

(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
2011年3月31日(31.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/036955 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/10 (2006.01) C13K 1/02 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063284
- (22) 国際出願日: 2010年8月5日(05.08.2010)
- (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 2009-220087 2009年9月25日(25.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP). 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福岡 淳 (FUKUOKA, Atsushi). 小林 広和 (KOBAYASHI, Hirokazu). 駒野谷 将 (KOMANOYA, Tasuku). 米田 正 (YONEDA, Tadashi). 藤田 一郎 (FUJITA, Ichiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (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 (条約第21条(3))

(54) Title: CATALYST FOR HYDROLYSIS OF CELLULOSE OR HEMICELLULOSE, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF SUGAR-CONTAINING SOLUTION USING THE CATALYST

(54) 発明の名称: セルロースまたはヘミセルロースの加水分解用触媒、並びにこの触媒を用いる糖含有液の製造方法

(57) Abstract: Disclosed are: a novel catalyst for the hydrolysis of cellulose, which does not require the use of a large quantity of sulfuric acid for the preparation thereof and from which sulfuric acid cannot be eluted; a novel catalyst for the hydrolysis of cellulose, which is not changed in structure even in hot water and therefore does not undergo the deterioration in activity; and a process for producing a cellulose hydrolysate, mainly including glucose, using any one of the aforementioned catalysts. Specifically disclosed are: a catalyst for the hydrolysis of cellulose, which comprises a porous carbon material having a specific surface area of 800 to 2500 m²/g inclusive and a phenolic hydroxy group content of 100 to 700 mmol/kg inclusive, such as a porous carbon material having such a structure that carbon is filled in pores of mesoporous silica that is used as a template; and a catalyst for the hydrolysis of cellulose or hemicellulose, which comprises the aforementioned porous carbon material and a transition metal belonging to Group 8 to Group 11 and supported on the porous carbon material.

(57) 要約: 本発明は、触媒調製に多量の硫酸を用いる必要がなく、かつ硫酸が触媒から溶出する可能性もない、セルロース加水分解用の新たな触媒の提供、熱水中でも構造変化して、活性が低下することのない、新たなセルロース加水分解用の触媒とこの触媒の提供、およびこれらの触媒を用いたグルコースを中心とするセルロース加水分解物の製造方法の提供を目的とする。800m²/g以上2500m²/g以下の比表面積を有し、かつ100mmol/kg以上700mmol/kg以下であるフェノール性水酸基量を有する多孔性炭素材料、例えば、メソポーラスシリカを鋳型として前記メソポーラスシリカの細孔に炭素が充填された形状を有する多孔性炭素材料からなるセルロース加水分解用触媒、および前記多孔性炭素材料に8~11族の遷移金属が担持されたセルロースまたはヘミセルロース加水分解用触媒が提供される。

WO 2011/036955 A1

明 細 書

発明の名称：

セルロースまたはヘミセルロースの加水分解用触媒、並びにこの触媒を用いる糖含有液の製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2009年9月25日出願の日本特願2009-220087号の優先権を主張し、その全記載は、ここに特に開示として援用される。

技術分野

[0002] 本発明は、多孔性炭素材料または金属担持多孔性炭素材料を用いたセルロースまたはヘミセルロースの加水分解用触媒、並びにこの触媒を用いる糖含有液の製造方法に関する。

背景技術

[0003] 従来のセルロースの加水分解法としては、硫酸法、酵素法が挙げられる。しかし、硫酸法では装置の腐食や反応廃棄物の中和処理の問題があり、酵素法では酵素が高価かつ低活性であり、反応生成物からの酵素の分離が必要であるという問題がある。また、300℃以上の亜臨界もしくは超臨界水中でセルロースを加水分解する方法がある。例えば東北大・新井らの報告（非特許文献1）では、多種類の生成物が生成し、グルコースの選択率は高くない。

[0004] これらに替わる反応法として固体触媒を用いた加圧熱水法が挙げられる。加圧熱水法は、中和処理や分離プロセスが不要であるという利点を有している。しかし、加圧熱水条件に耐えうる高活性な触媒の開発が必要である。

[0005] 近年、東工大・原ら（非特許文献2）や高知大・恩田ら（非特許文献3）が硫酸を固定化した炭素からなる固体酸触媒を用いたセルロース加水分解反応を報告している。この報告では、オリゴ糖またはグルコースが主生成物として得られることを主張しており、特にグルコースはバイオプラスチックやバイオ燃料へと転換することが可能なことから重要な化合物であると言える。

。

[0006] 特許文献1にはセルロース系バイオマス原料を担体表面の官能基と反応させ、水熱分解する工程を含むセルロース系バイオマスの液化方法が開示されており、担体として活性炭等の無機固体を挙げている。また、特許文献2にはセルロース原料と分散水と分子内に酸性官能基または塩基性官能基を有する固体触媒とからなる反応液を加熱処理する工程を含むセルロースの加水分解方法が開示されており、固体触媒として活性炭が挙げられている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2009-296919
特許文献2：特開2006-129735
特許文献3：国際公開第2010/067593号パンフレット

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2883-2990 (2000)
非特許文献2：J. Am. Chem. Soc., 130, 12787-12793 (2008)
非特許文献3：Green Chem., 10, 1033-1037 (2008)
非特許文献4：J. Phys. Chem. B, 103, 7743-7746 (1999)
- [0009] 特許文献1～3および非特許文献1～4の全記載は、ここに特に開示として援用される。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかし、非特許文献2および3に記載の触媒は固定化した硫酸が溶出する可能性があり、また触媒調製に多量の硫酸を用いていることから硫酸法の欠点を完全には克服できておらず、依然改善の余地があると言える。
- [0011] また、特許文献1には活性炭による実施例の開示がなく、どのような活性炭が使用できるかについて全く開示されていない。特許文献2には市販の一般的な活性炭を用いた実施例は開示されているが、セルロース残存率が示されているのみであり、グルコース収率やその選択率、他の副生物の生成など

については開示されていない。

[0012] 一般に活性炭、あるいは多孔性炭素材料には目的や用途に応じて様々な種類があることが知られているが、どのような多孔性炭素材料がセルロースを加水分解し、高収率かつ高選択率でグルコースを得るために適しているかについての示唆は得られていなかった。

[0013] そこで本発明の第1の目的は、触媒調製に多量の硫酸を用いる必要がなく、かつ硫酸が触媒から溶出する可能性もない、セルロースまたはヘミセルロース加水分解用の新たな触媒を提供することにある。

[0014] また、一部の発明者は酸を必要としない担持金属触媒を用いた急加熱風冷条件下でのセルロース加水分解反応を先に発明した（特許文献3）。担持金属触媒は硫酸固定化触媒に対し、(i)酸を必要としない、(ii)担持金属が溶出しない、(iii)担持金属と担体の組み合わせを変えることにより触媒活性をコントロールできる、等の利点を有している。

[0015] しかし、その後の研究により、当該発明で用いた触媒は熱水中で構造変化して、活性が低下することが明らかになった。

[0016] そこで本発明では、熱水中でも構造変化して、活性が低下することのない、新たなセルロースまたはヘミセルロース加水分解用の触媒とこの触媒を用いたグルコースなどのセルロースまたはヘミセルロース加水分解物の製造方法を提供することを第2の目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは種々検討した結果、メソポーラスシリカを鋳型として作製した多孔性の炭素材料などの比表面積が比較的大きく、表面官能基として比較的多量のフェノール性水酸基を有する多孔性の炭素材料を担体に用いた担持金属触媒が、優れたセルロースおよびヘミセルロース加水分解活性を有し、かつ熱水中での加水分解においても、触媒の構造変化や劣化が観測されず、反応に繰り返し使用可能であることを見出して、本発明の第2の目的を達成する発明の第1の態様を完成させた。

[0018] さらに本発明者らは、メソポーラスシリカを鋳型として作製した多孔性の

炭素材料などの比表面積が大きく、表面官能基として比較的多量のフェノール性水酸基を所定量有する多孔性の炭素材料が、優れたセルロースおよびヘミセルロース加水分解活性を有することを見出して、本発明の第1の目的を達成する発明の第2の態様を完成させた。

[0019] 本発明は以下のとおりである。

[1]

800m²/g以上2500m²/g以下の比表面積を有し、かつ100mmol/kg以上700mmol/kg以下であるフェノール性水酸基量を有する多孔性炭素材料に8~11族の遷移金属が担持されたセルロースまたはヘミセルロース加水分解用触媒。

[2]

前記多孔性炭素材料が、メソポーラスシリカを鑄型として前記メソポーラスシリカの細孔に炭素が充填された形状を有する多孔性炭素材料である[1]に記載の触媒。

[3]

多孔性炭素材料が、炭素のFT-IR透過スペクトルにおける1550cm⁻¹から1700cm⁻¹の間の吸光度の最小値から1000cm⁻¹の吸光度まで引いた直線をベースラインとする、芳香環に由来する1530cm⁻¹の吸光度に対するフェノール性水酸基に由来する1240cm⁻¹の吸光度の比 ($A_{\text{PhOH}}/A_{\text{C}}$) が0.2以上である[1]または[2]に記載の触媒。

[4]

多孔性炭素材料の平均二次粒子径 (d50 (体積基準)) が1 μm以上30 μm以下である[1]~[3]のいずれかに記載の触媒。

[5]

遷移金属が、ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、鉄、銅、銀および金から成る群から選ばれる少なくとも1種である[1]~[4]のいずれかに記載の触媒。

[6]

遷移金属が、ルテニウム、白金、パラジウム及びロジウムから成る群から選

ばれる少なくとも1種である[1]～[4]のいずれかに記載の触媒。

[7]

800m²/g以上2500m²/g以下の比表面積を有し、かつ100mmol/kg以上700mmol/kg以下であるフェノール性水酸基量を有する多孔性炭素材料からなるセルロースまたはヘミセルロース加水分解用触媒。

[8]

前記多孔性炭素材料が、メソポーラスシリカを鑄型として前記メソポーラスシリカの細孔に炭素が充填された形状を有する、[7]に記載の触媒。

[9]

前記多孔性炭素材料が、炭素のK-M(Kubelka-Munk)関数変換後の拡散反射FT-IRスペクトルにおける1540cm⁻¹と1750cm⁻¹のK-M関数の値を結んだ直線をベースラインとする1615cm⁻¹の芳香環に基づく吸収強度に対する、1190cm⁻¹と1270cm⁻¹のK-M関数の値を結んだ直線をベースラインとする1240cm⁻¹のフェノール性水酸基に基づく吸収強度の比(PhOH/C)が0.2以上である[7]または[8]に記載の触媒。

[10]

多孔性炭素材料の平均二次粒子径(d50(体積基準))が1μm以上30μm以下である[7]～[9]のいずれかに記載の触媒。

[11]

セルロースを水の存在下で加熱して、オリゴ糖およびグルコースを生成する[1]～[10]のいずれかに記載の触媒。

[12]

ヘミセルロースを水の存在下で加熱して、糖を生成する[1]～[10]のいずれかに記載の触媒。

[13]

[1]～[10]のいずれかに記載の触媒の少なくとも1種および水の存在下に、セルロースを加水分解して、少なくともオリゴ糖およびグルコースを生成することを含み、グルコースを主成分とする糖含有液の製造方法。

[14]

セルロースの加水分解を、加圧状態となる温度での加熱下で実施する、[13]に記載の製造方法。

[15]

前記加熱の温度は110～380℃の範囲である[14]に記載の製造方法。

[16]

前記加熱は、セルロースの加水分解による転化率が10～100%の間であって、グルコースの選択率が20～80%の間にある時点で終了する[14]または[15]に記載の製造方法。

[17]

前記加熱は、セルロースの加水分解による転化率が10～100%の間であって、グルコースの選択率が20～80%の間であり、かつ5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択率が8%以下である時点で終了する[14]または[15]に記載の製造方法。

[18]

前記加熱の終了後は、反応液を冷却する[14]～[17]のいずれかに記載の製造方法。

[19]

前記反応液の冷却は、グルコースの選択率が20～80%の間を維持する条件で行う[18]に記載の製造方法。

[20]

前記反応液の冷却は、110℃の温度まで1～200℃/分の速度で行う[18]または[19]に記載の製造方法。

[21]

セルロースが結晶性を有する、または結晶性を低下させたセルロースである[13]～[20]のいずれかに記載の製造方法。

[22]

加水分解後、反応混合物を固液分離に供し、グルコースを主成分とする糖含

有液と少なくとも触媒および未反応セルロースを含む固体とを分離する[13]～[21]のいずれかに記載の製造方法。

[23]

[1]～[10]のいずれかに記載の触媒の少なくとも1種および水の存在下に、ヘミセルロースを加水分解して、少なくともオリゴ糖または単糖を生成することを含む、糖を主成分とする糖含有液の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、繰り返し使用による活性の低下が抑制できる新たなセルロースまたはヘミセルロース加水分解用の触媒を提供できる。さらに本発明によれば、触媒調製に多量の硫酸を用いる必要がなく、かつ硫酸が触媒から溶出する可能性もない、セルロースまたはヘミセルロース加水分解用の新たな触媒を提供できる。加えて、これらの触媒を用いることによってセルロースを加水分解して、グルコースを主成分として含有する糖含有液を得ることができ、また、ヘミセルロースを加水分解して、糖を主成分として含有する糖含有液を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例における反応容器内の温度の時間変化を示す。

[図2]実施例で用いたRu/ γ -Al₂O₃触媒のXRDパターン（下：使用前、上：反応に使用后）を示す。

[図3]実施例で用いたCMK-3のSAXSパターンを示す。

[図4]実施例で用いた各炭素材料および活性炭の透過FT-IRスペクトルの測定結果を示す。

[図5]実施例で用いた各炭素材料および活性炭の拡散反射FT-IRスペクトルの測定結果を示す。

[図6]図5中のCMK-3の拡散反射FT-IRスペクトルにベースラインを設けてフェノール性水酸基の吸収強度PhOHと芳香環の吸収強度Cを計測した例を示す。

[図7]実施例で用いたRu/CMK-3のTEM像である。

発明を実施するための形態

[0022] [加水分解用触媒]

本発明の第1の態様は、多孔性炭素材料に8~11族の遷移金属が担持されたセルロースまたはヘミセルロース加水分解用触媒に関する。この触媒において多孔性炭素材料は、 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積を有し、かつ $100\text{mmol}/\text{kg}$ 以上 $700\text{mmol}/\text{kg}$ 以下であるフェノール性水酸基量を有するものである。尚、本明細書における比表面積は、BET比表面積を意味する。 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積を有し、かつ $100\text{mmol}/\text{kg}$ 以上 $700\text{mmol}/\text{kg}$ 以下であるフェノール性水酸基量を有する多孔性炭素材料としては、例えば、メソポーラスシリカを鋳型として、メソポーラスシリカの細孔に炭素を充填し、その後、鋳型であるメソポーラスシリカを除去することで作製される、メソポーラスシリカの細孔に炭素が充填された形状を有する多孔性炭素材料を挙げることができる。また、上記多孔性炭素材料は、 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積を有し、かつFT-IR透過スペクトルの $1200\text{cm}^{-1} \pm 50\text{cm}^{-1}$ にフェノール性の水酸基の変角振動とC-O伸縮振動に帰属される赤外吸収を有する、表面官能基としてフェノール性水酸基を有する多孔性炭素材料であることもできる。この赤外吸収を有する多孔性炭素材料は、より具体的には、炭素のFT-IR透過スペクトルにおける 1550cm^{-1} から 1700cm^{-1} の間の吸光度の最小値から 1000cm^{-1} の吸光度まで引いた直線をベースラインとする、芳香環に由来する 1530cm^{-1} の吸光度に対するフェノール性水酸基に由来する 1240cm^{-1} の吸光度の比($A_{\text{PhOH}}/A_{\text{C}}$)が0.2以上であるものであることができる。より好ましくは、前記多孔性炭素材料は、前記メソポーラスシリカの細孔に炭素が充填された形状を有する多孔性炭素材料であって、かつ吸光度比($A_{\text{PhOH}}/A_{\text{C}}$)が0.2以上であるものである。

[0023] 本発明の第2の態様は、 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積を有し、かつ $100\text{mmol}/\text{kg}$ 以上 $700\text{mmol}/\text{kg}$ 以下であるフェノール性水酸基量を有する多孔性炭素材料からなるセルロースまたはヘミセルロース加水分解用触媒に関する。本発明の第2の態様は、遷移金属が担持されていない、前記多孔性炭素材料のみからなるセルロースまたはヘミセルロース加水分解用触媒である。この触媒において前記多孔性炭素材料は、例えば、メソポーラスシリカを鋳型と

して前記メソポーラスシリカの細孔に炭素が充填された形状を有する多孔性炭素材料であることができる。または、前記多孔性炭素材料は、炭素のK-M(Kubelka-Munk)関数変換後の拡散反射FT-IRスペクトルにおける 1540cm^{-1} と 1750cm^{-1} のK-M関数の値を結んだ直線をベースラインとする 1615cm^{-1} の芳香環に基づく吸収強度に対する 1190cm^{-1} と 1270cm^{-1} のK-M関数の値を結んだ直線をベースラインとする 1240cm^{-1} のフェノール性水酸基に基づく吸収強度の比(PhOH/C)が0.2以上である多孔性炭素材料であることもできる。より好ましくは、前記多孔性炭素材料は、前記メソポーラスシリカの細孔に炭素が充填された形状を有する多孔性炭素材料であって、かつ前記吸収強度比(PhOH/C)が0.2以上であるものである。

[0024] 本発明者らは、セルロースまたはヘミセルロースの加水分解条件である熱水中で安定であり、かつセルロースまたはヘミセルロースの加水分解を促進できる触媒の担体を探索した。その結果、上記多孔性炭素材料に金属を担持した触媒を見出した(第1の態様)。

[0025] さらに本発明者らは、触媒調製に多量の硫酸を用いる必要がなく、かつ硫酸が触媒から溶出する可能性もない、セルロースまたはヘミセルロース加水分解用の新たな触媒を提供することを目的として種々の検討を行った。その結果、上記多孔性炭素材料が、金属を担持していない状態でもセルロースまたはヘミセルロース加水分解用の触媒として機能することを見出した(第2の態様)。

[0026] 上記多孔性炭素材料のひとつの例は、上述のように、メソポーラスシリカを鑄型として、メソポーラスシリカの細孔に炭素を充填し、その後、鑄型であるメソポーラスシリカを除去することで作製される多孔性炭素材料である。鑄型として用いられるメソポーラスシリカは、例えば、 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するものであることが、多孔性炭素材料を得るという観点からは好ましい。

[0027] このような多孔性炭素材料としては、例えば、CMKが挙げられる(非特許文献4)。CMKは、規則性メソポーラスシリカの構造を転写して合成される規則

性メソポーラスカーボンであり、高度に含酸素官能基化（炭素原子12-16個当たり酸素原子1個）されている。CMKの構造は鋳型となるシリカの構造を変化させることにより制御可能であり、それぞれ空間構造の異なるCMK-1はMCM-48を鋳型に用いることにより、CMK-3はSBA-15を鋳型に用いることにより合成できる。

[0028] メソポーラスシリカの細孔への炭素の充填は、例えば、糖化合物を用い、糖化合物をメソポーラスシリカの細孔に充填した後、これを加熱して糖化合物を炭化することで行うことができる。鋳型のシリカは、フッ酸もしくは塩基性水溶液中で攪拌することにより除去することができる。この方法は上記非特許文献4に記載の方法を参照できる。このようにして得られる多孔性炭素材料はメソポーラスカーボンと呼ばれることもあり、その例を以下の表1にまとめて示す。

[0029]

[表1]

メソポーラスカーボンの代表例

名前	参考文献	説明
CMK-1	J. Phys. Chem. B, 1999, 103, 7743.	MCM-48 を鋳型に合成。細孔径 3nm 比表面積 1400 m ² g ⁻¹ 800°C熱処理後の組成 C ₁₂ H ₁ O ₁
CMK-2	Adv. Mater., 2001, 13, 677.	SBA-1 を鋳型に合成。
CMK-3	J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 10712.	SBA-15 を鋳型に合成。細孔径 3.8nm 比表面積 1120 m ² g ⁻¹
CMK-4	J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 1256.	MCM-48 を鋳型に合成。
CMK-5	Nature, 2001, 412, 169; Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, 2182.	SBA-15 を鋳型に合成。ロッドが中空構造。細孔径 3-5nm 比表面積 2000 m ² g ⁻¹
CMK-8	Chem. Commun. 2003, 2136.	KIT-6 を鋳型に合成。細孔径 3nm 比表面積 1000 m ² g ⁻¹
CMK-9	Chem. Commun. 2003, 2136.	KIT-6 を鋳型に合成。ロッドが中空構造。細孔径 3nm(ロッド間)、5nm(中空部分) 比表面積 2200 m ² g ⁻¹
SNU-1	Chem. Commun., 1999, 2177.	MCM-48 を鋳型に合成。細孔径 2nm 比表面積 1300 m ² g ⁻¹
SNU-2	Adv. Mater., 2000, 12, 359.	HMS を鋳型に合成。細孔径 2nm 比表面積 1100 m ² g ⁻¹
C-MCM41	J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 10712	MCM-41 を鋳型に合成。比表面積 880 m ² g ⁻¹
C-Q10	J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 10712.	Q-10 を鋳型に合成。細孔径 8.1nm、比表面積 840 m ² g ⁻¹

[0030] 上記多孔性炭素材料として、メソポーラスシリカを鋳型として作製される多孔性炭素材料の他に、コークス、フェノール樹脂、あるいはヤシガラを熱処理し、アルカリまたは水蒸気により賦活することにより得られる多孔性炭素材料を用いることもできる。アルカリまたは水蒸気により賦活することにより、所定の比表面積とフェノール性水酸基量を有する多孔性炭素材料を作製する方法を以下に具体的に説明する。

例えば、上記原料のうちコークスを用いる場合、コークスを還元雰囲気中、 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ で1~20時間、好ましくは8~12時間加熱することにより炭化する。好ましくは $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ の第一熱処理及び $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ の第二熱処理を行うことが好ましい。第一熱処理の加熱温度が 400°C 未満では熱分解反応が不十分であり炭素化が進行し難くなる。また、熱処理温度が 600°C を超えると第二熱処理の加熱温度と同じとなり、段階的な加熱効果が得られ難くなる。第二熱処理の加熱温度が 600°C 未満では第一熱処理の加熱温度と同じとなり第二熱処理による加熱効果が得られ難くなる。また、熱処理温度が 700°C を超えると次工程の賦活が難しくなる。第一熱処理では、昇温速度は $3\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ が好ましく、 $4\sim 6^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ がより好ましい。最高温度での保持時間は5~20時間が好ましく、8~12時間がより好ましい。第二熱処理では、昇温速度は $10\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ が好ましく、 $40\sim 80^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ がより好ましい。最高温度での保持時間は1~20時間が好ましく、1~12時間がより好ましい。

その後、アルカリ賦活を行う場合は、反応に使用するアルカリ金属化合物は、特に限定されるものではないが、水酸化物が好ましい。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等が好ましい。賦活処理時の最高温度は、通常、 $600^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、好ましくは $700^{\circ}\text{C}\sim 760^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

賦活処理時の最高温度が高くなりすぎると、残存する金属量が多くなり、触媒活性に悪影響を及ぼしやすい。一方賦活処理時の最高温度が低すぎると、アルカリ賦活反応が進行しないため、所望の表面官能基を持つ炭素材料が得られにくくなる。

賦活処理時の最高温度での保持時間は、30分間以内であることが好ましい。最高温度での保持時間が長くなりすぎると、所望の表面官能基を持つ炭素材料が得られにくくなる。

上記のような最高温度で保持した後、冷却する。賦活処理時の最高温度から 590°C までに冷却するときの降温速度を $60^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 以上にすることが

好ましい。降温速度が遅すぎると所望の表面官能基を持つ炭素材料が得られにくくなる。

上記工程により、フェノール性水酸基が多孔性炭素材料表面に付着したり、原料中に存在するフェノール性水酸基が残存することにより、フェノール性水酸基量を所定の範囲とすることができる。

前記薬品賦活による熱処理条件の上記温度、時間の範囲を逸脱すると、多孔性炭素材料中の表面官能基量を前述したような所望の範囲に制御することが困難となるため、好ましくない。

- [0031] 上記多孔性炭素材料のうち、本発明に用いることができるのは、 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するものである。高活性の触媒を提供するという観点からは、好ましくは $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1100\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。触媒活性という観点からは比表面積に上限はないが、経済的に作製できるという観点からは、例えば、 $2500\text{m}^2/\text{g}$ であり、これを超えるものは経済的観点から好ましくない。
- [0032] さらに、本発明に用いることのできる多孔性炭素材料は、表面官能基を滴定により定量した時、フェノール性水酸基量が $100\text{mmol}/\text{kg}$ 以上 $700\text{mmol}/\text{kg}$ 以下のものである。フェノール性水酸基量が $100\text{mmol}/\text{kg}$ より少ないと十分な触媒活性が得られず、またフェノール性水酸基量が $700\text{mmol}/\text{kg}$ を超えるものは経済的に作製できない。フェノール性水酸基量の下限は、好ましくは $120\text{mmol}/\text{kg}$ 以上、より好ましくは $150\text{mmol}/\text{kg}$ 以上であり、フェノール性水酸基量の上限は、好ましくは $650\text{mmol}/\text{kg}$ 以下、より好ましくは $600\text{mmol}/\text{kg}$ 以下である。
- [0033] また、上記多孔性炭素材料は、 1200cm^{-1} 付近に赤外吸収を有するものであることが好ましい。実施例において調製した多孔性炭素材料の透過FT-IRスペクトルの例（KBrで0.1質量%に希釈し、直径1cmの円形に成形したディスクにて測定）を図4に示す。 $1200\text{cm}^{-1}\pm 50\text{cm}^{-1}$ の赤外吸収は、フェノール性の水酸基の変角振動とC-O伸縮振動に帰属される吸収である。さらに、図4に示すように、本発明に用いる多孔性炭素材料は、一般的な活性炭に比べて、 1200cm^{-1} 付近の赤外吸収が格段に強いものであることが好ましい。具体的には、 1550cm^{-1} か

ら 1700cm^{-1} の間の吸光度の最小値から 1000cm^{-1} の吸光度まで引いた直線をベースラインとして、フェノール性水酸基が赤外吸収を示す 1240cm^{-1} の吸光度とベースラインの差をフェノール性水酸基による吸収とする。フェノール性水酸基の吸光度はCMK-3:0.060、G-MCM41:0.026、SX Ultra:0.009、G-Q10:0.013である。また同ベースラインを用いて算出した 1530cm^{-1} の芳香環に由来する吸光度は、CMK-3:0.049、G-MCM41:0.057、SX Ultra:0.062、G-Q10:0.053であった。芳香環に由来する吸収はいずれの炭素材料でも大きくは変わらず、基準値として使用可能である。そこで、フェノール性水酸基の吸光度を芳香環の吸光度で除した値($A_{\text{PhOH}}/A_{\text{C}}$)を各炭素について算出すると、CMK-3:1.2、G-MCM41:0.46、SX Ultra:0.15、G-Q10:0.25となる。本発明では、本比($A_{\text{PhOH}}/A_{\text{C}}$)が0.2以上となる炭素材料を用いることが好ましく、より好ましくは0.3以上となる炭素材料であり、さらに好ましくは0.4以上となる炭素材料である。比($A_{\text{PhOH}}/A_{\text{C}}$)の上限は、触媒活性との関係では特に制限はないが、例えば、1.5であり、好ましくは1.4である。

[0034] また、実施例において調製した多孔性炭素材料の拡散反射FT-IRスペクトルの例(KBrで0.1質量%に希釈し、直径1cmの円形に成形したディスクにて測定)を図5に示す。測定はセラミックカップに炭素材料を希釈せずに充填し、この試料に変調した赤外光(インターフェログラム)を炭素試料に照射して拡散反射させ、積分球を用いて集光しMCT検出器に誘導して行った。図5は測定したK-M(Kubelka-Munk)関数変換後のスペクトルを示す。K-M関数の絶対値にはあまり意味は無く、スペクトル間で直接強度を比較することはできないので以下の方法により吸収強度を規格化した。

フェノール性水酸基による吸収強度を以下のように定義した。 1190cm^{-1} と 1270cm^{-1} のK-M関数の値を結んだ直線をベースラインとし、 1240cm^{-1} におけるK-M関数の値とベースラインとの差をフェノール性水酸基の吸収強度とする。

また、芳香環による吸収強度を以下のように定義した。 1540cm^{-1} と 1750cm^{-1} のK-M関数の値を結んだ直線をベースラインとし、 1615cm^{-1} におけるK-M関数の値とベースラインとの差を芳香環の吸収強度とする。

単位炭素量当たりの芳香環の吸収強度は炭素材料によらずほぼ一定であることは上述したとおりである。従って、炭素材料のフェノール性水酸基の密度は、フェノール性水酸基の吸収強度を芳香環の吸収強度で除した値(PhOH/C比として定義する)と比例すると期待できる。つまり、PhOH/C比として規格化された値は各炭素材料のフェノール性水酸基の密度を反映し、比較可能である。PhOH/C比を各炭素材料について算出したところ、CMK-3:0.24、SK-261:0.54、MSP-20:0.78、AC(N):0.17であった。活性の高いSK-261およびMSP-20では高密度にフェノール性水酸基を有し、比較的活性なCMK-3、低活性なAC(N)とフェノール性水酸基の密度が低下し、良好な相関が得られた。つまり、良好な触媒活性を示す炭素材料はいずれもPhOH/C比が好ましくは0.2以上であり、より好ましくは0.3以上、さらに好ましくは0.4以上、最も好ましくは0.5以上である。PhOH/C比の上限は、触媒活性との関係では特に制限はないが、例えば、1であり、好ましくは0.9である。

[0035] このように本発明で用いられる多孔性炭素材料は、表面にフェノール性水酸基を有し、しかもその量が一般的な活性炭に比べて格段に多い。一般に、水酸基はセルロース分子との高い親和性を有することが知られていることから、多数のフェノール性水酸基を有する多孔性炭素材料は、セルロースとの高い親和性を示すとともに、新たな酸点が発現しているものと推察される。そのため、本発明の第2の態様においては、硫酸を用いた処理を行うことなく、セルロースを加水分解において高い触媒活性を示すものと考えられる。

[0036] 本発明に用いることのできる多孔性炭素材料は、平均二次粒子径(d50(体積基準))(50%粒径)が $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下である。上記平均二次粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下の多孔性炭素材料を用いれば十分な触媒活性が得られ、また上記平均二次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上のものであれば経済的に作製が可能であり、いずれも好ましい。

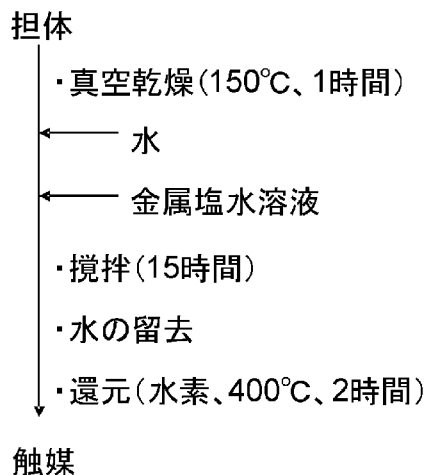
[0037] さらに本発明の第1の態様において、多孔性炭素材料に担持される遷移金属は、例えば、ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、ニ

ツケル、コバルト、鉄、銅、銀および金から成る群から選ばれる少なくとも1種である。これら遷移金属は、単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。遷移金属としては、触媒活性が高いという観点からは、ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウムの白金族金属から選ばれることが好ましく、セルロース転化率とグルコース選択率が高いという観点からルテニウム、白金、パラジウムおよびロジウムから選ばれることが特に好ましい。

[0038] 遷移金属は、例えば、0.01~0.95の分散度、好ましくは0.1~0.9、より好ましくは0.3~0.8の分散度で多孔性炭素材料表面に担持されていることが適当である。分散度が低すぎると、反応速度は低下する傾向がある。遷移金属の分散度は、以下のように調整出来る。原料として用いる遷移金属化合物の量および水素還元するときの温度条件（昇温速度、最高温度）で調整できる。

[0039] 遷移金属の多孔性炭素材料担体への担持量は、遷移金属の種類や分散度を考慮して適宜決定されるが、例えば、触媒の0.01~50質量%、好ましくは0.01~30質量%、より好ましくは0.01~10質量%であることが適当である。

[0040] 遷移金属担持多孔性炭素材料からなる触媒は、通常の方法を参照して製造することが出来る。例えば、含浸法により次のように調製することができる。担体を150°Cで1時間、真空乾燥する。次に水を加えて分散させ、ここに所定量の金属塩を含む水溶液を加えて15時間攪拌する。その後、減圧で水を留去して得られた固体を水素気流下、400°C、2時間、還元して得られた固体を触媒とする（下のフローチャート図）。



[0041] 上記本発明で用いられる触媒は、単独の金属を単独の多孔性炭素材料担体に担持したものであることができるか、それに加えて、単独の担体に複数種類の金属を担持したものであることもできる。さらには、上記単独の金属を単独の担体に担持したもの、あるいは、単独の担体に複数種類の金属を担持したものを2種以上複合、例えば、混合したものを使用することもできる。2種以上を複合して使用することで、セルロース転化率とグルコース選択率をともに向上することができる場合があり、その結果、高いグルコース収率を得ることもできる場合がある。複合して使用する場合の金属および担体の組み合わせは、原料として使用されるセルロースの種類や加水分解反応の条件、さらには、組み合わせて使用する相手側の触媒の種類（金属および担体）等を考慮して適宜決定することができる。また、単独の担体に複数種類の金属を担持したものを触媒として用いる場合も同様である。

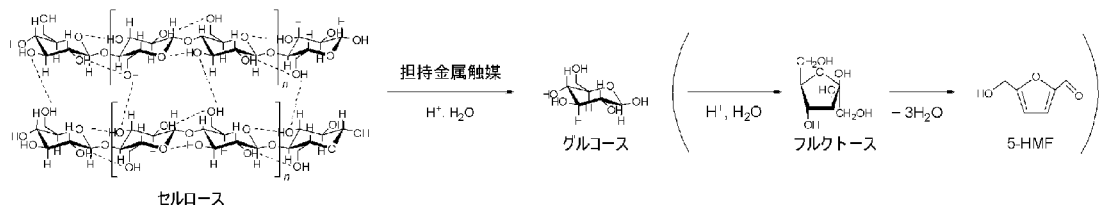
[0042] 本発明の第1の態様の触媒および本発明の第2の態様の触媒は、いずれも、セルロースを水の存在下で加熱して、オリゴ糖およびグルコースを生成する反応に用いることができる。さらに本発明の第1の態様の触媒および本発明の第2の態様の触媒は、ヘミセルロースを水の存在下で加熱して、糖を生成する反応に用いることができる。各反応については後述する。

[0043] [グルコースを主成分とする糖含有液の製造方法]

本発明は、本発明の第1の態様の触媒および本発明の第2の態様の触媒を用いるグルコースを主成分とする糖含有液の製造方法を包含する。この製造

方法は、上記本発明の触媒の少なくとも1種および水の存在下に、セルロースを加水分解して、少なくともオリゴ糖およびグルコースを生成することを含むものである。セルロースを加水分解してグルコースを生成する反応は、簡単に示すと下記に示すとおりであるが、実際には、セルロースが加水分解されるとオリゴ糖が生じ、さらにオリゴ糖が加水分解してグルコースを生じると考えられる。本発明では、第1の態様の触媒、第2の態様の触媒またはその両方を用いて、グルコースを主成分とする糖含有液を製造するものである。反応機構は明確にはなっていないが、多孔性炭素材料のみからなる第2の態様の触媒による触媒作用と、多孔性炭素材料に金属を担持した本発明の第1の態様の触媒による触媒作用とは、各反応(セルロースの加水分解、オリゴ糖の加水分解等)への寄与が、実施例に示す実験結果の範囲内では、異なるものと考えられる。但し、前記寄与は、反応条件(温度や時間、温度の変化)によって変動すると考えられる。

[0044] [化1]



[0045] 上記スキームには第1の態様の触媒(担持金属触媒)を用いたセルロース加水分解反応を示す。第2の態様の触媒を用いたセルロース加水分解反応も同様である。

[0046] より詳細には、セルロースを加水分解すると、第1の態様の触媒および第2の態様の触媒のいずれを用いた場合においても、グルコース以外にテトラマー以上のオリゴ糖、セロトリオース、セロビオース等が生成し、さらに、生成物であるグルコースがさらに反応して、マンノース、フルクトース、レボグルコサン、5-ヒドロキシメチルフルフラール、フルフラール等が生成する。本発明で得られる糖含有液は、これらのグルコースを含むセルロースの加水分解物および生成したグルコースからの副産物を含有するものである

が、主成分はグルコースである。主成分とは、含有する固形分あるいは液体（但し、反応生成物である）の中で含有質量が最も多いものをいう。但し、上述のように第1の態様の触媒と第2の態様の触媒とでは、各反応（セルロースの加水分解、オリゴ糖の加水分解等）への寄与の度合いが異なり、その結果、生成物の組成も変化することがある。

[0047] 上記条件におけるセルロースの加水分解を所定の条件で行うことで、例えば、セルロースの加水分解による転化率を10～100%の範囲、好ましくは30～100%の範囲、より好ましくは40～100%の範囲、さらに好ましくは50～100%の範囲、最も好ましくは55～100%の範囲とし、グルコースの選択率を20～80%の範囲、好ましくは25～80%の範囲、より好ましくは30～80%の範囲、最も好ましくは40～80%の範囲とすることができる。また、5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択率を8%以下、好ましくは6%以下、より好ましくは5%以下、最も好ましくは4%以下とすることができる。5-ヒドロキシメチルフルフラールはセルロースの糖化物を醗酵工程で使用するとき、醗酵を阻害する物質として知られている。本発明の製造方法では5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択率が低い糖含有液が得られることから、本発明は醗酵工程で用いる時に阻害の少ない有利な糖含有液を製造することができ、きわめて有用である。

[0048] セルロースの加水分解は、通常は、セルロースを触媒と水の存在下、常圧で密閉した容器中で加熱し、水蒸気分圧が例えば、0.1MPaを超えて加圧状態となる温度で行う。加圧状態となる加熱の温度は、例えば、110～380℃の範囲であることが適当であり、セルロースの加水分解を迅速に行い、かつ生成物であるグルコースの他の糖への転化を抑制するという観点から、比較的高い温度であることが好ましく、例えば、170～320℃、より好ましくは200～300℃、さらに好ましくは210～260℃、最も好ましくは215～250℃の範囲とすることが適当である。本発明の製造方法におけるセルロースの加水分解は、通常はオートクレーブ等の密閉容器内で実施されるため、反応開始時は常圧であっても、上記温度で反応系が加熱され

ると加圧状態となる。さらに、反応前または反応中に密閉容器内を加圧し、反応することもできる。加圧する圧力は、例えば0.1MPa~30MPa、好ましくは1MPa~20MPa、さらに好ましくは2MPa~10MPaである。また、密閉容器を用いる以外に、高圧ポンプにより反応液を、触媒を充填した反応器に流通させながら加熱、加圧して反応することもでき、あるいは、高圧ポンプにより触媒を分散した反応液を反応器に流通させながら加熱、加圧して反応することもできる。反応液に分散した触媒は反応終了後に回収して、再利用することもできる。

[0049] 加水分解のための水の存在量は、少なくともセルロースを全量加水分解できる量とし、より好ましくは、反応混合物の流動性や攪拌性等を考慮して、セルロースに対して、例えば、質量比1~500の範囲とすることが出来る。

[0050] 触媒の使用量は、触媒の活性、反応条件（例えば、温度、時間等）を考慮して、適宜決定できるが、例えば、セルロースに対して、質量比0.005~5の範囲とすることが適当である。

[0051] 前記加水分解の雰囲気は、空気であることができ、空気であることが工業上は好ましい。但し、空気に他の気体、例えば、酸素、窒素、水素またはそれらの混合物（空気以外）であってもよい。

[0052] 前記加水分解のための加熱は、セルロースの加水分解による転化率が10~100%の間であって、グルコースの選択率が20~80%の間にある時点で終了することが、グルコースの収率を高めるために好ましい。セルロースの加水分解による転化率が10~100%の間であって、グルコースの選択率が20~80%の間にある時点は、加熱温度、使用する触媒の種類や量、水の量（セルロースに対する割合）、セルロースの種類、攪拌方法や条件等により変化するので、これらの条件を決めた上で、実験的に決定することができる。通常の場合では、加水分解反応のための加熱開始から、例えば、5~60分の範囲であり、好ましくは5~30分の範囲である。但し、この範囲に限定される意図ではない。また、加水分解のための加熱は、セルロー

スの加水分解による転化率が、好ましくは30～100%の範囲、より好ましくは40～100%の範囲、さらに好ましくは50～100%の範囲、最も好ましくは55～100%の範囲であり、グルコースの選択率が、好ましくは25～80%の範囲、より好ましくは30～80%の範囲、最も好ましくは40～80%の範囲である時点で終了することが適当である。

[0053] 加水分解反応の形式は、バッチ式または連続式等のいずれでもよい。さらに、反応は、反応混合物を攪拌しながら行うことが好ましい。

[0054] 本発明においては、比較的高温で比較的短時間の加水分解反応により、グルコースを主成分とし、5-ヒドロキシメチルフルフラール含有量が少ない糖含有液を製造することができる。

[0055] 加熱の終了後は、反応液を冷却することが、グルコースの他の糖への転化を抑制して、グルコース収率を高めるという観点からは好ましい。反応液の冷却は、グルコースの選択率が20～80%の間を維持する条件で行うことが、グルコース収率を高めるという観点からは好ましく、さらに好ましくは25～80%の範囲、より好ましくは30～80%の範囲、最も好ましくは40～80%の範囲である。前記反応液の冷却は、グルコースの他の糖への転化が事実上生じない温度まで、できるだけ速く行うことが、グルコース収率を高めるという観点からは好ましく、例えば、1～200℃/分の範囲の速度で行うことができ、好ましくは10～150℃/分の範囲の速度である。グルコースの他の糖への転化が事実上生じない温度は、例えば、150℃、好ましくは110℃である。即ち、反応液の冷却は、150℃の温度まで、1～200℃/分の範囲、好ましくは10～150℃/分の範囲で行うことが適当であり、110℃の温度まで、1～200℃/分の範囲、好ましくは10～150℃/分の範囲で行うことがより適当である。

このような条件で加水分解反応を行うことにより、5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択率を8%以下、好ましくは6%以下、より好ましくは5%以下、最も好ましくは4%以下とすることができる。

[0056] 原料となるセルロースには特に制限はなく、市販されている粉末状のセル

ロースをそのまま用いることができる。セルロースは植物性のものであり、例えば、脱脂木粉を塩素処理で漂白して得られる化学パルプ（ホロセルロース）をアルカリ処理してヘミセルロースを除いた、水に不溶のセルロースである。

[0057] 一般に、セルロースは、2本またはそれ以上のセルロース分子が水素結合により結合して、結晶性を示す。本発明では、そのような結晶性を有するセルロースを原料として使用することもできるが、そのような結晶性セルロースを、結晶性低下のための処理を施して結晶性を低下させたセルロースも用いることができる。結晶性を低下させたセルロースは、結晶性を部分的に低下させたものでも、完全にまたはほぼ完全に消失したものであることもできる。結晶性低下処理の種類には特に制限はないが、上記水素結合を切断して、1本鎖のセルロース分子を少なくとも部分的に生成できる結晶性低下処理であることが好ましい。少なくとも部分的に1本鎖のセルロース分子を含むセルロースを原料とすることで、加水分解の効率を大幅に向上することができる。

[0058] 原料となるセルロースの結晶性低下処理としては、ポールミル法などの、物理的にセルロース分子間の水素結合を切断して1本鎖のセルロース分子を得る方法（H. Zhao, J. H. Kwak, J. A. Franz, J. M. White, J. E. Holladay, *Energy & Fuels*, 20, 807(2006)参照、その全記載は、ここに特に開示として援用される）や、リン酸処理などの、化学的にセルロース分子間の水素結合を切断して1本鎖のセルロースを得る方法（Y. -H. P. Zhang, J. Cui, L. R. Lynd, L. Kuang, *Biomacromolecules*, 7, 644(2006)参照、その全記載は、ここに特に開示として援用される）を挙げることができる。セルロースの結晶性低下処理では、セルロースの結晶性低下を完全に消失させるまでの処理でなくても、処理前のセルロースが有する結晶性を部分的にでも低下させたセルロースを原料とすることで、加水分解の効率を大幅に向上することができる。

[0059] さらに、原料となるセルロースの結晶性低下処理としては、例えば、加圧

熱水処理（林信行、藤田修二、入江剛郎、坂本剛、柴田昌男、J. Jpn. Inst. Energy, 83, 805(2004)、M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2883(2000)参照、それらの全記載は、ここに特に開示として援用される）を挙げることができる。

[0060] 加水分解後、反応混合物を冷却した後に固液分離に供し、液相としてグルコースを主成分とする糖含有水溶液を回収し、固相として少なくとも触媒および未反応セルロースを含む固体を分離する。固液分離方法には、特に制限はなく、触媒の形状、形態等や未反応セルロースの存在量等を考慮して常法から適宜決定できる。例えば、濾過法、遠心分離法、沈降法等を利用できる。触媒および未反応セルロースを含む固体は、次の反応にそのまま供することが出来る。

[0061] 触媒は、再使用に際して、特に活性化する必要はない。しかし、例えば、通常の金属担持固体触媒の活性化を用いて、活性化した後に再使用することも出来る。触媒の活性化処理としては、触媒を水で洗浄して乾燥後、水素気流下、200～500℃で1～5時間加熱することにより、担持金属表面を還元状態に戻すとともに金属および担体上の残留有機物を熱分解して除き、使用することができる。

[0062] [糖を主成分とする糖含有液の製造方法]

本発明は、本発明の触媒を用いる糖を主成分とする糖含有液の製造方法を包含する。この製造方法は、上記本発明の触媒の少なくとも1種および水の存在下に、ヘミセルロースを加水分解して、少なくとも糖を生成することを包含ものである。

[0063] ヘミセルロースはグルコース、ガラクトース、キシロース、マンノース、アラビノース、フルクトース等からなる多糖である。上記本発明の触媒を用いてヘミセルロースを加水分解することにより、単糖類およびオリゴ糖を合成できる。

本発明の方法で得られる糖としては、例えば、グルコース、マンノース、アラビノース、キシロース、ガラクトース、フルクトース等を挙げることが

できる。

- [0064] ヘミセルロースの加水分解は、上記セルロースの加水分解とほぼ同様に実施できる。ただし、ヘミセルロースは、セルロースよりも一般に加水分解しやすく、反応温度は例えば、60～300℃の範囲であることが適当であり、ヘミセルロースの加水分解を迅速に行い、かつ生成物である糖の他の化合物の転化を抑制するという観点から、例えば、80～260℃、より好ましくは100～250℃、さらに好ましくは120～240℃の範囲とすることが適当である。

実施例

- [0065] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。但し、本発明はこれら実施例に限定される意図ではない。

- [0066] A. メソポーラスシリカを鋳型として前記メソポーラスシリカの細孔に炭素が充填された形状を有する多孔性炭素材料を用いた触媒での評価

(1) 触媒および非晶質セルロースの調製

CMK-3の合成法を示す。希硫酸中でSBA-15にショ糖を含浸した後、固体残渣を160℃で炭化させた。本処理を2回繰り返したのち、窒素気流下900℃で熱処理した。得られた固体をフッ酸中で攪拌することによりシリカを除去し、CMK-3とした。

CMK-1は、鋳型にMCM-48を用いて同様の方法により合成した。

担持金属触媒は含浸法により調製した。具体的には、水に担体を分散させ、担持金属前駆体である塩化ルテニウム ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 水溶液を添加して16時間攪拌した。水を減圧留去した後、炭素担体を用いた場合は触媒前駆体を400℃で2時間水素還元した。また無機酸化物担体を用いた場合は、触媒前駆体を400℃で2時間酸素焼成した後、同様に水素還元をすることにより担持金属触媒を調製した。金属の担持量は2質量%である。

- [0067] 反応基質のセルロースには以下の処理をしたものを用いた。セラミックポットミルの中に直径1cmのジルコニア球1kgとセルロース (Merck、Avicel) 10gを入れた。卓上ポットミル回転台にセットし、60rpmで96時間ボールミル処

理した。本処理によりセルロースの結晶化度は65%から約10%に低下した。非晶質セルロースは結晶性セルロースに比較して高い反応性を示し、効率良く加水分解することができる。

[0068] (2) 反応法

セルロース加水分解反応は、高圧反応器（内容積100mL、オーエムラボテック製MMJ-100、ハステロイ製）にセルロース324mg（ $C_6H_{10}O_5$ 単位で2.0mmol）、触媒50mg（担持金属10 μ mol）および水40mLを加え、600rpmで攪拌しながら室温から230°Cまで約15分で加熱した。230°Cに到達すると同時に加熱を止め、冷却した。典型的な反応容器内の温度の時間変化を図1に示す。

[0069] 冷却後、反応液を遠心分離装置を用いて液体と固体に分離した。高速液体クロマトグラフ（HPLC、島津LC-10ATVP、カラムPhenomenex Rezex RPM Monosaccharide Pb⁺⁺ (8%) 移動相 水0.6mL/min、80°C、示差屈折率検出器）により、液相の生成物を定量分析した。また、固体残渣を110°Cで24時間乾燥した後、未反応セルロースの質量からセルロース転化率を求めた。以下に収率及びセルロース転化率、グルコース選択率の計算式を示す。

[0070] 可溶成分収率(%)=(対象成分の炭素の物質質量)/(加えたセルロースの炭素の物質質量)×100

セルロース転化率(%)=[1-(回収セルロースの質量)/(加えたセルロースの質量)]×100

グルコース選択率(%)=(グルコース収率)/(セルロース転化率)×100

[0071] (3) セルロース加水分解反応

各種炭素担体を用いて調製した担持Ru触媒によるセルロース加水分解反応の結果を表2および3に示す。Ru/CMK-3が最も高い加水分解活性を示し、セルロース転化率62%、グルコース収率26%、グルコース選択率42%であった（Run 2（実施例1））。また、Ru/CMK-1はRu/CMK-3と同程度の活性を示した（Run 6（実施例5））、セルロース転化率55%、グルコース収率25%、グルコース選択率45%。反応温度を高くするとグルコース収率は低下した（Run 7、8（実施例6、7））。一方、Ru/活性炭やRu/C₆₀（Run 12-14（比較例2-4））は低活性

であり、触媒を用いない場合（Run 1（比較例1））、セルロース転化率30%、グルコース収率4%、グルコース選択率15%）と大きくは変わらなかった。Ruを担持しないCMK-1およびCMK-3はセルロース分解に高活性を示すが、オリゴマー（セロオリゴ糖）の選択率が高くなった（(5)の項で詳細を述べる）。

[0072] [表2]

Run	触媒	生成物収率(%、炭素基準)										セルロース 転化率 (%)	グルコース 選択率 (%)
		テトラマー 以上	セロリ オー	セロ オー	グルコース	マンノース	フルク トース	レボ ^α グル コサン	5-HMF ^α	フルフ ラール	総収率		
1	なし	6.6	3.2	3.3	4.3	0.5	0.9	0.1	1.7	0.4	21.0	29.5	14.6
2	Ru/CMK-3	0	6.0	8.0	25.7	1.2	1.8	1.5	2.8	0.5	47.2	61.6	41.7
3	Ru/CMK-3 ^{d)}	1.3	2.7	5.6	27.0	0.9	1.8	1.6	2.5	0.2	43.5	64.8	41.6
4	Ru/CMK-3 ^{e)}	0.8	1.2	3.0	32.2	1.0	1.7	2.2	1.8	0.3	44.2	69.9	48.6
5	Ru/CMK-3 ^{f)}	0	0	3.6	29.4	1.0	2.0	1.6	2.0	0	39.5	63.0	46.6
6	Ru/CMK-1	0.9	2.8	6.2	24.9	1.1	1.6	1.6	2.9	0.4	42.4	55.2	45.1
7	Ru/CMK-1 ^{g)}	1.4	3.0	5.9	23.5	1.1	2.6	1.5	3.0	0.5	42.4	58.2	40.4
8	Ru/CMK-1 ^{h)}	1.8	3.6	6.4	21.9	1.0	1.8	1.3	3.1	0.6	41.6	58.2	37.6
9 ^{b)}	Ru/CMK-1	1.9	4.5	6.0	15.9	1.0	2.3	0.7	2.4	0.4	31.1	50.0	31.8
10	Ru/C-MCM41	4.6	5.0	6.7	14.2	0.8	1.1	0.8	1.9	0.3	35.4	51.6	27.5
11	Ru/C-Q10	3.2	4.5	6.7	18.4	0.9	1.3	1.1	2.5	0.4	39.0	53.1	34.6
12	Ru/活性炭 ^{d)}	6.6	5.5	6.5	12.8	0.8	1.0	0.7	1.8	0.2	35.8	44.1	29.0
13	Ru/活性炭 ^{e)}	6.4	4.5	5.2	9.2	0.4	0.6	0	1.0	0	27.1	42.8	21.4
14	Ru/C ₆₀	7.8	3.5	3.4	4.7	0.7	0.6	0.2	1.9	0.5	23.2	32.7	14.2
15	Ru/ γ -Al ₂ O ₃ ^{k)}	1.8	2.5	4.3	23.6	1.1	3.0	1.0	5.1	1.2	43.7	56.7	41.5
16	Ru/TiO ₂ ^{l)}	4.6	4.4	5.6	11.4	0.6	1.3	0.5	2.9	0.7	32.2	43.5	26.2
17	Ru/TiO ₂ ^{m)}	7.4	3.6	3.5	4.6	0.7	0.7	0.3	2.0	0.5	23.3	35.4	12.9
18	Ru/ZrO ₂ ⁿ⁾	3.2	3.6	5.3	13.7	1.2	2.1	0.8	4.1	0.6	34.5	51.3	26.7
19	Ru/ZrO ₂ ^{o)}	7.6	3.4	3.3	4.2	0.7	0.7	0.2	1.9	0.5	22.4	31.6	13.2
20	Ru/HUSY(40) ^{p)}	0	7.5	1.5	5.4	0	0.5	0	2.0	0	16.9	34.5	15.6
21	Ru/MCM-41 ^{q)}	7.2	10.8	3.0	4.2	0	0.4	0	1.6	0	27.2	32.1	13.0

a) 反応条件:セルロース324mg（ボールミル処理4日）、触媒50mg（金属担持量2質量%）、水40mL、230°Cまで加熱後すぐに冷却

b) SUS-316製反応器

c) SUS-316製反応器, 10atm N₂加圧

d) 5質量% Ru/CMK-3

- e) 10質量% Ru/CMK-3
 f) 触媒量: 100 mg
 g) 200°C水素還元
 h) 300°C水素還元
 i) 活性炭: Norit SX Ultra
 j) 活性炭: 和光純薬、活性炭素粉末
 k) Al₂O₃: 触媒学会参照触媒 JRC-AL0-2
 l) TiO₂: Degussa、P-25
 m) TiO₂: Merck
 n) ZrO₂: 触媒学会参照触媒 JRC-ZR0-2
 o) ZrO₂: 和光純薬
 p) HUSY(40): Zeolyst、GBV780、Si/Al = 40
 q) MCM-41: Aldrich
 r) 5-ヒドロキシメチルフルフラール

[0073] [表3]

Run	触媒	生成物収率(%、炭素基準)									総収率	セルロース 転化率 (%)	グルコース 選択率 (%)
		テトラマー 以上	セロトリ オース	セロビ ^a オース	グル コース	マンノース フルク トース	レボ ^b ルコサン ^c	5-HMF	フルフ ラール				
1	なし	6.6	3.2	3.3	4.3	0.5	0.9	0.1	1.7	0.4	21.0	29.5	14.6
22	CMK-3	4.1	7.0	9.4	19.0	1.3	1.8	1.1	4.0	0.5	48.3	56.8	33.5
23 ^{b)}	CMK-3	7.2	6.2	6.7	9.5	0.8	1.6	0.4	2.4	0.7	35.5	46.3	20.5
24 ^{c)}	CMK-3	3.3	6.2	8.5	16.8	0.9	2.1	0.9	4.1	0.6	43.3		
25	CMK-1	5.3	6.2	7.7	14.1	1.0	1.4	0.6	2.9	0.4	39.6	48.6	29.0
26	C-MCM41	6.7	5.6	6.4	10.3	0.7	1.0	0.5	2.5	0.3	34.0	47.6	21.7
27	C-Q10	6.7	4.6	5.1	8.2	0.7	0.9	0.4	2.2	0.3	29.1	39.2	20.9
28	活性炭 ^{d)}	7.2	4.2	4.4	5.9	0.7	0.8	0.2	1.3	0.2	25.0	32.3	18.1

脚注は表2を参照

[0074] 無機酸化物である γ -Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、HUSY(40)およびMCM-41担体を用いたところ、Ru/ γ -Al₂O₃はRu/CMK-3よりもやや低活性であり、それ以外の触媒は低活性であった (Run 15-21 (比較例5-11))。

[0075] (4) 触媒の再使用実験

高い活性を示したRu/CMK-3とRu/ γ -Al₂O₃触媒をセルロース加水分解反応に繰り返し用いて、触媒の耐久性を検討した。

[0076] [表4]

表4. セルロース分解反応における担持金属触媒の再使用性の検討^{a)}

Run	触媒	生成物収率(%、炭素基準)									
		テトラマー 以上	セロトリ オース	セロビ オース	グル コース	マンノース	フルク トース	レホ ^{c)} グル コサン	5-HMF ^{c)}	フルフ ラール	総収率
29	Ru/CMK-3 再使用 1 回目	1.7	3.9	7.1	23.8	1.2	1.6	1.5	3.4	0.6	44.7
30 ^{b)}	Ru/CMK-3 再使用 2 回目	5.0	7.3	10.0	25.0	1.3	1.9	1.5	4.9	0.8	57.6
31 ^{b)}	Ru/CMK-3 再使用 3 回目	7.5	8.3	10.7	23.5	1.3	1.8	1.3	4.3	0.7	59.2
32	Ru/ γ -Al ₂ O ₃ 再使用 1 回目	0	0.6	2.7	22.2	0.7	2.6	1.3	5.0	0	35.2
33 ^{b)}	Ru/ γ -Al ₂ O ₃ 再使用 2 回目	6.5	4.0	4.4	7.1	0	0.8	0	2.2	0	25.0
34 ^{b)}	Ru/ γ -Al ₂ O ₃ 再使用 3 回目	7.3	5.1	5.9	10.3	0.9	1.2	0	2.9	0	33.6
35	CMK-3 再使用 1 回目	4.7	7.2	9.0	17.2	1.1	1.6	0.8	3.6	0.6	45.8
36 ^{b)}	CMK-3 再使用 2 回目	7.2	7.8	9.7	18.9	1.1	1.7	0.9	4.8	0.7	52.8
37 ^{b)}	CMK-3 再使用 3 回目	7.8	8.0	9.5	17.8	1.1	1.6	0.8	4.6	0.8	52.0

a) 反応条件は表 2 と同様

b) 触媒には前の反応の固体残渣を用いた

c) 5-ヒドロキシメチルフルフラール

[0077] 表 4 に示したように、Ru/CMK-3を3回反応に使用したところグルコース収率は24-25%一定であり、触媒活性は全く低下しなかった (Run 29-31 (実施例17-19))。一方、Ru/ γ -Al₂O₃を用いた場合、1回目の反応ではグルコース収率は22%であったが、2回目の反応ではグルコース収率は7%に低下し、3回目も同様に低活性であった (Run 32-34 (比較例13-15))。図2に示したように、230°Cの熱水中で γ -Al₂O₃がベーマイト (AlO(OH)) に変化したために活性が低下

したと考えられる。また、Ruを担持しないCMK-3を3回反応に用いたところ、触媒活性は全く低下しなかった（Run 35-37（実施例20-22））。

[0078] 以上の結果から、メソポーラスカーボンおよびメソポーラスカーボン担持Ruはセルロースの加水分解反応の触媒として高い活性を示し、また加圧熱水中でも活性劣化しない優れた触媒であることが明らかとなった。

[0079] (5) Ru/CMK-3触媒の最適化および作用機構の検討

そこでRu/CMK-3に着目し、まずRu担持量の加水分解活性への影響を検討した。Ru担持量を2、5、10wt%と増加させたところ、グルコース収率は26%から32%まで増加した（表2、Run 2-4（実施例1-3））。グルコース選択率も42%から49%まで増加した。また金属を担持していないCMK-3をセルロース分解反応に用いたところ、セルロース転化率57%、グルコース収率19%、グルコース選択率34%と比較的高い加水分解活性を示した（Run 22（実施例11））。反応容器を変えるとグルコース収率は低下したが、N₂加圧するとRun22と同等のグルコース収率になった。これは反応容器の加熱性能の違いによるものと考えられる（Run 23、24（実施例12、13））。グルコースとオリゴマー（2~4量体）を合わせた収率は、Ru担持量にほとんど依存せず約40%であった。以上の結果から、CMK-3がスルホン酸基を有さないにもかかわらず、セルロースを加水分解できることが明らかとなった。また、CMK-3はセルロース加水分解触媒として作用し、担持したRuはオリゴマー加水分解反応を促進していることが示唆された。このことを実証するため、120℃でセロビオースの加水分解反応を実施した。表5に示したように、CMK-3は低活性であった（グルコース収率7%、Run 39（参考例2））が、Ru/CMK-3は高活性であった（グルコース収率25%、Run 40（参考例3））。Ru/CMK-3触媒はオリゴマーを加水分解して、グルコースを生成する触媒活性が高いことが明らかになった。CMK-3の代わりにCMK-1を用いても同様の結果が得られた。

[0080]

[表5]

表5. セロビオースの加水分解反応^{a)}

Run	触媒	グルコース収率 (%、炭素基準)
38	無し	8.0
39	CMK-3	7.0
40	5wt%Ru/CMK-3	25

a) 反応条件: セロビオース 342 mg (1mmol)、触媒50 mg、水40mL、120°C、24 h.

[0081] 次に、CMK-3の細孔の効果を検討した。まず、鋳型にMCM-41を用いてCMK-3と同様の方法により炭素担体を合成した。本法により合成した炭素を以下C-MCM41と呼ぶ。また、鋳型にQ-10（富士シリシアCariact）を用いて同様に調製した。本法により合成した炭素を以下C-Q10と呼ぶ。これらの炭素を触媒に用いたところ、C-MCM41ではグルコース収率は10%であり（Run 26（実施例15））、またC-Q10ではグルコース収率は8%であった（Run 27（実施例16））。CMK-3（グルコース収率19%、Run 22（実施例11））よりも低活性であったが、セルロース加水分解触媒として十分に作用しており、活性炭（Run 28（比較例12））より高活性であった。さらにRu/CMK-3と同様にしてRu/C-MCM41およびRu/C-Q10を合成した。Ru/C-MCM41はグルコース収率14%、Ru/C-Q10は18%であった（Run 10、11（実施例9、10））。

[0082] [表6]

炭素	BET比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)	細孔径 (nm)
CMK-3	1120	1.33	3.8
C-MCM41	880	0.80	-
C-Q10	840	1.67	8.1

[0083]

[表7]

表7. 触媒 BET 表面積で割りつけた生成物収率

Run	触媒	生成物収率(10 ⁻² %/m ² 、炭素基準)									セルロース 転化率 (10 ⁻² %/m ²)	
		テトラマー 以上	セトリ オース	セピ オース	グル コース	マンノース	フルク トース	レボグル コサン	5-HMF ^{r)}	フルフ ラール		合計
22	CMK-3	7.3	12.5	16.8	33.9	2.3	3.2	2.0	7.1	0.9	86.3	101
2	Ru/CMK-3	0	10.7	14.3	45.9	2.1	3.2	2.7	5.0	0.9	84.3	110
26	C-MCM41	15.2	12.7	14.5	23.4	1.6	2.3	1.1	5.7	0.7	77.3	108
10	Ru/C-MCM41	10.5	11.4	15.2	32.3	1.8	2.5	1.8	4.3	0.7	80.5	117
27	C-Q10	16.0	11.0	12.1	19.5	1.7	2.1	1.0	5.2	0.7	69.3	93.3
11	Ru/C-Q10	7.6	10.7	16.0	43.8	2.1	3.1	2.6	6.0	1.0	92.9	126

[0084] 各炭素担体の表面積および細孔について知見を得るため、N₂吸着実験を実施した。表6に示したように、CMK-3のBET表面積は1120m²/gであり、C-MCM41およびC-Q10の1.4倍の比表面積であった。BJH法を用いて細孔径分布を算出したところ、CMK-3は3.8nmの均一な細孔を有しており、またC-Q10は8.1nmのメソ孔を有していることが示唆された。CMK-3が規則性細孔を有していることはSAXS(X線小角散乱、図3)パターンからも支持された。一方、C-MCM41はブロードな細孔径分布を示した。表7に示したように、単位面積当たりのグルコース収率を算出したところ、CMK-3(0.34%/m²) > C-MCM41(0.23%/m²) > C-Q10(0.20%/m²)となり、CMK-3は単位面積当たりの触媒活性も高いことが明らかとなった。

[0085] 次に、KBrで0.1質量%に希釈した各炭素材料の透過FT-IRスペクトルを測定した(図4)。1550cm⁻¹から1700cm⁻¹の間の吸光度の最小値から1000cm⁻¹の吸光度まで引いた直線をベースラインとして、フェノール性水酸基が赤外吸収を示す1240cm⁻¹の吸光度とベースラインの差をフェノール性水酸基による吸収とした。フェノール性水酸基の吸光度はCMK-3:0.060、C-MCM41:0.026、SX Ultra:0.009、C-Q10:0.013である。また同ベースラインを用いて算出した1530cm⁻¹の芳香環に由来する吸光度は、CMK-3:0.049、C-MCM41:0.057、SX Ultra:0.062、C-Q10:0.053であった。芳香環に由来する吸収はいずれの炭素でも大きくは変わらず、基準値として使用可能である。そこで、フェノール性水酸基の

吸光度を芳香環の吸光度で除した値 ($A_{\text{PhOH}}/A_{\text{C}}$) を各炭素材料について算出すると、CMK-3:1.2、G-MCM41:0.46、SX Ultra:0.15、G-Q10:0.25となった。本値の序列はそれぞれの炭素のグルコース生成活性の序列と一致している。CMK-3は高度に含酸素官能基化されており、セルロースを吸着して加水分解しやすいために、単位表面積当たりの活性が高いと考えられる。また 1500cm^{-1} の吸収は芳香環の伸縮振動に帰属され、いずれの炭素も芳香環を有していることが示唆された。

[0086] また、各炭素材料の拡散反射FT-IRスペクトルを測定した（図5）。測定は以下のように実施した。セラミックカップに炭素を希釈せずに充填した。変調した赤外光（インターフェログラム）を炭素試料に照射して拡散反射させ、積分球を用いて集光しMCT検出器に誘導した。図5には測定結果のK-M(Kubelka-Munk)関数変換後のスペクトルを示す。K-M関数の絶対値にはあまり意味は無く、スペクトル間で直接強度を比較することはできない。そこで以下の方法により吸収強度を規格化した。

まずフェノール性水酸基による吸収強度を以下のように定義した。 1190cm^{-1} と 1270cm^{-1} のK-M関数の値を直線で結んだものをベースラインとし、 1240cm^{-1} におけるK-M関数の値とベースラインとの差をフェノール性水酸基の吸収強度とした。

次に芳香環による吸収強度を以下のように定義した。 1540cm^{-1} と 1750cm^{-1} のK-M関数の値を結んだ直線をベースラインとし、 1615cm^{-1} におけるK-M関数の値とベースラインとの差を芳香環の吸収強度とした。

図5に示すCMK-3のスペクトルに上記ベースラインを設けてフェノール性水酸基の吸収強度 PhOH と芳香環の吸収強度 C を計測した例を図6に示す。

単位炭素量当たりの芳香環の吸収強度は炭素によらずほぼ一定であることは上述したとおりである。従って、炭素上のフェノール性水酸基の密度は、フェノール性水酸基の吸収強度を芳香環の吸収強度で除した値 (PhOH/C 比として定義する) と比例すると期待できる。つまり、 PhOH/C 比として規格化された値は各炭素のフェノール性水酸基の密度を反映し、比較可能である。 PhOH/C

比を各炭素について算出したところ、CMK-3:0.24、SK-261:0.54、MSP-20:0.78、AC(N):0.17であった。活性の高いSK-261およびMSP-20では高密度にフェノール性水酸基を有し、比較的活性なCMK-3、低活性なAC(N)とフェノール性水酸基の密度が低下し、良好な相関を得た。つまり、良好な活性を示す炭素はいずれもPhOH/C比が0.2以上である。

[0087] 担持したRuについて知見を得るため、Ru/CMK-3触媒をTEM観察したところ、CMK-3の均一細孔構造は観測されたが、Ru粒子は観測できなかった(図7)。Ruはメソ孔内に存在するため、粒子成長せず高分散していることを示唆している。

[0088] 以上の結果から、Ru/CMK-3の作用機構を推察すると、CMK-3は高比表面積であり、含酸素官能基を高密度に有しており、セルロースを容易に吸着するとともに、セルロースをオリゴマーに加水分解する。オリゴマーはメソ孔内に進入し、高分散に担持されたRuがオリゴマーをグルコースに加水分解する。以上述べたCMK-3とRuの協奏的な作用により、Ru/CMK-3触媒は高いグルコース生成活性を示すと考えられる。但し、Ru/CMK-3触媒に限らず、CMK-3触媒およびその他の多孔性炭素材料および金属担持多孔性炭素材料も優れたセルロース加水分解性能とグルコース生成活性を示すものである。

[0089] B. アルカリ賦活多孔質炭素材料を用いた触媒での評価

Run 41 (実施例23)

(1) 触媒の調製

アルカリ賦活多孔質炭素材料の調製法を示す。コークスを700°Cで加熱処理し、ジェットミルにて微粉碎した後、水酸化カリウムを添加し700°Cで加熱処理し、賦活化した。これを水で洗浄した後、塩酸で中和し、さらに熱水で煮沸した後、乾燥した。これを篩分し、粒径1 μm以上30 μm以下の粉末(SDK-261、平均粒径13 μm)を得た。

[0090] (2) セルロース加水分解反応

前述のA(2)の方法に従い、触媒として担持金属触媒の代わりに(1)で得たアルカリ賦活多孔質炭素材料を用いて反応を行った。結果を表8に示す。表8

から明らかなように、(1)で得たアルカリ賦活多孔質炭素材料を用いた場合、高いセルロース転化率とグルコース選択率が得られた。また、5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択率は低かった。一方、比較として行った市販の活性炭（Norit社製SX ultra）ではセルロース転化率とグルコース選択率はともに低く、炭素材料を添加しない場合と同等であった。

[0091] Run 42（実施例24）

前述のA(2)の方法に従い、市販のフェノール樹脂原料のアルカリ賦活多孔質炭素材料（MSP-20、関西熱化学（株）製）を用いて反応を行った。結果を表8に示す。表8から明らかなように、市販のフェノール樹脂原料のアルカリ賦活多孔質炭素材料を用いた場合も、比較例に比べて高いセルロース転化率とグルコース選択率が得られた。また、5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択率は低かった。

[0092] [表8]

	触媒	セルロース 転化率	グルコース 選択率	5HMF 選択率
Run 41 (実施例 23)	SDK-261	59%	65%	5%
Run 42 (実施例 24)	MSP-20	52%	61%	5%
Run 28 (比較例 12)	SX ultra	32%	18%	4%
Run 1 (比較例 1)	なし	30%	15%	6%

[0093] (3) 官能基、粒径の測定

Run 41（実施例23）、Run 42（実施例24）、Run 28（比較例12）およびRun 22（実施例11）で用いた多孔質炭素材料の官能基および平均二次粒径の測定を行った。それぞれの測定方法は以下のとおりである。

[0094] 官能基の測定方法

中和適定法により、以下の方法でカルボキシル基、ラクトン基およびフェノール性水酸基の定量を行う。まず、多孔質炭素材料にNaHCO₃を加えて

ろ過し、ろ液を塩酸で逆滴定してカルボキシル基を定量する。次に NaHCO_3 に代えて Na_2CO_3 を用いて同様の逆滴定を行う。これによりカルボキシル基とラクトン基が定量される。次に NaOH を用いて同様の逆滴定を行う。これによりカルボキシル基とラクトン基とフェノール性水酸基が定量される。これらの定量分析から、カルボキシル基、ラクトン基、およびフェノール性水酸基の量をそれぞれ算出する。

[0095] 多孔質炭素材料（1 g）に、0.1 N（規定） NaHCO_3 水溶液（50 mL）を加えて48時間振盪した。これをろ過し、ろ液を10 mL採取し、水50 mLに入れ、0.1 N（規定） HCl 水溶液で逆滴定した。滴定量から、カルボキシル基の量を求めた。同様にして、振盪液に0.1 N（規定） Na_2CO_3 水溶液（50 mL）を用いることで、カルボキシル基+ラクトン基の量を求めた。さらに、同様にして、振盪液に0.1 N（規定） NaOH 水溶液（50 mL）を用いることで、カルボキシル基+ラクトン基+フェノール性水酸基の量を求めた。

[0096] 平均粒径の測定方法

レーザー回折式粒度分布計（日機装 Microtrac MT3300EXII）を用い、試料を水中に分散させて平均二次粒子径（ d_{50} （体積基準））（50%粒径）を測定した。

[0097] 結果を表9に示す。表9から明らかなように、本発明の多孔質炭素材料は比較例に比べてフェノール性水酸基量が多く、また、上記平均二次粒子径が小さい。このことが、本発明の優れた効果をもたらしていると考えられる。

[0098]

[表9]

	触媒	官能基量 (mmol/kg)			BET 比表面積 (m ² /g)	平均二次粒子径 (d50(体積 基準))(μm)
		カルボキシル基	ラクトン基	フェノール性 水酸基		
Run 22 (実施例 11)	CMK-3	150	<50	190	1120	8
Run 41 (実施例 23)	SDK-261	180	210	460	2147	13
Run 42 (実施例 24)	MSP-20	<50	58	340	2330	8
Run 28 (比較例 12)	SX ultra	68	<50	62	1200	36

[0099] 以下の表10にRun 1~42と実施例1~24、比較例1~15および参考例1~3の対応関係をまとめて示す。

[0100]

[表10]

実施例	Run	比較例	Run
1	2	1	1
2	3	2	12
3	4	3	13
4	5	4	14
5	6	5	15
6	7	6	16
7	8	7	17
8	9	8	18
9	10	9	19
10	11	10	20
11	22	11	21
12	23	12	28
13	24	13	32
14	25	14	33
15	26	15	34
16	27		
17	29		
18	30		
19	31	参考例	
20	35	1	38
21	36	2	39
22	37	3	40
23	41		
24	42		

産業上の利用可能性

[0101] 本発明は、セルロース資源からのグルコース等の糖含有液の製造技術分野において有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 800m²/g以上2500m²/g以下の比表面積を有し、かつ100mmol/kg以上700mmol/kg以下であるフェノール性水酸基量を有する多孔性炭素材料に8～11族の遷移金属が担持されたセルロースまたはヘミセルロース加水分解用触媒。
- [請求項2] 前記多孔性炭素材料が、メソポーラスシリカを鋳型として前記メソポーラスシリカの細孔に炭素が充填された形状を有する多孔性炭素材料である請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] 多孔性炭素材料が、炭素のFT-IR透過スペクトルにおける1550cm⁻¹から1700cm⁻¹の間の吸光度の最小値から1000cm⁻¹の吸光度まで引いた直線をベースラインとする、芳香環に由来する1530cm⁻¹の吸光度に対するフェノール性水酸基に由来する1240cm⁻¹の吸光度の比 ($A_{\text{PhOH}}/A_{\text{C}}$) が0.2以上である請求項1または2に記載の触媒。
- [請求項4] 多孔性炭素材料の平均二次粒子径 (d₅₀ (体積基準)) が1 μm以上30 μm以下である請求項1～3のいずれかに記載の触媒。
- [請求項5] 遷移金属が、ルテニウム、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、鉄、銅、銀および金から成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載の触媒。
- [請求項6] 遷移金属が、ルテニウム、白金、パラジウム及びロジウムから成る群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれかに記載の触媒。
- [請求項7] 800m²/g以上2500m²/g以下の比表面積を有し、かつ100mmol/kg以上700mmol/kg以下であるフェノール性水酸基量を有する多孔性炭素材料からなるセルロースまたはヘミセルロース加水分解用触媒。
- [請求項8] 前記多孔性炭素材料が、メソポーラスシリカを鋳型として前記メソポーラスシリカの細孔に炭素が充填された形状を有する、請求項7に記載の触媒。
- [請求項9] 前記多孔性炭素材料が、炭素のK-M (Kubelka-Munk) 関数変換後の拡散

反射FT-IRスペクトルにおける 1540cm^{-1} と 1750cm^{-1} のK-M関数の値を結んだ直線をベースラインとする 1615cm^{-1} の芳香環に基づく吸収強度に対する、 1190cm^{-1} と 1270cm^{-1} のK-M関数の値を結んだ直線をベースラインとする 1240cm^{-1} のフェノール性水酸基に基づく吸収強度の比 (PhOH/C) が0.2以上である請求項7または8に記載の触媒。

[請求項10] 多孔性炭素材料の平均二次粒子径(d50(体積基準))が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下である請求項7～9のいずれかに記載の触媒。

[請求項11] セルロースを水の存在下で加熱して、オリゴ糖およびグルコースを生成する請求項1～10のいずれかに記載の触媒。

[請求項12] ヘミセルロースを水の存在下で加熱して、糖を生成する請求項1～10のいずれかに記載の触媒。

[請求項13] 請求項1～10のいずれかに記載の触媒の少なくとも1種および水の存在下に、セルロースを加水分解して、少なくともオリゴ糖およびグルコースを生成することを含む、グルコースを主成分とする糖含有液の製造方法。

[請求項14] セルロースの加水分解を、加圧状態となる温度での加熱下で実施する、請求項13に記載の製造方法。

[請求項15] 前記加熱の温度は $110\sim 380^\circ\text{C}$ の範囲である請求項14に記載の製造方法。

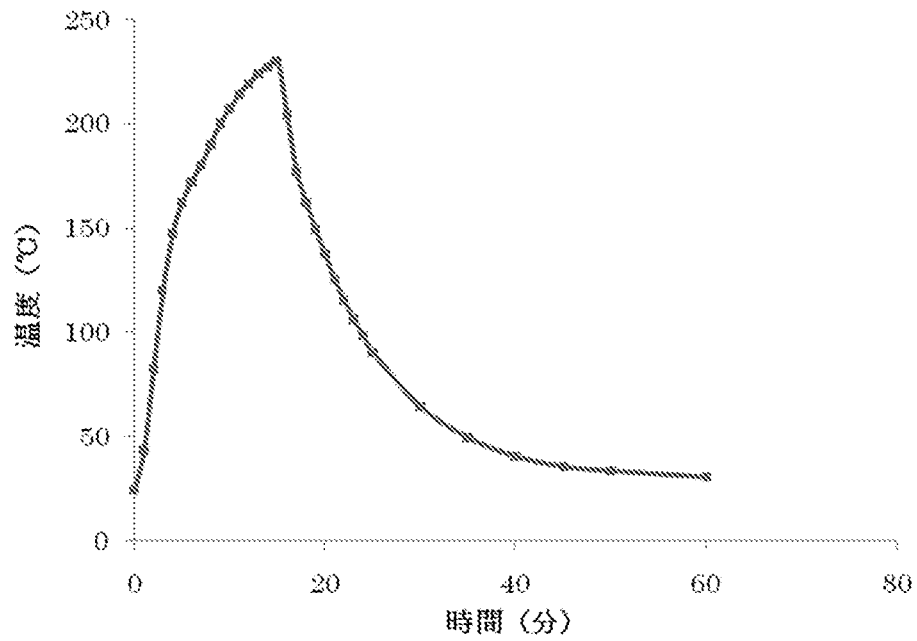
[請求項16] 前記加熱は、セルロースの加水分解による転化率が $10\sim 100\%$ の間であって、グルコースの選択率が $20\sim 80\%$ の間にある時点で終了する請求項14または15に記載の製造方法。

[請求項17] 前記加熱は、セルロースの加水分解による転化率が $10\sim 100\%$ の間であって、グルコースの選択率が $20\sim 80\%$ の間であり、かつ5-ヒドロキシメチルフルフラールの選択率が 8% 以下である時点で終了する請求項14または15に記載の製造方法。

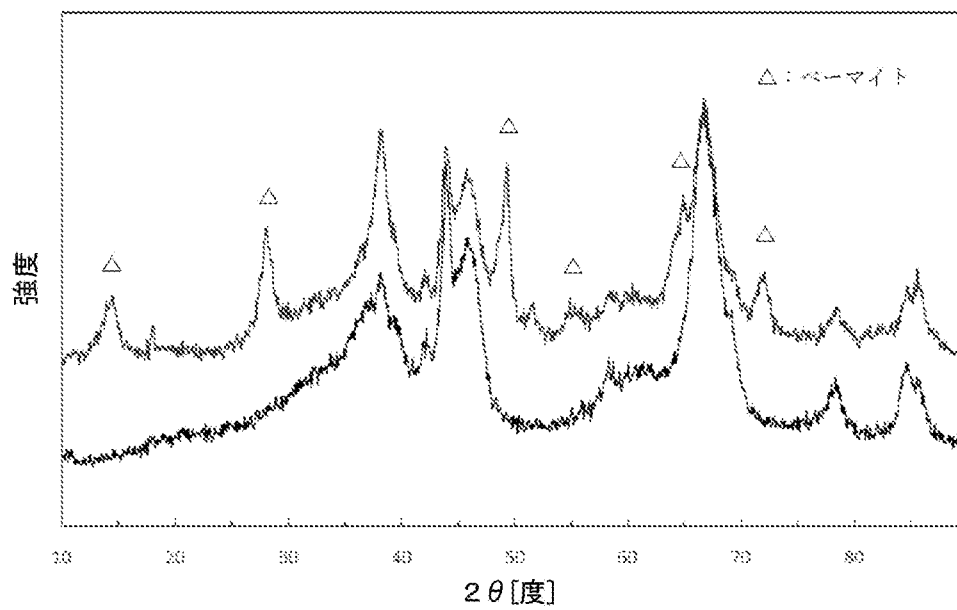
[請求項18] 前記加熱の終了後は、反応液を冷却する請求項14～17のいずれかに記載の製造方法。

- [請求項19] 前記反応液の冷却は、グルコースの選択率が20～80%の間を維持する条件で行う請求項18に記載の製造方法。
- [請求項20] 前記反応液の冷却は、110℃の温度まで1～200℃/分の速度で行う請求項18または19に記載の製造方法。
- [請求項21] セルロースが結晶性を有する、または結晶性を低下させたセルロースである請求項13～20のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項22] 加水分解後、反応混合物を固液分離に供し、グルコースを主成分とする糖含有液と少なくとも触媒および未反応セルロースを含む固体とを分離する請求項13～21のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項23] 請求項1～10のいずれかに記載の触媒の少なくとも1種および水の存在下に、ヘミセルロースを加水分解して、少なくともオリゴ糖または単糖を生成することを含む、糖を主成分とする糖含有液の製造方法。
- 。

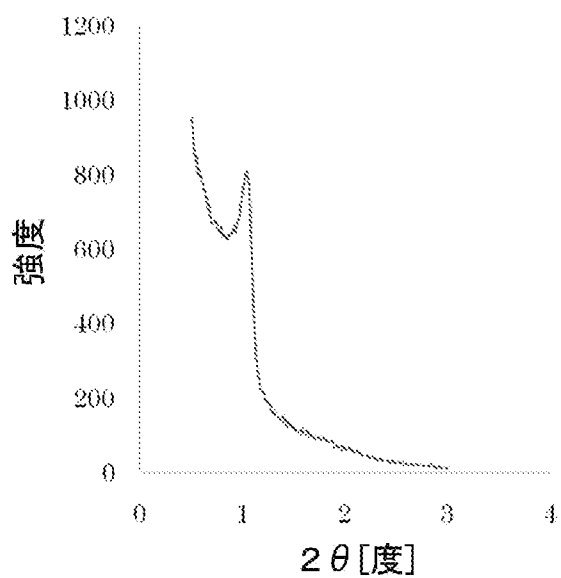
[図1]



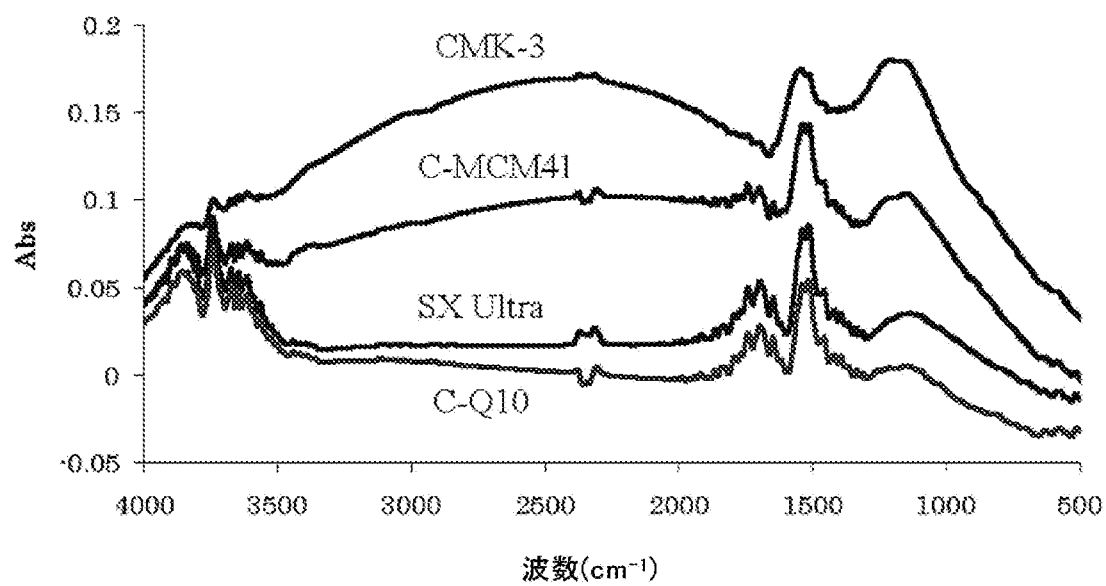
[図2]



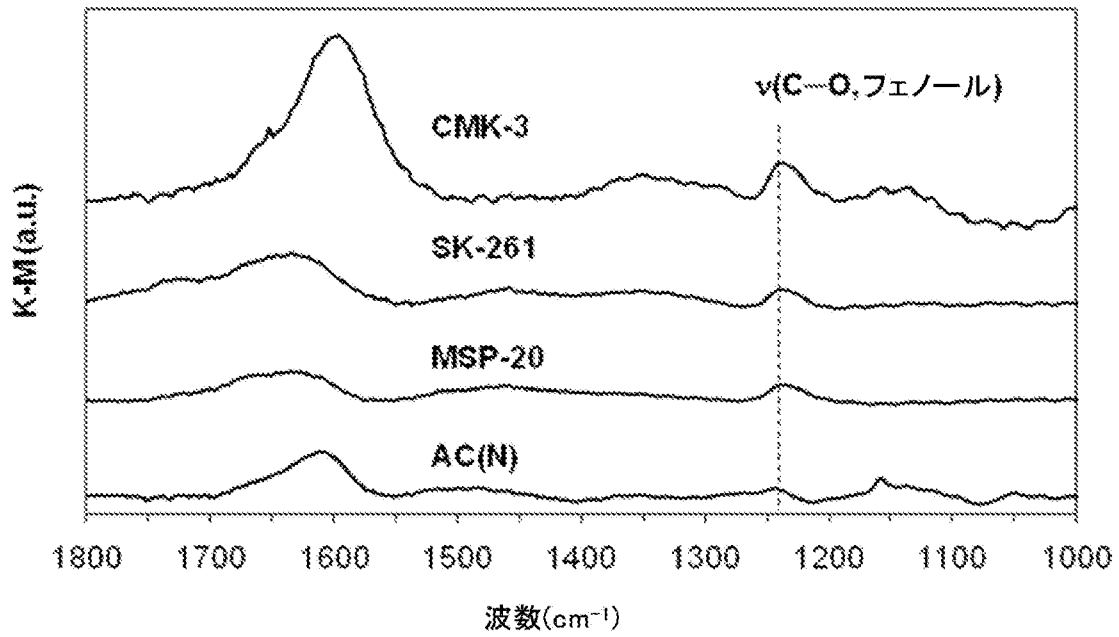
[図3]



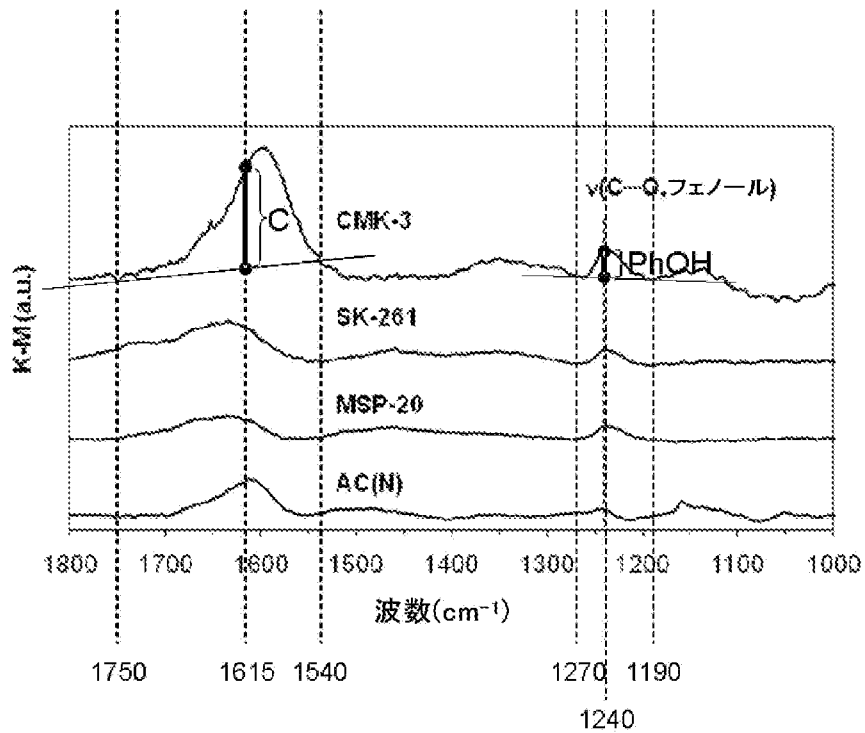
[図4]



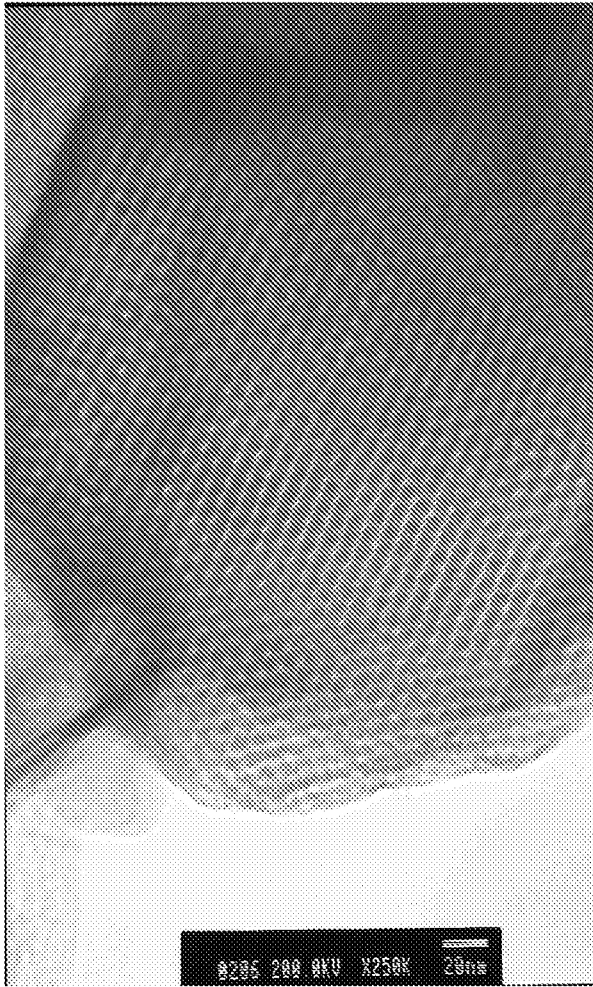
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/10(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, C13K1/02(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)

B01J35/10, B01J23/46, C13K1/02, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

WPI, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Masaaki KITANO et al., Adsorption-Enhanced Hydrolysis of β -1,4-Glucan on Graphene-Based Amorphous Carbon Bearing SO ₃ H, COOH, and OH Groups, Langmuir, 2009.05.05, Volume 25, Issue 9, pp. 5068-5075	1-23
A	JP 2006-129735 A (Hiroshima University), 25 May 2006 (25.05.2006), the entire specification (Family: none)	1-23
A	JP 2009-201405 A (National University Corporation Kochi University), 10 September 2009 (10.09.2009), the entire specification (Family: none)	1-23

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
19 August, 2010 (19.08.10)

Date of mailing of the international search report
28 September, 2010 (28.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063284

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/100052 A1 (National University Corporation Hokkaido University), 07 September 2007 (07.09.2007), the entire description & JP 4423432 B & US 2009/0217922 A & WO 2007/100052 A1 & CA 2644074 A & CN 101394928 A	1-23
P,X	Tasuku KOMANOYA et al., "Tanso Tanji Kinzoku Shokubai ni yoru Cellulose Kasui Bunkai", Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 24 March 2010 (24.03.2010), 105, page 59	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J35/10(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, C13K1/02(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J35/10, B01J23/46, C13K1/02, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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)
 WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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
A	Masaaki KITANO et al., Adsorption-Enhanced Hydrolysis of β -1,4-Glucan on Graphene-Based Amorphous Carbon Bearing SO ₃ H, COOH, and OH Groups, Langmuir, 2009.05.05, Volume 25, Issue 9, pp. 5068-5075	1-23
A	JP 2006-129735 A (国立大学法人広島大学) 2006.05.25, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-23

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 19.08.2010	国際調査報告の発送日 28.09.2010
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) 岡田 隆介 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G 3442

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
A	JP 2009-201405 A (国立大学法人高知大学) 2009.09.10, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-23
A	WO 2007/100052 A1 (国立大学法人 北海道大学) 2007.09.07, 明細書全体 & JP 4423432 B & US 2009/0217922 A & WO 2007/100052 A1 & CA 2644074 A & CN 101394928 A	1-23
P, X	駒野谷 将 他, 炭素担持金属触媒によるセルロース加水分解, 触媒討論会 討論会A予稿集, 2010.03.24, 105, 第59頁	1-23