(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
2015 年 6 月 4 日(04.06.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/079955 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 27/24 (2006.01) *C07C 255/41* (2006.01)
C07C 253/30 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080400

(22) 国際出願日: 2014 年 11 月 17 日(17.11.2014)

(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 2013-248548 2013 年 11 月 29 日(29.11.2013) JP

(71) 出願人: 日清紡ホールディングス株式会社(NISSHINBO HOLDINGS INC.) [JP/JP]; 〒1038650 東京都中央区日本橋人形町二丁目３１番１１号 Tokyo (JP). 国立大学法人群馬大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION GUNMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3718510 群馬県前橋市荒牧町四丁目２番地 Gunma (JP).

(72) 発明者: 今城 靖雄(IMASHIRO, Yasuo); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台１－２－３ 日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba (JP). 尾崎 純一(OZAKI, Jun-ichi); 〒3718510 群馬県前橋市荒牧町四丁目２番地 国立大学法人群馬大学内 Gunma (JP). 神成 尚克(KANNARI, Naokatsu); 〒3718510 群馬県前橋市荒牧町四丁目２番地 国立大学法人群馬大学内 Gunma (JP). 松永 康傑(MATSUNAGA, Yasutake); 〒3718510 群馬県前橋市荒牧町四丁目２番地 国立大学法人群馬大学内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許事務所(HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1600023 東京都新宿区西新宿三丁目１番４号 ウエル新都心ビル４階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) **Title**: SOLID BASE CATALYST, AND METHOD AND REACTOR RELATING TO SAME

(54) 発明の名称 : 固体塩基触媒並びにこれに関する方法及び反応装置

		AA				FF		
		BB	CC 表面元素比(XPS)	DD	EE	GG 塩基触媒反応		HH
		B/C比	N/C比	(B+N)/C比	O/C比	収率(%)	選択率(%)	
II	実施例1-1	0.159	0.162	0.320	0.313	82.0	82.3	
II	実施例1-2	0.242	0.220	0.462	0.381	81.2	81.5	
II	実施例1-3	0.070	0.127	0.197	0.195	81.6	81.9	
II	実施例2	0.157	0.180	0.337	0.266	77.8	77.6	
II	実施例3	0.195	0.193	0.388	0.296	75.5	75.5	
II	実施例4-1	0.129	0.100	0.230	0.302	84.9	85.2	
II	実施例4-2	0.150	0.134	0.285	0.234	80.8	83.0	
II	実施例4-3	0.055	0.098	0.153	0.149	62.5	81.8	
JJ	比較例1-1	–	0.129	–	0.136	28.0	68.9	
JJ	比較例1-2	–	0.116	–	0.186	11.2	62.1	
JJ	比較例1-3	–	0.047	–	0.181	3.3	25.2	
JJ	比較例2	0.022	0.021	0.043	0.140	1.3	13.7	
JJ	比較例3-1	–	0.069	–	0.090	60.0	–	
JJ	比較例3-2	–	0.020	–	0.077	40.2	67.8	
JJ	比較例4	–	–	–	–	79.5	84.9	

AA Surface element ratio (XPS)
BB B/C ratio
CC N/C ratio
DD (B+N)/C ratio
EE O/C ratio
FF Solid base catalyst reaction
GG Yield (%)
HH Selection rate (%)
II Example
JJ Comparative example

と、を含む。

(57) **Abstract**: Provided are a solid base catalyst having improved activity, and a method and a reactor relating to the same. This solid base catalyst comprises a carbonized material having nitrogen atoms and boron atoms. This method for producing the solid base catalyst includes the following: carbonizing a starting material comprising an organic substance; (a) and/or (b), where (a) involves using the starting material having nitrogen atoms and/or boron atoms and (b) involves doping with nitrogen atoms and/or boron atoms during the carbonization; and obtaining a solid base catalyst comprising a carbonized material having nitrogen atoms and boron atoms.

(57) 要約: 活性の向上した固体塩基触媒並びにこれに関する方法及び反応装置を提供する。本発明に係る固体塩基触媒は、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を含む。本発明に係る固体塩基触媒の製造方法は、有機物を含む原料の炭素化を行うことと、下記（ａ）及び／又は（ｂ）：（ａ）窒素原子及び／又はホウ素原子を含む前記原料を使用すること；（ｂ）前記炭素化中に窒素原子及び／又はホウ素原子をドープすること；と、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を含む固体塩基触媒を得ること

WO 2015/079955 A1

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 固体塩基触媒並びにこれに関する方法及び反応装置

技術分野

[0001] 本発明は、固体塩基触媒並びにこれに関する方法及び反応装置に関し、特に、固体塩基触媒の活性の向上に関する。

背景技術

[0002] 炭素－炭素結合形成反応等の塩基触媒反応に使用される固体塩基触媒として、例えば、様々な塩基触媒反応に活性を示す酸化マグネシウムがある（例えば、特許文献１参照）。また、特許文献２及び非特許文献１には、窒素をドープした炭素材料を化学反応における固体塩基触媒として使用することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１２－２２９１８９号公報

特許文献2：特開２０１０－０８３７８９号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：N. Kan-nari, S. Okamura, S. Fujita, J. Ozaki and M. Arai, Adv. Synth. Catal., 352 (2010) 1476-1484

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、酸化マグネシウムは、空気中の水分や二酸化炭素と反応するため、空気中で不安定であるといった問題があった。また、上記特許文献２及び非特許文献１に記載されている従来の炭素材料の触媒活性（例えば、反応生成物の収率）は、酸化マグネシウムのそれに比べると、必ずしも十分ではなかった。

[0006] 本発明は、上記課題に鑑みて為されたものであり、活性の向上した固体塩基触媒並びにこれに関する方法及び反応装置を提供することをその目的の一

つとする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る固体塩基触媒は、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を含むことを特徴とする。本発明によれば、活性の向上した固体塩基触媒を提供することができる。

[0008] また、前記炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定されるホウ素原子／炭素原子比が０．０４～０．３５であることとしてもよい。また、前記炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定される窒素原子／炭素原子比が０．０８～０．３０であることとしてもよい。また、前記炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定される（ホウ素原子＋窒素原子）／炭素原子比が０．１２～０．６５であることとしてもよい。また、前記炭素化材料は酸素原子をさらに含むこととしてもよい。この場合、前記炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定される酸素原子／炭素原子比が０．１０～０．５０であることとしてもよい。

[0009] また、前記固体塩基触媒は、シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとの化学反応によりシアノケイ皮酸エチルを得るクネーフェナーゲル反応に使用された場合に、前記シアノケイ皮酸エチルの収率が６０％以上となるような触媒活性を示すこととしてもよい。また、前記固体塩基触媒は、シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとの化学反応によりシアノケイ皮酸エチルを得るクネーフェナーゲル反応に使用された場合に、前記シアノケイ皮酸エチルの選択率が７０％以上となるような触媒活性を示すこととしてもよい。

[0010] また、前記固体塩基触媒は、有機物を含む原料の炭素化を行うことと、下記（ａ）及び／又は（ｂ）：（ａ）窒素原子及び／又はホウ素原子を含む前記原料を使用すること；（ｂ）前記炭素化中に窒素原子及び／又はホウ素原子をドープすること；と、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を得ることと、を含む方法により製造された前記炭素化材料を含むこととしてもよい。

[0011] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る反応装置は、前記い

ずれかの固体塩基触媒を含むことを特徴とする。本発明によれば、活性の向上した固体塩基触媒を含む反応装置を提供することができる。

[0012] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る方法は、前記いずれかの固体塩基触媒を化学反応に使用することを特徴とする。本発明によれば、活性の向上した固体塩基触媒を化学反応に使用する方法を提供することができる。

[0013] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る固体塩基触媒の製造方法は、有機物を含む原料の炭素化を行うことと、下記（ａ）及び／又（ｂ）：（ａ）窒素原子及び／又はホウ素原子を含む前記原料を使用すること；（ｂ）前記炭素化中に窒素原子及び／又はホウ素原子をドープすること；と、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を含む固体塩基触媒を得ることと、を含むことを特徴とする。本発明によれば、活性の向上した固体塩基触媒の製造方法を提供することができる。

[0014] また、前記固体塩基触媒の製造方法は、前記（ａ）として、窒素原子を含む前記原料を使用することを含み、前記（ｂ）として、前記炭素化中にホウ素原子をドープすることを含む、を含むこととしてもよい。また、前記固体塩基触媒の製造方法は、前記（ｂ）として、前記炭素化中にホウ素原子含有ガスを使用してホウ素原子をドープすることを含むこととしてもよい。また、前記固体塩基触媒の製造方法は、前記（ａ）として、窒素原子及びホウ素原子を含む前記原料を使用することを含むこととしてもよい。

[0015] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る固体塩基触媒は、前記いずれかの方法により製造されたことを特徴とする。本発明によれば、活性の向上した固体塩基触媒を提供することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、活性の向上した固体塩基触媒並びにこれに関する方法及び反応装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の一実施形態に係る実施例において、固体塩基触媒を化学反応に

使用した結果の一例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、本発明の一実施形態について説明する。なお、本発明は本実施形態で示す例に限られない。

[0019] 本実施形態に係る固体塩基触媒（本触媒）は、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を含む固体塩基触媒である。すなわち、本触媒は、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素構造を有する炭素化材料を含み、塩基化学反応における触媒活性を示す不均一系触媒である。本触媒に含まれる炭素化材料は、後述のとおり、有機物を含む原料を炭素化することにより得られる。

[0020] 本触媒の炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定されるホウ素原子／炭素原子比（Ｂ／Ｃ比）は、例えば、０．０４～０．３５であることとしてもよい。なお、炭素化材料のＢ／Ｃ比は、当該炭素化材料のＸ線光電子分光法において測定される炭素原子の含有率（％）に対する、ホウ素原子の含有率（％）の比である。本触媒の炭素化材料のＢ／Ｃ比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で好ましい。

[0021] また、本触媒の炭素化材料のＢ／Ｃ比は、例えば、０．０６～０．３５であることが好ましい。すなわち、本触媒の炭素化材料のＢ／Ｃ比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で特に好ましい。

[0022] また、本触媒の炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定される窒素原子／炭素原子比（Ｎ／Ｃ比）は、例えば、０．０８～０．３０であることとしてもよい。本触媒の炭素化材料のＮ／Ｃ比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で好ましい。

[0023] また、本触媒の炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定される（ホウ素原子＋窒素原子）／炭素原子比（（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比）は、例えば、０．１２～０．６５であることとしてもよい。なお、炭素化材料の（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比は、当該炭素化材料のＸ線光電子分光法において測定される炭素原子の含有率（％）に対する、ホウ素原子の含有率（％）と窒素原子の含有率（％）との合計の比である。本触媒の炭素化材料の（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比がこの範囲内で

あることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で好ましい。

[0024] また、本触媒の炭素化材料の（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比は、例えば、０．１６～０．６５であることが好ましく、０．１７～０．６５であることがより好ましく、０．１８～０．６５であることが特に好ましい。すなわち、本触媒の炭素化材料の（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比がこれらの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で特に好ましい。

[0025] また、本触媒に含まれる炭素化材料は、酸素原子をさらに含むこととしてもよい。すなわち、この場合、本触媒は、窒素原子、ホウ素原子及び酸素原子を含む炭素構造を有する炭素化材料を含む。

[0026] 本触媒の炭素化材料が酸素原子を含む場合、当該炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定される酸素原子／炭素原子比（Ｏ／Ｃ比）は、０．１０～０．５０であることとしてもよい。本触媒の炭素化材料のＯ／Ｃ比がこの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で好ましい。

[0027] また、本触媒の炭素化材料のＯ／Ｃ比は、例えば、０．１６～０．５０であることが好ましく、０．１７～０．５０であることがより好ましく、０．１８～０．５０であることが特に好ましい。すなわち、本触媒の炭素化材料のＯ／Ｃ比がこれらの範囲内であることは、本触媒が優れた触媒活性を示す上で特に好ましい。

[0028] 本触媒の炭素化材料のＢ／Ｃ比、Ｎ／Ｃ比、（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比及びＯ／Ｃ比は、上述した範囲の任意の組み合わせであることとしてもよい。すなわち、例えば、本触媒の炭素化材料は、例えば、Ｂ／Ｃ比が０．０４～０．３５であり、（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比が０．１２～０．６５であることとしてもよい。

[0029] この場合、本触媒の炭素化材料は、例えば、Ｂ／Ｃ比が０．０６～０．３５であり、（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比が０．１２～０．６５であることが好ましい。さらに、この場合、本触媒の炭素化材料の（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比は、０．１６～０．６５であることが好ましく、０．１７～０．６５であることがより好ましく、０．１８～０．６５であることが特に好ましい。

[0030] また、本触媒の炭素化材料は、例えば、Ｂ／Ｃ比が０．０４～０．３５で

あり、（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比が０．１６～０．６５であることが好ましく、０．１７～０．６５であることがより好ましく、０．１８～０．６５であることが特に好ましい。さらに、この場合、本触媒の炭素化材料のＢ／Ｃ比は、０．０６～０．３５であることが好ましい。

[0031] さらに、上述したＢ／Ｃ比と（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比との組み合わせのいずれかにおいて、本触媒の炭素化材料のＯ／Ｃ比が０．１０～０．５０であることとしてもよい。この場合、本触媒の炭素化材料のＯ／Ｃ比は、例えば、０．１６～０．５０であることが好ましく、０．１７～０．５０であることがより好ましく、０．１８～０．５０であることが特に好ましい。また、上述したＢ／Ｃ比と（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比との組み合わせのいずれか、又は上述したＢ／Ｃ比と（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比とＯ／Ｃ比との組み合わせのいずれかにおいて、本触媒の炭素化材料のＮ／Ｃ比が０．０８～０．３０であることとしてもよい。

[0032] 本触媒の炭素化材料は、内部に金属（例えば、遷移金属）を含まないこととしてもよい。すなわち、この場合、本触媒は、窒素原子及びホウ素原子を含み、且つ内部に金属（例えば、遷移金属）を含まない炭素化材料を含む。また、本触媒は、有機物を含み、金属（例えば、遷移金属）を含まない原料の炭素化により得られた、窒素原子及びホウ素原子を含み、且つ内部に当該金属を含まない炭素化材料を含むこととしてもよい。

[0033] また、本触媒の炭素化材料は、表面に金属（例えば、遷移金属）を含まないこととしてもよい。また、本触媒の炭素化材料は、表面に貴金属（例えば、白金）を含まないこととしてもよい。また、本触媒の炭素化材料は、表面及び内部に金属（例えば、遷移金属）を含まないこととしてもよい。

[0034] 本触媒は、化学反応における固体塩基触媒として使用される。すなわち、本実施形態に係る方法の一つは、上述した固体塩基触媒（本触媒）を化学反応に使用する方法である。この方法においては、例えば、溶液中で、反応物質と本触媒とを接触させて、当該反応物質の化学反応により生成された反応生成物を得る。

[0035] 本触媒は、例えば、塩基触媒反応（塩基により触媒される化学反応）に使用される。塩基触媒反応は、例えば、炭素－炭素結合形成反応及び／又はエステル交換反応であることとしてもよい。

[0036] 炭素－炭素結合形成反応は、例えば、医薬品や基礎化学品を合成する精密化学において、分子骨格を形成するための重要な化学反応である。また、エステル交換反応は、例えば、バイオディーゼル燃料を合成するために利用される重要な化学反応である。

[0037] 本触媒が使用される化学反応が、炭素－炭素結合形成反応である場合、当該炭素－炭素結合形成反応は、例えば、クネーフェナーゲル反応（クネーフェナーゲル縮合）、アルドール反応（アルドール縮合）及びマイケル反応（マイケル付加）からなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0038] 具体的に、本触媒をクネーフェナーゲル反応に使用する場合には、例えば、本触媒の存在下、活性メチレン化合物と、アルデヒド又はケトンと、を化学的に反応（脱水縮合）させることにより、反応生成物を得ることとしてもよい。

[0039] また、本触媒をエステル交換反応に使用する場合には、例えば、本触媒の存在下、植物油脂等の油脂（トリグリセリド）と、メタノール等の低級アルコールと、を化学的に反応させることにより、脂肪酸メチルエステル等の反応生成物を得ることとしてもよい。なお、脂肪酸メチルエステルは、バイオディーゼル燃料として利用可能である。

[0040] 本触媒は、優れた塩基触媒活性を示すため、当該本触媒を上述のような化学反応に使用することにより、高い収率で生成物を得ることができる。すなわち、本触媒は、例えば、シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとの化学反応によりシアノケイ皮酸エチルを得るクネーフェナーゲル反応に使用された場合に、当該シアノケイ皮酸エチルの収率が６０％以上となるような触媒活性を示すこととしてもよい。この場合、本触媒は、シアノケイ皮酸エチルの収率が７０％以上となるような触媒活性を示すことが好ましく、７５％以上

となるような触媒活性を示すことがより好ましい。なお、シアノケイ皮酸エチルの収率（％）は、理論上得ることのできるシアノケイ皮酸エチルの量に対する、実際に得られたシアノケイ皮酸エチルの量の割合を百分率で表した値として算出される。

[0041] また、本触媒は、例えば、シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとの化学反応によりシアノケイ皮酸エチルを得るクネーフェナーゲル反応に使用された場合に、当該シアノケイ皮酸エチルの選択率が７０％以上となるような触媒活性を示すこととしてもよい。この場合、本触媒は、シアノケイ皮酸エチルの選択率が７５％以上となるような触媒活性を示すことが好ましい。なお、シアノケイ皮酸エチルの選択率（％）は、反応選択性（目的生成物が得られる割合）を示し、ベンズアルデヒドの消費量に対するシアノケイ皮酸エチルの生成量の割合を百分率で表した値として算出される。

[0042] また、本触媒は、例えば、シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとの化学反応によりシアノケイ皮酸エチルを得るクネーフェナーゲル反応に使用された場合に、当該シアノケイ皮酸エチルの収率が６０％以上であり、当該シアノケイ皮酸エチルの選択率が７０％以上となるような触媒活性を示すこととしてもよい。

[0043] この場合、本触媒は、シアノケイ皮酸エチルの収率が７０％以上となるような触媒活性を示すことが好ましく、７５％以上となるような触媒活性を示すことがより好ましい。また、これらの場合、本触媒は、シアノケイ皮酸エチルの選択率が７５％以上となるような触媒活性を示すことが好ましい。

[0044] 本実施形態に係る反応装置（本装置）は、上述した固体塩基触媒（本触媒）を含む。本装置は、上述した本触媒を化学反応に使用する方法に好ましく使用される。本装置は、例えば、本触媒が担持された基材と、当該基材を、当該本触媒と反応物質とが接触可能となるように含む筐体部と、を有する。この場合、例えば、本装置の筐体部に、反応物質を含む液体又は気体を保持し又は流通させることにより、当該筐体部内で、基材に担持された本触媒と当該反応物質とを接触させて化学反応を行い、当該化学反応により生成され

た反応生成物を得ることができる。

[0045] 次に、本実施形態に係る固体塩基触媒の製造方法（本製造方法）について説明する。本製造方法は、有機物を含む原料の炭素化を行うことと、下記（ａ）及び／又は（ｂ）：（ａ）窒素原子及び／又はホウ素原子を含む当該原料を使用すること；（ｂ）当該炭素化中に窒素原子及び／又はホウ素原子をドープすること；と、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を含む固体塩基触媒を得ることと、を含む。

[0046] 原料に含まれる有機物は、炭素化される有機物であれば特に限られない。すなわち、原料は、有機化合物を含むこととしてもよい。有機化合物は、例えば、有機高分子（合成高分子及び／又は天然高分子）であることとしてもよく、低分子量の有機化合物であることとしてもよい。また、原料は、バイオマスを含むこととしてもよい。

[0047] 具体的に、有機物は、例えば、アクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、メラミン、メラミン樹脂、ピロール、ポリピロール、３－メチルポリピロール、ポリビニルピロール、チアゾール、ピラゾール、ビニルピリジン、ポリビニルピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピペラジン、イミダゾール、１－メチルイミダゾール、２－メチルイミダゾール、キノキサリン、アニリン、ポリアニリン、ベンゾイミダゾール、ポリベンゾイミダゾール、ヒドラジン、ポリカルバゾール、トリアジン、ポリカルボジイミド、キレート樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアクリロニトリル－ポリメタクリル酸共重合体、オキサゾール、モルホリン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ポリビスマレイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミド、キチン、キトサン、タンパク質、ペプチド、アミノ酸、ポリアミノ酸、核酸、ヒドラジド、尿素、サレン、ポリウレタン、ポリアミドアミン、フェノール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリフルフリルアルコール、フラン、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ピラン、ポリスルフォン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリエーテル、ポリ乳酸、ポリエーテルエーテルケトン、セルロー

ス、カルボキシメチルセルロース、リグニン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリ塩化ビニリデン、チオフェン、ピッチ及び褐炭からなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0048] 本製造方法においては、上記（ａ）として、窒素原子及び／又はホウ素原子を含む原料を使用することとしてもよい。すなわち、この場合、本製造方法は、有機物を含み、窒素原子及び／又はホウ素原子を含む原料の炭素化を行うことを含む。より具体的に、原料は、例えば、有機物を含み、窒素原子を含むこととしてもよく、有機物を含み、ホウ素原子を含むこととしてもよく、有機物を含み、窒素原子及びホウ素原子を含むこととしてもよい。窒素原子及び／又はホウ素原子を含む原料を炭素化することにより、窒素原子及び／又はホウ素原子を含む炭素化材料が得られる。

[0049] 本製造方法が、窒素原子を含む原料を使用する場合、当該原料は、例えば、窒素原子含有化合物を含むこととしてもよい。なお、原料が窒素原子を含む場合、当該原料は、ホウ素原子を含まないこととしてもよい。

[0050] 窒素原子含有化合物は、その分子内に窒素原子を含む化合物であれば特に限られない。具体的に、窒素原子含有化合物は、例えば、アクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、メラミン、メラミン樹脂、ピロール、ポリピロール、３－メチルポリピロール、ポリビニルピロール、チアゾール、ピラゾール、ビニルピリジン、ポリビニルピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピペラジン、イミダゾール、１－メチルイミダゾール、２－メチルイミダゾール、キノキサリン、アニリン、ポリアニリン、ベンゾイミダゾール、ポリベンゾイミダゾール、ヒドラジン、ポリカルバゾール、トリアジン、ポリカルボジイミド、キレート樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアクリロニトリル－ポリメタクリル酸共重合体、オキサゾール、モルホリン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ポリビスマレイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミド、キチン、キトサン、タンパク質、ペプチド、アミノ酸、ポリアミノ酸、核酸、ヒドラジド、尿

素、サレン、ポリウレタン及びポリアミドアミンからなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0051] 本製造方法が、ホウ素原子を含む原料を使用する場合、当該原料は、例えば、ホウ素原子含有化合物を含むこととしてもよい。なお、原料がホウ素原子を含む場合、当該原料は、窒素原子を含まないこととしてもよい。

[0052] ホウ素原子含有有機化合物は、その分子内にホウ素原子を含む化合物であれば特に限られない。具体的に、ホウ素原子含有化合物は、例えば、ホウ酸、三フッ化ホウ素メタノール錯体、９－ＢＢＮ（９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン）、炭化ホウ素及び酸化ホウ素からなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0053] 本製造方法が、窒素原子及びホウ素原子を含む原料を使用する場合、当該原料は、例えば、窒素原子含有化合物及びホウ素原子含有化合物を含むこととしてもよい。具体的に、窒素原子含有化合物及びホウ素原子含有化合物は、例えば、上述した窒素原子含有化合物とホウ素原子含有化合物との任意の組み合わせであることとしてもよい。

[0054] また、原料は、酸素原子を含むこととしてもよい。すなわち、この場合、本製造方法は、有機物を含み、酸素原子を含む原料の炭素化を行うことを含む。より具体的に、原料は、例えば、有機物を含み、窒素原子及び酸素原子を含むこととしてもよく、有機物を含み、ホウ素原子及び酸素原子を含むこととしてもよく、有機物を含み、窒素原子、ホウ素原子及び酸素原子を含むこととしてもよい。酸素原子を含む原料を炭素化することにより、酸素原子を含む炭素化材料が得られる。

[0055] 原料が酸素原子を含む場合、当該原料は、例えば、酸素原子含有化合物を含むこととしてもよい。酸素原子含有化合物は、その分子内に酸素原子を含む化合物であれば特に限られない。

[0056] 具体的に、酸素原子含有化合物は、例えば、フェノール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリフルフリルアルコール、フラン、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ピラン、ポリスルフォン、ポリビニルアルコール、ポリビニ

ルブチラール、ポリエステル、ポリエーテル、ポリ乳酸、ポリエーテルエーテルケトン、セルロース、カルボキシメチルセルロース、リグニン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、キレート樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアクリロニトリル－ポリメタクリル酸共重合体、オキサゾール、モルホリン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ポリビスマレイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミド、キチン、キトサン、タンパク質、ペプチド、アミノ酸、ポリアミノ酸、核酸、ヒドラジド、尿素、サレン、ポリウレタン及びポリアミドアミンからなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0057] 原料が窒素原子及び酸素原子を含む場合、当該原料は、その分子内に窒素原子及び酸素原子を含む化合物を含むこととしてもよい。具体的に、その分子内に窒素原子及び酸素原子を含む化合物は、例えば、ポリアミドイミド樹脂、ポリアクリロニトリル－ポリメタクリル酸共重合体、オキサゾール、モルホリン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ポリビスマレイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリイミド、ポリアクリルアミド、ポリアミド、キチン、キトサン、タンパク質、ペプチド、アミノ酸、ポリアミノ酸、核酸、ヒドラジド、尿素、サレン、ポリウレタン、ポリアミドアミン及びキレート樹脂からなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0058] 原料がホウ素原子及び酸素原子を含む場合、当該原料は、その分子内にホウ素原子及び酸素原子を含む化合物を含むこととしてもよい。具体的に、その分子内にホウ素原子及び酸素原子を含む化合物は、例えば、ホウ酸、三フッ化ホウ素メタノール錯体、９－ＢＢＮ（９－ボラビシクロ［３．３．１］ノナン）、炭化ホウ素及び酸化ホウ素からなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0059] また、原料は、金属（例えば、遷移金属）を含まないこととしてもよい。すなわち、この場合、本製造方法は、有機物を含み、金属（例えば、遷移金

属）を含まない原料の炭素化を行うことを含む。金属（例えば、遷移金属）を含まない原料を炭素化することにより、当該金属を含まない炭素化材料が得られる。

[0060] 原料の炭素化は、当該原料を加熱して、その温度を所定の温度（炭素化温度）まで上昇させるとともに、当該原料を当該炭素化温度で保持することにより行う。炭素化温度は、原料に含まれる有機物が炭素化される温度であれば特に限られず、例えば、３００℃以上であることとしてもよく、４００℃以上であることとしてもよく、５００℃以上であることとしてもよい。炭素化温度の上限値は、特に限られないが、当該炭素化温度は、例えば、１５００℃以下であることとしてもよい。

[0061] 原料を炭素化温度まで加熱する際の昇温速度は、特に限られず、例えば、０．５℃／分以上、３００℃／分以下であることとしてもよい。原料を炭素化温度で保持する時間（炭素化時間）は、原料に含まれる有機物が炭素化される時間であれば特に限られず、例えば、５分以上であることとしてもよい。炭素化時間の上限値は、特に限られないが、当該炭素化時間は、例えば、９００分以下であることとしてもよい。

[0062] 本製造方法においては、上記（ｂ）として、炭素化中に窒素原子及び／又はホウ素原子をドープすることとしてもよい。すなわち、この場合、原料の炭素化中に、当該炭素化によって窒素原子及び／又はホウ素原子を含む炭素化材料が得られるよう、窒素原子をドープする処理及び／又はホウ素原子をドープする処理を行う。

[0063] なお、本実施形態において、原料の炭素化中とは、当該原料を加熱して、その温度を所定の炭素化温度まで上昇させる間、及び／又は当該原料を当該炭素化温度で保持する間を意味する。すなわち、炭素化中のドープ処理は、原料を加熱して、その温度を所定の炭素化温度まで上昇させる間のみ当該ドープ処理を行うこととしてもよいし、当該温度が当該炭素化温度に到達した後、当該原料を当該炭素化温度で保持する間のみ当該ドープ処理を行うこととしてもよいし、当該原料を加熱して、その温度を所定の炭素化温度まで上

昇させる間、及び当該原料を当該炭素化温度で保持する間に当該ドープ処理を行うこととしてもよい。

[0064] 炭素化中に窒素原子をドープする方法は、特に限られないが、例えば、当該炭素化中に窒素原子含有ガスを使用して窒素原子をドープすることとしてもよい。すなわち、この場合、炭素化中に原料を窒素原子含有ガスと接触させて、窒素原子がドープされた炭素化材料を得る。

[0065] 窒素原子含有ガスは、窒素原子含有化合物を含むガスであって、炭素化中の温度において、原料と接触することにより、窒素原子がドープされた炭素化材料が得られるようなガスであれば特に限られない。

[0066] 窒素原子含有ガスに含まれる窒素原子含有化合物は、その分子内に窒素原子を含む化合物であって、炭素化中の温度において、原料と接触することにより、窒素原子がドープされた炭素化材料が得られるような化合物であれば特に限られないが、例えば、アンモニア（NH_3）、一酸化窒素、二酸化窒素、アセトニトリル、アクリロニトリル、ピリジン、ピロール、ピリミジン、エチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ピペリジン、ピペラジン、アニリン、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピルエチルアミン及びテトラメチルエチレンジアミンからなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0067] 窒素原子含有ガスにおける窒素原子含有化合物の含有量は、窒素原子がドープされる範囲であれば特に限られないが、当該窒素原子含有ガスは、例えば、当該窒素原子含有化合物を５～１００体積％含むこととしてもよい。

[0068] 原料を窒素原子含有ガスと接触させる時間は、窒素原子がドープされる範囲であれば特に限られないが、例えば、１０～３００分であることとしてもよい。なお、炭素化中に窒素原子をドープする場合、当該炭素化中にホウ素原子はドープしないこととしてもよい。

[0069] 窒素原子のドープは、アンモオキシデーション法により行うこととしてもよい。アンモオキシデーション法により窒素原子をドープする場合、炭素化中に、酸素を含む雰囲気中で、原料をアンモニア含有ガスと接触させることにより、窒素原子がドープされた炭素化材料を得る。

[0070] アンモニア含有ガスは、例えば、アンモニア（NH_3）を５～１００体積％含むガスであることとしてもよい。なお、酸素を含む雰囲気中での、原料とアンモニア含有ガスとの接触は、例えば、当該原料に、アンモニアと酸素とを含むガス（例えば、アンモニアと空気とを含むガス）を接触させることにより行うこととしてもよい。

[0071] また、窒素原子のドープは、ＣＶＤ（Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）法により行うこととしてもよい。ＣＶＤ法により窒素原子をドープする場合、炭素化中に、原料を、アセトニトリル等の窒素原子含有化合物を含むガスと接触させることにより、窒素原子がドープされた炭素化材料を得る。

[0072] 窒素原子含有化合物を含むガスは、例えば、当該窒素原子含有化合物と不活性ガス（例えば、窒素（N_2）ガス、ヘリウム（Ｈｅ）ガス及びアルゴン（Ａｒ）ガスからなる群より選択される１種以上）とを含むガスであることとしてもよい。

[0073] また、炭素化中にホウ素原子をドープする方法は、特に限られないが、例えば、炭素化中にホウ素原子含有ガスを使用してホウ素原子をドープすることとしてもよい。すなわち、この場合、炭素化中に原料をホウ素原子含有ガスと接触させて、ホウ素原子がドープされた炭素化材料を得る。

[0074] ホウ素原子含有ガスは、ホウ素原子含有化合物を含むガスであって、炭素化中の温度において、原料と接触することにより、ホウ素原子がドープされた炭素化材料が得られるようなガスであれば特に限られない。

[0075] ホウ素原子含有ガスに含まれるホウ素原子含有化合物は、その分子内にホウ素原子を含む化合物であって、炭素化中の温度において、原料と接触することにより、ホウ素原子がドープされた炭素化材料が得られるような化合物であれば特に限られないが、例えば、三塩化ホウ素（BCl_3）、三フッ化ホウ素（BF_3）、ジボラン（B_2H_4）及びトリメチルボロンからなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

[0076] ホウ素原子含有化合物を含むガスは、例えば、当該ホウ素原子含有化合物

と不活性ガス（例えば、窒素（N_2）ガス、ヘリウム（Ｈｅ）ガス及びアルゴン（Ａｒ）ガスからなる群より選択される１種以上）とを含むガスであることとしてもよい。

[0077] ホウ素原子含有ガスにおけるホウ素含有化合物の含有量は、ホウ素原子がドープされる範囲であれば特に限られないが、当該ホウ素原子含有ガスは、例えば、当該ホウ素原子含有化合物を０．１～１００体積％含むこととしてもよい。

[0078] 具体的に、例えば、ホウ素原子含有ガスがBCl_3を含む場合、当該ホウ素原子含有ガスは、当該BCl_3を０．１～１００体積％含むこととしてもよく、０．５～５体積％含むこととしてもよい。

[0079] 原料をホウ素原子含有ガスと接触させる時間は、ホウ素原子がドープされる範囲であれば特に限られないが、例えば、５～３００分であることとしてもよい。なお、炭素化中にホウ素原子をドープする場合、当該炭素化中に窒素原子はドープしないこととしてもよい。

[0080] 炭素化中に窒素原子及びホウ素原子をドープする方法は、特に限られないが、例えば、当該炭素化中に、まず窒素原子含有ガスを使用して窒素原子をドープし、次いで、ホウ素原子含有ガスを使用してホウ素原子をドープすることとしてもよい。

[0081] より具体的に、この場合、炭素化中に、まず窒素原子含有ガスを使用して窒素原子をドープし、次いで、当該窒素原子含有ガスを不活性ガス（例えば、窒素（N_2）ガス、ヘリウム（Ｈｅ）ガス及びアルゴン（Ａｒ）ガスからなる群より選択される１種以上）に置換し、さらに、当該不活性ガスをホウ素原子含有ガスに置換し、その後、当該ホウ素原子含有ガスを使用してホウ素原子をドープすることとしてもよい。

[0082] 本製造方法は、上述した上記（ａ）及び（ｂ）の一方又は両方として、上述した上記（ａ）に係る原料の使用と、上記（ｂ）に係るドープ処理とを任意に組み合わせて採用することができる。

[0083] すなわち、本製造方法は、例えば、上記（ａ）として、窒素原子を含む原

料を使用することを含み、上記（ｂ）として、炭素化中にホウ素原子をドープすることを含むこととしてもよい。

[0084] この場合、本製造方法は、例えば、上記（ｂ）として、炭素化中にホウ素原子含有ガスを使用してホウ素原子をドープすることを含むこととしてもよい。この場合、本製造方法は、例えば、上記（ａ）として、窒素原子を含む原料を使用することを含み、上記（ｂ）として、炭素化中にホウ素原子含有ガスを使用してホウ素原子をドープすることを含むこととしてもよい。ホウ素原子含有ガスを使用することにより、ホウ素原子が効果的にドープされた炭素化材料を得ることができる。

[0085] また、本製造方法は、例えば、上記（ａ）として、窒素原子及びホウ素原子を含む原料を使用することを含むこととしてもよい。すなわち、この場合、本製造方法は、例えば、有機物を含む原料の炭素化を行うことと、下記（ａ）：（ａ）窒素原子及びホウ素原子を含む当該原料を使用すること；と、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を含む固体塩基触媒を得ることと、を含むこととしてもよい。

[0086] そして、本製造方法においては、上記（ａ）及び（ｂ）により、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を得る。すなわち、本製造方法において、上述のような炭素化により得られる炭素化材料は、それ自身が固体塩基触媒としての触媒活性を示す。したがって、本製造方法においては、上述のような炭素化により得られる炭素化材料を、固体塩基触媒として得ることとしてもよい。

[0087] また、上述した本触媒は、本製造方法により好ましく製造される。すなわち、本触媒は、例えば、有機物を含む原料の炭素化を行うことと、下記（ａ）及び／又は（ｂ）：（ａ）窒素原子及び／又はホウ素原子を含む当該原料を使用すること；（ｂ）当該炭素化中に窒素原子及び／又はホウ素原子をドープすること；と、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を得ることと、を含む方法により製造された当該炭素化材料を含むこととしてもよい。

[0088] 次に、本実施形態に係る具体的な実施例について説明する。

実施例

[0089] ［実施例１－１］

まず、有機物を含み、窒素原子を含む原料を調製した。すなわち、ポリアクリロニトリルを大気雰囲気下で加熱して、その温度を室温から１５０℃まで３０分で上昇させ、さらに１５０℃から２２０℃まで２時間で上昇させ、その後、２２０℃で３時間保持することにより不融化を行った。次いで、不融化により得られた試料を、遊星型ボールミルを用いて、７５０ｒｐｍ、９０分の条件で粉砕した。こうして粉砕された試料を、炭素化の原料として得た。

[0090] 次いで、原料の炭素化を行うとともに、当該炭素化中にホウ素原子をドープして、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を、固体塩基触媒として得た。すなわち、上述のようにして得られた粉砕された試料をBCl_3／N_2混合ガス（BCl_3濃度：１体積%）の流通下で加熱して、その温度を室温から６００℃まで１０℃／分で上昇させ、続いて、当該試料を６００℃で５０分保持した。

[0091] その後、流通ガスをN_2ガスに切り替え、当該N_2ガス流通下で、試料を６００℃で１０分保持した。そして、N_2ガス流通下で、温度を自然に低下させ、炭素化材料を得た。さらに、この炭素化材料を、遊星型ボールミルを用いて、７５０ｒｐｍ、９０分の条件で粉砕し、当該炭素化材料からなる固体塩基触媒を得た。

[0092] ［実施例１－２］

炭素化中に試料をBCl_3／N_2混合ガス流通下及びN_2ガス流通下、６００℃で保持する代わりに、試料をBCl_3／N_2混合ガス流通下及びN_2ガス流通下、８００℃で保持したこと以外は上述の実施例１－１と同様にして、炭素化材料からなる固体塩基触媒を得た。

[0093] ［実施例１－３］

炭素化中に試料をBCl_3／N_2混合ガス流通下及びN_2ガス流通下、６００℃で保持する代わりに、試料をBCl_3／N_2混合ガス流通下及びN_2ガス流通

下、１０００℃で保持したこと以外は上述の実施例１－１と同様にして、炭素化材料からなる固体塩基触媒を得た。

[0094] ［実施例２］

上述の実施例１－１と同様にして、ポリアクリロニトリルの不融化を行い、粉砕された試料を、炭素化の原料として得た。次いで、原料の炭素化を行うとともに、当該炭素化中にホウ素原子をドープして、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を、固体塩基触媒として得た。

[0095] すなわち、上述のようにして得られた粉砕された試料をBCl_3／N_2混合ガス（BCl_3濃度：１体積％）の流通下で加熱して、その温度を室温から４００℃まで１０℃／分で上昇させ、続いて、当該試料を４００℃で１時間保持した。

[0096] その後、試料をさらに加熱して、その温度を１０００℃まで１０℃／分で上昇させ、BCl_3／N_2混合ガス（BCl_3濃度：１体積％）の流通下、当該試料を１０００℃で５０分保持した。

[0097] その後、流通ガスをN_2ガスに切り替え、当該N_2ガス流通下で、試料を１０００℃で１０分保持した。そして、N_2ガス流通下で、温度を自然に低下させ、炭素化材料を得た。さらに、この炭素化材料を、遊星型ボールミルを用いて、７５０ｒｐｍ、９０分の条件で粉砕し、当該炭素化材料からなる固体塩基触媒を得た。

[0098] ［実施例３］

上述の実施例１－１と同様にして、ポリアクリロニトリルの不融化を行い、粉砕された試料を、炭素化の原料として得た。次いで、原料の炭素化を行うとともに、当該炭素化中にホウ素原子をドープして、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を、固体塩基触媒として得た。

[0099] すなわち、上述のようにして得られた粉砕された試料をBCl_3／N_2混合ガス（BCl_3濃度：１体積％）の流通下で加熱して、その温度を室温から１０００℃まで１０℃／分で上昇させた。

[0100] その後、流通ガスをN_2ガスに切り替え、当該N_2ガス流通下で、試料を１

０００℃で１時間保持した。そして、N_2ガス流通下で、温度を自然に低下させ、炭素化材料を得た。さらに、この炭素化材料を、遊星型ボールミルを用いて、７５０ｒｐｍ、９０分の条件で粉砕し、当該炭素化材料からなる固体塩基触媒を得た。

[0101] ［実施例４－１］

まず、有機物を含み、窒素原子及びホウ素原子を含む原料を調製した。すなわち、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）をジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）に添加し、３０分間超音波照射することで、ＰＡＮを溶解させた。

[0102] その後、ＰＡＮに含まれる窒素原子と、ホウ酸に含まれるホウ素原子との比（Ｎ：Ｂ）が２：１となるようにホウ酸を添加した（ホウ酸の添加量：３６．９重量％）。さらに、得られた混合液を３０分間超音波照射することで、ホウ酸を溶解させた。ロータリーエバポレーターを用いて、混合液の溶媒（ＤＭＦ）を除去し、固形物を得た。この固形物を減圧下、１００℃で１晩乾燥させ、乾燥後の試料を、炭素化の原料として得た。

[0103] 次いで、原料の炭素化を行い、窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を、固体塩基触媒として得た。すなわち、上述のようにして得られた試料をN_2ガスの流通下で加熱して、その温度を室温から１０００℃まで１０℃／分で上昇させ、続いて、当該試料を１０００℃で１時間保持した。

[0104] その後、N_2ガス流通下で、温度を自然に低下させ、炭素化材料を得た。さらに、この炭素化材料を、遊星型ボールミルを用いて、７５０ｒｐｍ、９０分の条件で粉砕し、当該炭素化材料からなる固体塩基触媒を得た。

[0105] ［実施例４－２］

ＰＡＮに含まれる窒素原子と、ホウ酸に含まれるホウ素原子との比（Ｎ：Ｂ）が５：１となるようにホウ酸を添加した（ホウ酸の添加量：１８．９重量％）こと以外は上述の実施例４－１と同様にして、炭素化材料からなる固体塩基触媒を得た。

[0106] ［実施例４－３］

ＰＡＮに含まれる窒素原子と、ホウ酸に含まれるホウ素原子との比（Ｎ：

Ｂ）が１０：１となるようにホウ酸を添加した（ホウ酸の添加量：１０．４重量％）こと以外は上述の実施例４－１と同様にして、炭素化材料からなる固体塩基触媒を得た。

[0107] ［比較例１－１］

上述の実施例１－１と同様にして、ポリアクリロニトリルの不融化を行い、粉砕された試料を、有機物を含み、窒素原子を含む原料として得た。次いで、原料の炭素化を行った。すなわち、上述のようにして得られた試料をN_2ガス流通下で加熱して、その温度を室温から６００℃まで１０℃／分で上昇させ、続いて、当該試料を６００℃で１時間保持した。

[0108] その後、N_2ガス流通下で、温度を自然に低下させ、炭素化材料を得た。さらに、この炭素化材料を、遊星型ボールミルを用いて、７５０ｒｐｍ、９０分の条件で粉砕し、粉砕された炭素化材料を得た。

[0109] ［比較例１－２］

炭素化中に試料を６００℃で１時間保持する代わりに、試料を８００℃で１時間保持したこと以外は上述の比較例１－１と同様にして、炭素化材料を得た。

[0110] ［比較例１－３］

炭素化中に試料を６００℃で１時間保持する代わりに、試料を１０００℃で１時間保持したこと以外は上述の比較例１－１と同様にして、炭素化材料を得た。

[0111] ［比較例２］

まず、有機物を含み、ホウ素原子を含む原料を調製した。すなわち、フェノール樹脂をメタノールに添加し、３０分間超音波照射することで、フェノール樹脂を溶解させた。

[0112] その後、ホウ酸を添加し、得られた混合液を３０分間超音波照射することで、ホウ酸を溶解させた。ロータリーエバポレーターを用いて、混合液の溶媒（メタノール）を除去し、固形物を得た。この固形物を減圧下、６０℃で１晩乾燥させ、乾燥後の試料を、炭素化の原料として得た。

[0113] 次いで、原料の炭素化を行った。すなわち、上述のようにして得られた試料をN_2ガス流通下で加熱して、その温度を室温から１０００℃まで１０℃／分で上昇させ、続いて、当該試料を１０００℃で１時間保持した。

[0114] その後、N_2ガス流通下で、温度を自然に低下させ、炭素化材料を得た。さらに、この炭素化材料を、遊星型ボールミルを用いて、７５０ｒｐｍ、９０分の条件で粉砕し、粉砕された炭素化材料を得た。

[0115] ［比較例３－１］

電気炉内において、アンモニア（NH_3）と空気との混合ガス（NH_3濃度：９０体積％）の流通下、市販の活性炭を７００℃で１時間保持した。その後、電気炉を開けて空冷し、活性炭を取り出した。こうして窒素原子がドープされた活性炭を得た。

[0116] ［比較例３－２］

電気炉内において、アンモニア（NH_3）と空気との混合ガス（NH_3濃度：７０体積％）の流通下、市販のケッチェンブラックを６００℃で２時間保持した。その後、電気炉を開けて空冷し、ケッチェンブラックを取り出した。こうして窒素原子がドープされたケッチェンブラックを得た。

[0117] ［比較例４］

従来使用されている代表的な固体塩基触媒として、市販の酸化マグネシウムを用意した。

[0118] ［Ｘ線光電子分光法］

上述のようにして得られた固体塩基触媒をＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）により分析した。すなわち、Ｘ線光電子分光装置（Ｋｒａｔｏｓ　ＡＸＩＳ　ＮＯＶＡ、株式会社島津製作所製）（Ｘ線：ＡｌＫα線、出力：１０ｍＡ×１５ｋＶ）により、炭素化材料の表面元素を分析した。具体的に、ＸＰＳ測定により得られたスペクトルの各ピークの面積と検出感度係数とから、炭素原子、ホウ素原子、窒素原子及び酸素原子の表面元素濃度（％）を求め、当該各元素の濃度の比として、表面におけるホウ素原子の炭素原子に対する比（Ｂ／Ｃ比）、窒素原子の炭素原子に対する比（Ｎ／Ｃ比）、ホウ素原子と

窒素原子との合計の炭素原子に対する比（（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比）、及び酸素原子の炭素原子に対する比（Ｏ／Ｃ比）の値を算出した。また、定量計算の際のバックグラウンドはＳｈｉｒｌｅｙ法により決定した。

[0119] ［塩基触媒反応］

上述のようにして得られた固体塩基触媒を塩基触媒反応に使用して、当該固体塩基触媒の特性を評価した。すなわち、撹拌子の入った体積２０ｍＬのナスフラスコに、触媒１００ｍｇ、ベンズアルデヒド１０ｍｍｏｌ、シアノ酢酸エチル１０ｍｍｏｌ、１－ブタノール５ｍＬを秤量して入れた。得られた混合液を還流下、８０℃で１時間撹拌した。反応後、ナスフラスコを冷水で冷やした。吸引ろ過で反応液と触媒とを分離した。

[0120] 分離された反応液にトルエン０．５ｍＬを内部標準として入れ、１－ブタノールで２５ｍＬに希釈後、水素炎イオン化検出器ガスクロマトグラフィー（ＧＣ－ＦＩＤ）（ＧＣ－４０００、ジーエルサイエンス株式会社製）で定量を行った。クネーフェナーゲル反応における生成物であるシアノケイ皮酸エチルの収率は、ベンズアルデヒド基準で求めた。

[0121] ［結果］

図１には、各固体塩基触媒について、その表面のＢ／Ｃ比、Ｎ／Ｃ比、（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比及びＯ／Ｃ比と、塩基触媒反応におけるシアノケイ皮酸エチルの収率（％）及び選択率（％）とを示す。収率（％）は、理論上得ることのできるシアノケイ皮酸エチルの量に対する、実際に得られたシアノケイ皮酸エチルの量の割合を百分率で表した値として算出した。また、選択率（％）は、反応選択性（目的生成物が得られる割合）を示し、ベンズアルデヒドの消費量に対するシアノケイ皮酸エチルの生成量の割合を百分率で表した値として算出した。

[0122] なお、比較例１－１～１－３及び比較例３－１，３－２のＸＰＳ測定においては、ホウ素は検出されなかった。また、比較例４のＸＰＳ測定は行わなかった。比較例３－１の選択率は測定されなかった。また、比較例２においては、積極的には窒素原子を含む原料の使用及び窒素原子のドープ処理は行

っていないが、ＸＰＳ測定において窒素原子が検出された。この原因は不明であるが、例えば、原料に使用したフェノール樹脂の合成過程で使用された微量の窒素分による影響が考えられた。

[0123] 図１に示すように、実施例に係る固体塩基触媒のＢ／Ｃ比は０．０５５～０．２４２であり、Ｎ／Ｃ比は０．０９８～０．２２０であり、（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比は０．１５３～０．４６２であり、Ｏ／Ｃ比は０．１４９～０．３８１であった。

[0124] そして、実施例に係る固体塩基触媒は、クネーフェナーゲル反応における収率が６２．５～８４．９％であり、選択率が７５．５～８５．２％となるような優れた触媒活性を示した。

[0125] 特に、実施例４－３を除く実施例に係る固体塩基触媒は、クネーフェナーゲル反応における収率が７５．５～８４．９％であり、選択率が７５．５～８５．２％となるような極めて優れた触媒活性を示した。

[0126] なお、これら実施例４－３を除く実施例に係る固体塩基触媒のＢ／Ｃ比は０．０７０～０．２４２であり、Ｎ／Ｃ比は０．１００～０．２２０であり、（Ｂ＋Ｎ）／Ｃ比は０．１９７～０．４６２であり、Ｏ／Ｃ比は０．１９５～０．３８１であった。

[0127] このように、実施例に係る固体塩基触媒は、酸化マグネシウム（比較例４）と同等以上の触媒活性を示した。これに対し、比較例４を除く比較例に係る固体塩基触媒をクネーフェナーゲル反応に使用した場合の収率は、１．３～６０．０％であり、選択率は１３．７～６８．９％であった。

請求の範囲

[請求項1] 窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を含む

ことを特徴とする固体塩基触媒。

[請求項2] 前記炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定されるホウ素原子／炭素原子比が０．０４～０．３５である

ことを特徴とする請求項１に記載の固体塩基触媒。

[請求項3] 前記炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定される窒素原子／炭素原子比が０．０８～０．３０である

ことを特徴とする請求項１又は２に記載の固体塩基触媒。

[請求項4] 前記炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定される（ホウ素原子＋窒素原子）／炭素原子比が０．１２～０．６５である

ことを特徴とする請求項１乃至３のいずれかに記載の固体塩基触媒。

[請求項5] 前記炭素化材料は酸素原子をさらに含む

ことを特徴とする請求項１乃至４のいずれかに記載の固体塩基触媒。

[請求項6] 前記炭素化材料のＸ線光電子分光法により測定される酸素原子／炭素原子比が０．１０～０．５０である

ことを特徴とする請求項５に記載の固体塩基触媒。

[請求項7] シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとの化学反応によりシアノケイ皮酸エチルを得るクネーフェナーゲル反応に使用された場合に、前記シアノケイ皮酸エチルの収率が６０％以上となるような触媒活性を示す

ことを特徴とする請求項１乃至６のいずれかに記載の固体塩基触媒。

[請求項8] シアノ酢酸エチルとベンズアルデヒドとの化学反応によりシアノケイ皮酸エチルを得るクネーフェナーゲル反応に使用された場合に、前記シアノケイ皮酸エチルの選択率が７０％以上となるような触媒活性

を示す

ことを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の固体塩基触媒。

[請求項9] 有機物を含む原料の炭素化を行うことと、

下記（ａ）及び／又は（ｂ）：

（ａ）窒素原子及び／又はホウ素原子を含む前記原料を使用すること；

（ｂ）前記炭素化中に窒素原子及び／又はホウ素原子をドープすること；と、

窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を得ることと、

を含む方法により製造された前記炭素化材料を含む

ことを特徴とする請求項１乃至８のいずれかに記載の固体塩基触媒。

[請求項10] 請求項１乃至９に記載の固体塩基触媒を含む

ことを特徴とする反応装置。

[請求項11] 請求項１乃至９に記載の固体塩基触媒を化学反応に使用する

ことを特徴とする方法。

[請求項12] 有機物を含む原料の炭素化を行うことと、

下記（ａ）及び／又は（ｂ）：

（ａ）窒素原子及び／又はホウ素原子を含む前記原料を使用すること；

（ｂ）前記炭素化中に窒素原子及び／又はホウ素原子をドープすること；と、

窒素原子及びホウ素原子を含む炭素化材料を含む固体塩基触媒を得ることと、

を含む

ことを特徴とする固体塩基触媒の製造方法。

[請求項13] 前記（ａ）として、窒素原子を含む前記原料を使用することを含み

、

前記（ｂ）として、前記炭素化中にホウ素原子をドープすることを含む、

を含む

ことを特徴とする請求項１２に記載の固体塩基触媒の製造方法。

[請求項14] 前記（ｂ）として、前記炭素化中にホウ素原子含有ガスを使用してホウ素原子をドープすることを含む

ことを特徴とする請求項１２又は１３に記載の固体塩基触媒の製造方法。

[請求項15] 前記（ａ）として、窒素原子及びホウ素原子を含む前記原料を使用することを含む

ことを特徴とする請求項１２乃至１４のいずれかに記載の固体塩基触媒の製造方法。

[請求項16] 請求項１２乃至１５のいずれかに記載の方法により製造された

ことを特徴とする固体塩基触媒。

[図1]

	表面元素比(XPS)				塩基触媒反応	
	B/C比	N/C比	(B+N)/C比	O/C比	収率(%)	選択率(%)
実施例1-1	0.159	0.162	0.320	0.313	82.0	82.3
実施例1-2	0.242	0.220	0.462	0.381	81.2	81.5
実施例1-3	0.070	0.127	0.197	0.195	81.6	81.9
実施例2	0.157	0.180	0.337	0.266	77.8	77.6
実施例3	0.195	0.193	0.388	0.296	75.5	75.5
実施例4-1	0.129	0.100	0.230	0.302	84.9	85.2
実施例4-2	0.150	0.134	0.285	0.234	80.8	83.0
実施例4-3	0.055	0.098	0.153	0.149	62.5	81.8
比較例1-1	—	0.129	—	0.136	28.0	68.9
比較例1-2	—	0.116	—	0.186	11.2	62.1
比較例1-3	—	0.047	—	0.181	3.3	25.2
比較例2	0.022	0.021	0.043	0.140	1.3	13.7
比較例3-1	—	0.069	—	0.090	60.0	—
比較例3-2	—	0.020	—	0.077	40.2	67.8
比較例4	—	—	—	—	79.5	84.9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/080400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J27/24(2006.01)i, *C07C253/30*(2006.01)i, *C07C255/41*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

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)
B01J27/24, C07C253/30, C07C255/41, 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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2010-083789 A (National University Corporation Hokkaido University), 15 April 2010 (15.04.2010), claims; paragraphs [0014], [0016] (Family: none)	1,5,6,9-11,16 9-16 2-4,7,8
Y A	JP 2011-213586 A (Teijin Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims; paragraphs [0010] to [0021]; examples (Family: none)	9-12,15,16 1-8,13,14
Y A	JP 2009-119423 A (Asahi Kasei Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims; paragraph [0003]; examples (Family: none)	9-14,16 1-8,15

☒ 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 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	Date of mailing of the international search report
09 January 2015 (09.01.15)	03 February 2015 (03.02.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/080400

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 06-219730 A (Central Glass Co., Ltd.), 09 August 1994 (09.08.1994), claims; examples (Family: none)	9-14,16 1-8,15
Y A	WO 2012/073639 A1 (National University Corporation Gunma University), 07 June 2012 (07.06.2012), claims; paragraph [0040]; examples & JP 2012-115725 A & US 2013/0243687 A1 & EP 2647428 A1 & CA 2819092 A & CN 103249482 A & KR 10-2013-0077894 A	9-16 1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８０４００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J27/24(2006.01)i, C07C253/30(2006.01)i, C07C255/41(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.　B01J27/24, C07C253/30, C07C255/41, 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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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/JMEDPlus/JST7580(JDreamⅢ)

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	関連する請求項の番号
X	JP 2010-083789 A (国立大学法人北海道大学) 2010.04.15, 特許請求の範囲, 【0014】, 【0016】 (ファミリーなし)	1,5,6,9-11,16
Y		9-16
A		2-4,7,8
Y	JP 2011-213586 A (帝人株式会社) 2011.10.27, 特許請求の範囲, 【0010】-【0021】, 実施例 (ファミリーなし)	9-12,15,16
A		1-8,13,14

☑　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	国際調査報告の発送日
０９．０１．２０１５	０３．０２．２０１５

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）　４Ｇ　８９２６
後藤　政博
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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	関連する請求項の番号
Y A	JP 2009-119423 A (旭化成株式会社) 2009.06.04, 特許請求の範囲, 【0003】, 実施例 (ファミリーなし)	9-14,16 1-8,15
Y A	JP 06-219730 A (セントラル硝子株式会社) 1994.08.09, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	9-14,16 1-8,15
Y A	WO 2012/073639 A1 (国立大学法人群馬大学) 2012.06.07, 請求の範囲, 【0040】, 実施例 & JP 2012-115725 A & US 2013/0243687 A1 & EP 2647428 A1 & CA 2819092 A & CN 103249482 A & KR 10-2013-0077894 A	9-16 1-8