



(10) **DE 10 2012 109 595 A1** 2014.04.24

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2012 109 595.7**  
(22) Anmeldetag: **09.10.2012**  
(43) Offenlegungstag: **24.04.2014**

(51) Int Cl.: **C07C 29/00** (2006.01)  
**C07C 29/132** (2006.01)  
**C07C 31/18** (2006.01)  
**C07C 31/26** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Studiengesellschaft Kohle mbH, 45470, Mülheim,  
DE**

(72) Erfinder:  
**Rinaldi, Roberto, Dr., 45468, Mülheim, DE; Schüth,  
Ferdinand, Prof. Dr., 45470, Mülheim, DE; MEINE,  
Niklas, 45470, Mülheim, DE; Hilgert, Jakob, 45470,  
Mülheim, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

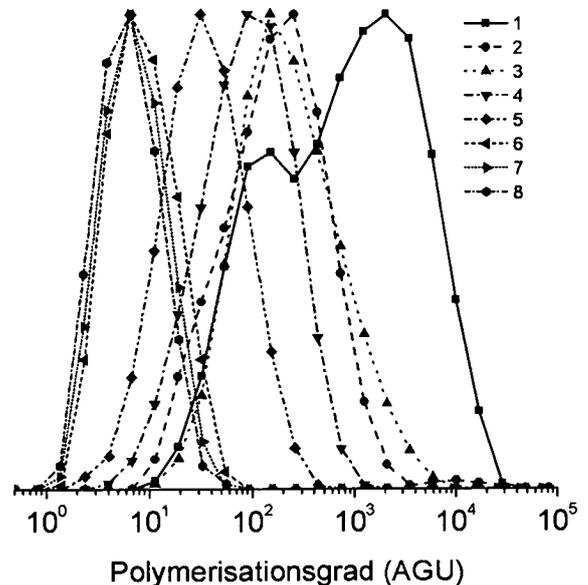
DE	10 2010 052 602	A1
DE	10 2011 012 102	A1
EP	2 011 569	A1
WO	2011/ 050 424	A1

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Gewinnung von Zuckeralkoholen mit fünf bis sechs Kohlenstoffatomen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von fünf bis sechs kohlenstoffatomhaltigen Zuckeralkoholen mit hoher Ausbeute aus cellulosehaltigen Materialien. In einem ersten Schritt werden die Ausgangsmaterialien (z.B. mikrokristalline Cellulose, alpha-Cellulose, Holz und cellulosehaltigen Rückstände, wie z.B. Zuckerrohrbagasse oder Holzspäne) mit einer Säure durch eine in flüssiger oder gasförmiger Phase durchgeführten Tränkung in engen Kontakt mit den Substraten gebracht. Zudem werden die mit Säure belegten und getrockneten Ausgangsmaterialien in einem zweiten Schritt unter Einwirkung von mechanischer Energie in Kontakt gebracht, so dass die cellulosehaltigen Materialien in wasserlösliche Produkte abgebaut werden. Anschließend werden aus den wasserlöslichen Produkten in wässriger Lösung in einem dritten Schritt durch hydrolytische Hydrierung mittels eines metallhaltigen Katalysators unter Wasserstoffdruck in hoher Selektivität und in hoher Ausbeute Zuckeralkohole mit fünf bis sechs Kohlenstoffatomen gewonnen.



**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Zuckeralkoholen mit fünf bis sechs Kohlenstoffatomen in hoher Ausbeute aus cellulosehaltigen Materialien. In einem ersten Schritt werden die cellulosehaltigen Ausgangsmaterialien (z.B. mikrokristalline Cellulose, alpha-Cellulose, Holz und cellulosehaltigen Rückstände, wie z.B. Zuckerrohrbagasse oder Holzspäne) mit einer Säure durch eine in flüssiger oder gasförmiger Phase durchgeführten Tränkung oder Imprägnierung in engen Kontakt mit den Substraten gebracht. Weiterhin werden die mit Säure belegten und vorzugsweise getrockneten Ausgangsmaterialien in einem zweiten Schritt unter Einwirkung von mechanischer Energie in Kontakt gebracht, so dass die cellulosehaltigen Materialien in wasserlösliche Produkte abgebaut werden. Anschließend werden in einem dritten Schritt aus den wasserlöslichen Produkten in wässriger Lösung durch hydrolytische Hydrierung mittels eines metallhaltigen Katalysators unter Wasserstoffdruck in hoher Selektivität und in hoher Ausbeute fünf bis sechs Kohlenstoffatome enthaltende Zuckeralkohole gewonnen.

**[0002]** Die Verwendung von Biomasse als Basismaterial für Brennstoffe und für chemische Grundstoffe ist derzeit Gegenstand von umfangreichen Untersuchungen. Cellulose, die Hauptkomponente von lignocellulosehaltiger Biomasse, wird als mögliches Rohmaterial angesehen. Um geeignete und bearbeitbare Produkte zu erhalten, muss die Cellulose in kleinere Moleküle aufgebrochen werden.

**[0003]** Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde versucht, Cellulose durch nichtkatalytisch unterstütztes mechanisches Vermahlen in kleinere Moleküle umzuwandeln. Grohn et al. (Journal of Polymer Science 1958, 30, 551) entwickelten ein Verfahren zum Umwandeln von Cellulose in wasserlösliche Produkte mit einer Umwandlungsrate von 90 %, in welchem die Cellulose 900 Stunden in einem Stahlkessel vermahlen wurde.

**[0004]** Im Stand der Technik wurden Kugelmöhlen üblicherweise eingesetzt, um die Kristallinität der Cellulose herabzusetzen. Eines der ersten Beispiele ist die Anwendung von Kugelmöhlen, um die enzymatische Hydrolyse von reinen und komplexen Cellulosematerialien zu verbessern (M. Mandels, L. Hontz, J. Nystrom, Biotechnol. Bioeng. 1974, 16, 1471

**[0005]** Ein weiterer Versuch, Cellulose katalytisch zu hydrolysieren, ist in der WO 2009/061750 offenbart, in welcher ein Verfahren zur Herstellung von löslichen Zuckern aus einem cellulosehaltigen Material offenbart wird. Das cellulosehaltige Material wird mit einer festen Säure in Kontakt gebracht und über einen längeren Zeitraum miteinander vermahlen, um so ein Produkt aus löslichen Zuckern zu erhalten. Die verwendete feste Säure hat jedoch den Nachteil, dass sich während des Verfahrens quasi verbraucht wird, mit der Folge, dass die katalytische Aktivität im Laufe der Verfahrensführung nachlässt und auch eine Rückgewinnung des Katalysators nicht vollständig möglich ist. Dazu ist die Umwandlung der cellulosehaltigen Materialien in wasserlösliche Substanzen nicht vollständig.

**[0006]** Ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von wasserlöslichen Zuckeroligomeren ist aus der DE10 2010 052 602-A1 bekannt, ohne dass die Produkte weiteren Verarbeitungsschritten unterzogen wurden.

**[0007]** Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem auf einfache und effiziente Weise fünf bis sechs Kohlenstoffatome enthaltende Zuckeralkohole aus cellulosehaltigen Materialien in hoher Ausbeute hergestellt werden können.

**[0008]** Aus der EP2011569 und der WO 2011050424 ist die Verwendung von Übergangsmetallhaltigen Katalysatoren für solche Verfahren zum Abbau von Cellulose grundsätzlich bekannt. Aus mehreren Gründen leiden diese Verfahren unter aufwendigen Verfahrensschritten und niedrigen Ausbeuten.

**[0009]** Unter Berücksichtigung der Erkenntnis, dass eine Vorbehandlung für die effiziente Umwandlung der Cellulose in wasserlösliche Oligomere notwendig sein dürfte, haben die Erfinder herausgefunden, dass die mit einer katalytischen Menge einer starken Säure (z.B., HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und weiteren) durch eine in flüssiger oder gasförmiger Phase durchgeführten Tränkung, erfindungsgemäß auch als Imprägnierung bezeichnet, der cellulosehaltigen Ausgangsmaterialien ein sehr wichtiger Schritt ist, um unter Einwirkung von mechanischen Kräften auf die mit Säure belegten und vorzugsweise getrockneten Ausgangsmaterialien vollständig wasserlösliche Oligomere mit Molekulargewichten niedriger als 2000 Dalton zu erhalten, die dann unmittelbar, bevorzugt ohne weitere Aufbereitung einer Hydrierungsbehandlung in wässriger Lösung mittels eines Übergangsmetallhaltigen Katalysators unterzogen werden können und, damit fünf bis sechs Kohlenstoffatome enthaltende Zuckeralkohole in hoher Ausbeute herzustellen.

**[0010]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Gewinnung von Zuckeralkoholen mit fünf bis sechs Kohlenstoffatomen aus cellulosehaltigem Material oder Mischungen davon, bei dem das cellulosehaltige Material durch eine in flüssiger oder gasförmiger Phase durchgeführte Tränkung mit einer Säure in engen Kontakt gebracht wird, das mit der Säure belegte und vorzugsweise getrocknete cellulosehaltige Material einer mechanischen Behandlung zur Reduzierung des Polymerisationsgrades des cellulosehaltigen Materiales unterzogen wird, wobei die mechanische Behandlung mindestens solange durchgeführt wird, bis die Abbau- oder Spaltprodukte des cellulosehaltigen Materials zu mehr als 60 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, besonders mehr als 80 Gew.-%, ganz besonders mehr als 90 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte cellulosehaltige Material wasserlöslich sind, das erhaltene Reaktionsprodukt einer Hydrierungsbehandlung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysator mit einem Gehalt an Übergangsmetall, ausgewählt aus den Metallen der Gruppen 3 bis 10 des Periodensystems (IUPAC) oder Mischungen davon, vorzugsweise in wässriger Lösung bei einer Temperatur von mehr als 80°C und einem erhöhten Wasserstoffdruck, unterworfen wird. Wenn erfindungsgemäß von cellulosehaltigem Material gesprochen wird, sind damit auch Mischungen mehrerer cellulosehaltiger Materialien, die auch voneinander verschieden sein können, umfasst.

**[0011]** Überraschenderweise wurde herausgefunden, dass durch die katalytische Hydrierung von den unter Einwirkung von mechanischen Kräften abgebauten cellulosehaltigen Materialien in Wasser lösliche Produkte in hoher Ausbeute von Zuckeralkoholen mit fünf bis sechs Kohlenstoffatomen hergestellt werden können, wenn die bevorzugt getrocknete und feste Cellulose bzw. das cellulosehaltige Material in Gegenwart einer bevorzugt starken Säure, beispielsweise einer anorganischen und/oder organischen Säure oder Mischungen davon, mechanisch behandelt wird und die so erhaltenen wasserlöslichen Reaktionsprodukte, bevorzugt ohne Aufreinigung, einer hydrolytischen Hydrierung in wässriger Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators unterworfen werden. Es werden fünf bis sechs kohlenstoffatomhaltige Zuckeralkohole wie Hexitole und Xylitol ohne eine nennenswerte Bildung von weiteren Nebenprodukten erhalten.

**[0012]** Dabei ist das cellulosehaltige Material nicht auf bereits gereinigte Cellulosen oder bestimmte Cellulosen beschränkt, selbst unbehandelte Naturprodukte wie Heu und Fichtenholz können mit Ausbeuten von mindestens 75 % bzw. 87 % nach 2 Stunden Vermahlung, Buchenholz oder Zuckerrohrbagasse sogar mit Ausbeuten über 99 % in wasserlösliche Produkte nach 2 Stunden Vermahlung umgewandelt werden, die dann der hydrolytischen Hydrierungsbehandlung unterworfen werden können.

**[0013]** Soweit in der vorliegenden Anmeldung der Begriff Cellulose verwendet wird, bedeutet dieser, dass es sich hier um reine Cellulose oder cellulosehaltige Materialien handelt. Es können sowohl Naturprodukte, wie Holz, Gräser, auch chemisch reine Cellulosen und cellulosehaltige Materialien eingesetzt werden.

**[0014]** Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Säure, ausgewählt aus anorganischen Säuren, organischen Säuren oder Mischungen davon, eingesetzt. Dabei wird die Säure im erfindungsgemäßen Verfahren in katalytischen Mengen eingesetzt. Vorzugsweise wird die Säure in einer Menge von 0,0001 bis 1 mmol pro g Cellulose eingesetzt.

**[0015]** Die Tränkung von den cellulosehaltigen Substraten mit einer starken Säure wird in einer verdünnten sauren Lösung (0,0001 bis zu 6 mol/l) der Säure in einem Lösungsmittel mit einem niedrigen Siedepunkt (z.B., Dimethylether, Diethylether, Methylethylether, tert-Butylmethylether, Aceton, Pentan, Hexan, Heptan, superkritisches Kohlenstoffdioxid, Ethylacetat, Methylacetat, Methanol, Dichlormethan, u. w.) oder Mischungen davon, das in einem nächsten Verfahrensschritt einfach entfernt werden kann, beispielsweise durch Anlegen eines Unterdruckes oder Zuführen von Wärme.

**[0016]** Um einen Verfahrensschritt zum Entfernen des Lösungsmittels umgehen zu können, kann das Substrat alternativ mit einer gasförmigen Säure behandelt werden. In diesem Fall kann Cellulose oder das cellulosehaltige Material gasförmigem HCl, SO<sub>3</sub> oder anderen gasförmigen Säuren ausgesetzt werden. Falls gewünscht, kann aber auch eine Kombination der Tränkung mit der Imprägnierung auf gasförmigem Wege, auch mit verschiedenen Säuren, erfolgen

**[0017]** Besonders gute Umwandlungsergebnisse werden erhalten, wenn die anorganische Säure einen pKs-Wert < 3 aufweist, vorzugsweise liegt der pKs-Wert zwischen -14 und 2. Geeignete Beispiele für anorganische Säuren sind Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid, Salzsäure, Phosphorsäure, Phosphorwolframsäure und Salpetersäure, wobei Salpetersäure weniger bevorzugt ist.

**[0018]** Besonders gute Umwandlungsergebnisse werden auch erhalten, wenn die organische Säure einen pKs-Wert < 3 aufweist, vorzugsweise liegt der pKs-Wert zwischen -14 und 2. Geeignete Beispiele für organi-

sche Säuren sind Benzolsulfonsäuren und ihre Derivate, Halogenalkancarbonsäure, wie Trifluoressigsäure, oder Methansulfonsäure, Trifluoressigsäure und Oxalsäure und Derivaten davon.

**[0019]** Es können auch Gemische der voranstehenden Säuren eingesetzt werden. Bevorzugt sind Säuren mit einem pKs-Wert kleiner als -2.

**[0020]** Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als bedeutsam erwiesen, dass die Säure nicht unmittelbar mit der Cellulose in Kontakt gebracht wird, sondern das cellulosehaltige Material in einem ersten Verfahrensschritt mit einer Lösung der Säure in einem geeigneten Lösungsmittel und/oder mit einer gasförmigen Säure imprägniert wird. Sollte die Tränkung in einer Lösung stattfinden, sind solche Lösungsmittel, die die Reaktion nicht negativ beeinflussen, geeignet, wie Wasser und organische Lösungsmittel wie Diethylether, Dichlormethan, Ethanol, Methanol, THF, Aceton; Benzol, leichtere Kohlenwasserstoffe (z.B., vier bis sieben kohlenstoffatomhaltigen Kohlenwasserstoffen) und jedes andere polare oder unpolare Lösungsmittel, in welchem die eingesetzte Säure löslich ist, oder das eine gute Vermischung von Cellulose und Säure in einer Dispersion ermöglicht, und welches einen Siedepunkt von 100 °C und darunter hat. In diesem möglichen Verfahrensschritt wird die Lösung bzw. Dispersion der Säure mit dem cellulosehaltigen Material vermischt und gegebenenfalls für einige Zeit von bis zu einigen Stunden, besonders bis zu 2 Stunden, stengelassen.

**[0021]** Vor der mechanischen Behandlung der Cellulose wird das Lösungsmittel, beispielsweise durch Filtration und/oder Verdampfung, wieder entfernt. Insbesondere, wenn als Lösungsmittel ein niedrigsiedendes Lösungsmittel mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von 30 bis 80°C eingesetzt wird, kann dieses auf einfache Weise, entweder durch leichtes Erwärmen und/oder durch Anlegen eines Unterdrucks wieder entfernt werden. Die Säure, die üblicherweise einen höheren Siedepunkt hat, verbleibt auf dem Cellulosematerial. Anschließend kann die, mechanische Behandlung der Cellulose in Gegenwart der Säure erfolgen. Es wurde festgestellt, dass der Umwandlungsgrad der Cellulose durch das Imprägnieren des Cellulosematerials mit anorganischer und/oder organischer Säure in Gegenwart eines Lösungsmittels wesentlich gesteigert werden kann.

**[0022]** Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird das mit Säure belegte und vorzugsweise getrocknete cellulosehaltige Material eine Restfeuchtigkeit von weniger als 20 Gew.-%, besonders weniger als 16 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des imprägnierten cellulosehaltigen Materials, aufweisen. Vorzugsweise wird im weiteren Verfahren ein cellulosehaltiges Material verwendet, das eine Restfeuchtigkeit im Bereich von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des imprägnierten cellulosehaltigen Materials, aufweist, was, falls erforderlich, durch Trocknen erreicht werden kann.

**[0023]** Die mechanische Behandlung der mit Säure belegten und getrockneten cellulosehaltigen Substrate kann beispielsweise durch Vermahlen, Extrudieren oder Kneten erfolgen. Als Mühlen können solche eingesetzt werden, die unter Verwendung von Mahlkörpern das Mahlgut zerkleinern, wie z. B. Schwingmühlen, Rührwerksmühlen, Rührwerkskugelmühlen, Kugelmühlen usw. Besonders bevorzugt sind Kugelmühlen. Als Extruder können alle aus dem Stand der Technik bekannte Extruder zur Anwendung kommen. Wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer Kugelmühle, beispielsweise in einer Planetenkugelmühle, durchgeführt, so haben sich Drehzeiten von 400 bis 1.200, vorzugsweise 800 bis 1.000 U/min als geeignet erwiesen. Die Drehzahl kann bei großtechnischen Anlagen auch niedriger sein, der Fachmann wird aber in Abhängigkeit von dem eingesetzten Material und der verwendeten Mühle die Drehzahl so festlegen können, dass ein optimiertes Ergebnis erzielt werden kann. Die Reaktionszeit, d. h. die Zeit, in welcher die mechanische Behandlung erfolgt, beträgt üblicherweise von 0,01 bis 24 Stunden, wobei Zeiträume von 1,5 bis 12, besonders 2 bis 6 Stunden ausreichend sind, um eine Mischung von Produkten mit einem Molekulargewicht niedriger als 2000 Da bzw. vollständig wasserlösliche Produkte zu gewinnen.

**[0024]** Die mechanische Behandlung wird erfindungsgemäß mindestens solange durchgeführt, bis die Abbau- oder Spaltprodukte des cellulosehaltigen Materials zu mehr als 60 Gew.-%, bevorzugt mehr als 70 Gew.-%, besonders mehr als 80 Gew.-%, ganz besonders mehr als 90 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte cellulosehaltige Material wasserlöslich sind. Dies ist in der Regel der Fall, wenn der Polymerisationsgrad der Cellulosefragmente weniger als 15 Anhydroglucoseeinheiten beträgt. Dies wird in Abhängigkeit von der eingesetzten Vorrichtung zur mechanischen Behandlung und der Menge des eingesetzten cellulosehaltigen Materials in der Regel mit einer Behandlungsdauer von 2 bis 6 Stunden erreicht, wobei diese Verfahrensdauer vom Fachmann in Kenntnis der verwendeten Anlage und der eingesetzten cellulosehaltigen Materialien bestimmt werden kann.

**[0025]** Wie oben festgehalten, können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nahezu quantitative Umwandlungen der Cellulosematerialien zu wasserlöslichen Produkten erreicht werden. Es werden wasserlösliche Cel-

lulose-Oligomere, Cellobiose und weitere Produkte erhalten, wobei die Bildung von Nebenprodukten (z.B., 5-Hydroxymethylfurfural, Furfural, Levulinsäure, usw.) weitgehend vermieden werden kann.

**[0026]** Die erhaltenen Produkte, im Rahmen der Erfindung hier auch als Cellulose-Spaltprodukte bezeichnet, die, insbesondere nach Mahlen in einer Kugelmühle, in Pulverform vorliegen, werden, gegebenenfalls unter Abtrennen nicht wasserlöslicher Rückstände, in Wasser gelöst und einer Hydrierungsbehandlung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators, der in der Regel eine Menge von bis zu 10 Gew.-%, Übergangsmetall bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten Übergangsmetalls enthält, unterzogen.

**[0027]** Dazu kann die Hydrierungsbehandlung in einem Autoklaven unter Erhitzung einer wässrigen Lösung der erhaltenen Abbau- oder Spaltprodukte des cellulosehaltigen Materials auf eine Temperatur von mehr als 80°C, besonders zwischen 100° und 200°C, insbesondere von 120° bis 160°C, in Gegenwart des Katalysators bei einem Wasserstoffdruck von 10 bis 100 bar, besonders 30 bis 70 bar, insbesondere 40 bis 60 bar, bei einer Temperatur von mehr als 140°C, besonders zwischen 150° und 200°C, über einen Zeitraum von 0,25 bis 24 Stunden, besonders von 0,5 bis 12 Stunden, insbesondere von 1 bis 6 Stunden durchgeführt werden.

**[0028]** Ebenso kann eine Erhitzung einer wässrigen Lösung der erhaltenen Abbau- oder Spaltprodukte des cellulosehaltigen Materials bei einer Temperatur von mehr als 80°C, besonders zwischen 100° und 200°C, insbesondere von 120° bis 160°C, besonders zwischen 130° und 150°C, über einen Zeitraum von 0,5 bis 24 Stunden, besonders von 0,25 bis 12 Stunden, insbesondere von 2 bis 6 Stunden durchgeführt werden, eventuell entstandene feste Rückstände durch Filtration abgetrennt werden, und dann der Katalysator zu dem Filtrat der erhitzten wässrigen Lösung zugeben werden und die Hydrierungsbehandlung in einem Autoklaven bei einem Wasserstoffdruck von 10 bis 100 bar, besonders 30 bis 70 bar, insbesondere 40 bis 60 bar, bei einer Temperatur von mehr als 140°C, besonders zwischen 150° und 200°C, über einen Zeitraum von 0,25 bis 24 Stunden, besonders von 0,5 bis 12 Stunden, insbesondere von 1 bis 6 Stunden durchgeführt werden.

**[0029]** Obgleich im erfindungsgemäßen Verfahren übergangsmetallhaltige Katalysatoren, die ein einfaches metallisches Element oder Legierungen von metallischen Elementen, deren Normalpotential jeweils positiv gegenüber der Wasserstoffelektrode ist, so dass die metallische Elemente oder deren Legierungen von verdünnten Säuren nicht angegriffen werden, sein können und die aus den Gruppen 3 bis 11 des Periodensystems ausgewählt werden können, wie z.B. Pt, Ni, Cu, Ru, Rh, zur Hydrierung eingesetzt werden können, ist die Verwendung eines Katalysators mit einem Gehalt an Metall, ausgewählt aus den Elementen der 8. bis 11. Gruppe (IUPAC) der 4. bis 6. Periode wie Nickel, Kupfer, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin und Rhenium, auf einem Träger, der von verdünnten Säuren nicht angegriffen wird, bevorzugt. Metalloxide oder gemischten Oxide von Si, W, V, Al, Ti, Ce, Zr, Sc, Y, Zr, Ta, Nb, Cr, Mo und/oder Lanthaniden, oder kohlenstoffhaltige Katalysatorträger (z.B. Aktivkohlen) sind vorteilhaft. Beispielhaft sind als Träger Metalloxide oder gemischte Oxide von Si, W, V, Al, Ti, Ce, Zr, Sc, Y, Zr, Ta, Nb, Cr, Mo und/oder Lanthaniden, oder kohlenstoffhaltige Katalysatorträger (z.B. Aktivkohlen), wie SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> und davon gemischten Oxide oder Aktivkohle genannt. Der Hydrierungskatalysator der Erfindung umfasst besonders Ruthenium, das in reduzierter, hochdispersierter Form auf einem porösen Kohlenstoffträger vorliegt. Der Katalysator umfasst mindestens 0,1 Gew.-% Ru, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, um eine zumindest ausreichende Katalysatoraktivität sicherzustellen. Vorzugsweise liegen die Metallbeladungen auf dem Kohlenstoffträger bei 0,5 bis 10,0 Gew.-%, besonders 3 bis 7 Gew.-% Ruthenium, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

**[0030]** Die Recycling-Experimente mit Ru auf Aktivkohle-Katalysator zeigten, dass Ru/C sehr stabil ist, selbst wenn H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Reaktionslösung angewendet wird. Nach 6-maligem Einsatz des Katalysators belegt eine EDX-Analyse des Katalysatormaterials, dass keine Änderung im nominalen Gehalt an Ru dispergiert auf kohlenstoffhaltigen Träger stattfand. Eine TEM-Analyse zeigte, dass die Ru-Nanopartikel auf dem Träger durch eine Behandlung des Katalysators für 1 Std unter 100 bar Wasserstoffdruck bei 160 °C vergrößert werden. Jedoch bleibt die hohe Selektivität und Aktivität des Katalysators praktisch unverändert. Dementsprechend können fünf bis sechs kohlenstoffatomhaltige Zuckeralkohole in hohen Ausbeuten gewonnen werden.

**[0031]** Es hat es sich gezeigt, dass der Metallkatalysator wie der Ru/C-Katalysator für das Verfahren gemäß der Erfindung bevorzugt einer Aktivierungsbehandlung bei Temperaturen von mehr als 140°C, besonders mehr als 160°C, und bis zu 250°C, bei einem Wasserstoffdruck von mindestens 40 bar, besonders mindestens 50 bar, über einem Zeitraum von 0,25 bis 2 Stunden in einem Autoklaven unterzogen wird, um eine Vorhydrierung des Katalysators und somit eine verbesserte Aktivität für die hydrolytische Hydrierung der Cellulose-Spaltprodukte bereits zu Beginn der Hydrierung der Spaltprodukte zu ermöglichen. Es ist aber ebenso möglich, den Katalysator in nicht-aktivierter Form einzusetzen, und die Reaktivität wird bei der Hydrierung im erfindungsge-

mäßigen Verfahren gesteigert. Die hydrolytische Hydrierung wird somit erfindungsgemäß besonders bei einem Druck von 10 bis 100 bar, ganz besonders 30 bis 70 bar, insbesondere 40 bis 60 bar und bei einer Temperatur von mehr als 140°C, besonders zwischen 150° und 200°C durchgeführt.

**[0032]** Die Reaktionszeit, in welcher die hydrolytische Hydrierung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt wird, beträgt üblicherweise von 0,25 bis 24 Stunden, wobei Zeiträume von 0,5 bis 12, besonders 1 bis 6 Stunden zumeist ausreichend sind.

**[0033]** Nach Ende der Hydrierung kann der Katalysator abfiltriert und erneut eingesetzt werden, ohne dass es zu einer Abnahme der Aktivität infolge Verstopfens der Katalysatorporen durch Celluloseabbauprodukte kommt, wie es bei Verfahren zur Hydrierung von Cellulose nach dem Stand der Technik zu beobachten ist.

**[0034]** Auch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die durch das mechanokatalytische Verfahren entstehenden Produkte vollständig wasserlöslich sind, erlaubt dieser Vorteil, dass die Verarbeitung der Produktmischung in einem kontinuierlichen Reaktor mittels eines Festkörperkatalysators durchgeführt werden kann, was prozeßtechnisch von großem Vorteil ist. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich selbstverständlich ebenso batchweise durchführen.

**[0035]** Die vorliegende Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert, ohne die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

**[0036]** Mikrokristalline Cellulose (Aldrich, 500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gegeben. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Umsatz wurde durch die Gewichts Differenz von Cellulose berechnet. Der Umsatz betrug 8%. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol, Sorbitan) betrug 0 %, die Ausbeute für Xylitol betrug 0 %, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,8 %.

### Beispiel 2

**[0037]** Mikrokristalline Cellulose (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Eine Probe der erhaltenen Pulver wurde mit Phenylisocyanat für die GPC-Analyse derivatisiert. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Umsatz wurde durch die Gewichts Differenz von Cellulose berechnet. Der Umsatz betrug 19 %. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol, Sorbitan) betrug 0,1 %, die Ausbeute für Xylitol betrug 0,2 %, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,8 %.

### Beispiel 3

**[0038]** Mikrokristalline Cellulose (500 mg) wurde in eine 0,05 M Schwefelsäure-Lösung (10 ml) gegeben. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem

**[0039]** Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Umsatz wurde durch die Gewichts Differenz von

Cellulose berechnet. Der Umsatz betrug 13 %. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol, Sorbitan) betrug 5,6 %, die Ausbeute für Xylitol betrug 0,9 %, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,7 %.

#### Beispiel 4

**[0040]** Mikrokristalline Cellulose (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in 0,05 M Schwefelsäure (10 ml) gegeben. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Umsatz wurde durch die Gewichtsdiﬀerenz von Cellulose berechnet. Der Umsatz betrug 55 %. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol, Sorbitan) betrug 44,7 %, die Ausbeute für Xylitol betrug 3,0 %, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,5 %.

#### Beispiel 5

**[0041]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Eine Probe des so erhaltenen Pulvers wurde mit Phenylisocyanat für die GPC-Analyse derivatisiert. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gegeben. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Umsatz wurde durch die Gewichtsdiﬀerenz von Cellulose berechnet. Der Umsatz betrug 32 %. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol, Sorbitan) betrug 9,0 %, die Ausbeute für Xylitol betrug 1,3 %, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,8 %.

#### Beispiel 6

**[0042]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 1 Stunde vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Eine Probe der erhaltenen Pulver wurde mit Phenylisocyanat für die GPC-Analyse derivatisiert. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gegeben. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Umsatz wurde durch die Gewichtsdiﬀerenz von Cellulose berechnet. Der Umsatz betrug 96%.

**[0043]** Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol, Sorbitan) betrug 71,8%, die Ausbeute für Xylitol betrug 5,5%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 6,5%.

#### Beispiel 7

**[0044]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so

erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Eine Probe der erhaltenen Pulver wurde mit Phenylisocyanat für die GPC-Analyse derivatisiert. Das so erhaltene Pulver war vollständig wasserlöslich. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Umsatz wurde durch die Gewichtsdiﬀerenz von Cellulose berechnet. Der Umsatz betrug 100%. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol, Sorbitan) betrug 87,6%, die Ausbeute für Xylitol betrug 5,3%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 4,3%.

#### Beispiel 8

**[0045]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**[0046]** Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 3 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Eine Probe der erhaltenen Pulver wurde mit Phenylisocyanat für die GPC-Analyse derivatisiert. Das Pulver war vollständig wasserlöslich. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Umsatz wurde durch die Gewichtsdiﬀerenz von Cellulose berechnet. Der Umsatz betrug 100%. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol, Sorbitan) betrug 79,6%, die Ausbeute für Xylitol betrug 6,0%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 3,6%.

#### Beispiel 9

**[0047]**  $\alpha$ -Cellulose (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Eine Probe der erhaltenen Pulver wurde mit Phenylisocyanat für die GPC-Analyse derivatisiert. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in 0,05 M Schwefelsäure (10 ml) gelöst. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Umsatz wurde durch die Gewichtsdiﬀerenz von Cellulose berechnet. Der Umsatz betrug 62%.

**[0048]** Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol, Sorbitan) betrug 32%, die Ausbeute für Xylitol betrug 12,6%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 1,6%.

#### Beispiel 10

**[0049]**  $\alpha$ -Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Eine Probe des so erhaltenen Pulvers wurde mit Phenylisocyanat für die GPC-Analyse derivatisiert. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Eine Probe der erhaltenen Pulver wurde mit Phenylisocyanat für die GPC-Analyse derivatisiert. Das so erhaltene Pulver

(500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Umsatz wurde durch die Gewichts-differenz von Cellulose berechnet. Der Umsatz betrug 100%. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol, Sorbitan) betrug 85,9%, die Ausbeute für Xylitol betrug 13,7%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,4%.

#### Beispiel 11

**[0050]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

**[0051]** Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Der Filterkuchen wurde mit Wasser (60 ml) und Aceton (60 ml) gewaschen, getrocknet und mehrmals als Katalysator eingesetzt, indem er zu einer wie in diesem Beispiel beschriebenen frisch dargestellten Lösung von schwefelsäureimprägnierte vermahlener mikrokristalline Cellulose (500 mg) in Wasser (10 ml) gegeben wurde. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Nach dem ersten Versuch betrug die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) 81,3%, die Ausbeute für Xylitol betrug 5,7%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 6,0%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 1,2%. Nach dem zweiten Versuch betrug die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) 85,1%, die Ausbeute für Xylitol betrug 5,7%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 5,8%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 1,0%. Nach dem dritten Versuch betrug die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) 85,2%, die Ausbeute für Xylitol betrug 4,6%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 5,3%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,8%. Nach dem vierten Versuch betrug die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) 85,9%, die Ausbeute für Xylitol betrug 3,8%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 4,7%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 1,0%. Nach dem fünften Versuch betrug die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) 89,0%, die Ausbeute für Xylitol betrug 3,9%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 4,5%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 1,0%. Nach dem sechsten Versuch betrug die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) 86,2%, die Ausbeute für Xylitol betrug 3,8%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 4,6%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,8%.

#### Beispiel 12

**[0052]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Der Katalysator wurde vor der Reaktion aktiviert. Dazu wurde Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde in Wasser (10 ml) suspendiert. Die Suspension wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar für 1 h auf 160 °C erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert, gewaschen (60 ml Wasser, 60 ml Aceton) und getrocknet, bevor er zu der Lösung gegeben wurde. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 140 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole

(Sorbitol, Mannitol) betrug 77,7%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 2,8%, die Ausbeute für Xylitol betrug 3,7%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 6,1%.

## Beispiel 13

**[0053]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als nicht-aktivierter Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 140 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) betrug 54,5%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 1,6%, die Ausbeute für Xylitol betrug 2,2%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,4%.

## Beispiel 14

**[0054]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Der Katalysator wurde vor der Reaktion aktiviert. Dazu wurde Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde in Wasser (10 ml) suspendiert. Die Suspension wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar für 1 h auf 160 °C erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert, gewaschen (60 ml Wasser, 60 ml Aceton) und getrocknet, bevor er zu der Lösung gegeben wurde. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 150 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) betrug 90,1%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 4,3%, die Ausbeute für Xylitol betrug 4,6%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,9%.

## Beispiel 15

**[0055]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als nicht-aktivierter Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 150 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) betrug 84,6%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 4,2%, die Ausbeute für Xylitol betrug 3,6%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 0,7%.

## Beispiel 16

**[0056]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in

einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Der Katalysator wurde vor der Reaktion aktiviert. Dazu wurde Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) in Wasser (10 ml) suspendiert. Die Suspension wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar für 1 h auf 160 °C erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert, gewaschen (60 ml Wasser, 60 ml Aceton) und getrocknet, bevor er zu der Lösung gegeben wurde. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde.

**[0057]** Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) betrug 83,8%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 6,6%, die Ausbeute für Xylitol betrug 6,4%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 2,9%.

#### Beispiel 17

**[0058]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als nicht-aktivierter Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 160 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) betrug 82,0%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 5,6%, die Ausbeute für Xylitol betrug 5,3%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 2,1%.

#### Beispiel 18

**[0059]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Der Katalysator wurde vor der Reaktion aktiviert. Dazu wurde Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) in Wasser (10 ml) suspendiert. Die Suspension wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar für 1 h auf 200 °C erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert, gewaschen (60 ml Wasser, 60 ml Aceton) und getrocknet, bevor er zu der Lösung gegeben wurde. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 130 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) betrug 78,9%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 2,2%, die Ausbeute für Xylitol betrug 2,9%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 1,6%.

#### Beispiel 19

**[0060]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde als nicht-aktivierter Katalysator hinzugegeben. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 130 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen

der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) betrug 46,0%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 0,0%, die Ausbeute für Xylitol betrug 2,3%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 4,3%.

#### Beispiel 20

**[0061]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Der Katalysator wurde vor der Reaktion aktiviert. Dazu wurde Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde in Wasser (10 ml) suspendiert. Die Suspension wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar für 1 h auf 200 °C erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert, gewaschen (60 ml Wasser, 60 ml Aceton) und getrocknet, bevor er zu der Lösung gegeben wurde. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 140 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) betrug 86,7%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 6,7%, die Ausbeute für Xylitol betrug 6,7%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 1,8%.

#### Beispiel 21

**[0062]** Mikrokristalline Cellulose (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,20 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 2 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. Das so erhaltene Pulver (500 mg) wurde in Wasser (10 ml) gelöst. Der Katalysator wurde vor der Reaktion aktiviert. Dazu wurde Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde in Wasser (10 ml) suspendiert. Die Suspension wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar für 1 h auf 200 °C erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert, gewaschen (60 ml Wasser, 60 ml Aceton) und getrocknet, bevor er zu der Lösung gegeben wurde. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 150 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für C6-Zuckeralkohole (Sorbitol, Mannitol) betrug 89,2%, die Ausbeute für Sorbitan betrug 4,2%, die Ausbeute für Xylitol betrug 4,5%, andere identifizierte Verbindungen ergaben zusammen eine Ausbeute von 1,0%.

#### Beispiel 22

**[0063]** Buchenholzsägespäne wurden mit einem Küchenmixer zu einem Pulver verarbeitet. Das Pulver wurde gesiebt und der Anteil mit Partikeln, die kleiner als 250 µm waren, wurde weiterverwendet. Dieses Pulver (10 g) wurde in tert-Butylmethylether (150 ml) dispergiert und Schwefelsäure (0,52 mL, 95–97 %, Handelsprodukt der Firma J. T. Baker, USA) wurde tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde 1 Stunde gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das in so erhaltene Pulver (1,00 g) wurde in einem Stahlbecher mit Stahlkugeln (6 Stahlkugeln; Einzelgewicht 3,95 g) in einer Pulverisette P7 der Firma Fritsch für 3 Stunden vermahlen. Die Drehfrequenz der Hauptscheibe betrug 800 U/min. In 8 parallelen Ansätzen wurde das so erhaltene Pulver (900 mg) in Wasser (9 ml) gelöst. Die Lösung wurde für 1 Stunde auf 145 °C erhitzt, der dabei entstehende Feststoff durch Filtration abgetrennt und das Filtrat der vereinigten Ansätze mit HPLC analysiert. Die Lösung enthielt demnach Cellubiose (0,88 mg/ml), Glucose (35,99 mg/ml), Xylose (20,09 mg/ml), C6-Zuckeralkohole (Sorbitol und Mannitol: 0,54 mg/ml) Glycerin (0,28 mg/ml), Lävulinsäure (0,30 mg/ml), 5-Hydroxymethylfurfural (0,44 mg/ml) und Furfural (0,93 mg/ml). Der Katalysator wurde vor der Reaktion aktiviert. Dazu wurde Ruthenium auf Kohle (100 mg, 5 Gew.-% Ruthenium) wurde in Wasser (10 ml) suspendiert. Die Suspension wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar für 1 h

auf 200 °C erhitzt. Der Katalysator wurde abfiltriert, gewaschen (60 ml Wasser, 60 ml Aceton) und getrocknet, bevor er zu der Lösung gegeben wurde. Das Gemisch wurde in einem Autoklav unter einem Raumtemperaturwasserstoffdruck von 50 bar auf 145 °C für 1 Stunde erhitzt. Bei Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Messung der Reaktionszeit begonnen. Nach 60 min Reaktionszeit wurde der Autoklav in einem eisgekühlten Wasserbad abgekühlt, bevor er geöffnet wurde. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde zur Bestimmung der Produktausbeute mit HPLC analysiert. Die Ausbeute für die C6-Verbindungen (Sorbitol, Mannitol und Glucose) wurde relativ zur Konzentration von Glucose und Cellobiose in der Reaktionslösung vor der Reaktion berechnet. Die C6-Zuckeralkohol-Ausbeute (Sorbitol, Mannitol) betrug 84,0%, die Glucoseausbeute betrug 13,4%. Die Ausbeute für Xylitol (84,2%) und Xylose (11,7%) wurden relativ zur Konzentration von Xylose in der Reaktionslösung vor der Reaktion berechnet. Als Nebenprodukte wurden ferner Glycerin, 1, 3-Propandiol, Methanol, Lävulinsäure, Hydroxymethylfurfural und Furfural und Furansäure identifiziert.

**[0064]** Die in den vorgenannten Beispielen erwähnten Analysedaten sind in der folgenden Tabelle gegenübergestellt.

Tabelle 1 – Ergebnisse der hydrolytischen Hydrierung von nicht-bearbeiteten und kugelmahlenden Substraten.<sup>a</sup>

Nr. Substrat	Mahlzeit (h)	Reaktionsmedium	Umwandlung (%) <sup>b</sup>	Kohlenstoffausbeuten (%)					Massenbilanz (%)
				C <sub>6</sub> -Alditole	Sorbitan	Hexitole Summe	Xylitol	Andere	
1	0	H <sub>2</sub> O	8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	10
2	2	H <sub>2</sub> O	19	0.1	0.0	0.1	0.2	0.8	6
3	0	0.05 M Cellulose (MCC) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13	4.8	0.8	5.6	0.9	0.7	55
4	2	0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55	41.6	3.1	44.7	3.0	0.5	88
5	0	H <sub>2</sub> O	32	7.8	1.2	9.0	1.3	0.8	35
6	1	H <sub>2</sub> O	96	66.8	5.0	71.8	5.5	6.5	87
7	2	H <sub>2</sub> O	100 <sup>c</sup>	82.0	5.6	87.6	5.3	4.3	97
8	3	H <sub>2</sub> O	100 <sup>c</sup>	73.9	5.7	79.6	6.0	3.6	89
9	2	0.05 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	62	32.0	0.0	32.0	12.6	1.6	75
10	2	H <sub>2</sub> O	100 <sup>c</sup>	80.3	5.6	85.9	13.7	0.4	100
11	0	0.05 M Glucose H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 <sup>c</sup>	92.6	3.7	96.3	2.1	1.6	100

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 500 mg Substrate, 10 mL Wasser, 100 mg Ru/C, 50 bar H<sub>2</sub> (r.t.), 160 °C, 1 h.

<sup>b</sup> Die Umwandlung wurde über die Gewichtsdiﬀerenz bestimmt.

<sup>c</sup> Die Substrate waren in Wasser löslich, die Lösung hatte einen pH = 1.

**[0065]** Die vorliegende Erfindung wird durch die beigefügten Figuren weiter erläutert. Dabei zeigen:

**[0066]** Fig. 1 den Polymerisationsgrad der Phenylcarbonylat-Derivate von α-Cellulose (1), MCC (2), α-Cellulose für 2 h kugelmahlen (3), MCC für 2 h kugelmahlen (4), IMCC (5), IMCC für 1 h (6), 2 h (7) and 3 h kugelmahlen (8).

**[0067]** Fig. 2 den Vergleich der Performance von Ru/C und Ru/C\* Katalysatoren bei der hydrolytischen Hydrierung von IMCC für 2 h kugelmahlen. Reaktionsbedingungen: 500 mg Substrat, 10 mL Wasser, 100 mg Katalysator, 50 bar H<sub>2</sub> (r.t.), 1 h. Die Reaktionstemperaturen sind oben in der Figur angegeben;

**[0068]** Fig. 3 das Recycling von Ru/C. Reaktionsbedingungen: 500 mg IMCC für 2h kugelmahlen, 10 mL Wasser, 100 mg Ru/C, 50 bar H<sub>2</sub> (r.t.), bei 160 °C für 1 h.

**[0069]** Fig. 4 TEM Bilder der Ru/C Katalysatoren: (a) vor der Reaktion, (b) nach einem Lauf und (c) nach 6 Läufen. Die Darstellung unten rechts zeigt die Ru-Teilchenverteilung der Katalysatorproben.

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- WO 2009/061750 [0005]
- DE 102010052602 A1 [0006]
- EP 2011569 [0008]
- WO 2011050424 [0008]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Grohn et al. (Journal of Polymer Science 1958, 30, 551) [0003]
- M. Mandels, L. Hontz, J. Nystrom, Biotechnol. Bioeng. 1974, 16, 1471 [0004]

**Patentansprüche**

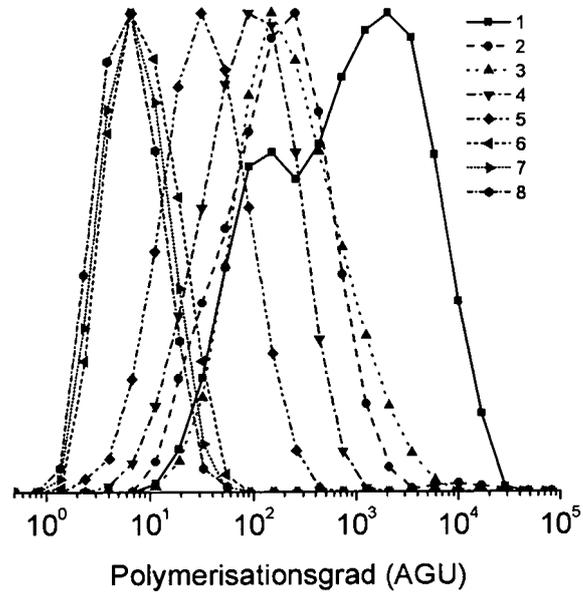
1. Verfahren zur Gewinnung von Zuckeralkoholen mit fünf bis sechs Kohlenstoffatomen aus cellulosehaltigem Material oder Mischungen davon, bei dem das cellulosehaltige Material durch eine in flüssiger oder gasförmiger Phase durchgeführte Tränkung mit einer Säure in engen Kontakt gebracht wird, das mit der Säure belegte und vorzugsweise getrocknete cellulosehaltige Material einer mechanischen Behandlung zur Reduzierung des Polymerisationsgrades des cellulosehaltigen Materials unterzogen wird, wobei die mechanische Behandlung mindestens solange durchgeführt wird, bis die Abbau- oder Spaltprodukte des cellulosehaltigen Materials zu mehr als 60 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte cellulosehaltige Material wasserlöslich sind, das erhaltene Reaktionsprodukt einer Hydrierungsbehandlung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysator mit einem Gehalt an Übergangsmetallelementen, ausgewählt aus den Elementen der Gruppen 3 bis 10 des Periodensystems (IUPAC) oder Mischungen davon, unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Säure einen pKs-Wert von -14 bis 2 hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Tränkung mit einer Lösung einer Säure in einer flüssigen Phase durchgeführt wird und nach einer Einwirkungszeit das Lösungsmittel abgetrennt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Tränkung mit einer Säure in der gasförmigen Phase durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Säure in einer katalytischen Menge, bevorzugt einer Menge von 0,0001 bis 1 mmol, besonders 0,001 bis 1 mmol, ganz besonders 0,01 bis 1 mmol pro g cellulosehaltigen Materials eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mechanische Behandlung ein Vermahlen ist, bei dem das Mahlgut in einer Mühle unter Verwendung von Mahlkörpern zerkleinert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mühle eine Schwingmühle, Rührwerksmühle, Rührwerkskugelmühle und Kugelmühle ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das nach der mechanischen Behandlung erhaltene Material einem Verfahrensschritt zur Neutralisierung der Säure unterworfen wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Hydrierungskatalysator mit einem Gehalt an Platinmetall, ausgewählt aus den Elementen der 8. bis 10. Gruppe (IUPAC) der 4. bis 6. Periode wie Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin und Rhenium, auf einem anorganischen, organischen oder hybriden Träger wie Metalloxiden oder gemischten Oxiden von Si, W, V, Al, Ti, Ce, Zr, Sc, Y, Zr, Ta, Nb, Cr, Mo und/oder Lanthaniden, oder kohlenstoffhaltigen Katalysatorträger (z.B. Aktivkohlen), wie SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> und davon gemischten Oxide oder Aktivkohle verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Hydrierungskatalysator Ruthenium in reduzierter Form auf einem porösen Kohlenstoffträger mit mindestens 0,1 Gew.-% Ru, besonders zwischen 0,5 bis 10 Gew.-% Ru, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem ein Ru/C-Hydrierungskatalysator einer Aktivierungsbehandlung bei Temperaturen von mehr als 140°C, besonders mehr als 160°C, und bis zu 250°C, bei einem Wasserstoff-Druck von mindestens 40 bar, besonders mindestens 50 bar, über einem Zeitraum von 0,5 bis 2 Stunden in einem Autoklaven unterzogen wurde.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die hydrolytische Hydrierung bei einem Wasserstoffdruck von 10 bis 100 bar, besonders 30 bis 70 bar, insbesondere 40 bis 60 bar, bei einer Temperatur von mehr als 140°C, besonders zwischen 150° und 200°C, über einen Zeitraum von 0,25 bis 24 Stunden, besonders von 0,5 bis 12 Stunden, insbesondere von 1 bis 6 Stunden durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zumindest die hydrolytische Hydrierung als kontinuierlicher Verfahrensschritt durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem der Hydrierungskatalysator nach der Hydrierung abfiltriert und für eine weitere Hydrierung bereitgestellt wird.

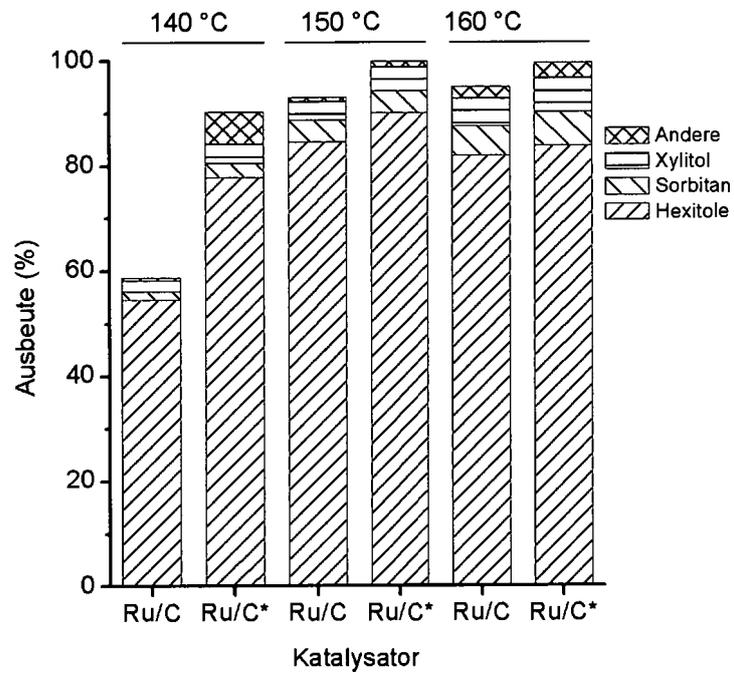
Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

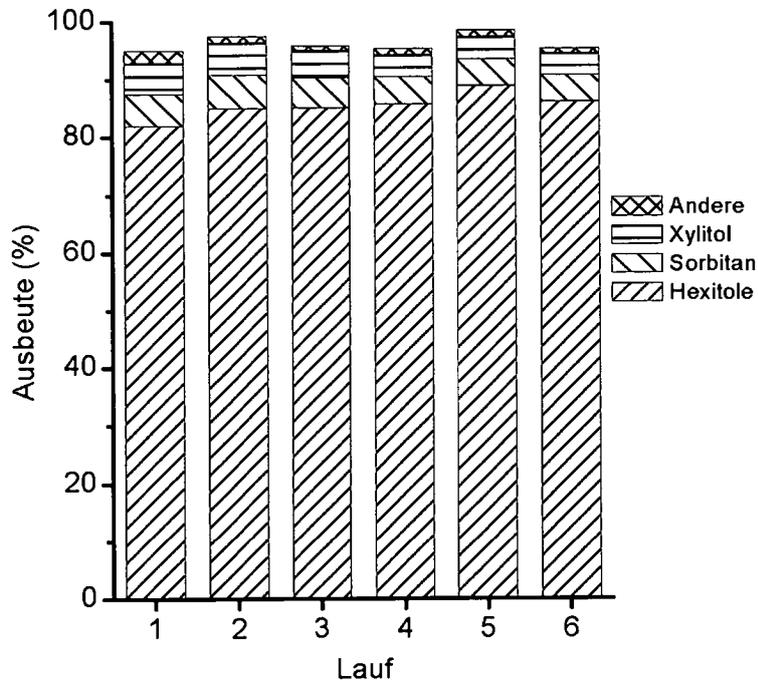
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

