

(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
2016年9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/147658 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/78 (2006.01) *B09B 3/00* (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01) *C02F 11/10* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C08J 11/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001476
- (22) 国際出願日: 2016年3月15日(15.03.2016)
- (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 2015-051895 2015年3月16日(16.03.2015) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石井 純 (ISHII, Jun); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). ▲高▼木 克彦 (TAKAGI, Katsuhiko); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 百野 浩一 (MOMONO, Koichi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 浅沼 稔 (ASANUMA, Minoru); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

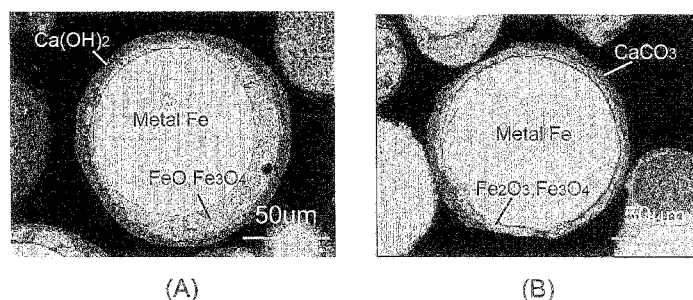
- (74) 代理人: 熊坂 晃, 外 (KUMASAKA, Akira et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目7番1号 J F E 商事ビル6階 J F E テクノリサーチ株式会社知的財産事業部内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, 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),

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR DECOMPOSING ORGANIC MATTER, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND METHOD FOR LOWERING MOLECULAR WEIGHT OF ORGANIC MATTER

(54) 発明の名称: 有機物質分解用触媒、その製造方法および有機物質の低分子化方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a catalyst for decomposing organic matter, the catalyst for decomposing organic matter being obtained from converter furnace dust, and having ample catalytic action due to the iron component contained in converter furnace dust. A shell layer (a) having a calcium compound as the main component is at least partially removed from converter furnace dust, exposing an iron oxide layer (b) in the layer below the shell layer (a) at the dust surface. In preferred practice, the converter furnace dust is heat-treated in an oxidizing atmosphere, and the shell layer (a) is at least partially stripped. Once the shell layer (a) is removed from the converter furnace dust, the surface area of the iron oxide layer which can function effectively as a catalyst is increased, and the converter furnace dust exhibits ample catalytic action due to the iron oxide contained in converter furnace dust.

(57) 要約: 転炉ダストから得られる有機物質分解用触媒であって、転炉ダストが含有する鉄分による触媒効果を十分に発揮することができる有機物質分解用触媒を得る。転炉ダストからカルシウム化合物を主成分とする外殻層 (a) の少なくとも一部を除去し、外殻層 (a) の下層の酸化鉄層 (b) をダスト表面に露出させる。好ましくは、転炉ダストを酸化雰囲気中で熱処理して、外殻層 (a) の少なくとも一部を剥離する。転炉ダストから外殻層 (a) を除去すると、触媒として有効に機能できる酸化鉄層の表面積が増加し、転炉ダストは、該転炉ダストが含有する酸化鉄による触媒効果を十分に発揮する。

WO 2016/147658 A1

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：

有機物質分解用触媒、その製造方法および有機物質の低分子化方法

技術分野

[0001] 本発明は、廃プラスチックなどの有機物質を熱分解して低分子化（ガス化または油化）する際に用いる触媒とその製造方法と有機物質の低分子化方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、エネルギー問題が大きな課題となっており、これを解決するための一つのアプローチとして、有機物質が有する熱量を有効に活用する方法が考えられている。特に、廃プラスチックを初めとする樹脂系廃棄物は発熱量が高く、化石燃料代替の燃料として有効に活用できる可能性がある。しかしながら、樹脂系廃棄物は熱伝導性が悪く昇温に時間がかかるため、燃焼速度が非常に遅く、固体のままでは燃料代替として用いることが難しい。そこで、樹脂類を分解し、ガスや油分に変換してから燃料として用いる手法が考えられている。樹脂系廃棄物のガス化・油化には熱分解法を用いることが可能であるが、この方法では熱分解を促進するための触媒が使用される。この触媒としては、ゼオライト、シリカアルミナなどを主体とするFCC触媒、Fe、Niなどを主体とする遷移金属系触媒、Pt、Rhなどを主成分とする貴金属系触媒などを使用できることが知られている。

[0003] 例えば、特許文献1には、廃プラスチックとFCC触媒を反応槽に投入した後、350～500℃の温度でガス化し、これを冷却して油分を得る方法が示されている。しかし、合成ゼオライトなどで構成されるFCC触媒は高価であるため処理コストが高くなる問題があり、このため安価な触媒の使用が求められている。

特許文献2には、廃プラスチックなどの有機物質を流動層内で特定の混合ガス（製鉄所副生ガスを改質した混合ガス）と接触させることで熱分解して

低分子化する方法において、触媒（流動層の流動媒体でもある）として製鋼工程で発生する転炉ダストを使用することが示されており、この転炉ダストは安価な触媒であるといえる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2007/086348号

特許文献2：特開2014-37524号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献2に示す方法は、製鉄所副生ガスを改質した混合ガスを反应用ガスとして使用し、また製鉄所転炉ダストを触媒として使用するため、有機物質の低分子化を低コストに実施することが可能である。しかしながら、この方法には、触媒効果を有しない珪砂を流動媒体として用いた場合と比較して、ガス化率（投入された炭素量のうち生成ガスに含まれる炭素量の比率）があまり改善されないという課題があった。つまり、触媒が有効に働いていないことが推測される。

[0006] したがって本発明の目的は、以上のような従来技術の課題を解決し、転炉ダストから得られる有機物質分解用触媒であって、転炉ダストが含有する鉄分による触媒効果を十分に発揮することができる有機物質分解用触媒とその製造方法と有機物質の低分子化方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために、転炉ダストを有機物質分解用触媒として用いた際に触媒効果が十分に得られない理由と、その対策について詳細な検討を行った。その結果、本発明者らは、転炉ダストの触媒効果が小さいのは、触媒として有効である酸化鉄がカルシウム化合物を主成分とする外殻層（最外層）で覆われているためであり、このカルシウム化合物を主成分とする外殻層を取り除くことにより、転炉ダストが含有する酸化鉄によ

る触媒効果を十分に発揮させることができることを見出した。また、カルシウム化合物を主成分とする外殻層が存在したままであっても、その外殻層を、有機物質分解用触媒として使用した際に容易に剥離できるような状態に改質しておくことにより、所望の触媒効果が得られることも判った。

[0008] 本発明は、このような知見に基づきなされたもので、以下を要旨とするものである。

[1] 製鉄所で発生する転炉ダストから有機物質分解用触媒を製造する方法であって、

転炉ダストを準備し、

前記転炉ダストから、カルシウム化合物を主成分とする外殻層 (a) の少なくとも一部を除去し、前記外殻層 (a) の下層の酸化鉄層 (b) を露出させる有機物質分解用触媒の製造方法。

[2] 上記 [1] の製造方法において、前記転炉ダストを酸化雰囲気中で熱処理して、前記外殻層 (a) の少なくとも一部を剥離する有機物質分解用触媒の製造方法。

[3] 製鉄所で発生する転炉ダストから有機物質分解用触媒を製造する方法であって、

転炉ダストを準備し、

前記転炉ダストを酸化雰囲気中で熱処理して、カルシウム化合物を主成分とする外殻層 (a) の少なくとも一部を剥離しやすい状態に改質する有機物質分解用触媒の製造方法。

[4] 上記 [2] または [3] の製造方法において、酸化雰囲気のロータリーキルン内で前記転炉ダストを熱処理する有機物質分解用触媒の製造方法。

[5] 表面から順に、外殻層 (a) と酸化鉄層 (b) とを有する有機物質分解用触媒であって、

前記外殻層 (a) は、カルシウム化合物を主成分とし、

前記酸化鉄層 (b) は、少なくとも一部が露出している有機物質分解用触媒。

[6] 表面から順に、外殻層 (a) と酸化鉄層 (b) とを有する有機物質分解用触媒

であって、

前記外殻層 (a) は、カルシウム化合物を主成分とし、

前記酸化鉄層 (b) は、少なくとも一部が剥離しやすい状態に改質されている有機物質分解用触媒。

[7] 上記 [5] または [6] に記載の有機物質分解用触媒を用いた有機物質の低分子化方法であって、

有機物質及び有機物質分解用触媒を準備し、

前記有機物質分解用触媒の存在下、前記有機物質を反応用ガスと接触させて、熱分解で低分子化する有機物質分解用触媒の存在下、有機物質を反応用ガスと接触させることにより熱分解で低分子化する有機物質の低分子化方法。

[8] 上記 [7] の低分子化方法において、流動媒体が前記有機物質分解用触媒を含む流動層を準備し、

前記流動層において、前記有機物質を前記反応用ガスと接触させる有機物質の低分子化方法。

発明の効果

[0009] 本発明の有機物質分解用触媒は、転炉ダストの表面を覆っているカルシウム化合物を主成分とする外殻層 (a) の少なくとも一部が除去されて、外殻層 (a) の下層の酸化鉄層 (b) が露出し、或いは触媒としての使用中に外殻層 (a) の少なくとも一部が容易に剥離される状態に改質されるので、触媒として有効に機能できる酸化鉄層の表面積が増加し、転炉ダストが含有する酸化鉄による触媒効果を十分に発揮できる。このため、無処理の転炉ダストからなる従来の有機物質分解用触媒を使用した場合に較べて、有機物質のガス化率を大幅に向上させることができ、安価で活性の高い触媒を大量に使用し、低コストで有機物質から燃料を製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1において、(A)は無処理の転炉ダストの粒子断面のSEM観察画像であり、(B)は酸化処理により外殻層の一部を除去した転炉ダストの粒子断面

のSEM観察画像である。

[図2]図2は実施例で用いた流動層式ガス化試験装置の概要を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明者らは、転炉ダストを有機物質分解用触媒として用いた際に触媒効果が小さく、ガス化率が十分に向上しない理由を明らかにするため、転炉ダストを樹脂に埋め込み、SEM-EDXにて観察した。また、広角XDR分析による成分の同定も行った。これらの分析の結果、転炉ダストの粒子構造は、中心に金属鉄が存在し、この金属鉄が FeO 、 Fe_3O_4 といった酸化鉄層で覆われており、さらに最外層としてカルシウム化合物を主成分とする外殻層で覆われていることが明らかになった。転炉ダストは、転炉精錬中に飛散した溶銑が表面張力で液滴化することにより生成するものであるが、その生成の際に液滴表面にフラックス（ CaO （酸化カルシウム）を主体とするフラックス）が付着し、上記のような外殻層が形成されるものと考えられる。このような転炉ダストは、触媒として有効である酸化鉄層がカルシウム化合物を主成分とする外殻層で覆われ、実質的な有効触媒表面積が小さくなっているため、触媒効果が十分に得られないものと推定された。

[0012] そこで、本発明者らは、転炉ダストに酸化処理を施してカルシウム化合物を主成分とする外殻層を除去し、この転炉ダストについて触媒効果を調べた。その結果、外殻層を取り除くことにより、転炉ダストの有効触媒表面積が大幅に拡大し、触媒として使用した場合に有機物質のガス化率が向上することが判った。

[0013] 無処理の転炉ダストと酸化処理により外殻層の一部を除去した転炉ダストの粒子断面のSEM観察画像を図1（A）、（B）に示す。また、広角XDR分析で同定した成分名を各画像中表示した。転炉ダストは、製鉄所で発生した転炉ダストを風力分級し、粒径 $40\mu\text{m}$ 以下を取り除いて得たものである。図1（A）は無処理の転炉ダストであり、図1（B）は、転炉ダストをステンレスバットに入れ、空気雰囲気下の電気炉で $650^\circ\text{C}\times 30$ 分の熱処理（

酸化処理)を行ったものである。図1 (A)、(B)に示されるように、転炉ダストは中心に金属鉄が存在し、この金属鉄が酸化鉄層(図1 (A)では $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 、図1 (B)では $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$)で覆われているが、図1 (A)の無処理の転炉ダストは、酸化鉄層全体がカルシウム化合物(水酸化カルシウム)を主体とする外殻層で覆われている。これに対して図1 (B)の酸化処理した転炉ダストは、カルシウム化合物(酸化処理により水酸化カルシウムが炭酸カルシウムに変化している)を主体とする外殻層の一部が剥離して除去され、その下層の酸化鉄層がダスト表面に露出している。

[0014] 転炉ダストは、製鋼工程における転炉精錬で発生し、捕集された鉄含有ダストであり、製鉄所発生ダストのなかでも鉄の成分比率が高く、安価で大量入手可能な有機物質分解用触媒(触媒機能を有する流動媒体として用いる場合も含む)として最適なものである。転炉ダストが発生する製鋼工程としては、例えば、脱磷工程、脱炭工程、ステンレス鋼の精錬工程などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

転炉ダストの外殻層aは、フラックス由来のカルシウム化合物を主成分とする(すなわちカルシウム化合物を50質量%以上含有する)ものであり、カルシウム化合物のみからなる場合を含む。外殻層aに含まれるカルシウム化合物は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 、 CaCO_3 の1種以上である。主成分であるカルシウム化合物以外の成分は、フラックス中のCa以外の成分、溶銑、スラグなどに由来するものである。

[0015] 本発明に係る第一の製造方法では、転炉ダストのカルシウム化合物を主成分とする外殻層aの少なくとも一部を除去し、この除去した外殻層aの下層の酸化鉄層bをダスト表面に露出させるものである。これにより、転炉ダストのカルシウム化合物を主成分とする外殻層aの少なくとも一部が除去され、この除去された外殻層aの下層の酸化鉄層bがダスト表面に露出した有機物質分解用触媒が得られる。

本発明の製造方法において、外殻層aを除去する方法に特別な制限はなく、例えば、(ア)転炉ダストを酸化雰囲気中で熱処理(酸化処理)すること

により、外殻層 a を剥離させる方法、（イ）転炉ダストを酸性液で処理することにより、外殻層 a を溶解させる方法、（ウ）転炉ダストを加熱し、外殻層 a を構成するカルシウム化合物（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の水分を脱離させることで剥離しやすい状態とした上で、機械的に圧潰することにより外殻層 a を剥離させる方法、などを適用できる。なかでも、上記（ア）の方法が簡便かつ低コストに実施できるため好ましい。

[0016] ここで、上記の「少なくとも一部」とは、除去率として 20 体積%以上であることが好ましい。すなわち、酸化鉄層 b から除去される外殻層 a は、除去前に酸化鉄層 b 上に形成されていた外殻層 a 全量（体積%）に対し、20 体積%以上（除去率：20 体積%以上）であることが好ましい。

なお、本発明において、上記の除去率は、倍率 800 倍で観察した SEM 写真から 10 個以上の粒子を画像解析することにより測定することができる。

[0017] 上記（ア）の方法において、転炉ダストを酸化雰囲気下で熱処理（酸化処理）することにより外殻層 a の少なくとも一部が剥離するのは、（i）熱処理により外殻層 a を構成するカルシウム化合物（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）の OH 基が脱離し、外殻層 a に亀裂が生じるなどして外殻層 a が剥離しやすい状態となり、（ii）酸化雰囲気中での熱処理（酸化処理）により、転炉ダスト中の Fe_3O_4 が Fe_2O_3 に酸化され、結晶構造が立方晶から六方晶に変化して収縮するため、外殻層 a に対して酸化鉄層 b が収縮し、酸化鉄層 b と外殻層 a との界面が剥離する、という作用によるものと考えられる。

このような作用により外殻層 a の一部が剥離・除去された転炉ダストは、剥離しない外殻層 a が残存していても、有機物質分解用触媒として使用される過程で外殻層 a がさらに剥離し、触媒効果の向上に寄与する。特に流動層中で使用される場合には、他の粒子との接触により外殻層 a の剥離が促進される。

[0018] 転炉ダストを熱処理する酸化雰囲気は、 FeO を Fe_3O_4 または Fe_2O_3 に酸化できる雰囲気（ガス組成、温度条件）であればよい。酸化を促進する

ガスとして CO_2 を用いることもできるが、安価に処理を行うためには空気雰囲気の方が望ましい。また、熱処理温度（加熱温度）は、 $600\sim 900^\circ\text{C}$ が好ましい。熱処理温度が 600°C 未満では酸化速度が遅く、一方、 900°C を超えると、外殻層 a の剥離により露出した酸化鉄がダストどうしで焼結し、強固に固着するおそれがある。さらに、転炉ダストへの伝熱時間と Fe_3O_4 の酸化に必要な時間を考慮し、熱処理時間は15分以上とすることが好ましい。

熱処理方法としては、電気炉を用いたバッチ式の熱処理も可能であるが、工業プロセスとして連続処理する場合、ロータリーキルンを用いるのが好ましい。

[0019] このように、本発明では、第一の製造方法により、表面から順に、外殻層 a 及び酸化鉄層 b が形成されており、外殻層 a がカルシウム化合物を主成分とし、酸化鉄層 b の少なくとも一部が露出している有機物質分解用触媒を得ることができる。

[0020] 一方、転炉ダストは、カルシウム化合物を主成分とする外殻層 a が存在したままであっても、その外殻層 a の少なくとも一部を剥離しやすい状態に改質しておくことができる。これにより、有機物質分解用触媒として使用した際にその外殻層 a が容易に剥離し、所望の触媒効果が得られる。このため本発明に係る第二の製造方法では、転炉ダストを酸化雰囲気中で熱処理（酸化処理）することにより、外殻層 a の少なくとも一部を剥離しやすい状態に改質するものである。これにより、カルシウム化合物を主成分とする外殻層 a の少なくとも一部が剥離しやすい状態に改質された有機物質分解用触媒が得られる。

ここで、上記の「剥離しやすい状態」とは、外殻層 a に亀裂が入っていないが、外殻層 a が酸化鉄層 b を被覆している状態を指す。

[0021] また、第二の製造方法における、上記の「少なくとも一部」も、除去率として20体積%以上であることが好ましい。すなわち、酸化鉄層 b から除去される外殻層 a は、除去前に酸化鉄層 b 上に形成されていた外殻層 a 全量（

体積％) に対し、20体積％以上(除去率: 20体積％以上) であることが好ましい。

同様に、上記の除去率は、酸化鉄層bから外殻層aが剥離した後に、倍率800倍で観察したSEM写真から10個以上の粒子を画像解析することにより測定することができる。

[0022] 転炉ダストを酸化雰囲気中で熱処理(酸化処理)することにより、外殻層aの少なくとも一部が剥離しやすい状態に改質されるのは、さきに述べた第一の製造方法における酸化処理とほぼ同様の作用によるものと考えられる。すなわち、(i) 熱処理により外殻層aを構成するカルシウム化合物($\text{Ca}(\text{OH})_2$)のOH基が脱離し、外殻層aに亀裂が生じるなどして外殻層aが剥離しやすい状態となり、(ii) 酸化雰囲気中での熱処理により、転炉ダスト中の Fe_3O_4 が Fe_2O_3 に酸化され、結晶構造が立方晶から六方晶に変化して収縮するため、外殻層aに対して酸化鉄層bが収縮し、酸化鉄層bと外殻層aとの界面がさらに剥離しやすい状態になる、という作用によるものと考えられる。

なお、この酸化処理の条件は、さきに述べた第一の製造方法における酸化処理と同様である。好ましくは、熱処理温度(加熱温度)は、600~900℃であり、熱処理時間は5分以上10分以下である。

[0023] 本発明で得られた有機物質分解用触媒は、有機物質を反応用ガスと接触させることにより熱分解で低分子化(ガス化・油化)する際に用いられる。

すなわち、本発明に係る有機物質の低分子化方法では、上記の有機物質分解用触媒の存在下、有機物質を反応用ガスと接触させることにより熱分解で低分子化(ガス化または油化)する。

熱分解の対象となる有機物質(固体)に特別な制限はないが、高分子量の有機物質が好適であり、例えば、樹脂類(通常、廃プラスチックなどの樹脂系廃棄物)、バイオマスなどが挙げられ、これらの1種以上を対象とすることができる。

樹脂類としては、例えば、PEやPPなどのポリオレフィン類、PAやP

E Tなどの熱可塑性ポリエステル類、P Sなどのエラストマー類、熱硬化性樹脂類、合成ゴム類や発砲スチロールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、バイオマスとしては、例えば、下水汚泥、紙、木材（例えば、建設廃木材、梱包・運送廃木材、間伐材など）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0024] 有機物質分解用触媒の存在下、有機物質と反应用ガスを接触させる反応容器の種類は特に制限はなく、例えば、横型の移動床式反応器（ロータリーキルンなど）、触媒を充填する縦型反応器、流動層式反応器などを用いることができるが、これらのなかでも、処理効率などの点から流動層式反応器が特に好ましい。

流動層式反応器を用いる場合、本発明で得られた有機物質分解用触媒を流動媒体の少なくとも一部として用い、流動媒体による流動層において有機物質を反应用ガスと接触させ、有機物質を熱分解で低分子化（ガス化または油化）する。

[0025] また、有機物質と接触させる反应用ガスの種類は特に制限はなく、公知のガス化剤、例えば、特許文献2に示される混合ガス（冶金炉で発生した一酸化炭素を含有する排ガスに過剰の水蒸気を添加してシフト反応を行わせることで、シフト反応で生成した水素および炭酸ガスと、シフト反応に消費されなかった水蒸気とを含む混合ガス）などを用いることができる。

有機物質の熱分解による低分子化で生成したガスや油分は、気体燃料や液体燃料として有効利用することができる。

実施例

[0026] 製鉄所で発生した転炉ダストを風力分級し、粒径40 μ m以下を取り除いたものをステンレスバットに入れ、空気雰囲気下の電気炉において表1に示す条件で酸化処理を行い、図1（B）に示す、外殻層aの一部が除去されて、下層の酸化鉄層bが露出した転炉ダストからなる有機物質分解用触媒を得た。

図2に示す流動層ガス化試験装置において、上記の有機物質分解用触媒を

流動媒体として用い、廃プラスチックのガス化試験（本発明例 1， 2）を実施した。また、同様の装置を用いて、珪砂を流動媒体としたガス化試験（比較例 1）、未処理のままの転炉ダスト（製鉄所で発生した転炉ダストを風力分級し、粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下を取り除いたもの）からなる有機物質分解用触媒を流動媒体としたガス化試験（比較例 2）をそれぞれ実施した。

[0027] 図 2 に示す流動層ガス化試験装置において、1 は流動層式の熱分解炉、2 は流動層である。熱分解炉 1 は、流動媒体により形成された流動層 2 と、ガス供給管 3 から流動ガスが導入される風箱部 5 と、風箱部 5 の上方に形成されており、流動ガスをさらに上方に吹き出す分散板 4 とを備える。この熱分解炉 1 では、ガス供給管 3 を通じて分散板 4 の下側の風箱部 5 に流動ガス（ガス化剤）が導入され、この流動ガスが分散板 4 から吹き出すことにより、分散板 4 の上方に流動媒体による流動層 2 が形成される。熱分解炉 1 に投入された有機物質は、この流動層 2 内で熱分解され、気体生成物となる。この気体生成物を含むガスは、排出管 6 を通じて排出される。ホッパー 7 に入れた有機物質はテーブルフィーダー 8 で切り出され、熱分解炉 1 の上部から流動層 2 に落下する。流動ガス（ガス化剤）は、タンク 9 の水をポンプ 11 により蒸気発生器 10 に供給して蒸気を発生させ、この蒸気にガスボンベ 12、13、14 から N_2 、 H_2 、 CO_2 が添加されることにより、蒸気が調製され、この流動ガス（ H_2O 、 N_2 、 H_2 、 CO_2 の混合ガス）がガス供給管 3 を通じて熱分解炉 1 に導入される。排出管 6 から排出された熱分解炉 1 内のガスは、ガス冷却機 15 で冷却された後（18 はガストラップ）、マスフローメーター 16 でガス流量を連続的に測定され、さらに、ガスクロマトグラフィ 17 でガス組成が測定される。

[0028] 流動媒体（本発明例と比較例 2 では流動媒体兼触媒）は 1800 g 使用した。流動層 2（流動層ガス化炉）の管径は 66 mm とし、流動媒体の静止時の高さは 198 mm とした。流動ガス（ガス化剤）としては、 H_2 、 N_2 、 CO_2 、 H_2O の混合ガスを 4 L/min 供給した。有機物質としては、リングダイ成型機によって約 $6\text{ mm}\phi\times 15\text{ mm}$ に成型された廃プラスチック粒を

冷凍粉碎し、粒径が約 1 mm としたものを使用した。ホッパー 7 に入れた廃プラスチック粒を、テーブルフィーダー 8 により切り出し速度 300 g/h で切り出し、熱分解炉 1 の上部から流動層 2 に落下させた。

[0029] 本発明例および比較例において、ガス発生量とガス組成からガス低位発熱量、ガス化率を求めた。その結果を、転炉ダストの酸化処理条件とともに表 1 に示す。

なお、ガス化率は下式で求められるものであり、「ガス化原料」とは廃プラスチック粒である。

$$F = \{ (G \times C_2 - V \times C_3) / (M \times C_1) \} \times 100$$

ここで F : ガス化率 (%)

M : ガス化原料供給量 (kg/h)

V : ガス化剤供給量 (kg/h)

G : 生成ガス量 (kg/h)

C₁ : ガス化原料中カーボン濃度 (%)

C₂ : 生成ガス中カーボン濃度 (%)

C₃ : ガス化剤中カーボン濃度 (%)

[0030] 表 1 によれば、流動媒体として珪砂を用いた比較例 1 に較べて、未処理の転炉ダストを用いた比較例 2 では、生成ガス発熱量は増加するもののガス化率は殆ど変らない。これに対して、外殻層 a の一部を除去した転炉ダストを用いた本発明例 1, 2 では、生成ガス発熱量も増加するが、ガス化率が大きく向上している。

[表1]

表1

	比較例1	比較例2	本発明例1	本発明例2
流動媒体 *1	珪砂	未処理転炉ダスト	酸化処理転炉ダスト	酸化処理転炉ダスト
酸化処理雰囲気	—	—	空気	空気
酸化処理温度 (°C)	—	—	650	700
酸化処理時間 (min)	—	—	30	30
生成ガス低位発熱量 (kcal/kg)	4460	4980	5270	5340
ガス化率 (%)	45	46	58	62

*1 本発明例1, 2, 比較例2では流動媒体兼触媒

符号の説明

[0031] 1 熱分解炉

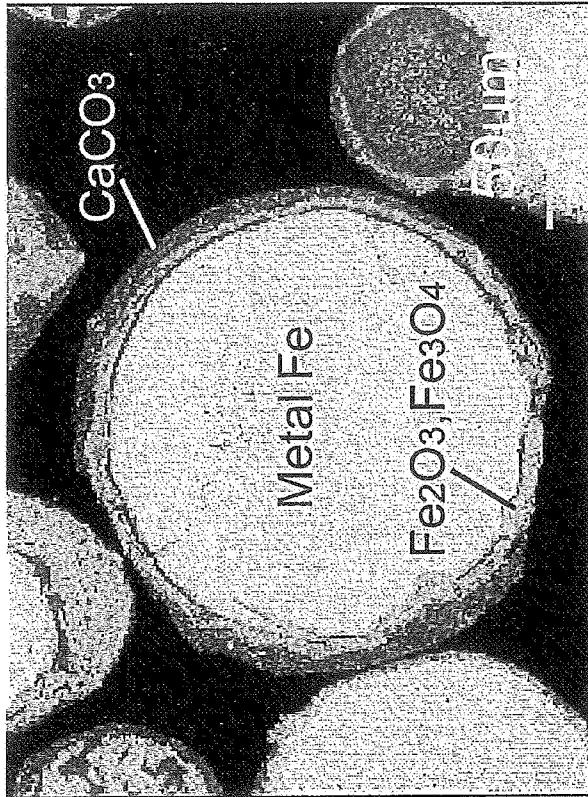
- 2 流動層
- 3 ガス供給管
- 4 分散板
- 5 風箱部
- 6 排出管
- 7 ホッパー
- 8 テーブルフィーダー
- 9 タンク
- 10 蒸気発生器
- 11 ポンプ
- 12～14 ガスボンベ
- 15 ガス冷却機
- 16 マスフローメーター
- 17 ガスクロマトグラフィー
- 18 ガストラップ

請求の範囲

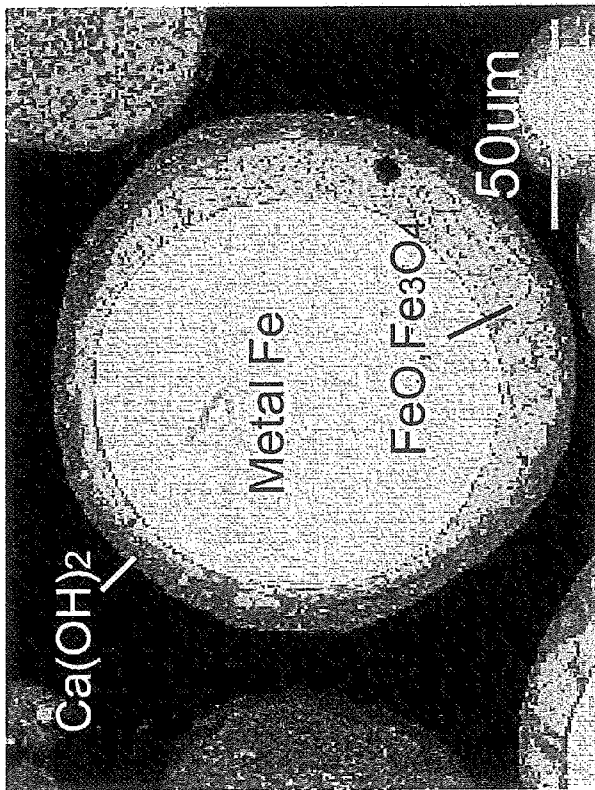
- [請求項1] 製鉄所で発生する転炉ダストから有機物質分解用触媒を製造する方法であって、
転炉ダストを準備し、
前記転炉ダストから、カルシウム化合物を主成分とする外殻層（a）の少なくとも一部を除去し、前記外殻層（a）の下層の酸化鉄層（b）を露出させる有機物質分解用触媒の製造方法。
- [請求項2] 前記転炉ダストを酸化雰囲気中で熱処理して、前記外殻層（a）の少なくとも一部を剥離する請求項1に記載の有機物質分解用触媒の製造方法。
- [請求項3] 製鉄所で発生する転炉ダストから有機物質分解用触媒を製造する方法であって、
転炉ダストを準備し、
前記転炉ダストを酸化雰囲気中で熱処理して、カルシウム化合物を主成分とする外殻層（a）の少なくとも一部を剥離しやすい状態に改質する有機物質分解用触媒の製造方法。
- [請求項4] 酸化雰囲気のロータリーキルン内で前記転炉ダストを熱処理する請求項2または請求項3に記載の有機物質分解用触媒の製造方法。
- [請求項5] 表面から順に、外殻層(a)と酸化鉄層(b)とを有する有機物質分解用触媒であって、
前記外殻層（a）は、カルシウム化合物を主成分とし、
前記酸化鉄層(b)は、少なくとも一部が露出している有機物質分解用触媒。
- [請求項6] 表面から順に、外殻層(a)と酸化鉄層(b)とを有する有機物質分解用触媒であって、
前記外殻層（a）は、カルシウム化合物を主成分とし、
前記酸化鉄層(b)は、少なくとも一部が剥離しやすい状態に改質されている有機物質分解用触媒。

- [請求項7] 請求項5または請求項6に記載の有機物質分解用触媒を用いた有機物質の低分子化方法であって、
 有機物質及び有機物質分解用触媒を準備し、
 前記有機物質分解用触媒の存在下、前記有機物質を反応用ガスと接触させて、熱分解で低分子化する有機物質の低分子化方法。
- [請求項8] 流動媒体が前記有機物質分解用触媒を含む流動層を準備し、
 前記流動層において、前記有機物質を前記反応用ガスと接触させる
 請求項7に記載の有機物質の低分子化方法。

[図1]

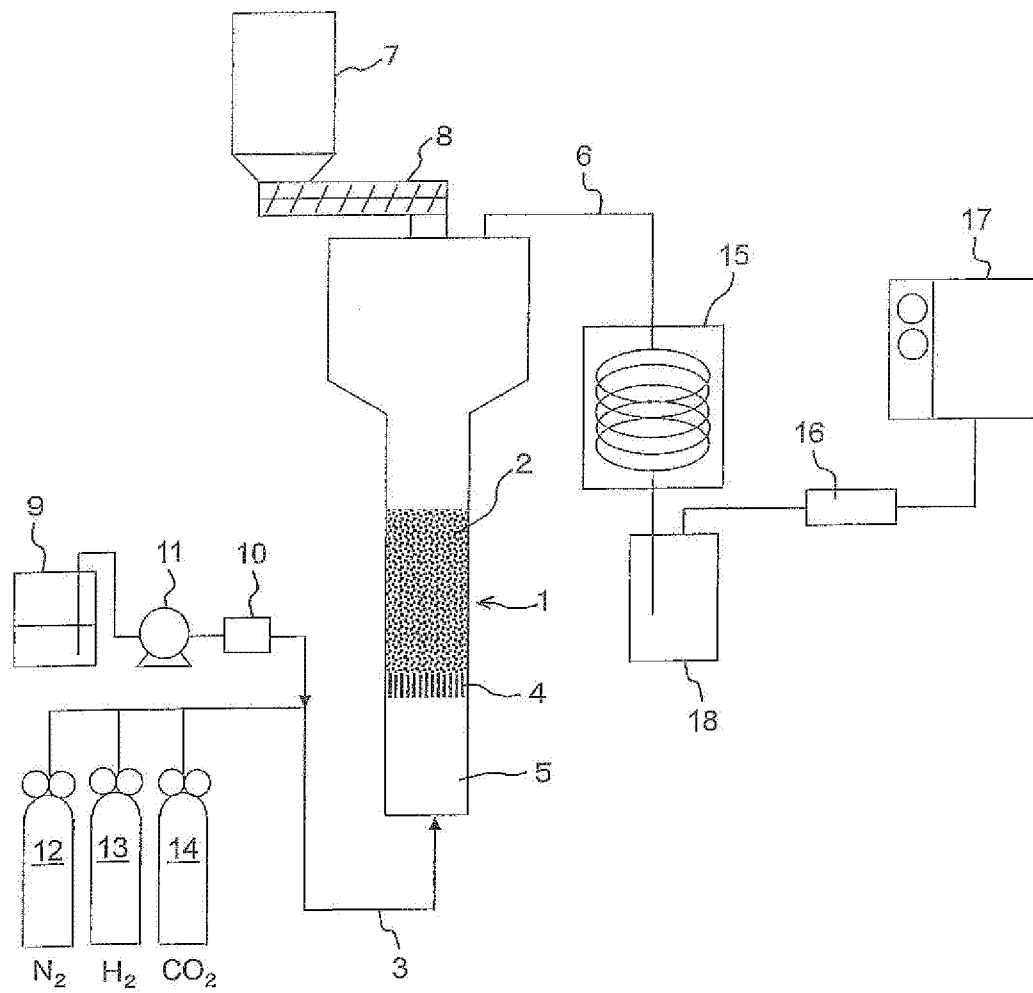


(B)



(A)

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/78(2006.01)i, B01J35/08(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C02F11/10(2006.01)i, C08J11/16(2006.01)i

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)

B01J23/78, B01J35/08, B01J37/08, B09B3/00, C02F11/10, C08J11/16

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-159885 A (Jushitsuyu Taisaku Gijutsu Kenkyu Kumiai), 10 September 1984 (10.09.1984), claims; page 2, upper right column, line 1 to lower right column, line 2; page 2, lower right column, line 13 to page 3, upper left column, line 17; page 3, lower left column, lines 4 to 9; page 4, upper right column, line 16 to page 6, upper right column, line 5; drawings (Family: none)	1-8
A	JP 61-072601 A (Nippon Mining Co., Ltd.), 14 April 1986 (14.04.1986), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

☒ 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
16 May 2016 (16.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

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/JP2016/001476

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 56-014581 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 12 February 1981 (12.02.1981), entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2013/099230 A1 (JFE Steel Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), entire text; all drawings & JP 2013-209279 A & CN 104024148 A	1-8
A	JP 2014-037524 A (JFE Steel Corp.), 27 February 2014 (27.02.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2013-173878 A (JFE Steel Corp.), 05 September 2013 (05.09.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2007-291038 A (JFE Chemical Corp.), 08 November 2007 (08.11.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 51-141770 A (Nippon Steel Corp.), 06 December 1976 (06.12.1976), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/78(2006.01)i, B01J35/08(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B09B3/00(2006.01)i, C02F11/10(2006.01)i, C08J11/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/78, B01J35/08, B01J37/08, B09B3/00, C02F11/10, C08J11/16

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 59-159885 A (重質油対策技術研究組合) 1984.09.10, 特許請求の範囲、第2頁右上欄第1行-右下欄第2行、第2頁右下欄第13行-第3頁左上欄第17行、第3頁左下欄第4行-第9行、第4頁右上欄第16行-第6頁右上欄第5行、図面 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 61-072601 A (日本鉱業株式会社) 1986.04.14, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8

☑ 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

16.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

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)

壺内 信吾

4 G

3773

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
A	JP 56-014581 A (三菱化成工業株式会社) 1981.02.12, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2013/099230 A1 (J F E スチール株式会社) 2013.07.04 全文、全図 & JP 2013-209279 A & CN 104024148 A	1-8
A	JP 2014-037524 A (J F E スチール株式会社) 2014.02.27, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-173878 A (J F E スチール株式会社) 2013.09.05, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-291038 A (J F E ケミカル株式会社) 2007.11.08, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 51-141770 A (新日本製鐵株式会社) 1976.12.06, 全文 (ファミリーなし)	1-8