

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 1 月 25 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340093

研究課題名(和文) 余剰汚泥の資源化と熱処理操作の最適化による新規プロピレン合成触媒の開発

研究課題名(英文) Optimization of thermal treatment for utilization of unused resources such as excess sludge for development of propylene synthesis catalysts

研究代表者

中里 勉 (NAKAZATO, Tsutomu)

鹿児島大学・学術研究院理工学域工学系・准教授

研究者番号：30323330

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)： 余剰汚泥を未利用リン資源として活用するための、微量金属を含む水酸アパタイトのプロパン酸化脱水素触媒としての性能に及ぼす触媒合成時の熱処理操作の影響を調査した。炭化汚泥からの酸抽出を想定した微量の鉄分を含む模擬酸抽出液から水酸アパタイトを合成した場合、鉄分は全量水酸アパタイトに移り、塩基側で合成した類似の成分組成の水酸アパタイトとほぼ同じ触媒活性を示した。

触媒活性は触媒の合成スキームや鉄含有量、熱処理操作や熱処理温度に影響した。550℃におけるプロピレン収率の比較では鉄含有量0.5～1.5%が好ましく、余剰汚泥のリンを活用する際の鉄分混入量に相当した。プロピレンの最大収率は4.7%であった。

研究成果の概要(英文)： The catalytic performance in oxidative dehydrogenation of propane was investigated for trace-metal-containing hydroxyapatites, which were obtained with different thermal treatment operations, for utilization of unused P resource such as excess sludge. In the simulated acid-extracted liquid containing P and small amount of Fe from carbonated sludge, the preparation of HAp involved attraction of all Fe ions, leading to the catalytic activity nearly the same as that of HAp containing similar amount of Fe forming under the basic conditions.

The catalytic activity was affected by catalyst preparation scheme, Fe content, thermal treatment operation and its temperature. Comparison of the catalytic reaction tests at 550 degree C revealed that the optimum Fe contents favorable for high catalytic performance lie in the range of 0.5 to 1.5%, corresponding to the amount of Fe considered in the case of using excess sludge. The maximum propylene yield of 4.7% was demonstrated in this study.

研究分野：化学工学

キーワード：プロピレン プロパン酸化脱水素 不均一触媒 水酸アパタイト リン資源回収

1. 研究開始当初の背景

プロピレンを単体で生産する新技術のうちプロパン酸化脱水素は発熱反応のため、触媒と装置の開発が進めば低温・省エネルギー型製造プロセスの有望格となりうる。

近年、水酸アパタイト(HAp)の応用分野として、プロパン酸化脱水素(PODH)のための触媒や触媒担体としての用途が報告されている。HApが着目される要因として、優れたイオン交換性や重金属吸着性が触媒担体として好都合であること、固体表面の酸-塩基性がCa/Pモル比で容易に制御できること、の2つが関係している。

HApの合成にはカルシウム(Ca)源とリン(P)源が必要である。実際のところ、前者は国内の天然資源として石灰石、また生体鉱物炭酸カルシウムから、後者は国内では100%輸入に頼っている。国内の未利用リン資源といえば製鋼スラグ、都市ゴミ焼却灰の熔融スラグ、下水汚泥、余剰汚泥等の廃棄物しかない。そのため、このような廃棄物からPを回収する場合、資源化に適した形態で再資源化する化学プロセスが必要とされる。回収されたPは主にセメント産業や農業分野への用途展開が多く、触媒用途への展開はまだ見出されていない。

2. 研究の目的

HApはそれ自身がPODH活性を持つことが知られており (Sugiyama et al, J. Jpn. Pet. Inst., 51, 50-57 (2008)), HApに鉄(Fe)(III)を0.5%程度微量担持したFe/HAp触媒にすると触媒機能が更に高まる報告もある (Khachani et al., Appl. Catal. A: Gen., 388, 113-123 (2010)).

本研究では、余剰汚泥の資源化(袋布)と熱処理操作の最適化(中里)により、廃棄物由来を想定した新規なPODH触媒を合成し、その触媒活性、ならびに触媒活性を高める条件を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

余剰汚泥から抽出したリンを模擬するため、炭化汚泥から酸抽出によりリン酸を得る既往の知見 (Tafu et al., J. Ecotech. Res., 12, 163-166 (2006)) を参考にして、所定量のFeをリン酸と混合した模擬酸抽出液を作り、酸性側から水酸化カルシウムを添加してpHを高めることによってFe複合型触媒 (Fe-HAp, Toyama C.) を合成した。従来の塩基性側から水酸化カルシウムスラリーにFe入りのリン酸を滴下して合成するFe-HAp触媒と活性がさほど変わらなかった(後述, 4. (1)②) ため、後者の方法で合成したものを中心に検討した。

また触媒の熱処理操作の最適化を検討するため、余剰汚泥の活用を想定した様々なFe含有量の範囲内(最大3 wt%)でFe担持型 (Fe/HAp) とFe複合型 (Fe-HAp) の両方の触媒を合成し、550℃, 750℃で1h焼成後、PODH試験を行い比較した。

触媒調製スキームを図1, PODH試験装置の概略図を図2, 反応条件を表1に示す。ガス分析はFID検出器付ガスクロマトグラフ (GC-8A, 島津社製) にメタナイザー (MTN-1, 島津社製) を接続したものをを用いて行った。

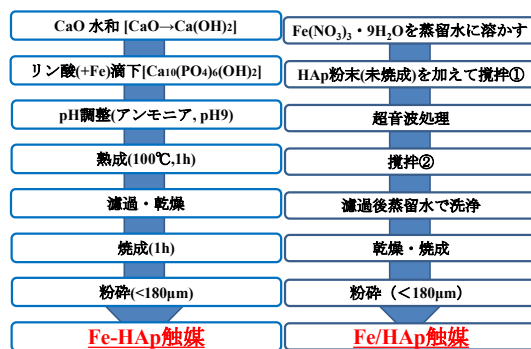


図1 複合型 (Fe-HAp) と担持型 (Fe/HAp) の触媒調製スキーム (焼成は空気雰囲気下 550℃および 750℃)

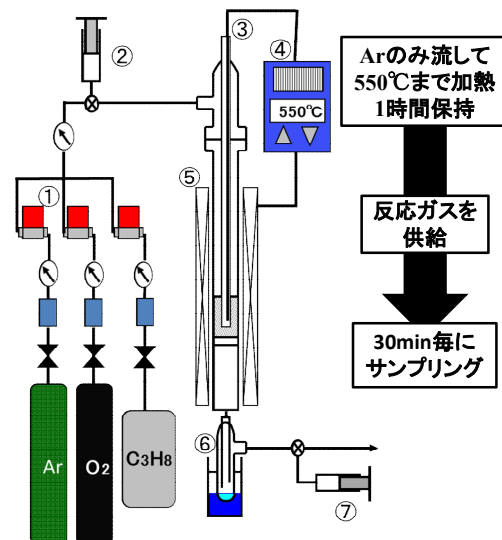


図2 PODH試験装置の概略図：
①マスフローコントローラ, ②シリンジ, ③熱電対, ④温度コントローラ, ⑤電気炉, ⑥コールドトラップ, ⑦シリンジ

表1 プロパン酸化脱水素反応条件

項目	値
反応管内径	1.5 cm
触媒充填量	0.2 g
石英砂	1.0 g
反応ガス (C ₃ H ₈ :O ₂ :Ar)	70 mL/min (1:1:8)
反応温度	550℃

なおFe-HAp触媒については別の熱処理操作方法の効果を調べるため、図1のFe-HAp触媒調製スキームにおける熟成後の懸濁液

を蒸留水で3倍希釈し、図3に示す「流動層滴下熱処理」にかけて合成したものについても比較検討した (Fe-HAp-d)。この方法は乾燥・焼成・粉碎の工程を1つの装置で行えるため、工程の簡略化が期待できる。

図1の焼成操作の追加検討において、雰囲気ガスを還元雰囲気 (100% H_2) にすると触媒活性が高まった (後述, 4. (2))。そのため流動化ガスは還元雰囲気を検討した (装置の都合上 20% H_2/N_2 のみ)。表2に操作条件を示す。

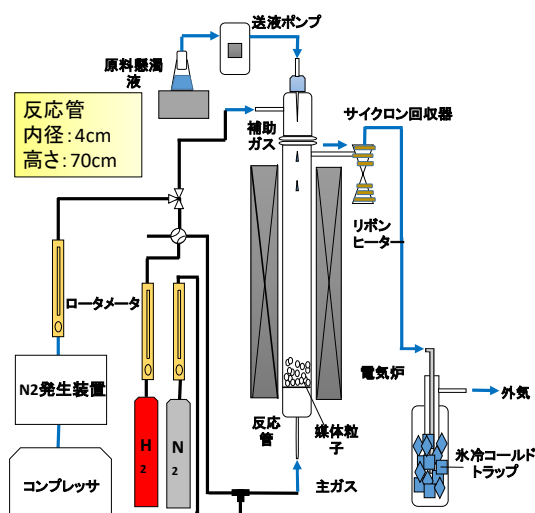


図3 流動層滴下熱処理装置の概略図

表2 流動層滴下熱処理の操作条件 (流動化ガス: 20% H_2/N_2)

操作因子	条件
層内温度 [°C]	600, 700, 800
空塔基準ガス速度 [m/s]	10 U_{mf}
補助ガス速度 [L/min]	5.0
媒体粒子径(アルミボール) [mm]	0.3
媒体粒子静止層高 [m]	0.1
原料濃度 [g-HAp/100g- H_2O]	1.0
原料供給速度 [mL/h]	100
原料供給時間 [h]	3.0

表2における U_{mf} とは媒体粒子の最小流動化速度を表し、600, 700, 800°Cにおける近似値はそれぞれ 0.0584, 0.0547, 0.0517 m/s である。

4. 研究成果

(1) Fe/HAp および Fe-HAp 触媒

① XRD 分析結果

図4に各触媒の XRD 分析結果を示す。Fe/HAp 触媒は Fe 含有量が増加した場合も結晶性の変化はほとんど見られなかった。また検出ピークは HAp と一致し、Fe に関連するピークは確認できなかった。

一方、Fe-HAp 触媒は Fe 含有量が増大するにつれて HAp の検出ピークは小さくなり、結

晶性が低下した。検出ピークは Fe/HAp と同様 HAp と一致し、Fe に関連するピークは確認できなかった。

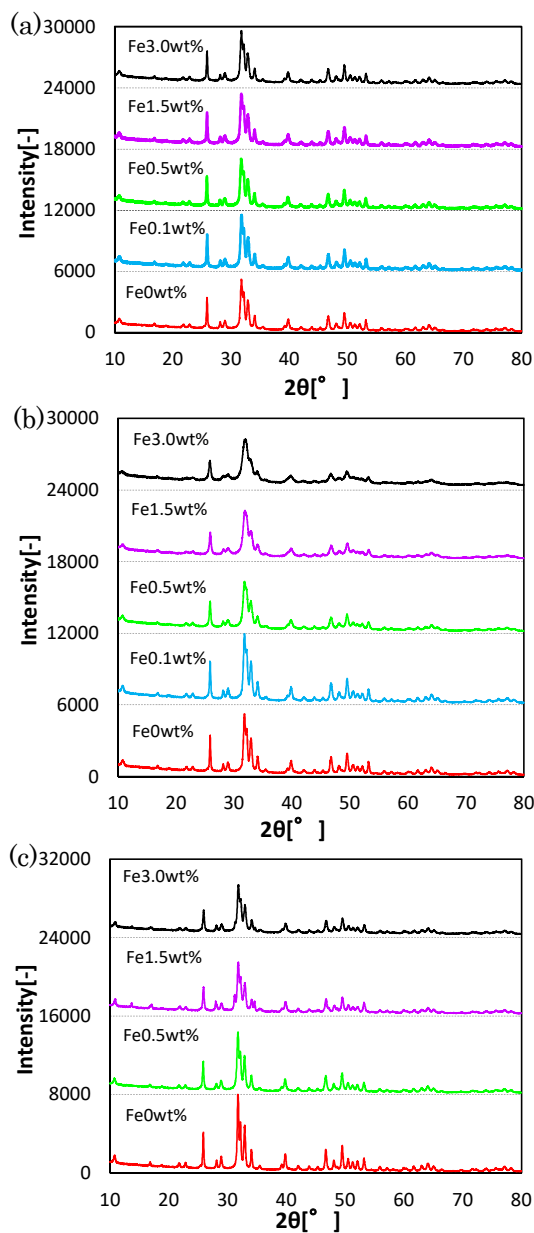


図4 合成した各触媒の XRD パターン : (a) Fe/HAp (550°C 焼成), (b) Fe-HAp (550°C 焼成), (c) Fe-HAp (750°C 焼成)

② プロパン酸化脱水素試験結果

図5に各触媒のプロパン酸化脱水素における各ガス成分への選択率の変化を鉄含有量とともに示す。鉄含有量が 1.5wt% を越えて増加すると CO_2 への選択率が増加し、プロピレン (C_3H_6) 選択率は逆に減少しているのが分かる。ただ、どの触媒であっても、鉄が全くない場合に比べて微量 (0.1~0.5 wt%) でも存在する方がプロピレン選択率の向上が見られる。

図6に各触媒のプロパン酸化脱水素におけるプロパン転化率、プロピレン選択率、プロピレン収率の変化を鉄含有量とともに示す。

触媒活性の指標としてプロピレン収率に着目すると、各触媒においてプロピレン収率を最大にする鉄含有量が存在した。鉄含有量の最適値は触媒の種類や使用前の熱処理温度に依存するものの、0.5~1.5 wt%の範囲にあることが分かった。これは余剰汚泥のリンを活用して HAp を合成する際の鉄分混入量に相当し、酸抽出液の活用を模擬して酸側から水酸化カルシウムの添加により合成した Fe-HAp 触媒 (Toyama C.) とさほど変わらないプロピレン収率が示された。

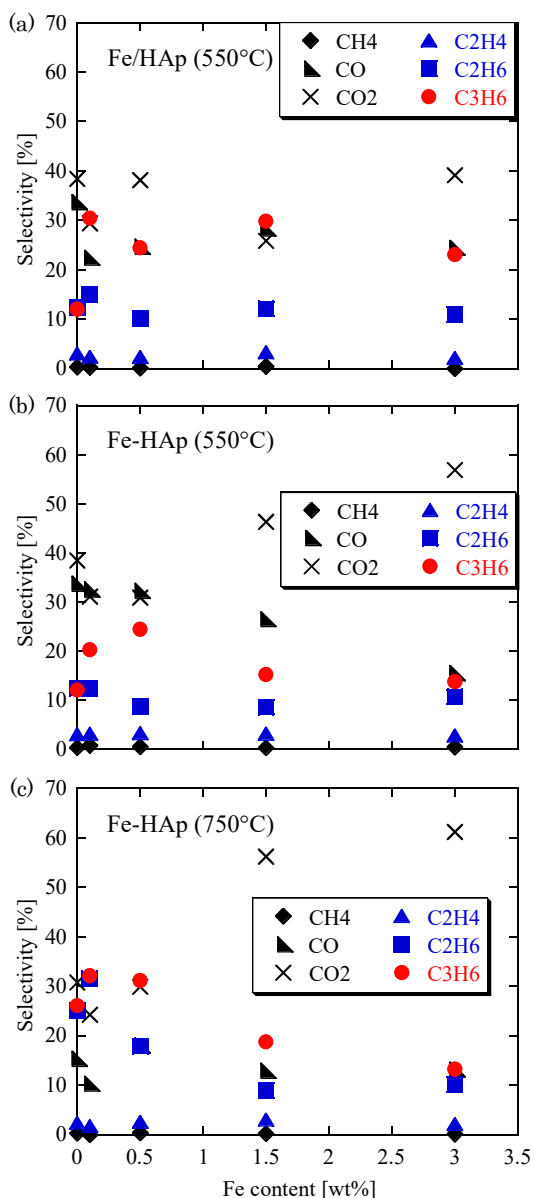


図 5 各触媒の PODH 試験におけるガス組成: (a) Fe/HAp (550°C 焼成), (b) Fe-HAp (550°C 焼成), (c) Fe-HAp (750°C 焼成)

担持型触媒 (Fe/HAp) に比べ、熱処理を施している複合型触媒 (Fe-HAp) の方が高いプロピレン収率が得られている。空気雰囲気下でのマッフル炉による熱処理の場合、プロピレン収率の最大値は 4.7%であり、0.5 wt%の鉄を含む複合型触媒 (Fe-HAp) を 550°C で 1

h 空気雰囲気下で熱処理したもので実現されている。

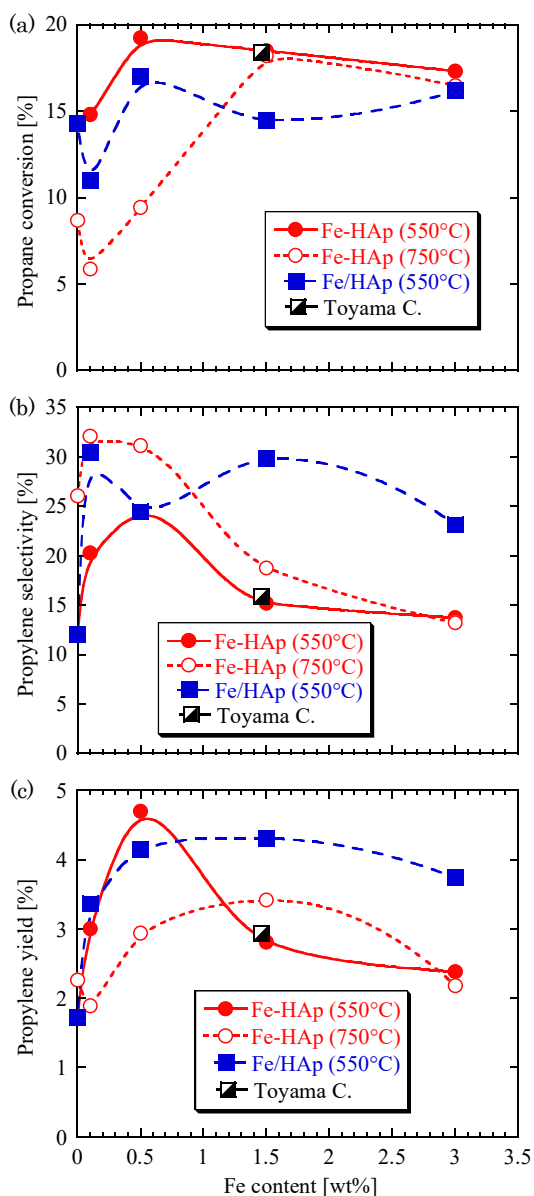


図 6 PODH 試験における各触媒の(a)プロパン転化率, (b)プロピレン選択率, (c)プロピレン収率

(2) Fe-HAp-d 触媒

各温度にて流動層滴下熱処理で合成した Fe-HAp-d 触媒のプロピレン収率を図 7 に示す。比較として、鉄含有量 0.5 wt% の Fe-HAp 触媒を 100%H₂ 雰囲気下で 1h マッフル炉で熱処理したものについても示す。

Fe-HAp-d 触媒のプロピレン収率は熱処理時の流動層温度に大きく影響し、鉄含有量が異なるとその変化の挙動も異なった。しかしいずれの条件でも 100%H₂ のマッフル炉熱処理の触媒のプロピレン収率を上回ることにはなかった。雰囲気ガスの還元性が 20%H₂ と低かったためと推察される。一方で流動層温度が 700°C の結果を比較すると、鉄含有量が少ないほどプロピレン収率が高い。鉄含有量の

コントロールと図3の方法が触媒活性を高めることを本研究で明らかにすることができたため、現在特許出願中である。

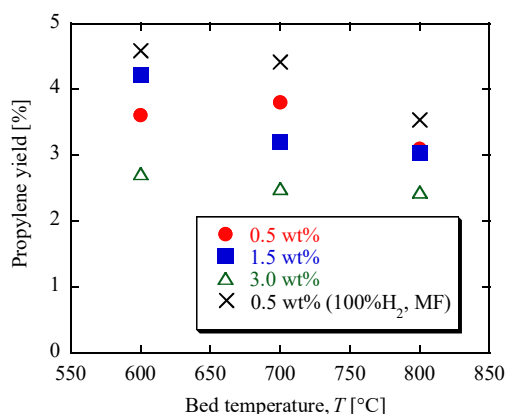


図7 各 Fe-HAp-d 触媒の PODH 試験におけるプロピレン収率 (MF はマッフル炉 1 h の熱処理を表す)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 吉永 浩, 中里 勉, 甲斐 敬美, 袋布 昌 幹, 高松 さおり: プロパン酸化脱水素における金属含有水酸アパタイトの触媒性能, 化学工学会第 81 年会, 関西大学千里山キャンパス (大阪府吹田市) (2016.3.13~15)
- ② H. Yoshinaga, T. Nakazato, T. Kai, S. Takamatsu, M. Tafu: Investigation of catalytic performance in propane oxidative dehydrogenation over iron-containing hydroxyapatite catalysts for utilization of unused phosphorous resources, 10th International Forum on Ecotechnology, 屋久島環境文化センター(鹿児島県熊毛郡屋久島町) (2015.12.19~20)
- ③ T. Nakazato, H. Yoshinaga, T. Kai, S. Takamatsu, M. Tafu: Ferric ion addition to hydroxyapatite for use as catalyst in oxidative dehydrogenation of propane, 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering, E-DA Royal Hotel(高雄市, 台湾) (2015.11.5~7)
- ④ 吉永 浩, 中里 勉, 甲斐 敬美: 生体鉱物カルシウムを原料とした水酸アパタイト触媒によるプロパン酸化脱水素, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場(福岡県北九州市) (2015.6.27)
- ⑤ A. Nomura, M. Tafu, S. Takamatsu: Preparation of hydroxyapatite (HA) from iron and sulfate containing phosphate solution, 9th International Forum on

Ecotechnology, ホテルオアシティ共和(沖縄県宮古市) (2014.12.20~23)

- ⑥ 吉永 浩, 中里 勉, 甲斐 敬美: 異なるカルシウム源より合成された水酸アパタイトのプロパン酸化脱水素触媒としての利用, 第 23 回アパタイト研究会, 富山県民共生センター「サンフォルテ」(富山県富山市) (2014.12.11~12)
- ⑦ 吉永 浩, 中里 勉, 甲斐 敬美: 生体鉱物由来水酸アパタイト触媒のプロパン酸化脱水素特性, 化学工学会第 46 回秋季大会, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市) (2014.9.17~19)
- ⑧ 中里 勉: 廃棄物資源化から出発する炭化水素改質触媒の開発, イノベーション・ジャパン 2014 ~大学見本市&ビジネスマッチング~, 東京ビッグサイト(東京都江東区) (2014.9.11~12)
- ⑨ 吉永 浩士, 中里 勉, 甲斐 敬美: 卵殻由来水酸アパタイト触媒のプロパン酸化脱水素特性, 第 25 回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, ANA ホリデイ・インリゾート宮崎(宮崎県宮崎市) (2014.7.25~26)
- ⑩ 吉崎 詩織, 野村 梓, 袋布 昌 幹, 高松 さおり, 豊嶋 剛司, 丁子 哲治: アルミニウムイオンの反応性を用いた未利用リン資源回収と, 回収物の機能性評価, 第 52 回セラミックス基礎科学討論会, ウィンクあいち(愛知県名古屋) (2014.1.9~10)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 水酸アパタイト触媒の製造方法
 発明者: 中里 勉
 権利者: 鹿児島大学
 種類: 特許
 番号: 特願 2016-231804
 出願年月日: 平成 28 年 1 月 29 日
 国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中里 勉 (NAKAZATO, Tsutomu)
 鹿児島大学・学術研究院理工学域工学系・准教授
 研究者番号: 30323330

(2) 研究分担者

袋布 昌 幹 (TAFU, Masamoto)
 富山高等専門学校・物質化学工学科・教授
 研究者番号: 50270244