

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/029667

発行日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(43) 国際公開日 平成19年3月15日(2007.3.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B01J 23/46 (2006.01)</b>	B01J 23/46 Z	4G169
<b>B01J 23/42 (2006.01)</b>	B01J 23/42 Z	4H006
<b>B01J 27/185 (2006.01)</b>	B01J 27/185 Z	4H039
<b>C07C 29/141 (2006.01)</b>	C07C 29/141	
<b>C07C 33/02 (2006.01)</b>	C07C 33/02	

審査請求有 予備審査請求有 (全 22 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願2007-534412 (P2007-534412)	(71) 出願人	304021288 国立大学法人長岡技術科学大学 新潟県長岡市上富岡町1603-1
(21) 国際出願番号	PCT/JP2006/317493	(74) 代理人	100102299 弁理士 芳村 武彦
(22) 国際出願日	平成18年9月5日(2006.9.5)	(72) 発明者	井上 泰宣 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立 大学法人長岡技術科学大学内
(31) 優先権主張番号	特願2005-259630 (P2005-259630)	(72) 発明者	西山 洋 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立 大学法人長岡技術科学大学内
(32) 優先日	平成17年9月7日(2005.9.7)	(72) 発明者	斉藤 信雄 新潟県長岡市上富岡町1603-1 国立 大学法人長岡技術科学大学内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボニル基に対する水素化用触媒、及びその製造方法、並びに該触媒を使用する不飽和アルコールの製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、簡単な工程で経済的に、高い選択率で不飽和カルボニル化合物を水素化して不飽和アルコールを製造することができるカルボニル基に対する水素化用触媒、及びその効率的な製造方法、並びに該水素化用触媒を使用する不飽和アルコールの実用的な製造方法を提供する。

本発明では、酸素を含有するガリウム化合物からなる担体上に触媒成分としてルテニウム等の貴金属を担持して水素化用触媒を構成する。ガリウム化合物としては、オキシ水酸化ガリウム、酸化ガリウム、リン酸ガリウム等を用いることができ、これらのガリウム化合物担体上に0.1~10重量%のルテニウムが担持された水素化用触媒が好適に用いられる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸素を含有するガリウム化合物担体上に貴金属が担持されたカルボニル基に対する水素化用触媒。

## 【請求項 2】

酸素を含有するガリウム化合物がオキシ水酸化ガリウム、酸化ガリウム、リン酸ガリウムから選ばれたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の水素化用触媒。

## 【請求項 3】

酸素を含有するガリウム化合物担体上に 0.1 ~ 10 重量%のルテニウムが担持されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水素化用触媒。

10

## 【請求項 4】

さらに 0.1 ~ 10 重量%の白金が担持されていることを特徴とする請求項 3 に記載の水素化用触媒。

## 【請求項 5】

1) 酸素を含有するガリウム化合物担体を水中に懸濁させる工程、  
2) 該懸濁液中に触媒活性成分である貴金属塩の溶液を加える工程、  
3) ついで水溶性還元剤を加えて触媒活性成分を還元し、担体上に触媒活性成分を析出させる工程、  
を含むことを特徴とする、酸素を含有するガリウム化合物担体上に貴金属が担持されたカルボニル基に対する水素化用触媒の製造方法。

20

## 【請求項 6】

さらに、  
4) 担体上に触媒活性成分を析出させた触媒を担体懸濁液の水相から分離する工程、及び  
5) 分離した触媒を乾燥する工程、  
を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の水素化用触媒の製造方法。

## 【請求項 7】

工程 3) の水溶性還元剤が、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、ホスフィン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化リチウムアルミニウム又はヒドラジンから選択されたものであることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の水素化用触媒の製造方法。

30

## 【請求項 8】

工程 2) の触媒活性成分がルテニウムの塩化物、硝酸塩、ニトロシル硝酸塩、酸化物、水酸化物、アセチルアセトネート錯体、ピピリジン錯体又はアンミン錯体であることを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の水素化用触媒の製造方法。

## 【請求項 9】

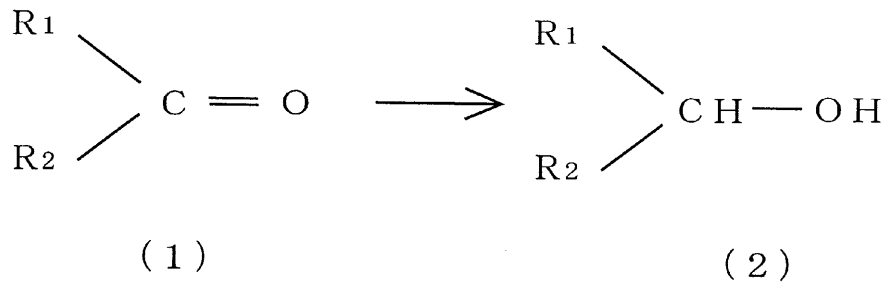
工程 3) で担体上に触媒活性成分としてルテニウムを析出させた後に、3-1) 分離した触媒を再び水中に懸濁させる工程、3-2) 該懸濁液中に白金塩の溶液を加える工程、及び、3-3) 水溶性還元剤を加えて白金塩を還元し、触媒上に更に白金を析出させる工程を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の水素化用触媒の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載された水素化用触媒の存在下に、次の式(1)で表される不飽和カルボニル化合物を水素化することを特徴とする、式(2)で表される不飽和アルコールの製造方法：

40

## 【化 1】



10

[ 式中、 $R_1$  および  $R_2$  の各々は、同一であるかあるいは異なり、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$  の飽和又は不飽和の脂肪族基、飽和又は不飽和の脂環族基、又は芳香族基を表わし、 $R_1$  および  $R_2$  の少なくとも一方はエチレン系二重結合を含有するか、あるいは  $R_1$  および  $R_2$  は一緒になってエチレン系不飽和脂環族基を形成し、前記脂肪族基、脂環族基又は芳香族基の各々は  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基、ヒドロキシ基又は  $C_1 \sim C_4$  のアルコキシ基の 1 又は 2 以上の同一又は異なる基で置換されていてもよい ]

## 【請求項 1 1】

式 ( 1 ) で表されるカルボニル化合物が、 $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物であることを特徴とする請求項 1 0 に記載の不飽和アルコールの製造方法。

20

## 【請求項 1 2】

式 ( 1 ) で表されるカルボニル化合物が、シト랄であることを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載の不飽和アルコールの製造方法。

## 【請求項 1 3】

不飽和カルボニル化合物を溶媒で希釈せずに水素化することを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれかに記載の不飽和アルコールの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガリウム化合物担体上にルテニウム ( Ru )、白金 ( Pt ) 等の貴金属が担持されたカルボニル基に対する水素化用触媒、及びその製造方法、並びに該水素化用触媒を使用して不飽和カルボニル化合物を選択的に水素化し、不飽和アルコールを製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ネロール、ゲラニオール等の不飽和アルコールは、合成樹脂、医薬品、香料等として有用な有機化合物を製造するための中間体として重要な化合物である。この不飽和アルコールは、水素化触媒の存在下に、対応する不飽和カルボニル化合物を水素化することによって製造される。

40

## 【0003】

従来、不飽和アルコールの製造に使用される水素化触媒としては種々のものが知られており、例えば炭素に担持されたルテニウム / 鉄触媒が挙げられる ( 特許文献 1、2 参照 )。また、水溶性配位子と会合したルテニウム誘導体又はルテニウムと水溶性配位子との錯塩からなる触媒も提案されている ( 特許文献 3、4 参照 )。

【特許文献 1】特開昭 5 8 - 2 7 6 4 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 4 5 5 5 号公報

【特許文献 3】特許第 2 5 2 0 4 6 1 号公報

50

【特許文献4】特許2549158号公報

【0004】

しかしながら、特許文献1、2の先行技術は、炭素担体、ルテニウム及び鉄の3成分を使用することを必須の構成とするものであり、触媒の製造が煩雑になる。さらに、不飽和カルボニル化合物から不飽和アルコールへの選択的水素化率を改善するために、メタノール及びトリメチルアミンが触媒反応系に添加され、反応生成物からこれらの成分を分離する後処理工程が必要となる。そして、特許文献3、4の先行技術では、有機溶媒を含む媒質中で水素化反応を行うものであり、コストが高くなる。また、有機溶媒を除去するために、蒸留工程が必要となるといった問題点がある。

【0005】

さらに、触媒担体に、V I I I族から選択された少なくとも1種の金属と、ゲルマニウム、錫、鉛、レニウム、ガリウム、インジウム、金、銀及びタリウムからなる群から選択された少なくとも1種の追加元素Mを担持させた触媒も知られている（特許文献5参照）。しかしながら、この水素化触媒は触媒担体を含めて3成分を使用することを必須の構成とするものであり、触媒の製造が煩雑になる。また、この触媒では、その製造方法からみて追加元素Mとして使用されるガリウムは、金属の状態で存在するものと考えられる。そして、この触媒を使用して不飽和カルボニル化合物から不飽和アルコールへの選択的水素化を行う際に、不飽和アルコールの選択率を上げるには、n-ヘプタンのような溶媒を用いて原料となる不飽和カルボニル化合物を希釈する必要があり、有機溶媒を除去するために蒸留工程が必要となる。

【特許文献5】USP6,294,696

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

したがって、本発明は上記従来技術の問題点を解消して、簡単な工程で経済的に、高い選択率で不飽和カルボニル化合物を水素化して不飽和アルコールを製造することができるカルボニル基に対する水素化用触媒、及びその効率的な製造方法を提供することを目的とする。本発明は、また、該水素化用触媒を使用する不飽和アルコールの実用的な製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は鋭意検討した結果、ガリウム化合物からなる担体上に触媒成分としてルテニウム、Pt等の貴金属を担持して水素化用触媒を構成することにより上記課題が解決されることを発見し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明では次の1～13の構成を採用する。

1. 酸素を含有するガリウム化合物担体上に貴金属が担持されたカルボニル基に対する水素化用触媒。

2. 酸素を含有するガリウム化合物がオキシ水酸化ガリウム、酸化ガリウム、リン酸ガリウムから選ばれたものであることを特徴とする1に記載の水素化用触媒。

3. 酸素を含有するガリウム化合物担体上に0.1～10重量%のルテニウムが担持されていることを特徴とする1又は2に記載の水素化用触媒。

4. さらに0.1～10重量%の白金が担持されていることを特徴とする3に記載の水素化用触媒。

5. 1) 酸素を含有するガリウム化合物担体を水中に懸濁させる工程、

2) 該懸濁液中に触媒活性成分である貴金属塩の溶液を加える工程、

3) ついで水溶性還元剤を加えて触媒活性成分を還元し、担体上に触媒活性成分を析出させる工程、

を含むことを特徴とする、酸素を含有するガリウム化合物担体上に貴金属が担持されたカルボニル基に対する水素化用触媒の製造方法。

6. さらに、

10

20

30

40

50



コールの製造工程が簡単なものとなり、コストを大幅に低下させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例1で得られたオキシ水酸化ガリウム担体の電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例2で得られた酸化ガリウム担体の電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例3で得られたガリウムリン酸塩担体の電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明では、酸素を含有するガリウム化合物担体上に触媒成分としてルテニウム等の貴金属を担持させて、カルボニル基に対する水素化用触媒を構成する。ガリウム化合物に対する触媒成分の担持量は、0.1～10重量%、特に1～3重量%とすることが好ましい。

10

【0011】

担体として使用する酸素を含有するガリウム化合物に特に制限はないが、好ましいガリウム化合物としては、オキシ水酸化ガリウム、酸化ガリウム、リン酸ガリウム等が挙げられる。これらのガリウム化合物は、水素化触媒を製造する際に定法により調製してもよいが、市販品を使用することもできる。また、多孔質シリカのような他の担体の表面に、ガリウム化合物をコーティングしたものを担体として使用することもできる。担体の形状やサイズには特に制限はないが、通常は1～30 $\mu$ m程度の微粒子状、又はフレーク状、或いは多孔質体を使用される。

20

金属ガリウムを担体としてルテニウム等を担持した場合には、金属ガリウムの融点が29.8であることから、カルボニル化合物の水素化条件下ではガリウムが溶けてしまい、凝集が激しく生じて触媒として機能しなくなる。本発明では、酸素を含むガリウム化合物を担体として使用することによって、このような問題点を解消したものである。

【0012】

以下、触媒活性成分としてルテニウムを使用する場合を例にとり、本発明のカルボニル基に対する水素化用触媒について説明する。

本発明の水素化触媒は、例えば次の手順により製造することができる。

- 1) 酸素を含有するガリウム化合物担体を水中に懸濁させる工程、
- 2) 該懸濁液中に触媒活性成分であるルテニウムの金属塩溶液を加える工程、
- 3) ついで水溶性還元剤を加えて触媒活性成分を還元し、担体上に触媒活性成分を析出させる工程。

30

上記の工程3)に代えて、3')触媒活性成分を加えた担体懸濁液を蒸発乾固させ、200～500で空气中で焼成後、水素気流中で200～600で還元する工程、を採用することもできる。

【0013】

また、通常は上記の工程の後に、

- 4) 担体上に触媒活性成分を析出させた触媒を担体懸濁液の水相から分離する工程、及び
  - 5) 分離した触媒を乾燥する工程、
- が採用される。

40

【0014】

上記工程2)の触媒活性成分としては、ルテニウムの塩化物、硝酸塩、ニトロシル硝酸塩、酸化物、水酸化物、アセチルアセトネート錯体、ピピリジン錯体又はアンミン錯体等が用いられる。これらの触媒成分は、通常水溶液として担体懸濁液に加えられる。また、触媒活性成分とともに、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムの塩化物、硝酸塩、炭酸塩等の、アルカリ金属塩を加えてもよい。

【0015】

上記工程3)の水溶性還元剤としては、例えばメタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、ホスフィン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化リチウムアルミニウム又はヒドラジン

50

等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組合わせて使用することができる。

【0016】

また、工程3)で担体上に触媒活性成分としてルテニウムを析出させた後に、3-1)分離した触媒を再び水中に懸濁させる工程、3-2)該懸濁液中に白金塩の溶液を加える工程、及び、3-3)水溶性還元剤を加えて白金塩を還元し、触媒上に更に白金を析出させる工程を採用し、触媒成分としてルテニウム及び白金を担持した水素化用触媒を製造してもよい。このような触媒は、一段と高い触媒活性を発揮することができる。

【0017】

つぎに、担体として酸化ガリウム、オキシ水酸化ガリウム及びガリウムリン酸塩を使用して、本発明の水素化触媒を製造する例についてさらに詳細に説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

10

【0018】

(ルテニウム/酸化ガリウム触媒の製造)

硝酸ガリウムをエタノールに加え溶解し、攪拌しながら、アンモニア水溶液を滴下しpHを上昇させて、pH5~6の範囲を保ち1~3時間攪拌を続け、水酸化ガリウムのゲル状の沈殿を得る。得られた水酸化ガリウムの沈殿を吸引濾過し、大気中で500~800の温度で焼成することにより、酸化ガリウム担体を得る。

また、市販されている酸化ガリウムを担体として用いることもできる。

【0019】

得られた酸化ガリウム担体を蒸留水中に懸濁させ[工程1)]、活性成分であるルテニウムを金属塩溶液の形態に加え、30分~1時間攪拌する[工程2)]。次に、懸濁液の温度を室温~70として、水溶性還元剤をゆっくり加え、活性成分であるルテニウムの担持および還元を同時に行う[工程3)]。

20

次に、この懸濁溶液を吸引濾過し、ルテニウム/酸化ガリウム触媒を水相から分離し[工程4)]、イソプロピルアルコールまたはエタノールを用いて洗浄を行い、大気中室温で乾燥を行う[工程5)]。

上記の工程2)において、アルカリ金属塩及びランタノイド金属塩を同時に、又はそれぞれ加えることができる。

また、液相還元を用いる前述の方法の代替法として、触媒活性成分を加えた担体懸濁液を蒸発乾固させ、その成分を200~500の温度で空気中で焼成した後、水素気流中200~600で還元する方法を採用してもよい。

30

【0020】

(ルテニウム/ガリウムリン酸塩触媒の製造)

蒸留水中に硝酸ガリウムを溶解させ、この溶液にリン酸を加え攪拌し、アンモニア水溶液を滴下することによりpHを上昇させ、pH4~6の範囲で1~3時間攪拌し、白色沈殿を得る。沈殿を吸引濾過し、100~200の温度で乾燥し、大気中800~1200の温度で焼成することによりガリウムリン酸塩担体を得る。

【0021】

得られたガリウム担体を蒸留水中に懸濁させ[工程1)]、活性成分であるルテニウムを金属塩溶液の形態に加え、30分~1時間攪拌する[工程2)]。次に、懸濁液の温度を室温~70として、水溶性還元剤をゆっくり加え、活性成分であるルテニウムの担持および還元を同時に行う[工程3)]。

40

次に、この懸濁溶液を吸引濾過し、ルテニウム/ガリウムリン酸塩触媒を水相から分離し[工程4)]、イソプロピルアルコールまたはエタノールを用いて洗浄を行い、大気中室温で乾燥を行う[工程5)]。

【0022】

上記の工程2)において、アルカリ金属塩及びランタノイド金属塩を同時に、又はそれぞれ加えることができる。

また、液相還元を用いる前述の方法の代替法として、触媒活性成分を加えた担体懸濁液を蒸発乾固させ、その成分を200~500の温度で空気中で焼成した後、水素気流

50

中 200 ~ 600 で還元する方法を採用してもよい。

【0023】

(ルテニウム / オキシ水酸化ガリウム触媒の製造)

硝酸ガリウム水溶液にアンモニアか、尿素か、あるいは、ヘキサメチレンテトラミンを加え、液温 20 ~ 50 で一晩の間攪拌する。さらに、70 ~ 90 の液温で 2 時間攪拌することにより、白色沈殿を得る。沈殿を冷却濾過し、イソプロピルアルコールまたはエタノールを用いて洗浄した後、室温 ~ 350 で乾燥することによりオキシ水酸化ガリウム担体が得られる。

また、硝酸ガリウムを乳鉢で粉碎し、大気中で 200 ~ 400 の温度範囲で 5 ~ 20 時間焼成することにより - 酸化ガリウムを得、この - 酸化ガリウムを蒸留水と混合し、オートクレーブ中で 150 ~ 300 の温度範囲で 24 ~ 48 時間水熱合成を行うことにより、オキシ水酸化ガリウム担体が得られる。

さらに、市販されているオキシ水酸化ガリウムを担体として用いることもできる。

【0024】

得られたオキシ水酸化ガリウム担体を蒸留水中に懸濁させ [ 工程 1 ) ]、活性成分であるルテニウムを金属塩溶液の形態で加え、30分 ~ 1 時間攪拌する [ 工程 2 ) ]。次に、懸濁液の温度を室温 ~ 70 として、水溶性還元剤をゆっくり加え、活性成分であるルテニウムの担持および還元を同時に行う [ 工程 3 ) ]。

次に、この懸濁溶液を吸引濾過し、ルテニウム / オキシ水酸化ガリウム触媒を水相から分離し [ 工程 4 ) ]、イソプロピルアルコールまたはエタノールを用いて洗浄を行い、大気中室温で乾燥を行う [ 工程 5 ) ]。

【0025】

上記の工程 2 ) において、アルカリ金属塩及びランタノイド金属塩を同時に、又はそれぞれ加えることができる。

また、液相還元を用いる前述の方法の代替法として、触媒活性成分を加えた担体懸濁液を蒸発乾固させ、その成分を 200 ~ 500 の温度で空気中で焼成した後、水素気流中 200 ~ 600 で還元する方法を採用してもよい。

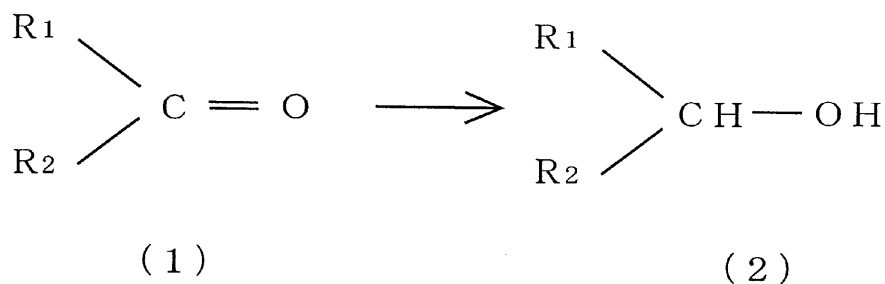
本発明の水素化触媒は、基本的に酸素を含有するガリウム化合物からなる担体とルテニウムの 2 成分からなるものであり、製造が簡単で低コストで製造することができる。

【0026】

本発明のカルボニル基に対する水素化触媒を使用することによって、次の式 ( 1 ) で表される不飽和カルボニル化合物を選択的に水素化し、式 ( 2 ) で表される不飽和アルコールを効率良く製造することができる。

【0027】

【化 2】



【0028】

[ 式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の各々は、同一であるかあるいは異なり、C1 ~ C10 の水素原子、飽和又は不飽和の脂肪族基、飽和又は不飽和の脂環族基、又は芳香族基を表わし、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の少なくとも一方はエチレン系二重結合を含有するか、あるいは R<sub>1</sub> およ



び R<sub>2</sub> は一緒になってエチレン系不飽和脂環族基を形成し、前記脂肪族基、脂環族基又は芳香族基の各々は C 1 ~ C 4 のアルキル基、ヒドロキシル基又は C 1 ~ C 4 のアルコキシ基の 1 又は 2 以上の同一又は異なる基で置換されていてもよい]

【 0 0 2 9 】

R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の具体例としては、例えば水素；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ブチル、i - ブチル、t - ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプテニル、オクチル、ノニル、デシル；1 - プロペニル、2 - プロペニル、2 - メチル - 2 - プロペニル、1 - ペンテニル、1 - メチル - 2 - ペンテニル、イソプロペニル、1 - ブテニル、ヘキセニル、オクテニル、ノネニルまたはデセニル；ベンジル、フェニルまたはナフチル；等が挙げられる。これらの各々は、C 1 ~ C 4 のアルキル基、ヒドロキシル基又は C 1 ~ C 4 のアルコキシ基の 1 又は 2 以上の同一又は異なる基で置換されていてもよい。

10

【 0 0 3 0 】

式 ( 1 ) で表される、好ましい不飽和カルボニル化合物としては、例えばシトロネラール、H - ゲラニルアセトン、H - ネロリドール、メチルビニルケトン、メシチルオキサイド、プソイドイオノン、ジヒドロファルネシルアセトン、リスメラール、メチルヘキセノン等が挙げられる。特に好ましい不飽和カルボニル化合物としては、シトロネラールまたは、アクロレイン、メタアクロレイン、クロトンアルデヒド、プレナール、ファルネサールもしくはシトラール等の、 - 不飽和カルボニル化合物が挙げられる。これらの中でも、シトラールが一段と好ましい。

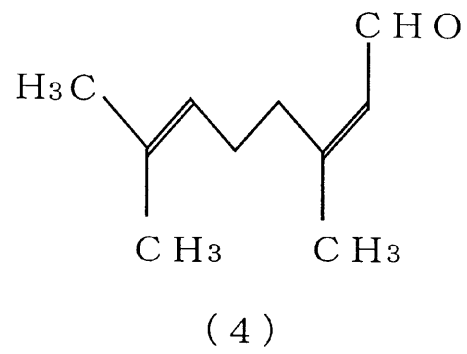
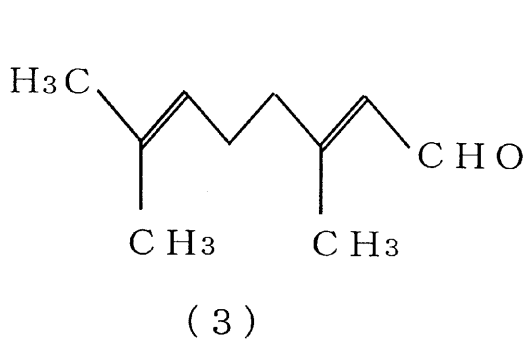
【 0 0 3 1 】

シトラールには、次の式 ( 3 ) で表されるシトラール A ( トランス体 ) 及び式 ( 4 ) で表されるシトラール B ( シス体 ) があり、そのカルボニル基を選択的に水素化すると、目的とする式 ( 5 ) で表されるゲラニオール、式 ( 6 ) で表されるネロールのほか、副生物として式 ( 7 ) のシトロネラール、式 ( 8 ) のシトロネロール、さらには式 ( 9 ) のテトラヒドロゲラニオール等が生成する。

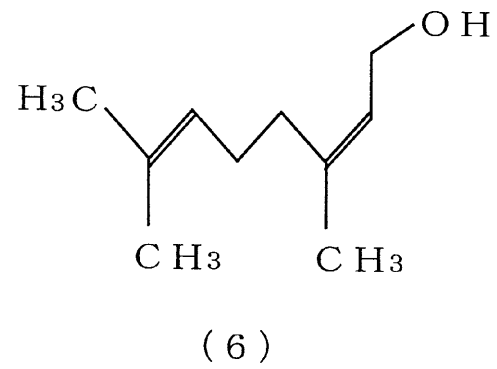
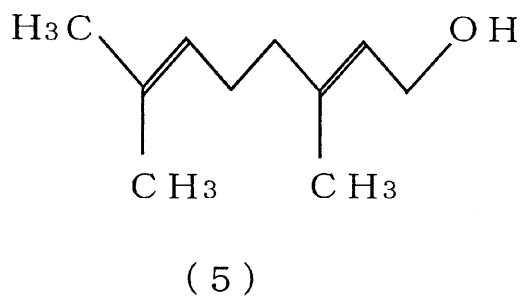
20

【 0 0 3 2 】

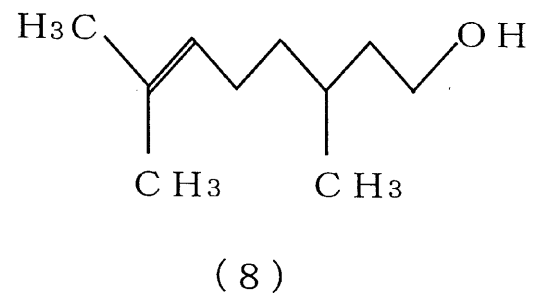
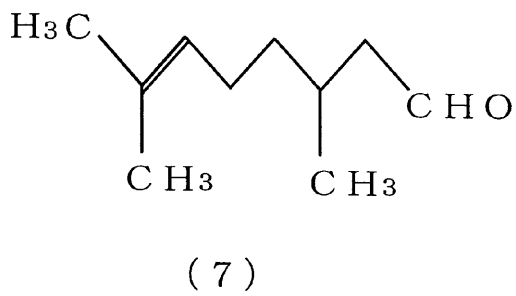
## 【化3】



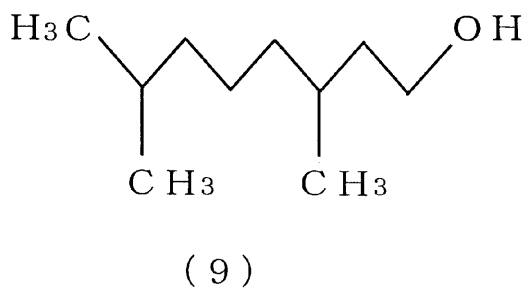
10



20



30



40

## 【0033】

本発明の水素化触媒を使用した場合には、従来の水素化触媒で必要とされる原料を希釈するための溶媒や、トリメチルアミン等の添加剤を使用せずに、高い選択率でアルデヒド基のみを水素化することができる。また、副生物の生成を抑制して、高収率で目的とする、ゲラニオールやネロールを得ることができる。したがって、目的とする生成物の分離や精製を簡単に行うことができるので、生成物の製造コストを大幅に低下させることが可能

50

となる。

【実施例】

【0034】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、これらの具体例は本発明を限定するものではない。

(実施例1：ルテニウム／オキシ水酸化ガリウム触媒の製造)

1 Lのセパラブルフラスコに蒸留水500 mLを加え、硝酸ガリウム13.64 gを溶解した。この溶液にヘキサメチレンテトラミン70.13 gを加え、室温で12時間攪拌した後、90 で2時間攪拌した。溶液を冷却後、得られた沈殿を吸引濾過し、イソプロピルアルコールで沈殿の洗浄を行った後、大気中で300 で乾燥し、オキシ水酸化ガリウム担体を得た。得られたオキシ水酸化ガリウム担体の電子顕微鏡写真を図1に示す。

10

このオキシ水酸化ガリウム2.0 gを200 mLの蒸留水中に懸濁させ、塩化ルテニウム0.1314 gを加え攪拌した。水素化ホウ素ナトリウム2 gを蒸留水50 mLに溶解した溶液をゆっくり滴下し、2時間攪拌を続け液相還元を行い、2.5重量%のルテニウムの担持を行った。

つぎに、ルテニウムを担持した触媒懸濁液を吸引濾過し、蒸留水およびエタノールを用いて触媒の洗浄を行い、大気中で室温で乾燥させ、ルテニウム／オキシ水酸化ガリウム触媒を得た。

【0035】

(実施例2：ルテニウム／酸化ガリウム触媒の製造)

20

500 mLのビーカーにエタノール200 mLを加え、硝酸ガリウム13.7 gを溶解した。この溶液にアンモニア水溶液を滴下し、溶液のpHを5.2に上昇させた。室温で2時間攪拌し、ゲル状の水酸化ガリウムの沈殿を得た。得られた沈殿を吸引濾過し、大気中で800 で焼成し、酸化ガリウム担体を得た。得られた酸化ガリウム担体の電子顕微鏡写真を図2に示す。

この酸化ガリウム1.5 gを30 mLのエタノールに懸濁させ、ルテニウムアセチルアセトネート錯体0.148 gを加え、60 で3時間攪拌した。懸濁液を蒸発乾固させ空気中150 で加熱した後、水素気流中で400 で還元処理することにより、2.5重量%のルテニウムを担持したルテニウム／酸化ガリウム触媒を得た。

【0036】

30

(実施例3：ルテニウム／ガリウムリン酸塩触媒の製造)

500 mLのビーカーに蒸留水200 mLを加え、硝酸ガリウム15.5 gを溶解した。この溶液にリン酸を4.8 g加え攪拌した。この溶液にアンモニア水溶液を滴下し、溶液のpHを5.0に上昇させた。攪拌を1時間行い、白色沈殿を得た。沈殿を吸引濾過し、大気中で160 で2時間加熱し、大気中で1000 で焼成を行い、ガリウムリン酸塩担体を得た。得られたガリウムリン酸塩担体の電子顕微鏡写真を図3に示す。

このガリウムリン酸塩1.5 gを30 mLのエタノールに懸濁させ、塩化ルテニウム0.0986 gおよび硝酸ルビジウム0.026 gを加え、60 で3時間攪拌した。懸濁液を蒸発乾固させ空気中150 で1時間加熱した後、水蒸気流中で400 で還元処理することにより、2.5重量%のルテニウムを担持したルテニウム／ガリウムリン酸塩触媒を得た。

40

【0037】

(実施例4：シトラールの選択的水素化)

実施例1で得られた触媒粉末2 gを容積200 mLのオートクレーブに導入し、これに130 mLのシトラールを添加した。オートクレーブを密封した後、攪拌しながら1 MPaの圧力で窒素ガスを導入および排気を3回繰り返した後、窒素ガスを1.3 MPaの水素ガスで置換し、120 まで加熱した。水素化中、一定の時間間隔で反応容器からサンプルを採取してガスクロマトグラフィーにより分析した。

シトラールの転換率及び該転換率において生成するネロール／ゲラニオールの選択率、並びに副生物を表1に示す。

50

【 0 0 3 8 】

【 表 1 】

シトラール 転換率 (%)	生成物の選択率 (%)				
	ネロール/ ゲラニオール	シトロネラール	シトロネロール	テトラヒドロ ゲラニオール	未知物質
11.35	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
35.44	97.52	0.00	0.00	0.00	2.48
55.32	96.80	0.00	0.86	0.00	2.34
60.87	96.90	0.00	0.87	0.00	2.23
84.72	96.44	0.00	1.40	0.00	2.16

10

【 0 0 3 9 】

(実施例 5)

実施例 2 で得られた触媒粉末 1.5 g を容積 100 mL のオートクレーブに導入し、これに 65 mL のシトラールを添加した。オートクレーブを密封した後、攪拌しながら 1 MPa の圧力で窒素ガスを導入および排気を 3 回繰り返した後、窒素ガスを 1.3 MPa の水素ガスで置換し、120 まで加熱した。水素化中、一定の時間間隔で反応容器からサンプルを採取してガスクロマトグラフィーにより分析した。

20

シトラールの転換率及び該転換率において生成するネロール/ゲラニオールの選択率、並びに副生物を表 2 に示す。

【 0 0 4 0 】

【 表 2 】

シトラール 転換率 (%)	生成物の選択率 (%)				
	ネロール/ ゲラニオール	シトロネラール	シトロネロール	テトラヒドロ ゲラニオール	未知物質
9.87	81.16	0.00	0.00	0.00	18.84
22.67	83.98	0.00	2.15	0.00	13.88
42.17	87.02	0.00	1.47	1.17	10.33
69.97	89.01	0.00	1.18	1.29	8.53

30

【 0 0 4 1 】

(実施例 6)

実施例 3 で得られた触媒粉末 1.5 g を容積 100 mL のオートクレーブに導入し、これに 65 mL のシトラールを添加した。オートクレーブを密封した後、攪拌しながら 1 MPa の圧力で窒素ガスを導入および排気を 3 回繰り返した後、窒素ガスを 1.3 MPa の水素ガスで置換し、120 まで加熱した。水素化中、一定の時間間隔で反応容器からサンプルを採取してガスクロマトグラフィーにより分析した。

40

シトラールの転換率及び該転換率において生成するネロール/ゲラニオールの選択率、並びに副生物を表 3 に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 3】

シトラール 転換率 (%)	生成物の選択率 (%)				
	ネロール/ ゲラニオール	シトロネラル	シトロネロール	テトラヒドロ ゲラニオール	未知物質
3.52	97.9	0.00	0.00	0.00	2.1
9.57	100.0	0.00	0.00	0.00	0.0
22.39	95.9	0.00	0.00	0.00	4.1
36.29	95.9	0.00	0.00	0.00	4.1

10

## 【0043】

(実施例7)

実施例1の手順で作製したオキシ水酸化ガリウム2.0gを200mLの蒸留水中に懸濁させ、塩化ルテニウム0.134gを加え攪拌した。水素化ホウ素ナトリウム2gを蒸留水50mL中に溶解した溶液をゆっくり滴下し、2時間攪拌を続け液相還元を行い、2.5重量%のルテニウム担持を行った。ルテニウムを担持した触媒懸濁溶液を吸引濾過し、蒸留水およびエタノールを用いて触媒の洗浄を行った。この触媒を再び200mLの蒸留水中に懸濁させ、この懸濁溶液に塩化白金(IV)酸六水和物を0.133g溶解した。ついで、水素化ホウ素ナトリウム2gを蒸留水50mL中に溶解した溶液をゆっくり滴下し、2時間攪拌を続け液相還元を行い、2.5重量%のルテニウムを担持したオキシ水酸化ガリウム触媒に、さらに2.5重量%のプラチナを担持した。この触媒懸濁溶液を吸引濾過し、蒸留水およびエタノールを用いて触媒の洗浄を行ったあと空気中で乾燥させることにより触媒成分としてルテニウム及び白金を含有する触媒とした。

20

## 【0044】

(実施例8)

実施例7で得られた触媒粉末2gを容積200mLのオートクレーブに導入し、これに130mLのシトラールを添加した。オートクレーブを密封した後、攪拌しながら1MPaの圧力で窒素ガスを導入および排気を3回繰り返した後、窒素ガスを1.3MPaの水素ガスで置換し、120℃まで加熱した。水素化中、一定の時間間隔で反応容器からサンプルを採取してガスクロマトグラフィーにより分析した。

30

シトラールの転換率及び該転換率において生成するネロール/ゲラニオールの選択率、並びに副生物を表4に示す。

## 【0045】

【表4】

反応時間 (時間)	シトラール 転換率 (%)	生成物の選択率 (%)			
		ネロール/ ゲラニオール	シトロネラル	シトロネロール	未知物質
1	21.2	98.51	ND	ND	1.49
3	62.6	97.70	ND	0.80	1.90
3.5	81.5	97.23	ND	0.88	1.89
4	91.9	96.97	ND	1.05	1.97

40

## 【0046】

以上、本発明として、ガリウム化合物担体上にルテニウムが担持されたカルボニル基に対する水素化用触媒について説明したが、本発明では触媒活性成分としてPt、Rh、I

50

r等の貴金属、或いはCo等を使用することができる。

例えば、触媒活性成分としてPtを使用した場合には、同じ反応時間で比較するとルテニウムに比べてシトラールの転換率は減少するが、ネロール/ゲラニールの選択率は100%となる。したがって、用途に応じて、触媒活性成分として他の貴金属を選択することができる。

【0047】

(実施例9：Pt/オキシ水酸化ガリウム触媒の製造)

オキシ水酸化ガリウム2.0gを200mLの蒸留水に懸濁させ、塩化白金酸0.133gを加えて攪拌した。水素化ホウ素ナトリウム2gを蒸留水50mLに溶解した溶液をゆっくり滴下し、2時間攪拌を続けて液相還元を行ない、2.5重量%のPtの担持を行った。

10

つぎに、Ptを担持した触媒懸濁液を吸引濾過し、蒸留水及びエタノールを用いて触媒の洗浄を行い、大気中で室温で乾燥させて、Pt/オキシ水酸化ガリウム触媒を得た。

触媒活性成分としては、塩化白金酸に代えて、塩化第一白金アンモニウム、塩化第二白金アンモニウム等を用いることができる。

【0048】

(実施例10)

実施例9で得られた触媒粉末2gを容積200mLのオートクレーブに導入し、これに130mLのシトラールを添加した。オートクレーブを密封した後、攪拌しながら1MPaの圧力で窒素ガスを導入および排気を3回繰り返した後、窒素ガスを1.3MPaの水素ガスで置換し、120℃まで加熱した。水素化中、一定の時間間隔で反応容器からサンプルを採取してガスクロマトグラフィーにより分析した。

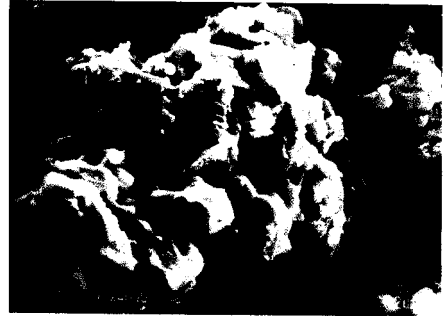
20

反応時間6時間において、シトラールの転換率は9.8%であり、ネロール/ゲラニールの選択率は100%であった。

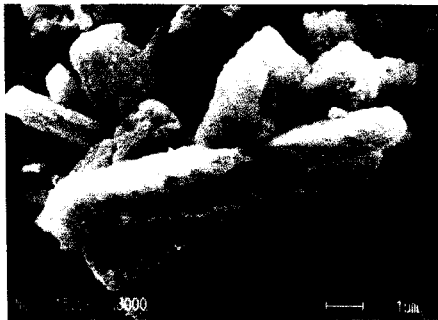
【図 1】



【図 3】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成19年6月13日(2007.6.13)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オキシ水酸化ガリウム及びリン酸ガリウムから選ばれたガリウム化合物担体上に貴金属が担持されたカルボニル基に対する水素化用触媒。

【請求項 2】

(削除)

【請求項 3】

ガリウム化合物担体上に 0.1 ~ 10 重量% のルテニウムが担持されていることを特徴とする請求項 1 に記載の水素化用触媒。

【請求項 4】

さらに 0.1 ~ 10 重量% の白金が担持されていることを特徴とする請求項 3 に記載の水素化用触媒。

【請求項 5】

1) オキシ水酸化ガリウム及びリン酸ガリウムから選ばれたガリウム化合物担体を水中に懸濁させる工程、

2) 該懸濁液中に触媒活性成分である貴金属塩の溶液を加える工程、

3) ついで水溶性還元剤を加えて触媒活性成分を還元し、担体上に触媒活性成分を析出させる工程、

を含むことを特徴とする、オキシ水酸化ガリウム及びリン酸ガリウムから選ばれたガリウム化合物担体上に貴金属が担持されたカルボニル基に対する水素化用触媒の製造方法。

【請求項 6】

さらに、

4) 担体上に触媒活性成分を析出させた触媒を担体懸濁液の水相から分離する工程、及び  
5) 分離した触媒を乾燥する工程、

を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の水素化用触媒の製造方法。

【請求項 7】

工程 3) の水溶性還元剤が、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、ホスフィン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化リチウムアルミニウム又はヒドラジンから選択されたものであることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の水素化用触媒の製造方法。

【請求項 8】

工程 2) の触媒活性成分がルテニウムの塩化物、硝酸塩、ニトロシル硝酸塩、酸化物、水酸化物、アセチルアセトネート錯体、ピピリジン錯体又はアンミン錯体であることを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の水素化用触媒の製造方法。

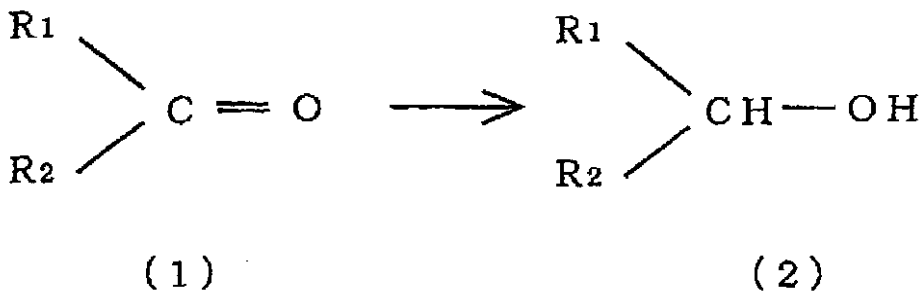
【請求項 9】

工程 3) で担体上に触媒活性成分としてルテニウムを析出させた後に、3 - 1) 分離した触媒を再び水中に懸濁させる工程、3 - 2) 該懸濁液中に白金塩の溶液を加える工程、及び、3 - 3) 水溶性還元剤を加えて白金塩を還元し、触媒上に更に白金を析出させる工程を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の水素化用触媒の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1、3 又は 4 のいずれかに記載された水素化用触媒の存在下に、次の式 (1) で表される不飽和カルボニル化合物を水素化することを特徴とする、式 (2) で表される不飽和アルコールの製造方法：

【化 1】



[式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の各々は、同一であるかあるいは異なり、水素原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> の飽和又は不飽和の脂肪族基、飽和又は不飽和の脂環族基、又は芳香族基を表わし、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の少なくとも一方はエチレン系二重結合を含有するか、あるいは R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は一緒になってエチレン系不飽和脂環族基を形成し、前記脂肪族基、脂環族基又は芳香族基の各々は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルキル基、ヒドロキシ基又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルコキシ基の 1 又は 2 以上の同一又は異なる基で置換されていてもよい]

【請求項 11】

式 (1) で表されるカルボニル化合物が、  
- 不飽和カルボニル化合物であることを特徴とする請求項 10 に記載の不飽和アルコールの製造方法。

【請求項 12】

式 (1) で表されるカルボニル化合物が、シト랄であることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の不飽和アルコールの製造方法。

【請求項 13】

不飽和カルボニル化合物を溶媒で希釈せずに水素化することを特徴とする請求項 10 ~ 1



2のいずれかに記載の不飽和アルコールの製造方法。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/317493
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> B01J23/62(2006.01)i, B01J27/18(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, C07C29/14(2006.01)i, C07C33/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J23/62, B01J27/18, B01J37/16, C07C29/14, C07C33/02, C07B61/00  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-284954 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 07 October, 2003 (07.10.03), Claim 1; Par. Nos. [0012], [0039] to [0043] (Family: none)	1, 2, 10, 11, 13 3-9, 12
X Y	JP 1-159059 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 June, 1989 (22.06.89), page 2, upper right column, line 9 to page 2, lower left column, line 14 (Family: none)	1, 2 3-13
X	JP 8-198786 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 August, 1996 (06.08.96), Claim 1; Par. Nos. [0009] to [0010], [0018] (Family: none)	1, 10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 14 November, 2006 (14.11.06)		Date of mailing of the international search report 28 November, 2006 (28.11.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317493

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-57325 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 March, 1996 (05.03.96), Claim 1; Par. Nos. [0007], [0011] (Family: none)	1, 10
Y	JP 58-146446 A (Asahi Dau Kabushiki Kaisha), 01 September, 1983 (01.09.83), Page 3, lower right column, line 17 to page 4, upper left column, line 7; example 1; table 2 & DE 3229905 A & FR 2521873 A & AU 8649882 A & CA 1173816 A	3, 4, 9
Y	JP 2003-306480 A (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.), 28 October, 2003 (28.10.03), Par. Nos. [0015] to [0024] (Family: none)	5-9
Y	JP 3-127750 A (Institut Francais du Petrole), 30 May, 1991 (30.05.91), Claim 1 & US 5118884 A & EP 422968 A1 & DE 69005777 T & FR 2653118 A & ES 2050399 T	10-13
P,X	JP 2006-198503 A (Hiroshima University), 03 August, 2006 (03.08.06), Claims 3, 5, 13; Par. No. [0060] (Family: none)	1-4, 10, 11
A	Maria A. ARAMENDIA, et al, Catalytic transfer hydrogenation of citral on calcined layered double hydroxides, Applied Catalysis A: General, 2001, vol.206, p.95-101	1-13
A	Francisco DOMINGUEZ, et al, Gallia as support of Pt in benzene hydrogenation reaction, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005.03.16, vol.228, no.1/2, p.319-324	1-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 7 4 9 3									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J23/62(2006.01)i, B01J27/18(2006.01)i, B01J37/16(2006.01)i, C07C29/14(2006.01)i, C07C33/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J23/62, B01J27/18, B01J37/16, C07C29/14, C07C33/02, C07B61/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0" style="width: 100%;"> <tr><td>日本国実用新案公報</td><td>1922-1996年</td></tr> <tr><td>日本国公開実用新案公報</td><td>1971-2006年</td></tr> <tr><td>日本国実用新案登録公報</td><td>1996-2006年</td></tr> <tr><td>日本国登録実用新案公報</td><td>1994-2006年</td></tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X Y	JP 2003-284954 A (株式会社日本触媒) 2003.10.07, 請求項 1, 【0012】, 【0039】 - 【0043】 (ファミリーなし)	1, 2, 10, 11, 13 3-9, 12									
X Y	JP 1-159059 A (旭化成工業株式会社) 1989.06.22, 第 2 頁右上欄第 9 行 - 第 2 頁左下欄第 14 行 (ファミリーなし)	1, 2 3-13									
X	JP 8-198786 A (三菱化学株式会社) 1996.08.06, 請求項 1, 【0009】 - 【0010】, 【0018】 (ファミリーなし)	1, 10									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 14.11.2006		国際調査報告の発送日 28.11.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋 美佐子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9439								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/317493
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-57325 A (三菱化学株式会社) 1996.03.05, 請求項 1, 【0007】 , 【0011】 (ファミリーなし)	1, 10
Y	JP 58-146446 A (旭ダウ株式会社) 1983.09.01, 第 3 頁右下欄第 17 行—第 4 頁左上欄第 7 行, 実施例 1, 表 2 & DE 3229905 A & FR 2521873 A & AU 8649882 A & CA 1173816 A	3, 4, 9
Y	JP 2003-306480 A (川研ファインケミカル株式会社) 2003.10.28, 【0015】 — 【0024】 (ファミリーなし)	5-9
Y	JP 3-127750 A (アンスティテュ・フランセ・デュ・ペトロール ) 1991.05.30, 請求項 1 & US 5118884 A & EP 422968 A1 & DE 69005777 T & FR 2653118 A & ES 2050399 T	10-13
P, X	JP 2006-198503 A (国立大学法人広島大学) 2006.08.03, 請求項 3, 5, 13, 【0060】 (ファミリーなし)	1-4, 10, 11
A	Maria A. ARAMENDIA, et al, Catalytic transfer hydrogenation of citral on calcined layered double hydroxides, Applied Catalysis A: General, 2001, vol.206, p.95-101	1-13
A	Francisco DOMINGUEZ, et al, Gallia as support of Pt in benzene hydrogenation reaction, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005.03.16, vol.228, no.1/2, p.319-324	1-4

様式 PCT/ISA/210 (第 2 ページの続き) (2005 年 4 月)

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 竹内 順一

新潟県長岡市上富岡町 1 6 0 3 - 1 国立大学法人長岡技術科学大学内

F ターム (参考) 4G169 AA03 AA08 BB02A BB02B BB04A BB04B BC17A BC17B BC17C BC70A  
 BC70B BC75A BC75B BD01C BD03C BD07A BD07B BE06C BE11C BE13C  
 BE14C BE20C BE26C BE35C BE36C BE38C CB02 CB70 EA01Y EB18Y  
 FB14 FB30 FB44 FB45 FC07 FC09  
 4H006 AA02 AC41 BA23 BA26 BA55 BA61 BA81 BB70 BE20 FC76  
 FE11  
 4H039 CA60 CB20

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。