(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003 年11 月6 日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/090926 A1

(51) 国際特許分類[7]: B01J 23/46, C07B 61/00, C07D 333/22, C07C 45/38, 45/39, 47/54, 47/542, 47/575, 47/55, 49/78, 49/792, 47/232, 47/21, 49/04, 49/403, 49/203, 27/00, 47/02, 51/235, 53/126, 49/395, 49/413, 47/127, 201/12, 205/44

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05299

(22) 国際出願日: 2003 年4 月25 日 (25.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-126189 2002 年4 月26 日 (26.04.2002) JP
特願 2002-345108
2002 年11 月28 日 (28.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水野 哲孝 (MIZUNO,Noritaka) [JP/JP]; 〒179-0072 東京都 練馬区 光が丘3-3-6-501 Tokyo (JP). 山口 和也 (YAMAGUCHI,Kazuya) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都 文京区 本郷5-6-5-B Tokyo (JP). 石田 一 (ISHIDA,Hajime) [JP/JP]; 〒792-0025 愛媛県 新居浜市 一宮町2-3-713 Ehime (JP).

(74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA,Osamu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市中央区 城見１丁目３番７号 ＩＭＰビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 03/090926 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING RUTHENIUM-CARRYING ALUMINA AND METHOD FOR OXIDIZING ALCOHOL

(54) 発明の名称: ルテニウム担持アルミナの製造方法およびアルコールの酸化方法

(57) **Abstract:** A method for preparing a ruthenium-carrying alumina which comprises suspending alumina in a solution containing a tri-valent ruthenium, and then adding a base to the resultant suspension. A ruthenium-carrying alumina is useful as a catalyst for use in contacting an alcohol with molecular oxygen to oxidize the alcohol, and can be used for oxidizing an alcohol at an enhanced conversion and producing a ketone, an aldehyde, a carboxylic acid and the like with improved productivity.

(57) 要約: 三価のルテニウムを含む溶液にアルミナを懸濁させた後、塩基を加えて製造されたルテニウム担持アルミナを提供する。このルテニウム担持アルミナは、アルコールを分子状酸素と接触させて酸化する際の触媒として有用であり、アルコールを高い転化率で酸化して、ケトン、アルデヒド、カルボン酸等を生産性良く製造することができる。

明　細　書

ルテニウム担持アルミナの製造方法およびアルコールの酸化方法

発明の分野

本発明は、ルテニウム担持アルミナの製造方法、およびルテニウム担持アルミナを触媒としてアルコールを分子状酸素により酸化して、ケトン、アルデヒド、カルボン酸等を製造する方法に関するものである。

従来の技術

アルコールを酸化する方法の１つとして、ルテニウム触媒の存在下に分子状酸素と接触させる方法が知られている。例えば、米国特許第４９９６００７号明細書には、ルテニウム担持アルミナ、ルテニウム担持カーボン等のルテニウム触媒を、ジヒドロジヒドロキシナフタレン等の酸素活性化剤と共に存在させて、上記酸化反応を行うことが提案されている。また、特開平１１－２２６４１７号公報には、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、テトラプロピルアンモニウム過ルテニウム酸塩、ルテニウム担持カーボン等のルテニウム触媒を、ジオキシベンゼン類またはその酸化体と共に存在させて、上記酸化反応を行うことが提案されている。また、特開２０００－７０７２３号公報には、ルテニウム含有ハイドロタルサイトを存在させて、上記酸化反応を行うことが提案されている。

しかしながら、これら従来の方法では、ルテニウム触媒の活性が必ずしも十分でないため、所望のアルコール転化率が得られず、酸化生成物の生産性の点で満足できないことがあった。

発明の概要

本発明の目的は、優れたアルコール酸化活性を有するルテニウム触媒を製造しうる方法を提供することにある。

本発明のもう１つの目的は、こうして得られた触媒を用いて、アルコールを高い転化率で酸化して、ケトン、アルデヒド、カルボン酸等を生産性良く製造しうる方法を提供することにある。

本発明によれば、三価のルテニウムを含む溶液にアルミナを懸濁させた後、塩基を加えることにより、ルテニウム担持アルミナを製造する方法、およびこのようにして得られたルテニウム担持アルミナの存在下にアルコールを分子状酸素と接触させることにより、アルコールを酸化する方法が提供される。さらに本発明によれば、この方法でアルコールを酸化することにより、カルボニル化合物を製造する方法が提供される。

発明の詳細な説明

本発明のルテニウム担持アルミナの製造方法においては、ルテニウム原料として三価のルテニウムを用い、まず、その溶液にアルミナを懸濁させる。

この三価のルテニウム源に用いることのできるルテニウム化合物としては、例えば、塩化ルテニウム（III）、臭化ルテニウム（III）のようなハロゲン化物や、硝酸ルテニウム（III）、硫酸ルテニウム（III）のようなオキソ酸塩等が挙げられ、必要に応じてそれらの２種以上を用いることができる。中でも、塩化ルテニウム（III）のようなハロゲン化物が好ましい。

上記ルテニウム溶液における溶媒としては、通常、水が用いられるが、必要に応じて水と有機溶媒との混合溶媒を用いてもよいし、また有機溶媒を単独で用いてもよい。溶媒の使用量は、ルテニウム溶液中のルテニウム濃度が通常０．１ｍＭ～１Ｍ、好ましくは１ｍＭ～１００ｍＭとなるように、調整される。

上記ルテニウム溶液に懸濁させるアルミナは特に限定されず、α－アルミナ、β－アルミナ、γ－アルミナ等の各種アルミナを用いることができるが、中でもγ－アルミナが好適に用いられる。アルミナの使用量は、得られるルテニウム担持アルミナにおけるルテニウム含量が通常０．１～２０重量%、好ましくは０．５～１０重量%となるように、調整される。

こうして得られたアルミナ懸濁液に、次いで塩基を加え、懸濁液のｐＨを通常８以上、好ましくは１０以上、さらに好ましくは１２～１４に調整する。塩基を加えないと、得られるルテニウム担持アルミナのアルコール酸化用触媒としての活性が十分に高くならない。

この塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウムのような金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシ

ウムのような金属炭酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウムのような金属酢酸塩；アンモニア等が挙げられ、必要に応じてそれらの２種以上を用いることもできる。

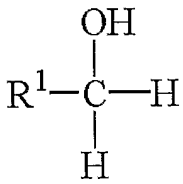
塩基を加えた後の懸濁液を固液分離操作に付すことにより、該懸濁液からルテニウム担持アルミナを分離することができる。この固液分離操作としては、通常、ろ過やデカンテーションが採用される。分離されたルテニウム担持アルミナは、必要に応じて水洗、乾燥等の操作に付される。

以上のようにして得られるルテニウム担持アルミナは、アルコールを分子状酸素により酸化する際の触媒として、好適に用いることができる。この酸化反応は、液相、気相のいずれでも行うことができるが、より好ましくは液相にて行う。

ルテニウム担持アルミナの使用量は、アルコール１モルに対して、ルテニウムとして、通常０．０００００１～１モル、好ましくは０．０００１～０．１モル、さらに好ましくは、０．００１～０．０５モルである。

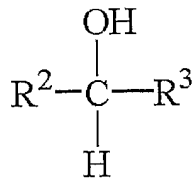
基質のアルコールは、例えば、１級アルコールであってもよいし、２級アルコールであってもよく、また、１価のアルコールであってもよいし、多価のアルコールであってもよく、必要に応じてそれらの２種以上を用いることもできる。

基質のアルコールとしては、好適には、下記式（１）、（２）または（３）で示されるアルコールが用いられる：



---(1)

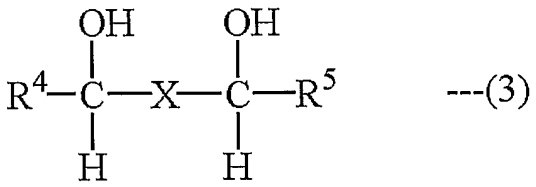
（式中、R^1は、水素原子；ハロゲノ基、ニトロ基、アルコキシ基、フェノキシ基もしくはアシロキシ基で置換されていてもよい炭化水素基；または複素環基を表す。）



---(2)

（式中、R^2およびR^3は、それぞれ独立して、ハロゲノ基、ニトロ基、アルコキシ基、フェノキシ基もしくはアシロキシ基で置換されていてもよい炭化水素基；または複素環基を表し、あるいは、R^2およびR^3が一緒になって、それら

が結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。）



---(3)

（式中、Xは単結合または２価の炭化水素基を表し、R^4およびR^5は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲノ基、ニトロ基、アルコキシ基、フェノキシ基もしくはアシロキシ基で置換されていてもよい炭化水素基；または複素環基を表し、あるいは、R^4およびR^5が一緒になって、Xおよびそれらが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。）

上記式（１）中、R^1が、ハロゲノ基、ニトロ基、アルコキシ基、フェノキシ基もしくはアシロキシ基で置換されていてもよい炭化水素基である場合、この炭化水素基は、好ましくは炭素数１～２０のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基であり、この炭化水素基に置換していてもよいアルコキシ基およびアシロキシ基は、例えば炭素数１～１０であることができる。R^1が、複素環基である場合、この複素環基は、好ましくは酸素、窒素および硫黄から選ばれるヘテロ原子を含むものであり、またこの複素環は、好ましくは５員環または６員環である。

また、上記式（２）中、R^2またはR^3が、ハロゲノ基、ニトロ基、アルコキシ基、フェノキシ基もしくはアシロキシ基で置換されていてもよい炭化水素基である場合、この炭化水素基は、好ましくは炭素数１～２０のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基であり、この炭化水素基に置換していてもよいアルコキシ基およびアシロキシ基は、例えば炭素数１～１０であることができる。R^2またはR^3が、複素環基である場合、この複素環基は、好ましくは酸素、窒素および硫黄から選ばれるヘテロ原子を含むものであり、またこの複素環は、好ましくは５員環または６員環である。R^2またはR^3が一緒になって、それらが結合する炭素原子とともに環を形成している場合、この環は、好ましくは炭素数５～２０の単環または多環である。

また、上記式（３）中、Xが２価の炭化水素基である場合、この炭化水素基は、

好ましくは炭素数１～２０のアルキリデン基、アルキレン基、アリーレン基である。R^4またはR^5が、ハロゲノ基、ニトロ基、アルコキシ基、フェノキシ基もしくはアシロキシ基で置換されていてもよい炭化水素基である場合、この炭化水素基は、好ましくは炭素数１～２０のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基であり、この炭化水素基に置換していてもよいアルコキシ基およびアシロキシ基は、例えば炭素数１～１０であることができる。R^4またはR^5が、複素環基である場合、この複素環基は、好ましくは酸素、窒素および硫黄から選ばれるヘテロ原子を含むものであり、またこの複素環は、好ましくは５員環または６員環である。R^4およびR^5が一緒になって、Xおよびそれらが結合する炭素原子とともに環を形成している場合、この環は、好ましくは炭素数５～２０の単環または多環である。

上記式（１）で示されるアルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、１－デカノール、１－エイコサノール、３－メチル－１－ブタノール、３，３－ジメチル－１－ブタノール、４－メチル－１－ペンタノール、２－メチル－１－ペンタノール、２，２－ジメチル－１－ペンタノール、５－メチル－１－ヘキサノール、３－クロロ－１－プロパノール、アリルアルコール、ゲラニオール、ベンジルアルコール、ｐ－メチルベンジルアルコール、ｐ－メトキシベンジルアルコール、ｐ－クロロベンジルアルコール、ｐ－ニトロベンジルアルコール、２－フェニルエタノール、２－(ｐ－クロロフェニル)エタノール、シンナミルアルコール、フルフリルアルコール、２－チオフェンメタノール等が挙げられる。

また、上記式（２）で示されるアルコールの具体例としては、２－プロパノール、２－ブタノール、２－ペンタノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、２－デカノール、２－エイコサノール、３－ペンタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３－デカノール、３－エイコサノール、４－ヘプタノール、４－デカノール、４－エイコサノール、３－メチル－２－ブタノール、３，３－ジメチル－２－ブタノール、４－メチル－２－ペンタノール、２－メチル－３－ペンタノール、２，２－ジメチル－３－ペンタノール、５－メ

チル－３－ヘキサノール、１－クロロ－２－プロパノール、１－ブロモ－２－プロパノール、１－メトキシ－２－プロパノール、１－フェノキシ－２－プロパノール、１－アセトキシ－２－プロパノール、３－ペンテン－２－オール、１－フェニルエタノール、シクロプロピルフェニルメタノール、ベンズヒドロール、１－(ｐ－トリル)エタノール、１－(ｐ－クロロフェニル)エタノール、１－(ｐ－ブロモフェニル)エタノール、１－(ｐ－メトキシフェニル)エタノール、１－(ｐ－フェノキシフェニル)エタノール、１－(ｐ－アセトキシフェニル)エタノール、１－フェニル－２－プロパノール、１－(ｐ－トリル)－２－プロパノール、１－(ｐ－クロロフェニル)－２－プロパノール、１－(ｐ－ブロモフェニル)－２－プロパノール、１－(ｐ－メトキシフェニル)－２－プロパノール、１－(ｐ－フェノキシフェニル)－２－プロパノール、１－(ｐ－アセトキシフェニル)－２－プロパノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール、ｅｘｏ－ノルボルネオール、ｅｎｄｏ－ノルボルネオール、１－インダノール、１－テトラロール、９－フルオレノール等が挙げられる。

また、上記式（３）で示されるアルコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－ヘプタンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，２－オクタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，２－デカンジオール、１，１０－デカンジオール、３－メチル－１，２－ブタンジオール、３，３－ジメチル－１，２－ブタンジオール、４－メチル－１，２－ペンタンジオール、５－メチル－１，２－ヘキサンジオール、３－クロロ－１，２－プロパンジオール、３－ブテン－１，２－ジオール、４－ペンテン－１，２－ジオール、１－フェニルエタン－１，２－ジオール、１－(４－メチルフェニル)エタン－１，２－ジオール、１－(４－メトキシフェニル)エタン－１，２－ジオール、１－(４－クロロフェニル)エタン－１，２－ジオール、１－(４－ニトロフェニル)エタン－１，２－ジオール、１－シクロヘキシルエタン－１，２－ジオール、１，２－シクロヘキサンジ

オール等が挙げられる。

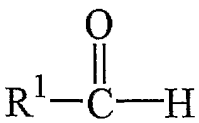
上記酸化反応で使用する分子状酸素源としては、酸素ガスまたは空気を用いることができ、酸素ガスまたは空気は窒素、二酸化炭素、ヘリウム等の不活性ガスで希釈して用いてもよい。アルコールと分子状酸素との接触は、例えば、アルコールおよび上記ルテニウム担持アルミナを含む液を、分子状酸素含有ガスの雰囲気下に置くことにより行ってもよいし、この液中に分子状酸素含有ガスを吹き込むことにより行ってもよい。

上記酸化反応は溶媒の存在下に行ってもよく、該溶媒としては、酸化反応に対してアルコールより不活性なもの、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルムのようなハロゲン化脂肪族炭化水素類；酢酸イソブチル、酢酸ｔ－ブチルのようなエステル類；アセトニトリルのようなニトリル類；トルエンのような芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、トリフルオロトルエンのようなハロゲン化芳香族炭化水素類等が挙げられる。溶媒を用いる場合、その使用量は、アルコール１００重量部に対して、通常１～１０００００重量部、好ましくは１０～１００００重量部である。

上記酸化反応の反応温度は、通常２０～３００℃、好ましくは５０～２００℃であり、反応圧力は、通常、０．１～１０ＭＰａである。また、上記酸化反応は、連続式で行ってもよいし、回分式で行ってもよい。

上記酸化反応により、基質のアルコールから酸化生成物として各種カルボニル化合物を製造することができる。例えば、アルコールとして、１級アルコールを用いた場合、対応するアルデヒドおよび／またはカルボン酸を製造することができ、アルコールとして、２級アルコールを用いた場合、対応するケトンを製造することができる。また、アルコールとして、多価のアルコールを用いた場合、対応するポリカルボニル化合物を製造することができる。

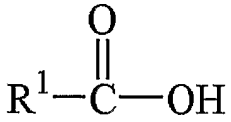
アルコールとして、前記式（１）で示されるものを用いた場合、酸化生成物として、下記式（４）：



---(4)

（式中、R^1は前記と同じ意味を表す。）

で示されるアルデヒドや、下記式（５）：

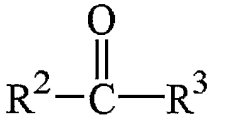


---(5)

（式中、R^1は前記と同じ意味を表す。）

で示されるカルボン酸を製造することができる。

また、アルコールとして、前記式（２）で示されるものを用いた場合、酸化生成物として、下記式（６）：

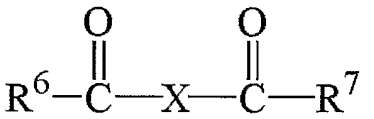


---(6)

（式中、R^2およびR^3は前記と同じ意味を表す。）

で示されるケトンを製造することができる。

また、アルコールとして、前記式（３）で示されるものを用いた場合、酸化生成物として、下記式（７）：



---(7)

（式中、Ｘは前記と同じ意味を表し、R^6は、前記R^4が水素原子である場合、水素原子または水酸基を表し、前記R^4が水素原子以外である場合、水素原子以外の前記R^4と同じ意味を表し、R^7は、前記R^5が水素原子である場合、水素原子または水酸基を表し、前記R^5が水素原子以外である場合、水素原子以外の前記R^5と同じ意味を表す。）

で示されるものを製造することができる。

上記酸化反応液中の酸化生成物は、酸化反応混合物を必要に応じて濾過、濃縮、洗浄、アルカリ処理、酸処理等の操作に供した後、蒸留、晶析等で精製することにより、酸化反応混合物から分離することができる。

本発明の方法により製造されるルテニウム担持アルミナを触媒として用いれば、高転化率でアルコールを分子状酸素により酸化することができ、かかる方法により、アルコールからケトン、アルデヒド、カルボン酸等の酸化生成物を生産性良く製造することができる。

実施例

以下、実施例を示し本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。なお、反応混合物の分析はガスクロマトグラフィーにより行い、基質の転化率および各生成物の選択率は、それぞれ次式により算出した。

転化率（%）＝（消費した基質のモル数／使用した基質のモル数）×１００

選択率（%）＝（各生成物のモル数／消費した基質のモル数）×１００

ルテニウム担持アルミナの調製（実施例１～２、比較例１）

実施例１

８．３mMの塩化ルテニウム（III）水溶液６０ｍｌにγ-アルミナ（触媒学会参照触媒ＪＲＣ－ＡＬＯ－４、比表面積１７７m^2／ｇ）２．０ｇを加えて懸濁させ、室温で１５分間攪拌した。この時の懸濁液のｐＨは２．１であった。次いで、１M水酸化ナトリウム水溶液を加えて、懸濁液のｐＨを１３．２に調節した後、室温で２４時間攪拌した。得られた懸濁液をろ過し、ろ別した固体を水洗した後、乾燥して、ルテニウム担持アルミナ（ルテニウム含量２．２８重量%、比表面積１８２m^2／ｇ）２．１ｇを得た。

実施例２

８．３mMの塩化ルテニウム（III）水溶液６０ｍｌにγ-アルミナ（住友化学工業株式会社製、ＫＨＳ－２４、比表面積１６３m^2／ｇ）２．０ｇを加えて懸濁させ、室温で１５分間攪拌した。この時の懸濁液のｐＨは２．３であった。次いで、１Mの水酸化ナトリウム水溶液２６．４ｍｌを加えて、懸濁液のｐＨを１３．２に調節した後、室温で２４時間攪拌した。得られた懸濁液をろ過し、ろ別した固体を水洗した後、乾燥して、ルテニウム担持アルミナ１．９ｇ（ルテニウム含量２．４５重量%、比表面積１８７m^2／ｇ）を得た。

比較例１

８．３mMの塩化ルテニウム（III）水溶液６０ｍｌにγ-アルミナ（触媒学会参照触媒ＪＲＣ－ＡＬＯ－４、比表面積１７７m^2／ｇ）２．０ｇを加えて懸濁させ、室温で２４時間攪拌した。得られたｐＨ２．４の懸濁液をろ過し、ろ別した固体を水洗した後、乾燥して、ルテニウム担持アルミナ（ルテニウム含量１．７４重量%、比表面積１８０m^2／ｇ）２．０ｇを得た。

アルコールの酸化（実施例３～２５、比較例２）

実施例３

実施例１で調製したルテニウム担持アルミナ０．０４４ｇをトリフルオロトルエン１．５ｍｌに加えて懸濁させ、室温で５分間攪拌した。この中に、ベンジルアルコール０．１０８ｇを加え、酸素流通下、８３℃で２４時間攪拌して反応を行った。反応混合物を分析した結果、ベンジルアルコールの転化率は８４％、ベンズアルデヒドの選択率は９９％以上であった。

実施例４

実施例１で調製したルテニウム担持アルミナ０．１１ｇをトリフルオロトルエン１．５ｍｌに加えて懸濁させ、室温で５分間攪拌した。この中に、ベンジルアルコール０．１０８ｇを加え、酸素流通下、８３℃で１時間攪拌して反応を行った。反応混合物を分析した結果、ベンジルアルコールの転化率は９９％、ベンズアルデヒドの選択率は９９％以上であった。

実施例５

酸素に代えて空気を流通させ、反応時間を４時間とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。ベンジルアルコールの転化率は９８％、ベンズアルデヒドの選択率は９９％以上であった。

実施例６

ベンジルアルコールに代えてｐ－メチルベンジルアルコールを基質とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。ｐ－メチルベンジルアルコールの転化率は９９％以上、ｐ－メチルベンズアルデヒドの選択率は９９％以上であった。

実施例７

ベンジルアルコールに代えてｐ－メトキシベンジルアルコールを基質とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。ｐ－メトキシベンジルアルコールの転化率は９９％以上、ｐ－メトキシベンズアルデヒドの選択率は９９％以上であった。

実施例８

ベンジルアルコールに代えてｐ－クロロベンジルアルコールを基質とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。ｐ－クロロベンジルアルコールの転化率は９９％以上、ｐ－クロロベンズアルデヒドの選択率は９９％以上であった。

実施例９

ベンジルアルコールに代えてｐ－ニトロベンジルアルコールを基質とし、反応時間を３時間とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。ｐ－ニトロベンジルアルコールの転化率は９７％、ｐ－ニトロベンズアルデヒドの選択率は９９％以上であった。

実施例１０

ベンジルアルコールに代えて１－フェニルエタノールを基質とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。１－フェニルエタノールの転化率は９９％以上、アセトフェノンの選択率は９９％以上であった。

実施例１１

ベンジルアルコールに代えてシクロプロピルフェニルメタノールを基質とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。シクロプロピルフェニルメタノールの転化率は９９％以上、シクロプロピルフェニルケトンの選択率は９９％以上であった。

実施例１２

ベンジルアルコールに代えてシンナミルアルコールを基質とし、反応時間を１．５時間とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。シンナミルアルコールの転化率は９９％以上、シンナムアルデヒドの選択率は９８％であった。

実施例１３

ベンジルアルコールに代えてゲラニオールを基質とし、反応時間を６時間とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。ゲラニオールの転化率は８９％、ゲラニアールの選択率は９７％であった。

実施例１４

ベンジルアルコールに代えて２－ペンタノールを基質とし、反応時間を５時間とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。２－ペンタノールの転化率は９０％、２－ペンタノンの選択率は９９％以上であった。

実施例１５

ベンジルアルコールに代えて２－オクタノールを基質とし、反応時間を２時間にした以外は、実施例４と同様の操作を行った。２－オクタノールの転化率は９１％、２－オクタノンの選択率は９９％以上であった。

実施例１６

ベンジルアルコールに代えて２－チオフェンメタノールを基質とし、反応時間を１．５時間とした以外は、実施例４と同様の操作を行った。２－チオフェンメタノールの転化率は９９％以上、２－チオフェンカルボキシアルデヒドの選択率は９９％以上であった。

実施例１７

実施例１で調製したルテニウム担持アルミナ０．２２ｇをトリフルオロトルエン１．５ｍｌに加えて懸濁させ、室温で５分間攪拌した。この中に、シクロヘキサノール０．１００ｇを加え、酸素流通下、８３℃で８時間攪拌して反応を行った。反応混合物を分析した結果、シクロヘキサノールの転化率は５３％、シクロヘキサノンの選択率は９９％以上であった。

実施例１８

シクロヘキサノールに代えて３－ペンテン－２－オールを基質とし、反応時間を６時間とした以外は、実施例１７と同様の操作を行った。３－ペンテン－２－オールの転化率は８４％、３－ペンテン－２－オンの選択率は９９％以上であった。

実施例１９

シクロヘキサノールに代えて１－オクタノールを基質とし、反応時間を４時間とした以外は、実施例１７と同様の操作を行った。１－オクタノールの転化率は８０％、１－オクタナールの選択率は８５％、１－オクタン酸の選択率は１０％であった。

実施例２０

シクロヘキサノールに代えてシクロペンタノールを基質とした以外は、実施例１７と同様の操作を行った。シクロペンタノールの転化率は９２％、シクロペンタノンの選択率は９９％以上であった。

実施例２１

シクロヘキサノールに代えてシクロオクタノールを基質とし、反応時間を６時間とした以外は、実施例１７と同様の操作を行った。シクロオクタノールの転化率は８１％、シクロオクタノンの選択率は９９％以上であった。

実施例２２

実施例１で調製したルテニウム担持アルミナ０．１１ｇを１－フェニルエタノール３．０５ｇに加えて懸濁させ、室温で５分間攪拌した後、酸素流通下、１５０℃で１８時間攪拌して反応を行った。１－フェニルエタノールの転化率は９５％、アセトフェノンの選択率は９９％以上であった。

実施例２３

実施例１で調製したルテニウム担持アルミナ０．１１ｇを２－オクタノール３．２５ｇに加えて懸濁させ、室温で５分間攪拌した後、酸素流通下、１５０℃で２４時間攪拌した。２－オクタノールの転化率は９８％、２－オクタノンの選択率は９９％以上であった。

実施例２４

実施例２で調製したルテニウム担持アルミナ０．１１ｇをトリフルオロトルエン１．５ｍｌに加えて懸濁させ、室温で５分間攪拌した。この中に、ベンジルアルコール０．１０８ｇを加え、酸素流通下、８３℃で１時間攪拌して反応を行った。反応混合物を分析した結果、ベンジルアルコールの転化率は９９％、ベンズアルデヒドの選択率は９９％以上であった。

実施例２５

実施例２で調製したルテニウム担持アルミナ０．１１ｇをトリフルオロトルエン５ｍｌに加えて懸濁させ、室温で５分間攪拌した。この中に、エチレングリコール０．０７１ｇを加え、空気流通下、８３℃で５時間１０分攪拌して反応を行った。反応混合物を分析した結果、エチレングリコールの転化率は７２％、グリオキサールの選択率は９１％であった。

比較例２

比較例１で調製したルテニウム担持アルミナ０．０４４ｇをトリフルオロトルエン１．５ｍｌに加えて懸濁させ、室温で５分間攪拌した。この中に、ベンジルアルコール０．１０８ｇを加え、酸素流通下、８３℃で２４時間攪拌して反応を行った。反応混合物を分析した結果、ベンジルアルコールの転化率は２３％、ベンズアルデヒドの選択率は９９％以上であった。

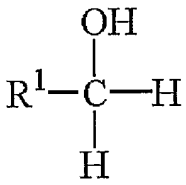
請 求 の 範 囲

1．三価のルテニウムを含む溶液にアルミナを懸濁させた後、塩基を加えることを特徴とするルテニウム担持アルミナの製造方法。

2．三価のルテニウムを含む溶液にアルミナを懸濁させた後、塩基を加えることにより得られたルテニウム担持アルミナの存在下にアルコールを分子状酸素と接触させることを特徴とするアルコールの酸化方法。

3．アルコールを請求項２に記載の方法により酸化するカルボニル化合物の製造方法。

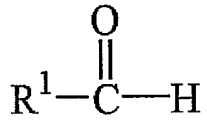
4．アルコールが下記式（１）：



---(1)

（式中、R^1は、水素原子；ハロゲノ基、ニトロ基、アルコキシ基、フェノキシ基もしくはアシロキシ基で置換されていてもよい炭化水素基；または複素環基を表す。）

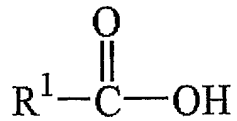
で示される化合物であり、カルボニル化合物が下記式（４）：



---(4)

（式中、R^1は前記と同じ意味を表す。）

で示されるアルデヒドおよび／または下記式（５）：

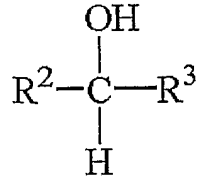


---(5)

（式中、R^1は前記と同じ意味を表す。）

で示されるカルボン酸である請求項３に記載の製造方法。

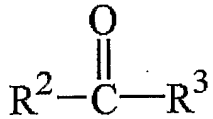
5．アルコールが下記式（２）：



---(2)

(式中、R^2およびR^3は、それぞれ独立して、ハロゲノ基、ニトロ基、アルコキシ基、フェノキシ基もしくはアシロキシ基で置換されていてもよい炭化水素基；または複素環基を表し、あるいは、R^2およびR^3が一緒になって、それらが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。)

で示される化合物であり、カルボニル化合物が下記式（6）：

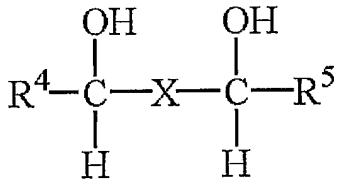


---(6)

(式中、R^2およびR^3はそれぞれ前記と同じ意味を表す。)

で示されるケトンである請求項３に記載の製造方法。

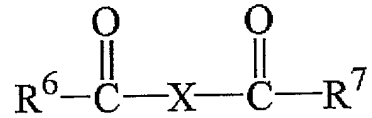
６．アルコールが下記式（３）：



---(3)

(式中、Xは単結合または２価の炭化水素基を表し、R^4およびR^5は、それぞれ独立して、水素原子；ハロゲノ基、ニトロ基、アルコキシ基、フェノキシ基もしくはアシロキシ基で置換されていてもよい炭化水素基；または複素環基を表し、あるいは、R^4およびR^5が一緒になって、Xおよびそれらが結合する炭素原子とともに環を形成してもよい。)

で示される化合物であり、カルボニル化合物が下記式（７）：



---(7)

(式中、Xは前記と同じ意味を表し、R^6は、前記R^4が水素原子である場合、水素原子または水酸基を表し、前記R^4が水素原子以外である場合、水素原子を除く前記R^4と同じ意味を表し、R^7は、前記R^5が水素原子である場合、水素原子または水酸基を表し、前記R^5が水素原子以外である場合、水素原子を除く前記R^5と同じ意味を表す。)

で示されるものである請求項３に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] B01J23/46, C07B61/00, C07D333/22, C07C45/38, 45/39, 47/54, 47/542, 47/575, 47/55, 49/78, 49/792, 47/232, 47/21, 49/04, 49/403, 49/203, 27/00, 47/02, 51/235, 53/126, 49/395,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] B01J21/00-38/74, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 130734 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 23 May, 1989 (23.05.89), Claims; example 3 (Family: none)	1 2-6
X Y	JP 54-94491 A (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.), 26 July, 1979 (26.07.79), Full description (Family: none)	1 2-6
Y	JP 2001-48824 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), Claims; description; Par. Nos. [0018], [0023] to [0026] (Family: none)	2-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
22 July, 2003 (22.07.03)	05 August, 2003 (05.08.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05299

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-265244 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 November, 1987 (18.11.87), Claims (Family: none)	1-6
P,A	Masaki HASHIMOTO et al., "Rutheniumalumina ni yoru Bunshi-jo Sanso o Sankazai to suru Benzyl Alcohol no Sanka Hanno", Shokubai Toronkai, Toronkai A Yokoshu, 10 September, 2002 (10.09.02), Vol.90th, page 165	1-6
P,A	Kazuya YAMAGUCHI et al., "Ru/Al_2O_3 Shokubai o Mochiita Bunshi-jo Sanso o Sankazai to suru Alcohol-rui no Sentaku Sanka Hanno", Shokubai, 10 March, 2003 (10.03.03), Vol.45, No.2, pages 157 to 159	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05299

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

"Special technical feature" of claim 1 is a method for preparing a ruthenium-carrying alumina, characterized in that "a base is added" in allowing an alumina to carry ruthenium, whereas,

"special technical feature" of claims 2 to 6 is a method for oxidizing an alcohol or for producing a carbonyl compound, charactrized in that "a ruthenium-carrying alumina is caused to be present" in oxidizing an alcohol with molecular oxygen or producing a carbonyl compound by the oxidation.

(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/05299

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

Int.Cl[7] 49/413, 47/127, 201/12, 205/44

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

Accordingly, there is no technical relationship among these inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features, and therefore, these inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０５２９９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　B01J 23/46, C07B 61/00, C07D 333/22,
C07C 45/38, 45/39, 47/54, 47/542, 47/575, 47/55, 49/78, 49/792, 47/232, 47/21, 49/04, 49/403, 49/203,
27/00, 47/02, 51/235, 53/126, 49/395, 49/413, 47/127, 201/12, 205/44

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.[7]　Ｂ０１Ｊ　２１／００－３８／７４，　Ｃ０７Ｂ　６１／００

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

日本国実用新案公報	１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００３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）

ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＯＩＳ）

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	JP 1－130734 A(三菱化成株式会社)1989.05.23 特許請求の範囲，実施例3(ファミリーなし)	1
Y		2-6
X	JP 54－94491 A(川研ファインケミカル株式会社)1979.07.26 明細書全文(ファミリーなし)	1
Y		2-6

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ 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 ２２．０７．０３	国際調査報告の発送日 05.08.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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） 関　美祝　印　４Ｇ　９０４５ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告	国際出願番号　PCT／JP03／05299

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
Y	JP 2001－48824 A(ダイセル化学工業株式会社)2001.02.20 特許請求の範囲，明細書【0018】，【0023】～【0026】段落 (ファミリーなし)	2-6
A	JP 62－265244 A(昭和電工株式会社)1987.11.18 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
PA	橋元 正機，外2名，ルテニウムアルミナによる分子状酸素を酸化剤とするベンジルアルコールの酸化反応，触媒討論会 討論会A 予稿集，2002.09.10，Vol.90th，p.165	1-6
PA	山口 和也，外1名，Ru／Al_2O_3触媒を用いた分子状酸素を酸化剤とするアルコール類の選択酸化反応，触媒，2003.03.10，Vol.45，No.2，p.157－159	1-6

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０５２９９

第Ⅰ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第８条第３項（ＰＣＴ１７条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1．☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2．☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3．☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第３文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1の「特別な技術的特徴」は、ルテニウムをアルミナに担持する際に「塩基を加えること」を特徴とするルテニウム担持アルミナの製造方法に関し、
請求の範囲2－6の「特別な技術的特徴」は、アルコールを分子状酸素により酸化する又はそれによりカルボニル化合物を製造する際に「ルテニウム担持アルミナを存在させること」特徴とするアルコールの酸化方法又はカルボニル化合物の製造方法に関するものである。
したがって、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1．☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。

☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。