった。

10

【0104】

例13

微結晶セルロース(10g)をtert-ブチルメチルエーテル(150ml)中に分散し、硫酸(0.52mL、95~97%、J.T.Baker社(USA)の商品)を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

【0105】

そのように得られた粉末(1.20g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95g)入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800rpmであった。

20

【0106】

そのように得られた粉末(500mg)を水(10ml)に溶解した。炭素担持ルテニウム(100mg、5重量%ルテニウム)を非活性化触媒としてそれに添加した。

【0107】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50 barで140 に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0108】

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。

【0109】

C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は54.5%であり、ソルビタンの収率は1.6%であり、キシリトールの収率は2.2%であり、他の同定された化合物は、合計して収率0.4%であった。

30

【0110】

例14

微結晶セルロース(10g)をtert-ブチルメチルエーテル(150ml)中に分散し、硫酸(0.52mL、95~97%、J.T.Baker社(USA)の商品)を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

【0111】

そのように得られた粉末(1.20g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95g)入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800rpmであった。

40

【0112】

そのように得られた粉末(500mg)を水(10ml)に溶解した。反応前に触媒を活性化した。そのために炭素担持ルテニウム(100mg、5重量%ルテニウム)を水(10ml)に懸濁した。この懸濁物をオートクレーブ中で室温水素圧50 barで160 に1時間加熱した。触媒を濾別し、洗浄し(水60ml、アセトン60ml)、乾燥させ、その後これを溶液中に添加した。

【0113】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50 barで150 に1時間加熱した。

50

反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0114】

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。

【0115】

C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は90.1%であり、ソルビタンの収率は4.3%であり、キシリトールの収率は4.6%であり、他の同定された化合物は、合計して収率0.9%であった。

【0116】

例15

微結晶セルロース(10g)をtert-ブチルメチルエーテル(150ml)中に分散し、硫酸(0.52mL、95~97%、J.T.Baker社(USA)の商品)を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

【0117】

そのように得られた粉末(1.20g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95g)入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800rpmであった。

【0118】

そのように得られた粉末(500mg)を水(10ml)に溶解した。炭素担持ルテニウム(100mg、5重量%ルテニウム)を非活性化触媒としてそれに添加した。

【0119】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで150℃に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0120】

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。

【0121】

C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は84.6%であり、ソルビタンの収率は4.2%であり、キシリトールの収率は3.6%であり、他の同定された化合物は、合計して収率0.7%であった。

【0122】

例16

微結晶セルロース(10g)をtert-ブチルメチルエーテル(150ml)中に分散し、硫酸(0.52mL、95~97%、J.T.Baker社(USA)の商品)を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

【0123】

そのように得られた粉末(1.20g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95g)入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800rpmであった。

【0124】

そのように得られた粉末(500mg)を水(10ml)に溶解した。反応前に触媒を活性化した。そのために炭素担持ルテニウム(100mg、5重量%ルテニウム)を水(10ml)に懸濁した。この懸濁物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで160℃に1時間加熱した。触媒を濾別し、洗浄し(水60ml、アセトン60ml)、乾燥させ、その後これを溶液中に添加した。

【0125】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで160℃に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0126】

10

20

30

40

50

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液を H P L C で分析した。

【 0 1 2 7 】

C 6 糖アルコール (ソルビトール、マンニトール) の収率は 8 3 . 8 % であり、ソルビタンの収率は 6 . 6 % であり、キシリトールの収率は 6 . 4 % であり、他の同定された化合物は、合計して収率 2 . 9 % であった。

【 0 1 2 8 】

例 1 7

微結晶セルロース (1 0 g) を t e r t - ブチルメチルエーテル (1 5 0 m l) 中に分散し、硫酸 (0 . 5 2 m l 、 9 5 ~ 9 7 % 、 J . T . B a k e r 社 (U S A) の商品) を滴下して添加した。この懸濁物を 1 時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

10

【 0 1 2 9 】

そのように得られた粉末 (1 . 2 0 g) は、F r i t s c h 社の P u l v e r i s e t t e P 7 の鋼球 (鋼球 6 個 ; 個別重量 3 . 9 5 g) 入り鋼製容器中で 2 時間粉碎した。台盤の回転数は 8 0 0 r p m であった。

【 0 1 3 0 】

そのように得られた粉末 (5 0 0 m g) を水 (1 0 m l) に溶解した。炭素担持ルテニウム (1 0 0 m g 、 5 重量 % ルテニウム) を非活性化触媒としてそれに添加した。

【 0 1 3 1 】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧 5 0 b a r で 1 6 0 に 1 時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間 6 0 分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

20

【 0 1 3 2 】

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液を H P L C で分析した。

【 0 1 3 3 】

C 6 糖アルコール (ソルビトール、マンニトール) の収率は 8 2 . 0 % であり、ソルビタンの収率は 5 . 6 % であり、キシリトールの収率は 5 . 3 % であり、他の同定された化合物は、合計して収率 2 . 1 % であった。

【 0 1 3 4 】

例 1 8

微結晶セルロース (1 0 g) を t e r t - ブチルメチルエーテル (1 5 0 m l) 中に分散し、硫酸 (0 . 5 2 m l 、 9 5 ~ 9 7 % 、 J . T . B a k e r 社 (U S A) の商品) を滴下して添加した。この懸濁物を 1 時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

30

【 0 1 3 5 】

そのように得られた粉末 (1 . 2 0 g) は、F r i t s c h 社の P u l v e r i s e t t e P 7 の鋼球 (鋼球 6 個 ; 個別重量 3 . 9 5 g) 入り鋼製容器中で 2 時間粉碎した。台盤の回転数は 8 0 0 r p m であった。

【 0 1 3 6 】

そのように得られた粉末 (5 0 0 m g) を水 (1 0 m l) に溶解した。反応前に触媒を活性化した。そのために炭素担持ルテニウム (1 0 0 m g 、 5 重量 % ルテニウム) を水 (1 0 m l) に懸濁した。この懸濁物をオートクレーブ中で室温水素圧 5 0 b a r で 2 0 0 に 1 時間加熱した。触媒を濾別し、洗浄し (水 6 0 m l 、アセトン 6 0 m l) 、乾燥させ、その後これを溶液中に添加した。

40

【 0 1 3 7 】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧 5 0 b a r で 1 3 0 に 1 時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間 6 0 分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【 0 1 3 8 】

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液を H P L C で分析した。

【 0 1 3 9 】

C 6 糖アルコール (ソルビトール、マンニトール) の収率は 7 8 . 9 % であり、ソルビ

50

タンの収率は2.2%であり、キシリトールの収率は2.9%であり、他の同定された化合物は、合計して収率1.6%であった。

【0140】

例19

微結晶セルロース(10g)をtert-ブチルメチルエーテル(150ml)中に分散し、硫酸(0.52mL、95~97%、J.T.Baker社(USA)の商品)を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

【0141】

そのように得られた粉末(1.20g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95g)入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800rpmであった。

10

【0142】

そのように得られた粉末(500mg)を水(10ml)に溶解した。炭素担持ルテニウム(100mg、5重量%ルテニウム)を非活性化触媒としてそれに添加した。

【0143】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで130℃に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【0144】

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。

20

【0145】

C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は46.0%であり、ソルビタンの収率は0.0%であり、キシリトールの収率は2.3%であり、他の同定された化合物は、合計して収率4.3%であった。

【0146】

例20

微結晶セルロース(10g)をtert-ブチルメチルエーテル(150ml)中に分散し、硫酸(0.52mL、95~97%、J.T.Baker社(USA)の商品)を滴下して添加した。この懸濁物を1時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

【0147】

そのように得られた粉末(1.20g)は、Fritsch社のPulverisette P7の鋼球(鋼球6個;個別重量3.95g)入り鋼製容器中で2時間粉碎した。台盤の回転数は800rpmであった。

30

【0148】

そのように得られた粉末(500mg)を水(10ml)に溶解した。反応前に触媒を活性化した。そのために炭素担持ルテニウム(100mg、5重量%ルテニウム)を水(10ml)に懸濁した。この懸濁物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで200℃に1時間加熱した。触媒を濾別し、洗浄し(水60ml、アセトン60ml)、乾燥させ、その後これを溶液中に添加した。

【0149】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧50barで140℃に1時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間60分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

40

【0150】

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液をHPLCで分析した。

【0151】

C6糖アルコール(ソルビトール、マンニトール)の収率は86.7%であり、ソルビタンの収率は6.7%であり、キシリトールの収率は6.7%であり、他の同定された化合物は、合計して収率1.8%であった。

【0152】

50

例 2 1

微結晶セルロース (1 0 g) を tert - ブチルメチルエーテル (1 5 0 m l) 中に分散し、硫酸 (0 . 5 2 m l 、 9 5 ~ 9 7 % 、 J . T . B a k e r 社 (U S A) の商品) を滴下して添加した。この懸濁物を 1 時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

【 0 1 5 3 】

そのように得られた粉末 (1 . 2 0 g) は、F r i t s c h 社の P u l v e r i s e t t e P 7 の鋼球 (鋼球 6 個 ; 個別重量 3 . 9 5 g) 入り鋼製容器中で 2 時間粉碎した。台盤の回転数は 8 0 0 r p m であった。

【 0 1 5 4 】

そのように得られた粉末 (5 0 0 m g) を水 (1 0 m l) に溶解した。反応前に触媒を活性化した。そのために炭素担持ルテニウム (1 0 0 m g 、 5 重量 % ルテニウム) を水 (1 0 m l) に懸濁した。この懸濁物をオートクレーブ中で室温水素圧 5 0 b a r で 2 0 0 に 1 時間加熱した。触媒を濾別し、洗浄し (水 6 0 m l 、アセトン 6 0 m l) 、乾燥させ、その後これを溶液中に添加した。

10

【 0 1 5 5 】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧 5 0 b a r で 1 5 0 に 1 時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間 6 0 分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【 0 1 5 6 】

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液を H P L C で分析した。

20

【 0 1 5 7 】

C 6 糖アルコール (ソルビトール、マンニトール) の収率は 8 9 . 2 % であり、ソルビタンの収率は 4 . 2 % であり、キシリトールの収率は 4 . 5 % であり、他の同定された化合物は、合計して収率 1 . 0 % であった。

【 0 1 5 8 】

例 2 2

ブナ材チップをクッキングミキサーで粉末に加工した。粉末を篩過し、2 5 0 μ m 未満の粒子を有する画分をさらに使用した。

【 0 1 5 9 】

この粉末 (1 0 g) を tert - ブチルメチルエーテル (1 5 0 m l) 中に分散し、硫酸 (0 . 5 2 m l 、 9 5 ~ 9 7 % 、 J . T . B a k e r 社 (U S A) の商品) を滴下して添加した。この懸濁物を 1 時間攪拌し、その後溶媒を減圧下で除去した。

30

【 0 1 6 0 】

そのように得られた粉末 (1 . 0 0 g) は、F r i t s c h 社の P u l v e r i s e t t e P 7 の鋼球 (鋼球 6 個 ; 個別重量 3 . 9 5 g) 入り鋼製容器中で 3 時間粉碎した。台盤の回転数は 8 0 0 r p m であった。

【 0 1 6 1 】

平行した 8 バッチにおいて、そのように得られた粉末 (9 0 0 m g) を水 (9 m l) に溶解した。この溶液を 1 4 5 に 1 時間加熱し、その時に発生した固体を濾過により分離し、一緒にしたバッチの濾液を H P L C で分析した。

40

【 0 1 6 2 】

それによると、その溶液は、セルビオース (0 . 8 8 m g / m l) 、グルコース (3 5 . 9 9 m g / m l) 、キシロース (2 0 . 0 9 m g / m l) 、C 6 糖アルコール (ソルビトールおよびマンニトール : 0 . 5 4 m g / m l) グリセリン (0 . 2 8 m g / m l) 、レブリン酸 (0 . 3 0 m g / m l) 、5 - ヒドロキシメチルフルフラール (0 . 4 4 m g / m l) およびフルフラール (0 . 9 3 m g / m l) を含有した。反応前に触媒を活性化した。そのために炭素担持ルテニウム (1 0 0 m g 、 5 重量 % ルテニウム) を水 (1 0 m l) に懸濁した。この懸濁物をオートクレーブ中で室温水素圧 5 0 b a r で 2 0 0 に 1 時間加熱した。触媒を濾別し、洗浄し (水 6 0 m l 、アセトン 6 0 m l) 、乾燥させ、その後これを溶液中に添加した。

50

【 0 1 6 3 】

この混合物をオートクレーブ中で室温水素圧 5 0 b a r で 1 4 5 に 1 時間加熱した。反応温度に到達した際に、反応時間の測定を開始した。反応時間 6 0 分後に、氷冷した水浴中でオートクレーブを冷却し、その後オートクレーブを開けた。

【 0 1 6 4 】

反応混合物を濾過した。生成物の収率を決定するために濾液を H P L C で分析した。

【 0 1 6 5 】

C 6 化合物 (ソルビトール、マンニトールおよびグルコース) の収率は、反応前の反応溶液中のグルコースおよびセロビオースの濃度に対して計算した。C 6 糖アルコール (ソルビトール、マンニトール) の収率は 8 4 . 0 % であり、グルコースの収率は 1 3 . 4 % であつた。キシリトールの収率 (8 4 . 2 %) およびキシロースの収率 (1 1 . 7 %) は、反応前の反応溶液中のキシロースの濃度に対して計算した。副生成物として、さらにグリセリン、1, 3 - プロパンジオール、メタノール、レブリン酸、ヒドロキシメチルフルフラールおよびフルフラールおよびフラン酸が同定された。

【 0 1 6 6 】

上記例に言及された分析データは、次表に対比される。

【 0 1 6 7 】

【 表 1 】

表 1 未処理基質およびボールミル処理基質の加水分解的水素化の結果。^a

番号	基質	粉碎反応溶媒 時間 (h)	変換炭素収率(%) (%) ^b C ₆ -アルジトールソルビタンヘキシトールキシリトール の合計		物質 収率 (%)	
1	微結晶	0 H ₂ O	8	0.0	0.0	0.8
2	セルロース	0 H ₂ O	19	0.1	0.0	0.8
3	(MCC)	0 0.05 M H ₂ SO ₄	13	4.8	0.8	0.7
4		2 0.05 M H ₂ SO ₄	55	41.6	3.1	0.5
5	H ₂ SO ₄	0 H ₂ O	32	7.8	1.2	0.8
6	含浸	1 H ₂ O	96	66.8	5.0	6.5
7	MCC	2 H ₂ O	100 ^c	82.0	5.6	4.3
8	(IMMC)	3 H ₂ O	100 ^c	73.9	5.7	3.6
9	α-セルロース	2 0.05 M H ₂ SO ₄	62	32.0	0.0	1.6
10	H ₂ SO ₄ 含浸 α-セルロース	2 H ₂ O	100 ^c	80.3	5.6	0.4
11	グルコース	0 0.05 M H ₂ SO ₄	100 ^c	92.6	3.7	1.6

^a反応条件:基質500mg、水10mL、Ru/C 100mg、H₂ 50bar(r.t.)、160°C、1h。

^b変換は重量差により決定した。

^c基質は水に可溶性であり、溶液のpH=1であつた。

【 0 1 6 8 】

本発明は、添付の図面によってさらに説明される。

【 0 1 6 9 】

図 1 は、α-セルロース (1)、MCC (2)、ボールミル粉碎 2 時間の α-セルロース (3)、ボールミル粉碎 2 時間の MCC (4)、IMCC (5)、ボールミル粉碎が 1 h (6)、2 h (7) および 3 h (8) の IMCC の各フェニルカルバニラート誘導体の重合度を示す図である。

図 2 は、ボールミル粉碎 2 時間の IMCC の加水分解的水素化の際の Ru / C および Ru / C * 触媒の性能の比較を示す図である。反応条件: 基質 5 0 0 m g、水 1 0 m L、触媒 1 0 0 m g、H₂ 5 0 b a r (r . t .)、1 h。反応温度は図面の上部に示す。

図 3 は、Ru / C のリサイクルを示す図である。反応条件: ボールミル粉碎 2 時間の IMCC 5 0 0 m g、水 1 0 m L、Ru / C 1 0 0 m g、H₂ 5 0 b a r (r . t .)、1 6 0、1 h で。

図 4 は、Ru / C 触媒の TEM 図である: (a) 反応前、(b) 運転 1 回後および (c) 運転 6 回後。右下の図は、触媒試料の Ru の粒度分布 (T e i l c h e n v e r t e i l u n g) を示す。

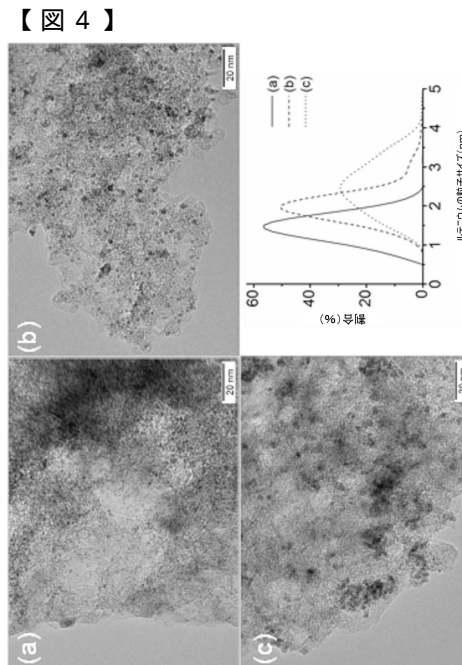
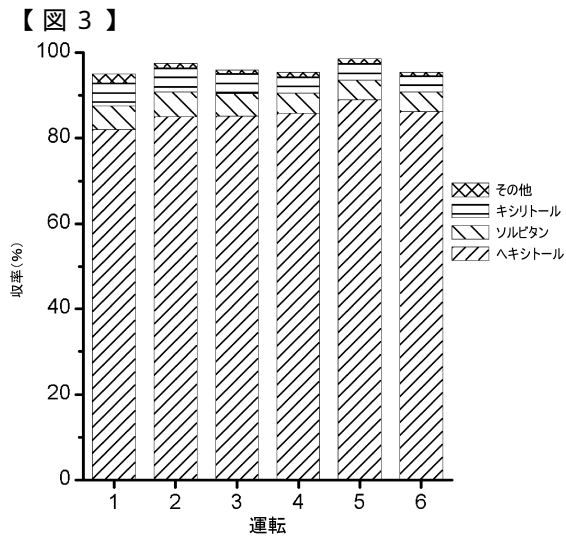
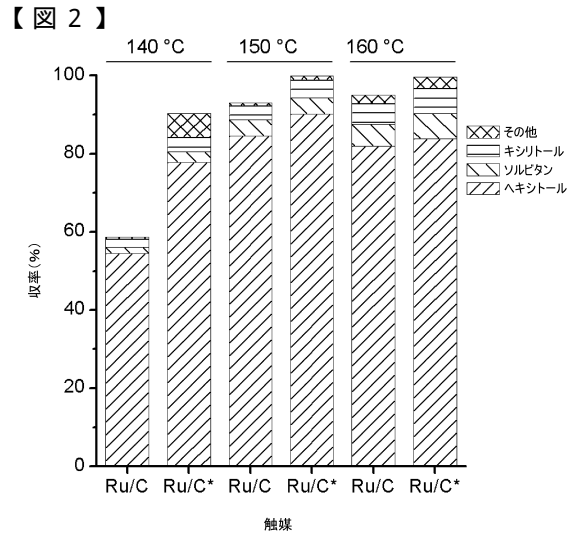
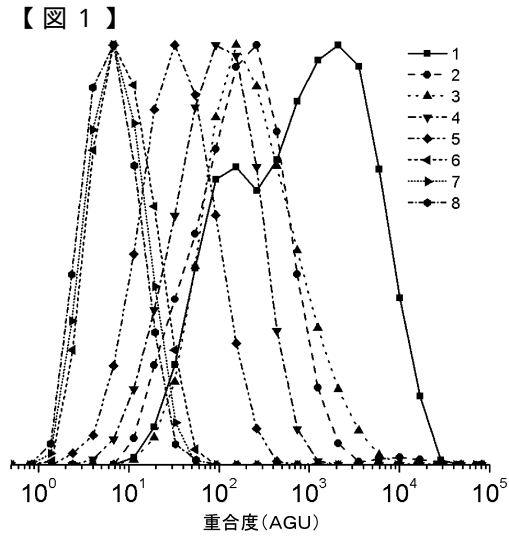
10

20

30

40

50



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 100111486
弁理士 鍛冶澤 實
- (74)代理人 100139527
弁理士 上西 克礼
- (74)代理人 100164781
弁理士 虎山 一郎
- (72)発明者 シュートウ・フェルディ
ドイツ連邦共和国、4 5 4 7 0 ミュールハイム・アン・デア・ルール、ブンゼンストラッセ、1
2
- (72)発明者 リーナルディ・ローベルト
ドイツ連邦共和国、4 5 4 6 8 ミュールハイム・アン・デア・ルール、ハンス・ベックラー - プ
ラッツ、3
- (72)発明者 マイネ・ニクラス
ドイツ連邦共和国、4 0 2 2 3 デュッセルドルフ、スウィットベルトウスストラッセ、8 1
- (72)発明者 ヒルゲルト・ヤーコブ
ドイツ連邦共和国、4 5 4 7 0 ミュールハイム・アン・デア・ルール、ローフスストラッセ、1

審査官 黒川 美陶

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 7 / 1 0 0 0 5 2 (WO , A 1)
特開2 0 1 2 - 0 4 1 3 3 6 (JP , A)
国際公開第2 0 1 2 / 0 9 7 7 8 1 (WO , A 1)
特開2 0 0 7 - 1 0 4 9 8 3 (JP , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 7 C