

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/003723 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 21/18 (2006.01) C08B 15/08 (2006.01)
C07H 1/00 (2006.01) C13K 1/02 (2006.01)
C07H 3/02 (2006.01) C13K 13/00 (2006.01)
C07H 3/04 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01)
C07H 3/06 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C08B 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/017474

(22) 国際出願日: 2019年4月24日(24.04.2019)

(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 2018-125255 2018年6月29日(29.06.2018) JP
特願 2018-213683 2018年11月14日(14.11.2018) JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP). 国立大学法人東北大学(TOHOKU

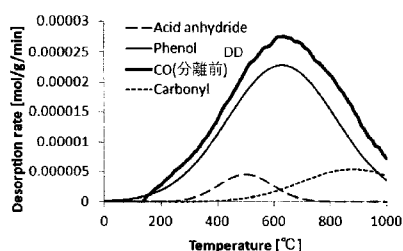
UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).

(72) 発明者: 栗原 祥晃(KURIHARA Yoshiaki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 金枝 雅人(KANEEDA Masato); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 平谷 正彦(HIRATANI Masahiko); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 京谷 隆(KYOTANI Takashi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 西原 洋知(NISHIHARA Hirotomo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 高月 瑛(TAKATSUKI Akira); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

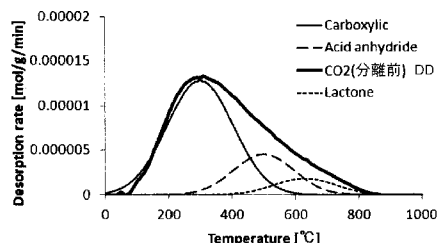
(54) Title: CATALYST FOR HYDROLYSIS AND METHOD FOR PRODUCING WATER-SOLUBLE SACCHARIDE

(54) 発明の名称: 加水分解用触媒及び水溶性糖類の製造方法

[図2]



(a) 実施例1のCO脱離量とフィッティングカーブ



(b) 実施例1のCO2脱離量とフィッティングカーブ

(a) CO desorption amount and fitting curve in example 1
(b) CO₂ desorption amount and fitting curve in example 1
DD Before separation

(57) Abstract: This catalyst for hydrolysis, which is for hydrolyzing a polysaccharide contained in a biomass material, is a carbon material, said catalyst having, in terms of a phenolic hydroxyl group, at least 0.4 mmol/g of a functional group capable of desorbing CO at 500-700° C by a temperature-programmed desorption method.

(57) 要約: バイオマス材料に含まれる多糖類を加水分解するための加水分解用触媒であって、昇温脱離法により500℃～700℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で0.4 mmol/g以上で有する炭素材料である、加水分解用触媒である。

[続葉有]



(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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：加水分解用触媒及び水溶性糖類の製造方法

技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、加水分解用触媒及び水溶性糖類の製造方法に関する。

背景技術

[0002] セルロースから糖を生産するプロセスは、再生可能なバイオマスのエネルギー転換や化学品合成を包括するバイオリファイナリ体系の中で、非可食性バイオマスプロセスとして、持続可能な社会を実現する上で重要な役割を担う。化学産業において重要な化合物である5-ヒドロキシメチルフフルール、レブリン酸、2,5-ジメチルフラン等は、グルコースから作製することが可能である。そのため、セルロースを加水分解してグルコースを作製する触媒の開発は、工業上、非常に重要である。

[0003] バイオマスの糖化プロセスに酵素触媒を使う酵素糖化法は、古くから行われている方法であり、反応条件がマイルドで反応を制御しやすい。しかし、酵素の値段が高く、プロセスの経済性が損なわれるデメリットがある。一方で、酸（主に硫酸）によるバイオマス分解もよく行われている方法であり、硫酸は安価であり反応速度は速いが、使用済み硫酸の処理など環境負荷が大きいという問題点がある。また、生成した糖類との分離が困難で繰返し利用ができないため、環境負荷が大きな問題となっている。廃硫酸は、石膏に固定化して廃棄されている。

[0004] これらに対し、固体酸によるバイオマスの糖化は、環境負荷を低減できるとともに繰返し利用が可能で、酵素触媒よりも低コストが期待されている。固体酸が硫酸並みの活性を持ち、長寿命（高繰返し耐性）ならば、次世代のバイオマス糖化法として大いに期待が持てる。

[0005] セルロースを加水分解してグルコースを生成するための触媒として、炭素系固体触媒が盛んに研究されている。炭素系固体触媒として、比表面積が大

きく、官能基密度の高い、酸化グラフェンが有力な候補の一つであるが、酸化グラフェンは、その径が数十 nm から数百 nm と非常に小さいため、触媒反応後の溶液からの分離が困難である。非特許文献 1 には、酸化グラフェンに酸化鉄を結合させ、触媒反応後に磁力で分離する方法が記載されている。しかし、酸化グラフェンはそれ自体の製造に非常にコストがかかるため、量産レベルには適していない。

[0006] 特許文献 1 には、有機物を炭化処理したカーボンをスルホン化処理したスルホン化カーボンを固体酸触媒として用いて、セルロースをイオン液体中で分解する方法が提案されている。特許文献 1 では、加水分解反応を促進するために、多孔性のスルホン化カーボンを用いることが提案されている。

しかし、スルホン化カーボンを作製するためには、そのプロセスの中で濃硫酸、発煙硫酸、またはスルフォニル酸等による酸化工程が必要であり、触媒製造工程で使用した硫酸等の廃棄処理に、大きな環境負荷が掛かることが懸念される。

[0007] 特許文献 2 には、水蒸気や薬剤で賦活した活性炭と植物性バイオマスとを予め混合粉碎し、そのあと加水分解して、グルコースの重合度 3～6 のオリゴ糖を製造する方法が提案されている。

特許文献 3 には、バイオマスを炭化処理した炭化物と、バイオマス由来の多糖を予め混合粉碎した後に加水分解して、糖液を製造する方法が提案されている。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献 1 : Chemical Engineering Journal, vol. 280, pp. 90-98 (2015)

特許文献

[0009] 特許文献 1 : 特開 2012-005384 号公報

特許文献 2 : 国際公開第 2017/104687 号

特許文献 3 : 特許第 6197470 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 炭化物などの触媒と分解対象物であるバイオマスとを予め混合粉砕しておくことは、この粉砕混合の工程に多大なエネルギーを要し、なおかつバッチ式処理であるため量産には向かない問題がある。また、分解液から固液分離した固体酸触媒を再利用する際にも再度粉砕混合の工程に戻す必要があるため、リサイクルによるコストダウンの期待が薄い。
- [0011] 特許文献2では、活性炭と植物性バイオマスとの接触を確保して反応性を向上させるために、水を添加する前に、活性炭と植物性バイオマスとを同時粉砕処理することが記載されている。特許文献2に記載の活性炭では、触媒活性作用が不十分であり、同時粉砕処理をしない場合は、加水分解反応を十分に促進することができない。また、特許文献2では、3～6糖類のオリゴ糖を目的物とするため、さらに加水分解反応を進めるためには、さらなる触媒活性が必要になる。
- [0012] 特許文献3では、バイオマスを炭化処理した炭化物と粉砕されたバイオマスとを水に添加する前に予め混合することで、接触効率を向上させ、水を添加してからの加水分解反応を促進することが記載されている。特許文献3の段落0060には、粉砕されたバイオマスに、未粉砕の炭化物及び水を混合することが記載されるが、具体的な方法、結果物の評価等は確認できていない。
- [0013] 炭素材料は、その表面にフェノール性水酸基、カルボキシ基等の官能基を有することで加水分解反応を促進させることができる。しかし、従来の活性炭、バイオマスと炭化処理した炭化物等では、表面への官能基の導入量が不十分であるため、活性炭とバイオマスとを同時粉砕することで、バイオマスとの接触を十分に確保し、触媒活性を高めている。また、スルホン化カーボンは表面処理されているため、スルホ基が主に導入されており、フェノール性水酸基、カルボキシ基等の導入量は少なくなる。また、酸化グラフェンは、分子構造が一般的な炭素材料と異なるため、特にフェノール性水酸基の導

入量が少なくなる。

本発明の一目的としては、バイオマス材料に含まれる多糖類の加水分解反応を促進させる加水分解用触媒を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 上記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

[1] バイオマス材料に含まれる多糖類を加水分解するための加水分解用触媒であって、昇温脱離法により500℃～700℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で0.4 mmol/g以上で有する炭素材料である、加水分解用触媒。

[2] 前記昇温脱離法により500℃～700℃でCOを脱離する官能基は、前記炭素材料の表層部に含まれる、[1]に記載の加水分解用触媒。

[3] 前記炭素材料は、昇温脱離法により100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基を有し、前記昇温脱離法により100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基の量は、カルボキシ基換算で0.1 mmol/g以上であり、かつ、前記昇温脱離法により500℃～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量より少ない、[1]又は[2]に記載の加水分解用触媒。

[4] [1] から [3] のいずれかに記載の加水分解用触媒と、非結晶性セルロースとを水に添加し混合することを含む、水溶性糖類の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明の一実施形態によれば、バイオマス材料に含まれる多糖類の加水分解反応を促進させる加水分解用触媒を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1A]図1 Aは、一実施形態による水溶性糖類の製造方法の一例のフローチャートである。

[図1B]図1 Bは、一実施形態による水溶性糖類の製造方法の他の一例のフローチャートである。

[図2]図2は、実施例1についての、昇温脱離法による脱離ガス量の測定結果

、及びピーク分離後のガウス関数によるフィッティング結果を示し、(a)はCOの結果であり、(b)はCO₂の結果である。

[図3]図3は、実施例2についての、昇温脱離法による脱離ガス量の測定結果、及びピーク分離後のガウス関数によるフィッティング結果を示し、(a)はCOの結果であり、(b)はCO₂の結果である。

[図4]図4は、比較例3についての、昇温脱離法による脱離ガス量の測定結果、及びピーク分離後のガウス関数によるフィッティング結果を示し、(a)はCOの結果であり、(b)はCO₂の結果である。

[図5]図5は、比較例4についての、昇温脱離法による脱離ガス量の測定結果、及びピーク分離後のガウス関数によるフィッティング結果を示し、(a)はCOの結果であり、(b)はCO₂の結果である。

[図6]図6は、比較例7についての、昇温脱離法による脱離ガス量の測定結果、及びピーク分離後のガウス関数によるフィッティング結果を示し、(a)はCOの結果であり、(b)はCO₂の結果である。

[図7]図7は、実施例4についての、昇温脱離法による脱離ガス量の測定結果、及びピーク分離後のガウス関数によるフィッティング結果を示し、(a)はCOの結果であり、(b)はCO₂の結果である。

[図8]図8は、比較例8についての、昇温脱離法による脱離ガス量の測定結果、及びピーク分離後のガウス関数によるフィッティング結果を示し、(a)はCOの結果であり、(b)はCO₂の結果である。

[図9]図9は、実施例5についての、昇温脱離法による脱離ガス量の測定結果、及びピーク分離後のガウス関数によるフィッティング結果を示し、(a)はCOの結果であり、(b)はCO₂の結果である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の一実施形態について説明するが、以下の例示によって本発明は限定されない。

[0018] 一実施形態の加水分解用触媒は、バイオマス材料に含まれる多糖類を加水分解するための加水分解用触媒であって、昇温脱離法により500℃～70

0℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で0.4 mmol/g以上を有する炭素材料である、ことを特徴とする。

この加水分解用触媒は、バイオマス材料に含まれる多糖類の加水分解反応を促進させることができる。この加水分解用触媒は、触媒活性が高いため、加水分解用触媒と多糖類とを水に添加する前に混合粉砕することなく、加水分解用触媒と多糖類とを別々に水に添加して用いることができ、工程を簡略化することができる。この加水分解用触媒を用いることで、酸触媒又は酵素触媒を用いることなく、加水分解反応を促進することができる。

[0019] バイオマス材料は、植物性バイオマス材料を好ましく用いることができる。植物性バイオマス材料は、パルプとリグニンに大きく分類され、パルプがさらにセルロースとヘミセルロースに大きく分類される。バイオマス材料に含まれる多糖類は、主にセルロース、ヘミセルロース、でんぷん、ペクチン等である。この加水分解用触媒は、これらの多糖類の加水分解反応に用いることができ、特に、セルロースの加水分解反応に適する。

バイオマス材料に含まれるセルロースは、水不溶性の結晶性セルロースとして含まれることが多い。この結晶性セルロースを非晶質化することで、非結晶性セルロースを得ることができる。この非結晶性セルロースを用いて加水分解することで、3～6糖類のセルロース、セロビオース、グルコース等の低分子量のセルロース分解物を効率よく得ることができる。

[0020] (加水分解用触媒)

加水分解用触媒には、昇温脱離法により500℃～700℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で0.4 mmol/g以上で有する炭素材料を用いることができる。

炭素材料が有する昇温脱離法により500℃～700℃でCOを脱離する官能基の量は、フェノール性水酸基換算で、0.6 mmol/g以上が好ましく、0.8 mmol/g以上がより好ましく、1.0 mmol/g以上がさらに好ましい。これによって、炭素材料の表面の親水性及びセルロース吸着性が高まり、水中で分散している非水溶性セルロースと攪拌した際に浮遊

しているセルロースをより吸着しやすくなり、セルロースの加水分解反応を促進することができる。

炭素材料が有する昇温脱離法により $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で CO を脱離する官能基の量は、フェノール性水酸基換算で、これに限定されないが、 5.0 mmol/g 以下が好ましい。

[0021] 炭素材料において、昇温脱離法により $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で CO を脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量は、昇温脱離法によって炭素材料からの CO ガスの脱離量を昇温温度に対して測定し、 CO ガス脱離量の測定結果から $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 付近にピークを持つガウス関数を分離し、このガウス関数を積算することで求めることができる。

昇温脱離法による CO ガスの脱離量の測定は、例えば室温から 1000°C までの温度範囲で行うことができる。

分離後の $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 付近にピークを持つガウス関数には、フェノール性水酸基から脱離した CO 量が主に含まれる。

詳細については実施例の手順に従って測定することができる。

[0022] 加水分解用触媒には、炭素材料が有する昇温脱離法により $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ で CO_2 を脱離する官能基を、カルボキシ基換算で 0.1 mmol/g 以上で有する炭素材料を用いることが好ましい。

炭素材料が有する昇温脱離法により $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ で CO_2 を脱離する官能基の量は、カルボキシ基換算で、 0.3 mmol/g 以上が好ましく、 0.5 mmol/g 以上がより好ましく、 0.7 mmol/g 以上がさらに好ましい。これによって、炭素材料の表面に吸着捕獲されたセルロースを加水分解する際の分解に寄与する酸点が多くなることで、セルロースの加水分解を促進することができる。

炭素材料が有する昇温脱離法により $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ で CO_2 を脱離する官能基の量は、カルボキシ基換算で、これに限定されないが、 3.0 mmol/g 以下が好ましい。

[0023] 炭素材料において、昇温脱離法により $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ で CO_2 を脱離す

る官能基のカルボキシ基換算量は、昇温脱離法によって炭素材料からの CO_2 ガスの脱離量を昇温温度に対して測定し、 CO_2 ガス脱離量の測定結果から $100^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 付近にピークを持つガウス関数を分離し、このガウス関数を積算することで求めることができる。

昇温脱離法による CO_2 ガスの脱離量の測定は、例えば室温から 1000°C までの温度範囲で行うことができる。

分離後の $100^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 付近にピークを持つガウス関数には、カルボキシ基から脱離した CO 量が主に含まれる。

詳細については実施例の手順に従って測定することができる。

[0024] 昇温脱離法により $100^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ で CO_2 を脱離する官能基をカルボキシ基換算した量は、昇温脱離法により $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で CO を脱離する官能基をフェノール性水酸基に換算した量より少ないことが好ましい。これによって、水中で分散している非水溶性セルロースと攪拌した際に、浮遊しているセルロースを前記昇温脱離法により $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で CO を脱離する官能基が吸着する作用を妨げることがなくなり、したがって加水分解されるセルロースが減少することを防ぐことができる。

ここで、昇温脱離法による脱ガス量は、詳細は後述するが、例えばヘリウム気流中で試料を加熱昇温したときの脱離ガスをガスクロマトグラフを用いて分析することで求めることができる。

[0025] 炭素材料は、炭素（C）を主に含む材料であって、結晶質炭素材料、非晶質炭素材料のいずれであってもよい。

炭素材料の種類は、特に制限されないが、天然黒鉛、人造黒鉛、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素、カーボンブラック、多孔質炭素材料等が例示できる。

これらの炭素材料は単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0026] 炭素材料の昇温脱離法により $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で CO を脱離する官能基は、炭素材料の表層部に含まれることが好ましい。炭素材料の昇温脱離法に

より500℃～700℃でCOを脱離する官能基は、炭素材料の中心部よりも表層部に多く含まれることが好ましい。また、炭素材料の昇温脱離法により500℃～700℃でCOを脱離する官能基は、その全量が炭素材料の表層部に含まれ、炭素材料の中心部にほとんど含まれないことが好ましい。

[0027] 炭素材料の昇温脱離法により100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基は、炭素材料の表層部に含まれることが好ましい。炭素材料の昇温脱離法により100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基は、炭素材料の中心部よりも表層部に多く含まれることが好ましい。また、炭素材料の昇温脱離法により100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基は、その全量が炭素材料の表層部に含まれ、炭素材料の中心部にほとんど含まれないことが好ましい。

[0028] 炭素材料は、炭素及び酸素以外のその他の元素を含んでもよい。その他の元素が不純物として含まれる場合は、不純物元素の合計量は、炭素材料の全原子数に対し、10質量%以下に制限されることが好ましく、5質量%以下がより好ましい。また、硫酸由来の硫黄及びリン酸由来のリンは、それぞれ炭素材料の全原子数に対し、5質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましい。

ここで、各原子の割合は、有機微量元素分析装置を用いて定量分析することで求めることができる。

[0029] 炭素材料は、水中で多糖類と反応させるために、粒子状の固体触媒であることが好ましい。粒子形状は、球状、破碎状、鱗片状、薄片状等であってよい。

炭素材料の平均粒子径は、炭素材料の原料の種類によって異なるが、10nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましい。また、炭素材料の平均粒子径は、200nm以下が好ましい。

ここで、炭素材料の平均粒子径は、炭素材料を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、1000nm×1000nmの領域内に観察される粒子の長径を測定し、その平均値から求めることができる。

[0030] 以下、加水分解用触媒としての炭素材料の製造方法の一例を説明する。な

お、一実施形態による炭素材料は、以下の製造方法によって製造されたものに限定されるものではない。

[0031] 炭素材料の製造方法の一例としては、炭素原料を粉砕し炭素材料を作製する工程を含む。

炭素原料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素、カーボンブラック、多孔質炭素材料等が例示できる。これらの炭素原料は単独で、又は２種以上を組み合わせ用いることができる。

粉砕方法としては、例えば、回転ミル、振動ミル、遊星ミル等のボールミル、ジェットミル、ローラーミル、ハンマーミル、ピンミル、ディスクミル等を用いることができる。

好ましくは結晶性を有する炭素原料を用いて炭素原料の結晶構造を破砕するように、炭素原料に直接打撃を与える粉砕方法としてボールミルを用いることができる。炭素材料に黒鉛の結晶構造を有する炭素材料を用いる場合は、ボールミルを用いることで、黒鉛の層を剥がして、炭素材料をより微細化して触媒活性を得ることができる。

炭素原料の種類や粒子径、粉砕方法に応じて、炭素原料の粉砕時間は適宜設定すればよいが、粉砕時間は３０～４８０分間が好ましく、１００～２００分時間がより好ましい。

[0032] 炭素原料の粉砕は乾式及び湿式のいずれで行ってもよいが、乾式で行うことが好ましい。

乾式の粉砕では、炭素原料が溶媒に接触しないため、炭素原料に不純物が含まれることを防止することができ、また、溶媒を除去する工程を不要にすることができる。

乾式の粉砕は、大気雰囲気下で行われることで、炭素原料が微細化される段階で、炭素原料に空気中の酸素、水分、又はこれらの組み合わせが接触し、炭素原料に酸素を含んだ官能基が導入されるようになる。

また、乾式の粉砕は、大気雰囲気のほかにも、窒素雰囲気、A r 雰囲気等

の不活性雰囲気で行うことができる。不活性雰囲気下で粉砕した炭素原料は、その表面が活性状態であり、粉砕後に大気雰囲気に開放されることで、炭素原料に空気中から酸素が供給され、炭素原料の表面には酸素を含んだ官能基が導入されるようになると考えられる。

[0033] 官能基が導入された炭素材料は不活性ガス中で熱処理することで、その炭素材料が有する官能基の量を調整することができる。

不活性ガスにはアルゴンガス、窒素ガス、ヘリウムガスなどを用いることができるが、中でも官能基の脱離を促進するという観点からアルゴンガスが好ましい。不活性ガス密封中もしくは不活性ガス気流中で熱処理することで、熱処理の際の温度より低温で脱離する官能基は炭素材料の表面から脱離する。官能基が導入された炭素材料を各温度で熱処理することで、官能基の量を制御した炭素材料を得ることができる。

[0034] 炭素材料の製造方法の他の一例としては、炭素原料を酸化処理して炭素材料を作製する工程を含む。

炭素原料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素、カーボンブラック、多孔質炭素材料等が挙げられる。これらの炭素原料は単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

酸化処理の方法としては、例えば、炭素原料を酸化性液体中へ浸漬すること、炭素原料を酸化性気体へ暴露することなどにより行うことができる。より多くの官能基を表面に修飾させることができるという観点から、酸化性液体中への浸漬による酸化処理が好ましい。

[0035] 酸化性液体としては、硝酸、塩酸、硫酸等を用いることができる。硫酸の使用は環境への負荷が増大し、塩酸では官能基の修飾が十分ではないという点から、酸化性液体として硝酸を用いることが好ましい。

より多くの官能基を得ることができるという点から、酸化性液体の濃度は高い方がよい。酸化性液体の種類にもよるが、例えば硝酸の場合であれば、硝酸濃度は40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。

さらに、炭素原料を酸化性液体に浸漬する際には、酸化性液体を加熱しておくといよい。

酸化性液体に浸漬する際の温度は50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。浸漬中の酸化性液体の蒸散を抑える点から、酸化性液体の温度は100℃以下が好ましく、95℃以下がより好ましい。オートクレーブなどの耐圧力性及び耐酸性の容器を用いる場合には、酸化性液体の温度を100℃よりさらに高めることができる。

[0036] 一方法では、酸化性液体の中に炭素原料を入れ、所定の温度で所定の時間保持することで、炭素原料を酸化処理することができる。保持時間は、酸化性液体の種類や濃度、温度にもよるが、おおむね1時間以上36時間以内が好ましい。酸化性液体の中で炭素原料を酸化処理している間は、酸化性液体を攪拌しておくことができる。

酸化処理のあと、ろ過や遠心分離などにより炭素原料を分離採取し、酸化性液体を純水などでよく洗浄除去し、乾燥させることで、表面に酸素を含んだ官能基が導入された炭素材料を得ることができる。

[0037] (水溶性糖類の製造方法)

以下、水溶性糖類の製造方法の一例について説明する。

水溶性糖類の製造方法の一例には、上記した加水分解用触媒を用いて、バイオマス材料に含まれる多糖類から水溶性糖類を製造する方法が含まれる。好ましくは、多糖類と加水分解用触媒と水の存在下で加水分解反応を行わせて、水溶性糖類を生成することができる。

バイオマス材料に含まれる多糖類には、例えば、セルロース、ヘミセルロース、でんぷん、ペクチン等が含まれる。

この方法によって多糖類から製造される水溶性糖類には、例えば、3～6糖類のセルロース、セロビオース、グルコース等が含まれる。

[0038] 水溶性糖類の製造方法の一例は、加水分解用触媒と、非結晶性セルロースとを水に添加し混合することを含む。

この製造方法では、炭素材料と非結晶性セルロースとが別々の状態で水に

添加されるため、予め炭素材料と非結晶性セルロースとを混合し粉碎する工程を不要にすることができる。炭素材料が上記した特性を有することで、非結晶性セルロースを加水分解するための触媒作用を十分に得ることができる。

炭素材料を加水分解用触媒として用いて、非結晶性セルロースと水を反応させることで、非結晶性セルロースが加水分解されて、およそ6糖類以下のセルロース分解物を得ることができる。得られるセルロース分解物には、3～6糖類のセルロース、セロビオース、グルコース等の水溶性糖類が挙げられる。

[0039] 非結晶性セルロースと炭素材料を水に添加する工程では、pHが5～8が好ましく、pH6～7がより好ましい。加水分解用触媒を用いることで、中性付近においても加水分解反応を促進させることができ、酸やアルカリの添加を不要にできる。

非結晶性セルロースと炭素材料を水に添加する工程では、非結晶性セルロース及び炭素材料の全量に対して、炭素材料の配合量は、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。

また、非結晶性セルロース及び炭素材料の全量に対して、炭素材料の配合量は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

[0040] 非結晶性セルロースと炭素材料を水に添加する工程では、非結晶性セルロース、炭素材料、及び水を含む混合物全量に対し、非結晶性セルロース及び炭素材料の合計量は、0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましい。

また、非結晶性セルロース、炭素材、及び水を含む混合物全量に対し、非結晶性セルロース及び炭素材料の合計量は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

[0041] 加水分解反応は、必要であれば加熱、攪拌、又はこれらを組み合わせることにより進行させることができる。加熱温度は100℃～250℃が好ましく、150～200℃がより好ましい。加熱時間は10～1920分間が好

ましく、30～480分間がより好ましい。加熱時間は、加熱温度により最適に調整する必要があり、加熱温度は低いほど加熱時間は長いほうが好ましい傾向にある。

[0042] 加水分解反応が終了すると、非結晶性セルロースが分解されて水溶性糖類が生成される。反応系をろ過、遠心分離等を用いて固液分離し、分離した液体から水溶性糖類を回収することができる。

分離した固形分には、未分解のセルロースと炭素材料とが含まれる。この固形分に含まれる炭素材料を再利用するために、結晶性セルロースと炭素材料とを水に添加する際に、さらにこの固形分を添加して用いることができる。また固形分に含まれる未分解のセルロースもリサイクルされることで、加水分解反応を進行させることができる。

[0043] 上記した水溶性糖類の製造方法の一例は、非結晶性セルロースを、結晶性セルロースを非晶質化して作製する工程をさらに含むことができる。

結晶性セルロースを非晶質化する方法としては、粉碎処理、酸処理等が挙げられる。なかでも、非晶質化の効率がよく、廃液処理が不要であるため、粉碎処理が好ましい。非晶質化によって、結晶性セルロースの結晶性が低下した非結晶性セルロースとなることが好ましい。非結晶性セルロースは、エックス線回折分析にてセルロース結晶からの回折ピークが観察されないものであることが好ましい。

[0044] 図1Aに水溶性糖類の製造方法の一例のフローチャートを示す。

図1Aに示すフローチャートでは、炭素原料を粉碎し炭素材料を得る工程（S1）、セルロース原料を非晶質化し非結晶性セルロースを得る工程（S2）、炭素材料、非結晶性セルロースを水に添加し、混合する工程（S3）、固液分離する工程（S4）を有する。

固液分離した上澄み液には、加水分解後の水溶性糖類が含まれ、沈殿物には未分解物のセルロース、炭素材料が含まれる。この沈殿物は、加熱、攪拌工程に再投入してリサイクルすることができる。

図1Bに水溶性糖類の製造方法の他の一例のフローチャートを示す。

図1 Bに示すフローチャートでは、炭素原料を酸化処理して炭素材料を得る工程（S21）を有し、それ以外の工程は、上記図1 Aに示すフローチャートと同様に行うことができる。

[0045] 水溶性糖類の製造方法の他の例は、加水分解用触媒と、バイオマス材料に含まれる多糖類とを水に添加する工程を含む。

この例では、バイオマス材料に含まれる多糖類はセルロースであって、バイオマス材料からセルロースを取り出す工程をさらに含むことができる。この工程で、セルロースは結晶性セルロース、非結晶性セルロース、又はこれらの混合物であってよい。

また、この例では、バイオマス材料に含まれる多糖類はセルロースであって、バイオマス材料から結晶性セルロースを取り出し、結晶性セルロースを水に添加する前に結晶性セルロースを非晶質化する工程をさらに含むことができる。

上記した各例では、炭素原料とセルロース成分とを別々に粉砕してから混合しているが、炭素原料とセルロース成分とを同時に混合及び粉砕し、その後水に水を添加して加水分解してもよい。

実施例

[0046] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0047] <評価方法>

（昇温脱離法による脱ガス分析）

炭素材料の官能基は昇温脱離法を用いて、ヘリウム気流中での昇温脱ガス分析にて定量分析して測定した。ガラスチューブの中に炭素材料100mgをセットし、ヘリウムガスを流量200mL／分で流しながら、炭素材料部の昇温速度が5℃／分となるように、ガラスチューブの外からヒーターにて加熱した。測定温度は室温～1000℃とした。昇温にともない脱離した官能基はCOガス及び／又はCO₂ガスとなってヘリウムとともにガラスチューブから流れ出てくるので、この成分をVarian製ガスクロマトグラフ「

Micro GC CP-4900」を用いて分析した。

[0048] (官能基量の算出方法)

昇温脱離法による脱ガス測定結果からのみで官能基の種類及び量を求めるのは困難である。なぜならば、炭素材料の微細構造、結晶構造、細孔等の違いによっても脱離する温度域が変わるからである。したがって、官能基の種類を特定するためには、上記の昇温脱離法に加えて赤外分光分析やエックス線光電子分光分析を併用することが一般的である。しかし、ここでは官能基を特定することを目的とはしていないので、次に示す手段にて炭素材料が有する官能基を推定し、またその量を算出した。

[0049] まず、主な含酸素官能基とその脱離温度を以下に示す。

フェノール性水酸基：500℃～700℃ (CO)

カルボキシ基：100℃～450℃ (CO₂)

カルボニル基：700℃～1000℃ (CO)

酸無水物：400℃～600℃ (CO+CO₂)

ラクトン基：600℃～800℃ (CO₂)

[0050] 脱離する温度に幅があるのは、炭素材料の微細構造、結晶構造、細孔等により官能基の結合状態が異なること、さらに加熱時の雰囲気ガス種や圧力、流量等が異なるためである。そこで、官能基の種類を特定することはせず、上記の温度範囲でガスを脱離する官能基として扱うこととした。さらに、各官能基の定量化には、上記の各官能基の脱離温度の各温度範囲にてガウス関数を用いてフィッティングさせピーク分離した。

[0051] 実施例1について、昇温脱離法によるCO及びCO₂の脱ガス測定結果、ガウス関数によるフィッティング及びピーク分離結果を図2に示す。

図2(a)では、昇温温度に対するCOの脱離量を太線で示している。COの脱離量の測定データを、以下の3つのガウス関数に分離し、図2(a)に併せて示す。

a1) 500℃～700℃付近にピークを持つガウス関数：フェノール性水酸基などに由来する(図中、細実線)。

a 2) 700℃～1000℃付近にピークを持つガウス関数：カルボニル基などに由来する（図中、破線）。

a 3) 400℃～600℃付近にピークを持つガウス関数：酸無水物などに由来する（図中、点線）。

a 1) 500℃～700℃付近にピークを持つガウス関数（図中、細実線）について、全温度範囲について積算した数値を、「500℃～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量（mmol/g）」として求めた。

また、a 3) 400℃～600℃付近にピークを持つガウス関数の全温度範囲の積算値は、下記図2（b）のb 2) 400℃～600℃付近にピークを持つガウス関数全温度範囲の積算値と等量とした。

[0052] 図2（b）では、昇温温度に対するCO₂の脱離量を太線で示している。CO₂の脱離量の測定データを、以下の3つのガウス関数に分離し、図2（b）に併せて示す。

b 1) 100℃～450℃付近にピークを持つガウス関数：カルボキシ基などに由来する（図中、細実線）。

b 2) 400℃～600℃付近にピークを持つガウス関数：酸無水物などに由来する（図中、破線）。

b 3) 600℃～800℃付近にピークを持つガウス関数：ラクトンなどに由来する（図中、点線）。

b 1) 100℃～450℃付近にピークを持つガウス関数（図中、細実線）について、全温度範囲について積算した数値を、「100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基のカルボキシ基換算量（mmol/g）」として求めた。

[0053] 実施例2、比較例3、4について、昇温脱離法によるCO及びCO₂の脱ガス測定結果、ガウス関数によるフィッティング及びピーク分離結果を図3～図5に示す。詳細については、上記実施例1と同様である。なお、図4には、横軸と重なって確認できないフィッティングカーブがある。

比較例 7、実施例 4、比較例 8、実施例 5 について、昇温脱離法による CO 及び CO₂ の脱ガス測定結果、ガウス関数によるフィッティング及びピーク分離結果を図 6～図 9 に示す。詳細については、上記実施例 1 と同様である。なお、図 8 には、横軸と重なって確認できないフィッティングカーブがある。

図示しないが、その他の実施例及び比較例も同様にして各官能基量を求めた。

[0054] (セルロース水溶化率の測定)

下記の手順で加水分解操作後、容器内に残った溶液と固形物の混合物を、ろ過することで固液分離した。ろ過分離は、ろ紙として 0.1 ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いて減圧濾過（吸引ろ過）した。

ろ紙の上に残った固形物は、乾かないよう注意し湿った状態を保ったまま十分に水洗した後に 120℃ で乾燥させ、固形物残渣とした。加水分解前後で炭素材料の質量は変化しないものとし、仕込み質量の合計から固形物残渣への質量減少分はセルロースが水溶化した分とみなし、この質量減少分からセルロース水溶化率を算出した。

セルロース水溶化率（質量％）＝ {（炭素原料とセルロースの仕込質量（g））－（加水分解後の固形物残渣の質量（g））} /（炭素原料とセルロースの仕込質量（g））× 100

[0055] (分解生成物の生成率)

上記セルロース水溶化率の測定のろ過工程で分離されたろ液に含まれる水溶性成分を、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により成分分析した。

水溶性成分には、オリゴ糖（DP＝3～6）、セロビオース、グルコース、エーテル類が含まれた。これらの試薬を用いて検量線を作成して、定量分析した。定量分析では、セルロースの仕込量に対して、オリゴ糖（DP＝3～6）、セロビオース、グルコース、エーテル類が水溶性成分に含まれる質量の割合を求めた。

[0056] <製造例>

(比較例1)

触媒活性評価のベンチマークとして、触媒となる炭素材料を用いない例、つまりセルロースだけを用いて触媒活性評価プロセスを実施し、セルロースの熱分解による水溶化率及び分解生成物の生成率を評価した。

市販の微結晶性セルロース（シグマ・アルドリッチ製、Avicel PH-101）1.25gをφ5mmジルコニアボール50gとともに45mLジルコニアポットに入れ、遊星ボールミルにて回転数500rpmで120分間乾式粉碎し、粉碎セルロースを準備した。粉碎後のセルロースは、XRD分析の結果、セルロース結晶からの回折ピークが観察されず、非結晶性の非結晶性セルロースになっていることを確認した。

この粉碎セルロース0.324gと精製水40gとをテフロン（登録商標）容器に封入し、更にそのテフロン（登録商標）容器をステンレス製耐圧容器に収めた。600rpmで攪拌しながら、テフロン（登録商標）容器内の水の温度が180℃となるようにヒーターで加熱した。180℃到達から60分後に自然冷却を始めた。なお、この間の最高到達温度は181℃であった。

冷却後、テフロン（登録商標）容器内の溶液と固形物の混合物を、0.1ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いての減圧濾過（吸引ろ過）によって、フィルタを通過した水溶性成分とフィルタ上に残った固形分とに分離した。固形分は120℃で充分乾燥させてから乾燥重量を測定し、セルロースの水溶化率を算出したところ33質量%のセルロースが水溶化していた。また、水溶性成分をHPLCにより成分分析したところ、12.0質量%のグルコースが得られていた。

この例を触媒としての炭素材料を用いない場合のベンチマークとする。

[0057] (実施例1)

炭素原料として人造黒鉛（大阪ガスケミカル株式会社製、製品名「Gramax」）を用いた。人造黒鉛0.5gを、φ5mmジルコニアボール50

gとともに45 mLジルコニアポットに入れ、遊星ボールミルで500 rpm、120分間粉碎して触媒用炭素材料1を得た。この触媒用炭素材料1の官能基を昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で2.2 mmol/g有していた。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基を、カルボキシ基換算で0.7 mmol/g有しており、前述500℃～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量2.2 mmol/gより少なかった。

上述の触媒用炭素材料1を0.050 gと、比較例1で述べた粉碎セルロースを0.324 gとを、精製水40 gとともにテフロン（登録商標）容器に封入し、更にそのテフロン（登録商標）容器をステンレス製耐圧容器に収めた。600 rpmで攪拌しながら、テフロン（登録商標）容器内の水の温度が180℃となるようにヒーターで加熱した。180℃到達から60分後に自然冷却を始めた。なお、この間の最高到達温度は181℃であった。

冷却後、テフロン（登録商標）容器内の溶液と固形物の混合物を、0.1ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いての減圧濾過（吸引ろ過）によって、フィルタを通過した水溶性成分とフィルタ上に残った固形分とに分離した。固形分は120℃で充分乾燥させてから乾燥重量を測定し、セルロースの水溶化率を算出したところ、セルロース水溶化率は57質量%、グルコース生成率は35.9質量%であった。

これらの結果から、触媒用炭素材料1は、セルロースを加水分解するための触媒として適していることがわかった。

[0058] （比較例2）

炭素原料として実施例1の炭素原料と同じ人造黒鉛を粉碎せずに用いた。昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基はほぼ検出されず、フェノール性水酸基換算で0.0 mmol/gであった。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基も検出されず、カルボキシ基換算で0.0 mmol/gであった。

[0059] 上述の人造黒鉛を0.050gと、比較例1で述べた粉砕セルロースを0.324gとを、精製水40gとともにテフロン（登録商標）容器に封入し、更にそのテフロン（登録商標）容器をステンレス製耐圧容器に収めた。600rpmで攪拌しながら、テフロン（登録商標）容器内の水の温度が180℃となるようにヒーターで加熱した。180℃到達から60分後に自然冷却を始めた。なお、この間の最高到達温度は181℃であった。

冷却後、テフロン（登録商標）容器内の溶液と固形物の混合物を、0.1ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いての減圧濾過（吸引ろ過）によって、フィルタを通過した水溶性成分とフィルタ上に残った固形分とに分離した。固形分は120℃で充分乾燥させてから乾燥重量を測定し、セルロースの水溶化率を算出したところ、セルロース水溶化率は33質量%、グルコース生成率は19.1質量%であり、セルロースの加水分解に対する触媒活性は小さいことがわかった。

[0060] （実施例2）

炭素原料として、実施例1で用いた触媒用炭素材料1をさらに500℃アルゴン雰囲気下で熱処理し、官能基量の調整を行った。

実施例1と同様にして得た触媒用炭素材料1を200mg秤量し、流量200mL／分のアルゴンガス気流中で、昇温速度10℃／分で500℃まで加熱した。1時間保持したのちに室温まで徐冷し、触媒用炭素材料2を得た。回収後は、グローブボックスなどを用いて、アルゴン雰囲気中で取り扱った。

触媒用炭素材料2を昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で1.1mmol／g有していた。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基を、カルボキシ基換算で0.1mmol／g有しており、前述500℃～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量1.1mmol／gより少なかった。

このように、触媒用炭素材料2は、セルロースを加水分解するための触媒

として適していることがわかった。

[0061] (比較例3)

炭素原料として、実施例1で用いた触媒用炭素材料1をさらに800℃アルゴン雰囲気下で熱処理し、官能基量の調整を行った。

実施例1と同様にして得た触媒用炭素材料1を200mg秤量し、流量200mL/分のアルゴンガス気流中で、昇温速度10℃/分で800℃まで加熱した。1時間保持したのちに室温まで徐冷し、MA-Gra800を得た。回収後は、グローブボックスなどを用いて、アルゴン雰囲気中で取り扱った。

MA-Gra800を昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基は検出されず、フェノール性水酸基換算で0.0mmol/gであった。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基も検出されず、カルボキシ基換算で0.0mmol/gであった。

実施例1と同様にMA-Gra800の触媒活性を評価した。その結果、セルロース水溶化率は31質量%、グルコース生成率は12.2質量%であり、セルロースの加水分解に対する触媒活性は小さいことがわかった。

[0062] (比較例4)

炭素原料としてカーボンブラック（東海カーボン株式会社製親水性カーボンブラック、製品名「Aqua-Black」、固形分濃度19質量%、以下AQBと記す）を、水に分散された状態のまま、粉砕せずにそのまま用いた。

この水に分散された状態のAQBの官能基を調べるために、まずは120℃で乾燥させ十分に水を蒸発させたのちに、その乾燥粉の官能基を昇温脱離法にて脱ガス分析した。その結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で0.0mmol/g有していた。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基を、カルボキシ基換算で0.9mmol/g有しており、前述500℃～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量0.0mmol/gより多かった。

実施例 1 と同様に A Q B の触媒活性を評価した。ただし A Q B は水に分散された状態であるため、秤量する質量が異なる。すなわち、固形分濃度 19 質量%で水に分散された状態の A Q B を水と合わせて 0.263 g（固形分で 0.050 g に相当）と、比較例 1 で述べた粉砕セルロースを 0.324 g とを、精製水 39.787 g とともにテフロン（登録商標）容器に封入する。この秤量以外の手順は実施例 1 と同様である。

その結果、セルロース水溶化率は 46 質量%、グルコース生成率は 16.2 質量%であり、セルロースの加水分解に対する触媒活性は小さいことがわかった。

A Q B は、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基を多く有してはいるものの、500℃～700℃でCOを脱離する官能基が少ないため、セルロースを加水分解するための触媒としては適していないことがわかった。

[0063] （比較例 5）

炭素原料として鱗片状天然黒鉛（日本黒鉛工業株式会社製、製品名「C P B」）を粉砕せずに用いた。昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基はほぼ検出されず、フェノール性水酸基換算で0.0 mmol/gであった。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基も検出されず、カルボキシ基換算で0.0 mmol/gであった。

[0064] 上述の鱗片状天然黒鉛を 0.050 g と、比較例 1 で述べた粉砕セルロースを 0.324 g とを、精製水 40 g とともにテフロン（登録商標）容器に封入し、更にそのテフロン（登録商標）容器をステンレス製耐圧容器に収めた。600 rpm で攪拌しながら、テフロン（登録商標）容器内の水の温度が 180℃となるようにヒーターで加熱した。180℃到達から 60 分後に自然冷却を始めた。なお、この間の最高到達温度は 181℃であった。

冷却後、テフロン（登録商標）容器内の溶液と固形物の混合物を、0.1 ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いての減圧濾過（吸引ろ過）によって、フィルタを通過した水溶性成分とフィルタ上に残った固形分とに分

離した。固形分は120℃で充分乾燥させてから乾燥重量を測定し、セルロースの水溶化率を算出したところ、セルロース水溶化率は33質量%、グルコース生成率は19.1質量%であり、セルロースの加水分解に対する触媒活性は小さいことがわかった。

[0065] (実施例3)

炭素原料として比較例5と同じ鱗片状天然黒鉛（日本黒鉛工業株式会社製、製品名「CPB」）を用い、これを粉砕した。鱗片状天然黒鉛0.5gを、φ5mmジルコニアボール50gとともに45mLジルコニアポットに入れ、遊星ボールミルで500rpm、120分間粉砕して触媒用炭素材料3を得た。この触媒用炭素材料3の官能基を昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で1.6mmol/g有していた。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基を、カルボキシ基換算で0.6mmol/g有しており、前述500℃～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量1.6mmol/gより少なかった。

実施例1と同様に触媒用炭素材料3の触媒活性を評価した。その結果、セルロース水溶化率は58質量%、グルコース生成率は35.7質量%であり、触媒用炭素材料3はセルロースの加水分解に対する触媒活性を有することがわかった。

このように、触媒用炭素材料3は、セルロースを加水分解するための触媒として適していることがわかった。

[0066] (比較例6)

炭素原料として活性炭（味の素ファインテクノ株式会社製、製品名「ホクエツBA」）を粉砕せずに用いた。昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基は、フェノール性水酸基換算で0.3mmol/gであった。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基は、カルボキシ基換算で0.2mmol/gであった。

上記した各実施例及び比較例について、炭素材料の物性、触媒活性評価を

表 1 にまとめた。

[0067] (比較例 7)

炭素原料としてカーボンブラック（旭カーボン株式会社製、N 2 3 4（以下、「N 2 3 4」と記述））をそのまま用いた。昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、5 0 0℃～7 0 0℃でCOを脱離する官能基は、フェノール性水酸基換算で0. 1 mmol / gであった。また、1 0 0℃～4 5 0℃でCO₂を脱離する官能基は、カルボキシ基換算で0. 1 mmol / gであった。

[0068] 上述の炭素原料を0. 0 5 0 gと、比較例 1 で述べた粉碎セルロースを0. 3 2 4 gとを、精製水4 0 gとともにテフロン（登録商標）容器に封入し、更にそのテフロン（登録商標）容器をステンレス製耐圧容器に収めた。5 0 0 r p mで攪拌しながら、テフロン（登録商標）容器内の水の温度が1 6 0℃となるようにヒーターで加熱した。1 6 0℃到達から8時間後に自然冷却を始めた。なお、この間の最高到達温度は1 6 1℃であった。

冷却後、テフロン（登録商標）容器内の溶液と固形物の混合物を、0. 1 ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いての減圧濾過（吸引ろ過）によって、フィルタを通過した水溶性成分とフィルタ上に残った固形分とに分離した。固形分は1 2 0℃で充分乾燥させてから乾燥重量を測定し、セルロースの水溶化率を算出したところ、セルロース水溶化率は2 9 質量%、グルコース生成率は1 6. 3 質量%であり、セルロースの加水分解に対する触媒活性は小さいことがわかった。

[0069] (実施例 4)

炭素原料として比較例 7 と同じカーボンブラック（旭カーボン株式会社製、N 2 3 4）を用いた。ガラス製のフラスコに炭素材料1 gと、濃度を6 0 質量%に調整した硝酸2 0 0 mLを入れ、スターラーとオイルバスを用いて、5 0 0 r p mで攪拌しながら8 0℃で8時間保持した。冷却後、1 ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いて減圧濾過（吸引ろ過）し、フィルタ上に残った固形分を1 5 0℃で充分乾燥させることで、触媒用炭素材料NーN 2 3 4を得た。

この触媒用炭素材料N-N234の官能基を昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で1.2 mmol/g有していた。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基を、カルボキシ基換算で0.6 mmol/g有しており、前述500℃～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量1.2 mmol/gより少なかった。

上述の触媒用炭素材料N-N234を0.050 gと、比較例1で述べた粉碎セルロースを0.324 gとを、精製水40 gとともにテフロン（登録商標）容器に封入し、更にそのテフロン（登録商標）容器をステンレス製耐圧容器に収めた。500 rpmで攪拌しながら、テフロン（登録商標）容器内の水の温度が160℃となるようにヒーターで加熱した。160℃到達から8時間後に自然冷却を始めた。なお、この間の最高到達温度は161℃であった。

冷却後、テフロン（登録商標）容器内の溶液と固形物の混合物を、0.1ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いての減圧濾過（吸引ろ過）によって、フィルタを通過した水溶性成分とフィルタ上に残った固形分とに分離した。固形分は120℃で充分乾燥させてから乾燥重量を測定し、セルロースの水溶化率を算出したところ、セルロース水溶化率は52質量%、グルコース生成率は36.8質量%であった。

これらの結果から、触媒用炭素材料N-N234は、セルロースを加水分解するための触媒として適していることがわかった。

[0070] （比較例8）

炭素原料としてカーボンプラック（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、ケッチェンプラックEC600JD（以下、「KB」と記述））をそのまま用いた。昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基は、フェノール性水酸基換算で0.0 mmol/gであった。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基は、カルボキシ基換算で0.0 mmol/gであった。

[0071] 上述の炭素原料を0.050gと、比較例1で述べた粉碎セルロースを0.324gとを、精製水40gとともにテフロン（登録商標）容器に封入し、更にそのテフロン（登録商標）容器をステンレス製耐圧容器に収めた。500rpmで攪拌しながら、テフロン（登録商標）容器内の水の温度が160℃となるようにヒーターで加熱した。160℃到達から8時間後に自然冷却を始めた。なお、この間の最高到達温度は161℃であった。

冷却後、テフロン（登録商標）容器内の溶液と固形物の混合物を、0.1ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いての減圧濾過（吸引ろ過）によって、フィルタを通過した水溶性成分とフィルタ上に残った固形分とに分離した。固形分は120℃で充分乾燥させてから乾燥重量を測定し、セルロースの水溶化率を算出したところ、セルロース水溶化率は33質量%、グルコース生成率は18.9質量%であり、セルロースの加水分解に対する触媒活性は小さいことがわかった。

[0072] （実施例5）

炭素原料として比較例8と同じカーボンブラックKBを用いた。ガラス製のフラスコに炭素材料1gと、濃度を60質量%に調整した硝酸200mLを入れ、スターラーとオイルバスを用いて、500rpmで攪拌しながら80℃で8時間保持した。冷却後、1ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いて減圧濾過（吸引ろ過）し、フィルタ上に残った固形分を150℃で充分乾燥させることで、触媒用炭素材料N-KBを得た。

この触媒用炭素材料N-KBの官能基を昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で2.2mmol/g有していた。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基を、カルボキシ基換算で1.3mmol/g有しており、前述500℃～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量2.2mmol/gより少なかった。

上述の触媒用炭素材料N-KBを0.050gと、比較例1で述べた粉碎セルロースを0.324gとを、精製水40gとともにテフロン（登録商標）

）容器に封入し、更にそのテフロン（登録商標）容器をステンレス製耐圧容器に収めた。500rpmで攪拌しながら、テフロン（登録商標）容器内の水の温度が160℃となるようにヒーターで加熱した。160℃到達から8時間後に自然冷却を始めた。なお、この間の最高到達温度は161℃であった。

冷却後、テフロン（登録商標）容器内の溶液と固形物の混合物を、0.1ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いての減圧濾過（吸引ろ過）によって、フィルタを通過した水溶性成分とフィルタ上に残った固形分とに分離した。固形分は120℃で充分乾燥させてから乾燥重量を測定し、セルロースの水溶化率を算出したところ、セルロース水溶化率は54質量%、グルコース生成率は39.8質量%であった。

これらの結果から、触媒用炭素材料N-KBは、セルロースを加水分解するための触媒として適していることがわかった。

[0073] （比較例9）

炭素原料としてカーボンブラック（旭カーボン株式会社製、SUNBLACK SB935（以下、「SB935」と記述））をそのまま用いた。昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基は、フェノール性水酸基換算で0.1mmol/gであった。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基は、カルボキシ基換算で0.1mmol/gであった。

[0074] 上述の炭素原料を0.050gと、比較例1で述べた粉碎セルロースを0.324gとを、精製水40gとともにテフロン（登録商標）容器に封入し、更にそのテフロン（登録商標）容器をステンレス製耐圧容器に収めた。500rpmで攪拌しながら、テフロン（登録商標）容器内の水の温度が160℃となるようにヒーターで加熱した。160℃到達から8時間後に自然冷却を始めた。なお、この間の最高到達温度は161℃であった。

冷却後、テフロン（登録商標）容器内の溶液と固形物の混合物を、0.1ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いての減圧濾過（吸引ろ過）に

よって、フィルタを通過した水溶性成分とフィルタ上に残った固形分とに分離した。固形分は120℃で充分乾燥させてから乾燥重量を測定し、セルロースの水溶化率を算出したところ、セルロース水溶化率は39質量%、グルコース生成率は17.4質量%であり、セルロースの加水分解に対する触媒活性は小さいことがわかった。

[0075] (実施例6)

炭素原料として比較例9と同じカーボンブラックSB935を用いた。ガラス製のフラスコに炭素材料1gと、濃度を60質量%に調整した硝酸200mLを入れ、スターラーとオイルバスを用いて、500rpmで攪拌しながら80℃で8時間保持した。冷却後、1ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いて減圧濾過（吸引ろ過）し、フィルタ上に残った固形分を150℃で充分乾燥させることで、触媒用炭素材料N-SB935を得た。

この触媒用炭素材料N-SB935の官能基を昇温脱離法にて脱ガス分析した結果、500℃～700℃でCOを脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で1.3mmol/g有していた。また、100℃～450℃でCO₂を脱離する官能基を、カルボキシ基換算で0.6mmol/g有しており、前述500℃～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量1.3mmol/gより少なかった。

上述の触媒用炭素材料N-SB935を0.050gと、比較例1で述べた粉碎セルロースを0.324gとを、精製水40gとともにテフロン（登録商標）容器に封入し、更にそのテフロン（登録商標）容器をステンレス製耐圧容器に収めた。500rpmで攪拌しながら、テフロン（登録商標）容器内の水の温度が160℃となるようにヒーターで加熱した。160℃到達から8時間後に自然冷却を始めた。なお、この間の最高到達温度は161℃であった。

冷却後、テフロン（登録商標）容器内の溶液と固形物の混合物を、0.1ミクロンの親水性メンブレンフィルターを用いての減圧濾過（吸引ろ過）によって、フィルタを通過した水溶性成分とフィルタ上に残った固形分とに分

離した。固形分は120℃で充分乾燥させてから乾燥重量を測定し、セルロースの水溶化率を算出したところ、セルロース水溶化率は69質量%、グルコース生成率は51.2質量%であった。

これらの結果から、触媒用炭素材料N-SB935は、セルロースを加水分解するための触媒として適していることがわかった。

上記した各実施例及び比較例について、炭素材料の物性、触媒活性評価を表2にまとめた。

[0076] [表1]

	比較例1	実施例1	比較例2	実施例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例3	比較例6
炭素材料	なし	炭素材料1	人造黒鉛	炭素材料2	MA-Gra800	AQB	天然黒鉛	炭素材料3	活性炭
炭素原料	—	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	人造黒鉛	AQB	天然黒鉛	天然黒鉛	BA
粉碎	—	あり	なし	あり	あり	なし	なし	あり	なし
熱処理	—	なし	なし	500℃Ar	800℃Ar	なし	なし	なし	なし
バイオマス	PH-101	PH-101	PH-101	PH-101	PH-101	PH-101	PH-101	PH-101	PH-101
炭素材料の物性									
500～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量(mmol/g)	—	2.2	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	1.6	0.3
100～450℃でCO ₂ を脱離する官能基のカルボキシ基換算量(mmol/g)	—	0.7	0.0	0.1	0.0	0.9	0.0	0.6	0.2
触媒活性評価									
セルロース水溶化率(質量%)	33	57	33	51	31	46	33	58	39
オリゴ糖(D=3～6)生成率(質量%)	5.2	7.5	4.2	9.7	8.1	14.0	4.6	7.9	6.3
セロビオース生成率(質量%)	4.3	6.4	3.4	7.3	5.7	9.3	3.4	5.7	5.3
グルコース生成率(質量%)	12.0	35.9	19.1	27.4	12.2	16.2	19.1	35.7	15.8
エーテル類生成率(質量%)	5.1	7.3	6.3	6.5	4.7	4.8	6.5	5.9	4.6

[0077]

[表2]

	比較例7	実施例4	比較例8	実施例5	比較例9	実施例6
炭素材料	N234	N-N234	KB	N-KB	SB935	N-SB935
炭素原料	N234	N234	KB	KB	SB935	SB935
酸化処理	なし	あり	なし	あり	なし	あり
バイオマス	PH-101	PH-101	PH-101	PH-101	PH-101	PH-101
炭素材料の物性						
500～700℃でCOを脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量(mmol/g)	0.1	1.2	0.0	2.2	0.1	1.3
100～450℃でCO ₂ を脱離する官能基のカルボキシ基換算量(mmol/g)	0.1	0.6	0.0	1.3	0.1	0.6
触媒活性評価						
セルロース水溶化率(質量%)	29	52	33	54	39	69
オリゴ糖(D=3～6)生成率(質量%)	4.8	6.4	5.0	3.5	6.9	4.4
セロビオース生成率(質量%)	3.1	4.5	3.2	2.5	5.5	3.5
グルコース生成率(質量%)	16.3	36.8	18.9	39.8	17.4	51.2
エーテル類生成率(質量%)	2.6	4.0	2.7	5.0	4.7	6.8

[0078] 本願の開示は、2018年6月29日に出願された特願2018-125255号、並びに2018年11月14日に出願された特願2018-213683号に記載の主題と関連しており、それらのすべての開示内容は引用によりここに援用される。

既に述べられたもの以外に、本発明の新規かつ有利な特徴から外れることなく、上記の実施形態に様々な修正や変更を加えてもよいことに注意すべきである。したがって、そのような全ての修正や変更は、添付の請求の範囲に含まれることが意図されている。

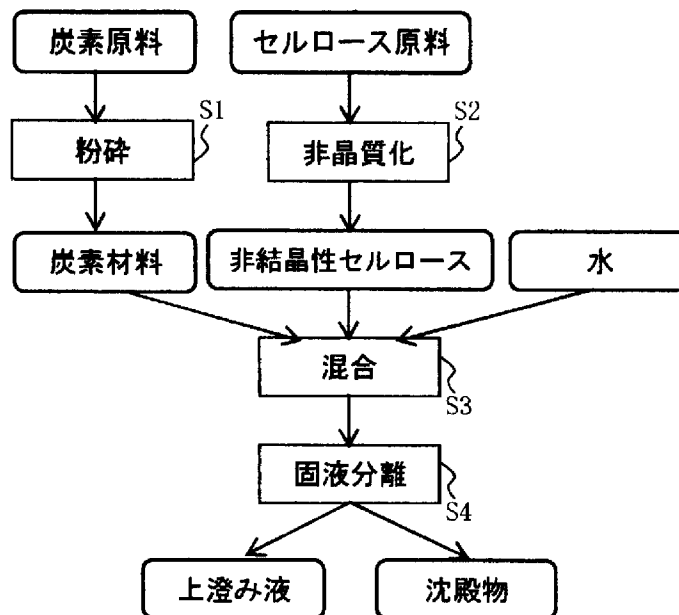
産業上の利用可能性

[0079] 本発明により、草本類などのバイオマス材料に由来するセルロース等の多糖類を、液体酸及び酵素を使わずに加水分解することのできる触媒として炭素材料を提供することができる。

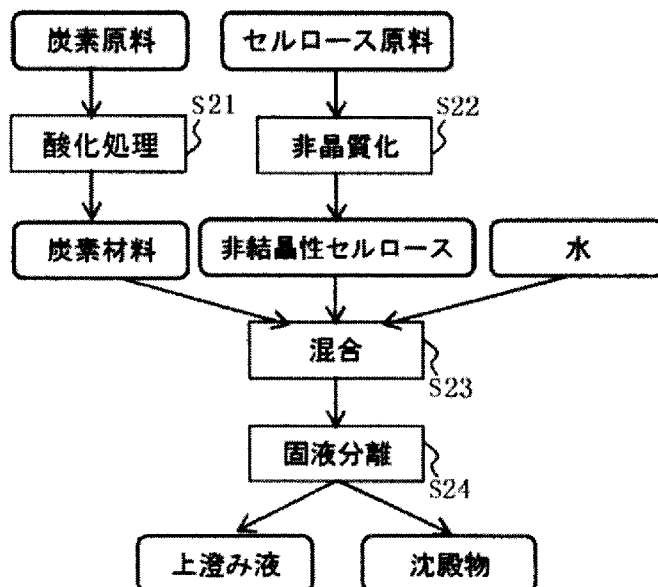
請求の範囲

- [請求項1] バイオマス材料に含まれる多糖類を加水分解するための加水分解用触媒であって、
- 昇温脱離法により $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で CO を脱離する官能基を、フェノール性水酸基換算で 0.4 mmol/g 以上で有する炭素材料である、加水分解用触媒。
- [請求項2] 前記昇温脱離法により $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で CO を脱離する官能基は、前記炭素材料の表層部に含まれる、請求項1に記載の加水分解用触媒。
- [請求項3] 前記炭素材料は、昇温脱離法により $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ で CO_2 を脱離する官能基を有し、
- 前記昇温脱離法により $100^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ で CO_2 を脱離する官能基の量は、カルボキシ基換算で 0.1 mmol/g 以上であり、かつ、前記昇温脱離法により $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で CO を脱離する官能基のフェノール性水酸基換算量より少ない、請求項1又は2に記載の加水分解用触媒。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれか1項に記載の加水分解用触媒と、非結晶性セルロースとを水に添加し混合することを含む、水溶性糖類の製造方法。

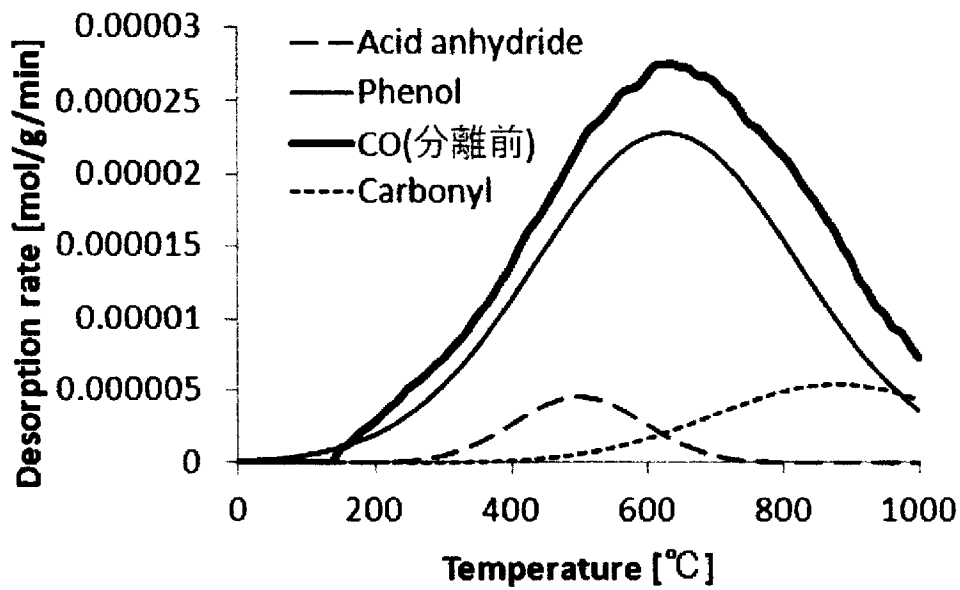
[図1A]



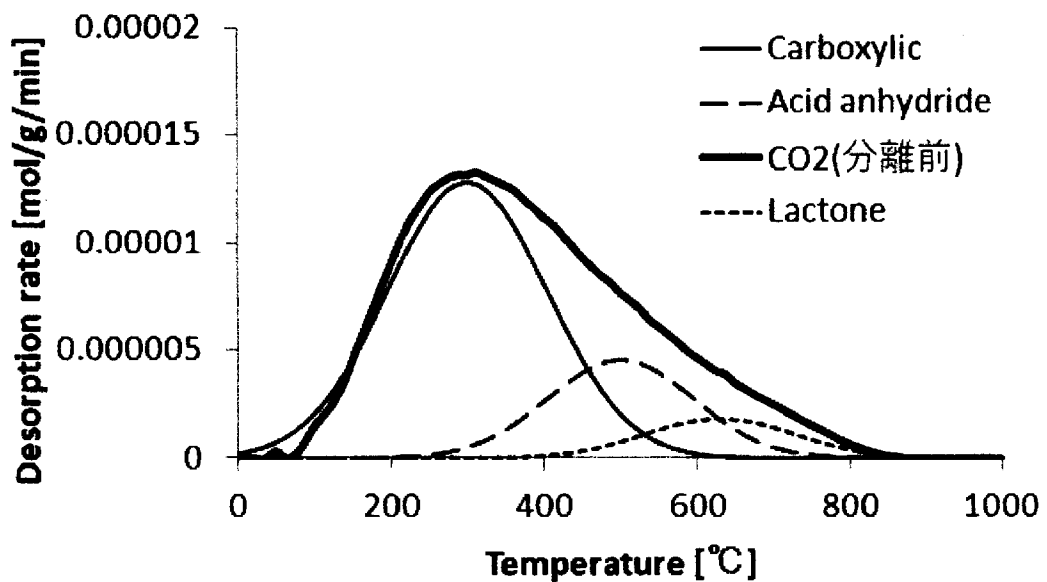
[図1B]



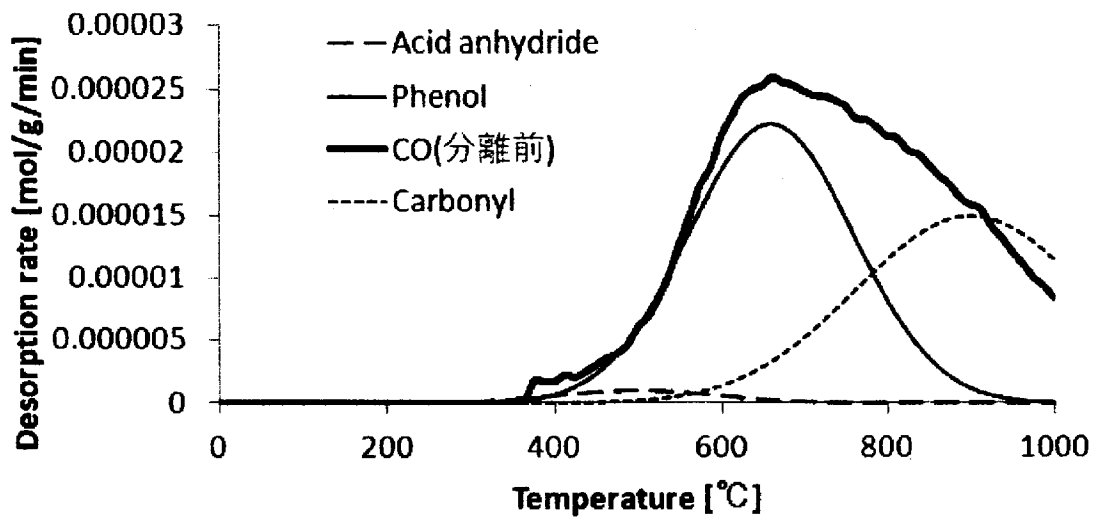
[図2]



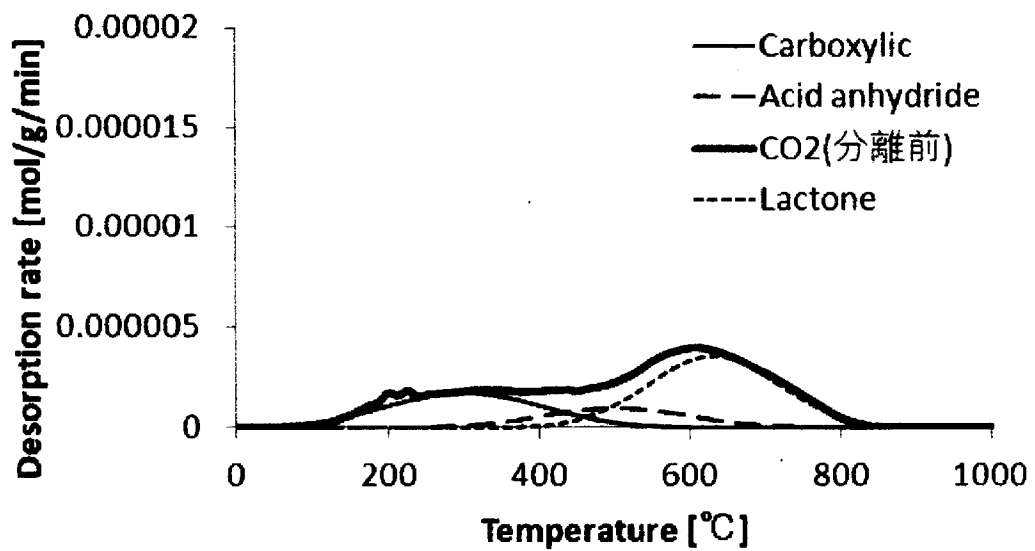
(a) 実施例 1 の CO 脱離量とフィッティングカーブ

(b) 実施例 1 の CO₂ 脱離量とフィッティングカーブ

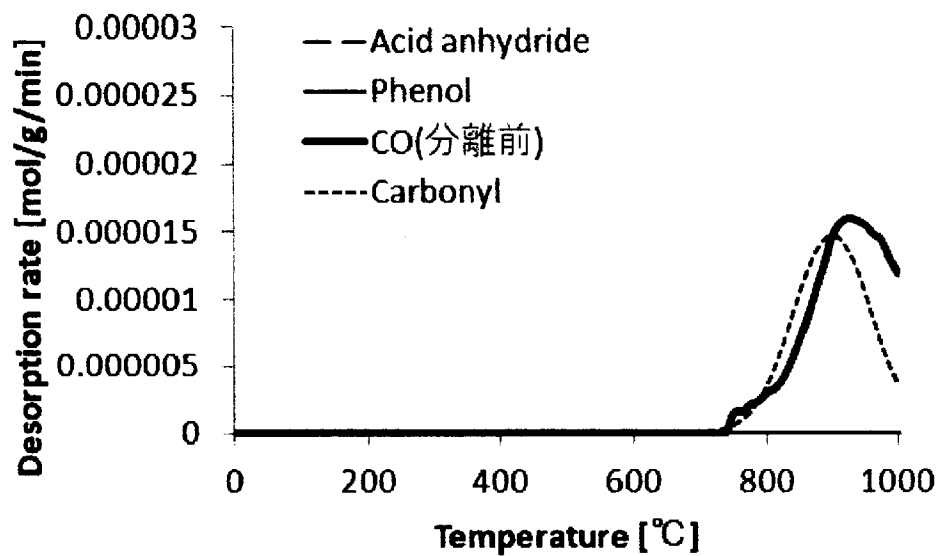
[図3]



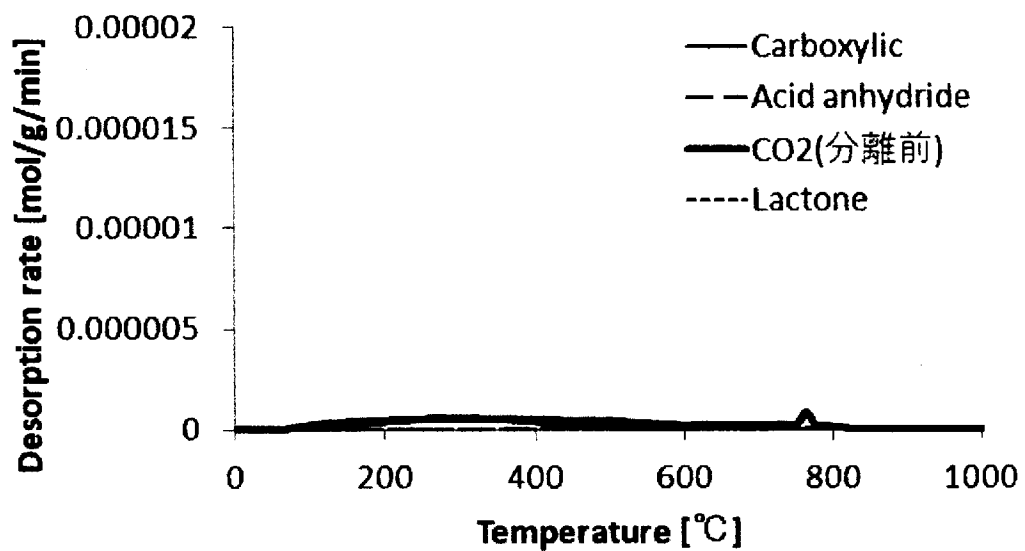
(a) 実施例2のCO脱離量とフィッティングカーブ

(b) 実施例2のCO₂脱離量とフィッティングカーブ

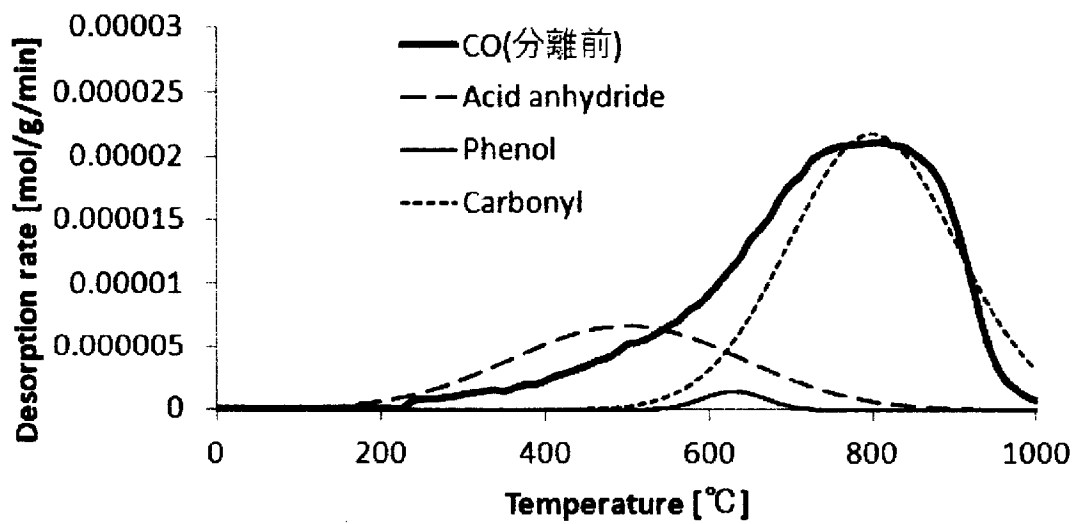
[図4]



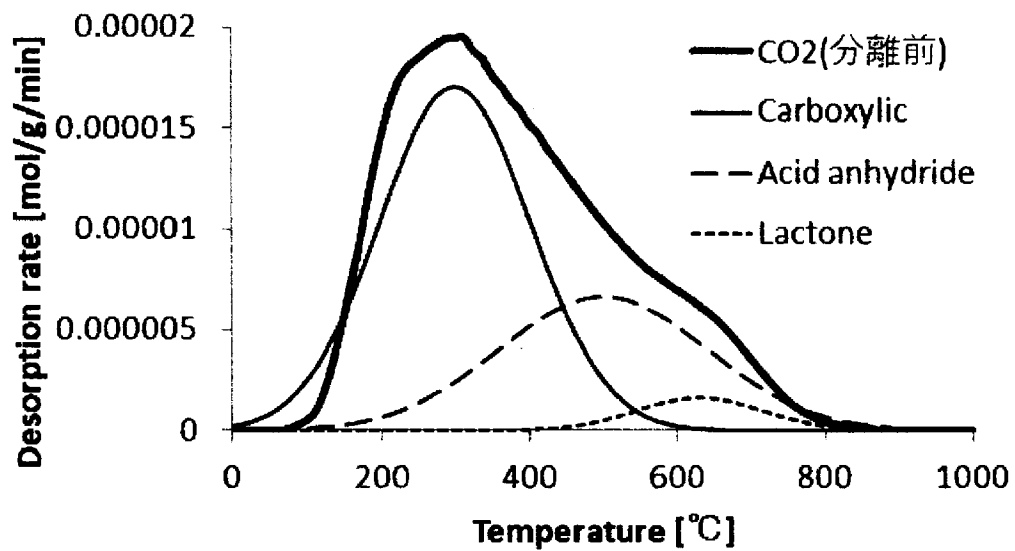
(a) 比較例3のCO脱離量とフィッティングカーブ

(b) 比較例3のCO₂脱離量とフィッティングカーブ

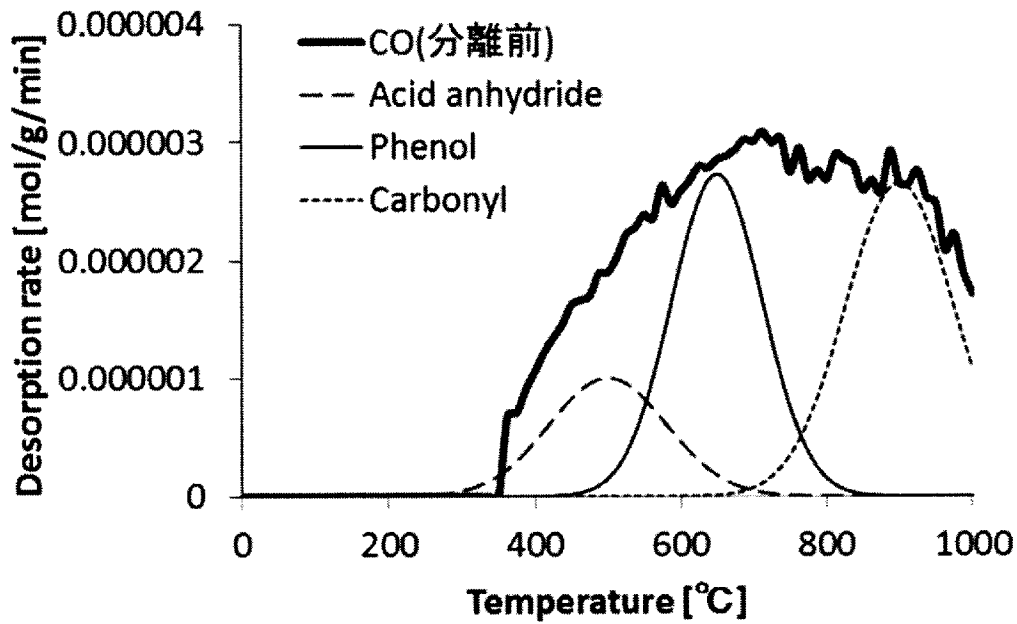
[図5]



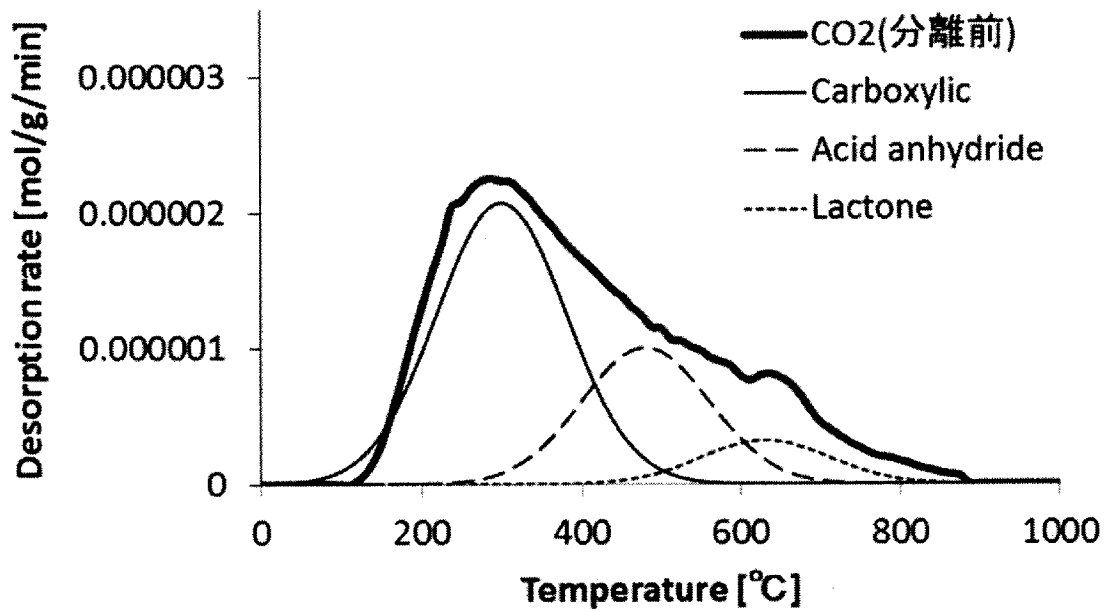
(a) 比較例4のCO脱離量とフィッティングカーブ

(b) 比較例4のCO₂脱離量とフィッティングカーブ

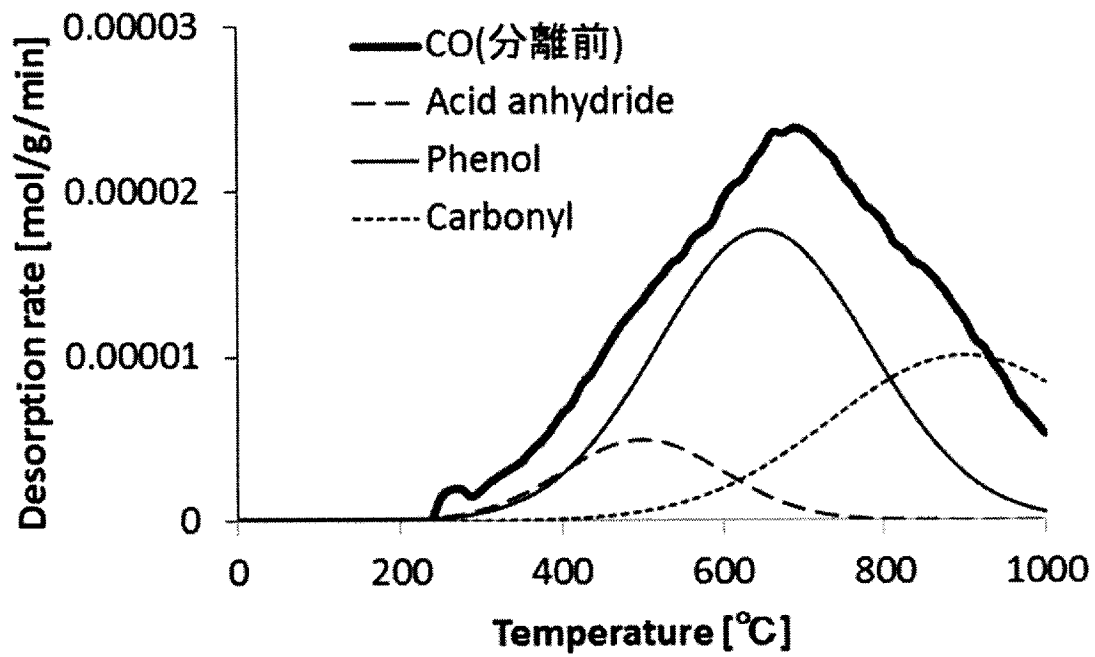
[図6]



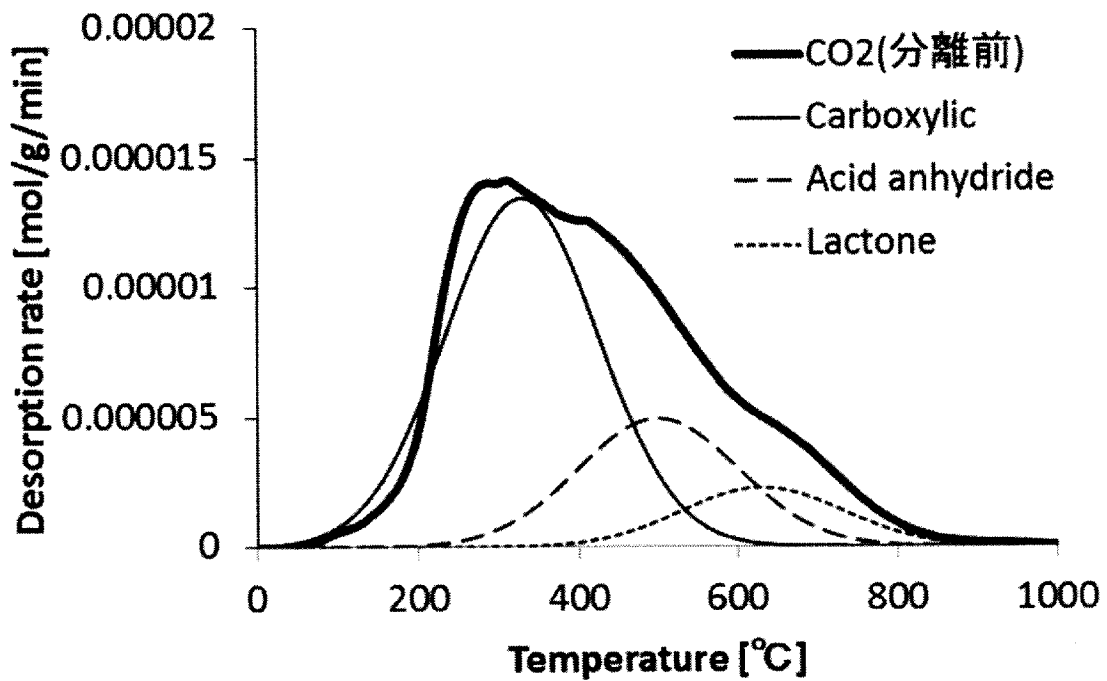
(a) 比較例7のCO脱離量とフィッティングカーブ

(b) 比較例7のCO₂脱離量とフィッティングカーブ

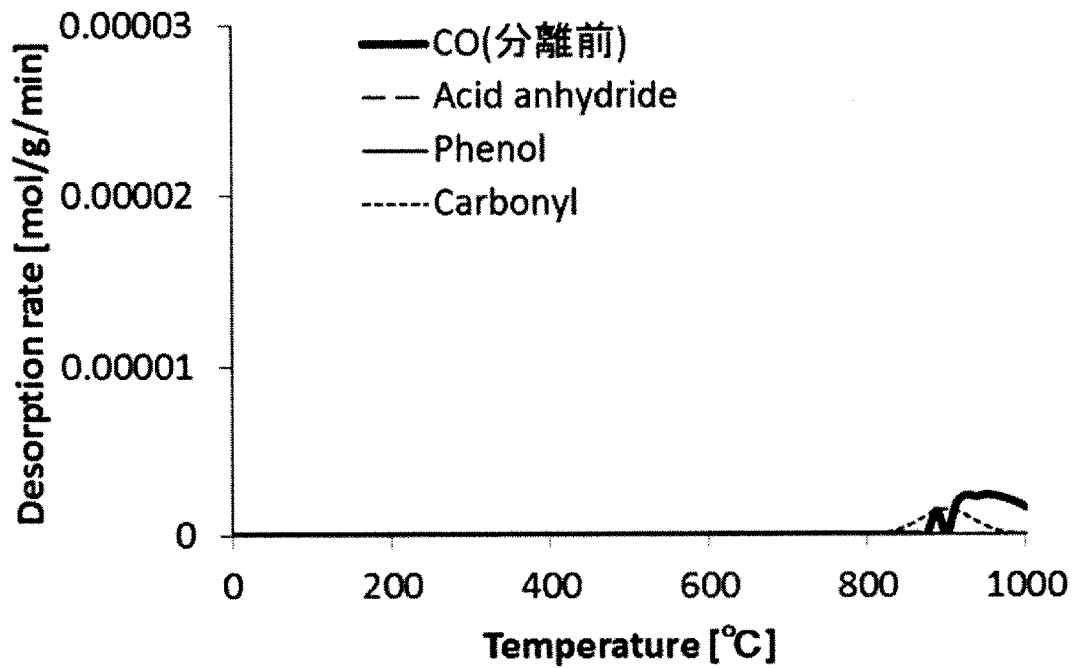
[図7]



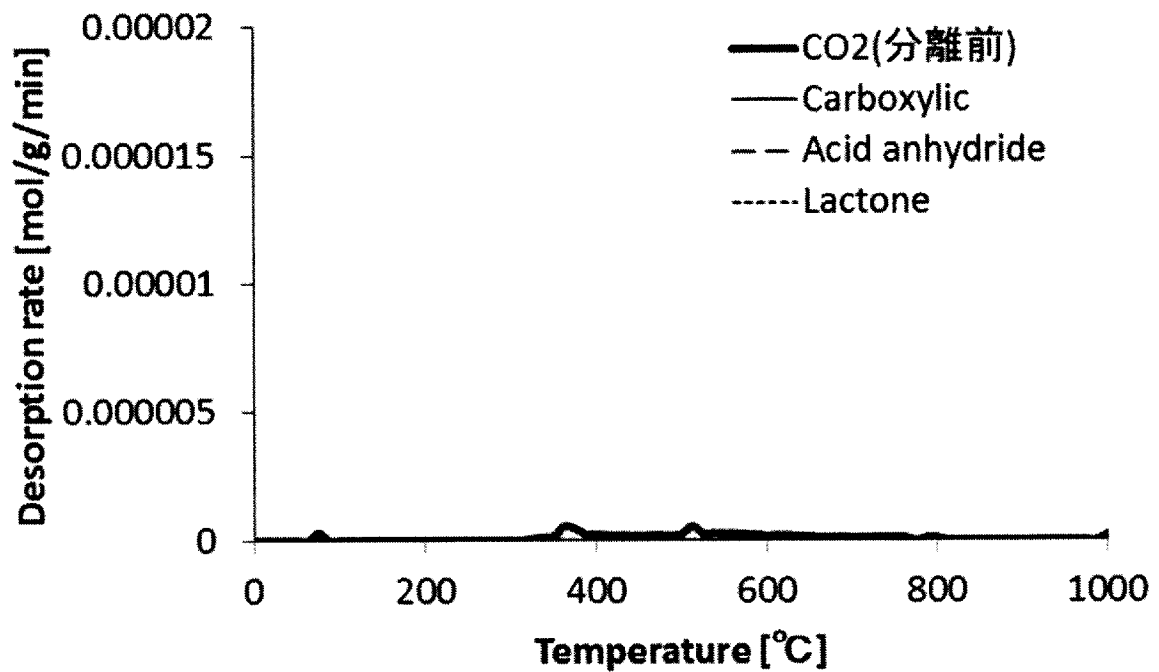
(a) 実施例4のCO脱離量とフィッティングカーブ

(b) 実施例4のCO₂脱離量とフィッティングカーブ

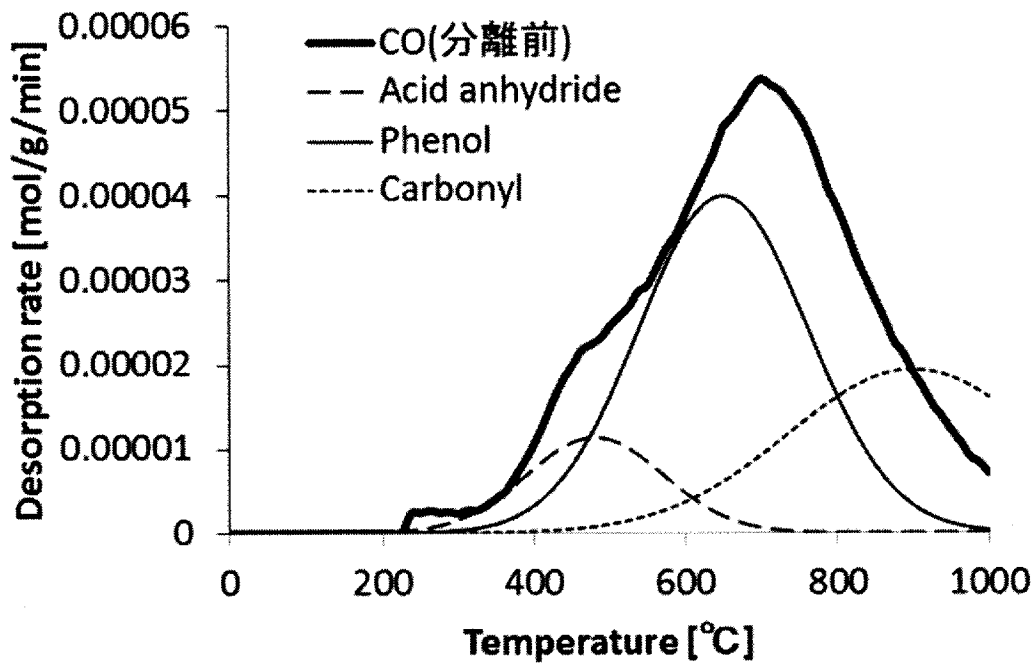
[図8]



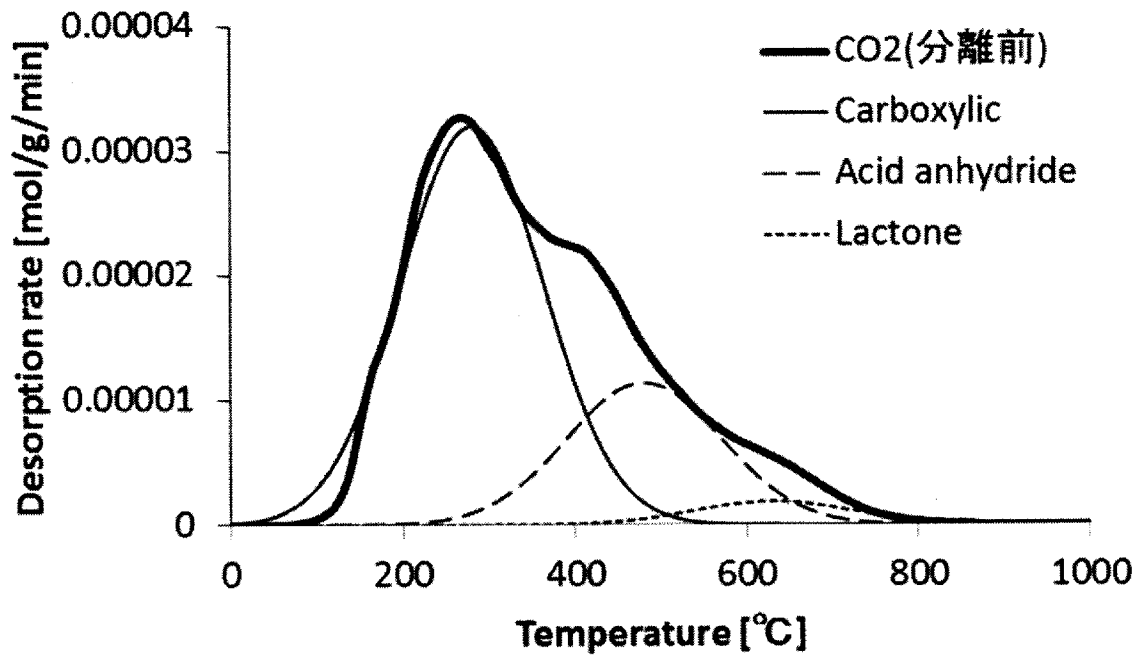
(a) 比較例8のCO脱離量とフィッティングカーブ

(b) 比較例8のCO₂脱離量とフィッティングカーブ

[図9]



(a) 実施例5のCO脱離量とフィッティングカーブ

(b) 実施例5のCO₂脱離量とフィッティングカーブ

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B01J21/18(2006.01)i, C07H1/00(2006.01)i, C07H3/02(2006.01)i, C07H3/04(2006.01)i, C07H3/06(2006.01)i, C08B1/00(2006.01)i, C08B15/08(2006.01)i, C13K1/02(2006.01)i, C13K13/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)n, 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)

Int. Cl. B01J21/18, C07H1/00, C07H3/02, C07H3/04, C07H3/06, C08B1/00, C08B15/08, C13K1/02, C13K13/00, B09B3/00, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

JSTPlus/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	WO 2011/036955 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION	1-4
Y	HOKKAIDO UNIVERSITY) 31 March 2011, paragraphs [0067]-[0070], [0089], [0090], [0098] & EP 2481479 A1, paragraphs [0067]-[0070], [0089], [0090], [0098] & US 9144785 B2 & CN 102711994 A	4
X	SUGANUMA, S. et al., Hydrolysis of Cellulose by	1-3
Y	Amorphous Carbon Bearing SO ₃ H, COON, and OH Groups, J. Am. Chem. Soc., 2008, vol. 130, no. 38, pp. 12787-12793, table 1	4



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
25.06.2019

Date of mailing of the international search report
09.07.2019

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/JP2019/017474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GAN, L. et al., Cellulose hydrolysis catalyzed by highly acidic lignin-derived carbonaceous catalyst synthesized via hydrothermal carbonization, Cellulose, 2017, vol. 24, pp. 5327-5339, abstract, fig. 7	1, 2, 4
X	高月瑛他, 乾式粉碎した炭素粉末を触媒としたセルロースの加水分解, 第44回炭素材料学会年会要旨集, 2017, p. 117, 2. Experiment, 3. Results and Observations, non-official translation (TAKATSUKI, Akira et al. Cellulose Hydrolysis Using Dry Ground Carbon Powder as a Catalyst. 44th Annual Meeting of the Carbon Society of Japan.)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J21/18(2006.01)i, C07H1/00(2006.01)i, C07H3/02(2006.01)i, C07H3/04(2006.01)i, C07H3/06(2006.01)i, C08B1/00(2006.01)i, C08B15/08(2006.01)i, C13K1/02(2006.01)i, C13K13/00(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)n, 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. B01J21/18, C07H1/00, C07H3/02, C07H3/04, C07H3/06, C08B1/00, C08B15/08, C13K1/02, C13K13/00, B09B3/00, 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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/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 Y	WO 2011/036955 A1 (国立大学法人北海道大学) 2011.03.31, [0067]—[0070], [0089], [0090], [0098] & EP 2481479 A1, [0067]—[0070], [0089], [0090], [0098] & US 9144785 B2 & CN 102711994 A	1-4 4
X Y	SUGANUMA, S. et al., Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO ₃ H, COOH, and OH Groups, J. Am. Chem. Soc., 2008, Vol. 130, No. 38, p. 12787-12793, Table 1	1-3 4

☑ 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

25.06.2019

国際調査報告の発送日

09.07.2019

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)

西山 義之

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3129

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
X	GAN, L. et al., Cellulose hydrolysis catalyzed by highly acidic lignin-derived carbonaceous catalyst synthesized via hydrothermal carbonization, Cellulose, 2017, Vol. 24, p. 5327-5339, Abstract, Fig. 7	1, 2, 4
X	高月 瑛 他, 乾式粉碎した炭素粉末を触媒としたセルロースの加水分解, 第44回炭素材料学会年会要旨集, 2017, p. 117, 2. 実験, 3. 結果と考察	1-4