

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3937006号

(P3937006)

(45) 発行日 平成19年6月27日(2007.6.27)

(24) 登録日 平成19年4月6日(2007.4.6)

(51) Int. Cl.

F I

**C O 7 B 35/06 (2006.01)**  
**A 6 2 D 3/00 (2007.01)**  
**B O 1 J 27/199 (2006.01)**  
**B O 1 J 35/02 (2006.01)**  
**C O 2 F 1/32 (2006.01)**

C O 7 B 35/06  
 A 6 2 D 3/00 Z A B  
 B O 1 J 27/199 M  
 B O 1 J 35/02 J  
 C O 2 F 1/32

請求項の数 1 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-232707 (P2001-232707)  
 (22) 出願日 平成13年7月31日(2001.7.31)  
 (65) 公開番号 特開2003-40805 (P2003-40805A)  
 (43) 公開日 平成15年2月13日(2003.2.13)  
 審査請求日 平成15年3月24日(2003.3.24)

(73) 特許権者 301021533  
 独立行政法人産業技術総合研究所  
 東京都千代田区霞が関1-3-1  
 (72) 発明者 堀 久男  
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
 人産業技術総合研究所つくばセンター内  
 (72) 発明者 永長 久寛  
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法  
 人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官 富永 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素系有機化合物の光分解法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素の存在下、フッ素系有機化合物と光触媒を含む水層に光照射することによりフッ素系有機化合物を分解させる方法であって、前記フッ素系有機化合物が、フルオロアルキルカルボン酸、フルオロアルキルスルホン酸及びフルオロアルコールから選ばれる1種以上であり、前記光触媒が、ヘテロポリ酸化合物であることを特徴とするフッ素系有機化合物の光分解法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、大気中の濃度が増加して環境問題化しつつある難分解性のトリフルオロ酢酸等のフッ素系有機化合物を分解する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、大気中においてトリフルオロ酢酸等の、水溶性で難分解性の比較的分子量のフッ素系有機化合物の濃度が次第に増加してきており、環境問題となりつつある(A. Jordanほか著、Environmental Science and Technology, 33巻, 522-527ページ、1999年)。この発生源は、自然界にあるのか、あるいは電子部品や界面活性剤、医療用材料等として広範囲に用いられ使用量が増加しているフッ素系有機化合物に由来しているのか議論されている。また、これらのフッ素系有機化合物は反応性に乏しいことから人体には無害なものと

推定されてきたが、パーフルオロ化合物は体内に蓄積し有毒であるとの指摘が出はじめ、2000年5月にはパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)を製造・販売していた有力企業がその製造を中止し、米国では大きな話題となった。

【0003】

これらのフッ素系有機化合物に関しては、炭素-フッ素結合を切断できる有効な処理技術は未だに開発されていない。現在、有機物を光分解できる触媒として二酸化チタンが知られ利用されているが、これをもってしてもトリフルオロ酢酸を分解させることは困難であり、今後廃棄物として大きな問題となることが予想され、フッ素系有機化合物を処分する分解処理技術の開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の技術における上記した実状のもとになされたものであって、難分解性のフッ素系有機化合物を安全かつ効率的に分解させる処理方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、光触媒を含む水中に水溶性のフッ素系有機化合物と光触媒を入れて、特定の条件下に、光照射するとフッ素系有機化合物が分解することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、酸素の存在下、フッ素系有機化合物と光触媒を含む水層に光照射することによりフッ素系有機化合物を分解させることを特徴とするフッ素系有機化合物の光分解法が提供される。その際、光触媒としては、ヘテロポリ酸化合物を用いる。

【0006】

本発明において、分解処理の対象とするフッ素系有機化合物としては、フルオロアルキルカルボン酸類、フロオロアルキルスルホン酸類及びフルオロアルコール類から選ばれる1種以上であることが好ましい。

また、本発明によれば、上記光分解法で生成するフッ化物イオンから得られるフッ化カルシウムを用いて形成されたことを特徴とする建材が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明は、水溶性で難分解性の比較的低分子量のフッ素系有機化合物を分解処理することにより、フッ素系有機化合物の大気への流出に伴う環境問題の解消に寄与するものである。さらに、その分解により生成するフッ化物イオンは、カルシウムを含む化合物と化学反応させてフッ化カルシウムを合成し、これを建材、特に建材ボード等として再利用しようとするものである。

【0008】

本発明において、分解処理の対象とするフッ素系有機化合物は、フッ素原子を少なくとも一個有する水溶性の低分子量有機化合物であって、広範な技術分野に利用されているカルボキシル基、水酸基、スルホン酸基等の水と親和性を有する官能基を持つ化合物である、トリフルオロ酢酸を代表とする炭素数1～5程度のフルオロアルキルカルボン酸、フロオロアルキルスルホン酸及びフルオロアルコールから選ばれる1種以上のフッ素系有機化合物である。

【0009】

本発明に用いる光触媒としては、式  $AM_xO_y$  で示されるヘテロポリ酸化合物が用いられ、これはポリ酸イオン  $(M_xO_y)^{n-}$  と対イオン  $(A^{n+})$  から構成される。

上記式中、Mは遷移金属(4A～7A元素)であり、モリブデン、バナジウム、タングステン、チタン、アルミニウム、ニオブ、タンタル等である。対イオン  $A^{n+}$  は、アンモニウムイオンや水素イオン、金属イオン(リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム等)である。また、x及びyは、それぞれ原子数である。具体的には、 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ 、 $H_3MoO_4$ 、 $H_6P_2W_{18}O$

10

20

30

40

50

6.2 等が例示される。

#### 【0010】

光触媒及び分解対象物の使用量については、分解の難易度や操作条件等によって適宜採択できるが、通常、光触媒は、水層中に0.0001~100mol/l、望ましくは0.001~10mol/lの範囲で導入する。この場合、光触媒は水に十分に溶解している水溶液であることが好ましい。また、フッ素系有機化合物は、光触媒の1~10,000モル倍、望ましくは1~50モル倍を導入する。その後、酸素ガスを常圧下でバブリングするか、反応容器内を酸素で1MPa程度に満たしてもよい。

反応系の温度は15~90、好ましくは25~50の範囲であり、また、その圧力は0.1~30MPa、好ましくは0.5~20MPaの範囲である。

10

#### 【0011】

光照射条件は特に制約されないが、照射する光の波長は、通常、光触媒の吸収スペクトル領域である200~800nm、好ましくは250~400nmであることが好ましい。また、光源の種類には特に制限されず、所望とする光の波長に応じて水銀灯、キセノンランプ、重水素ランプ、太陽光等を適宜使用すればよい。さらに、光照射時間も特に限定されるものではないが、1~7日程度が望ましい。

#### 【0012】

次に、本発明の分解反応を行う方法について、例を挙げて説明する。

まず、光照射可能な反応容器の底部に、水、光触媒及びフッ素系有機化合物を入れ、次いで、ここに酸素を導入する。光触媒としてヘテロポリ酸化合物を用いる場合、水に溶解すると強酸性となるため、反応容器としては耐酸性のある耐圧性材質の容器からなるものを用いることが好ましく、例えば、インコネル製、金等をコーティングしたステンレス製などが常用される。

20

#### 【0013】

反応器に光の導入孔として設けられる窓材としては、生成するフッ化物イオンによる腐食に耐え得るサファイア等で形成することが好ましい。このようにすることによって、フッ素系有機化合物は、触媒分子と反応して光分解が行われ、一定時間の光照射後、反応容器内の分解物と生成物をそれぞれ回収する。

#### 【0014】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

30

##### 実施例1

ヘテロポリ酸錯体として $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ の $1.55 \times 10^{-4}$ モルとトリフルオロ酢酸 $1.55 \times 10^{-3}$ モルと水23mLをサファイア窓付きアルミナコーティングしたステンレス製耐圧反応器(内容量200mL)に入れた。ここに全圧が0.5MPaになるまで酸素ガスを導入した。これをマグネチックスターラーで攪拌しながら25で高圧水銀ランプにより250nm以上の光を7日間にわたって照射して光分解反応を行った。

この反応の終了後、常圧に戻して水層および残留固形物をメスフラスコに入れ、これを水で希釈して均一になった溶液を、イオン排除クロマトグラフィーで分析し、溶液内に残存するトリフルオロ酢酸量を測定した。また、生成フッ化物イオン量についてはイオンクロマトグラフィーにて測定した。その結果、85時間経過後には、トリフルオロ酢酸の約50%が分解していた。一定時間光照射後のトリフルオロ酢酸の残存量とフッ化物イオンの生成量について、得られた結果を図1に示した。

40

#### 【0015】

##### 比較例1

実施例1において、光触媒を導入しなかったこと以外は、実施例1と同様にして光反応を行ったところ、トリフルオロ酢酸の分解は観測されなかった。

#### 【0016】

##### 【発明の効果】

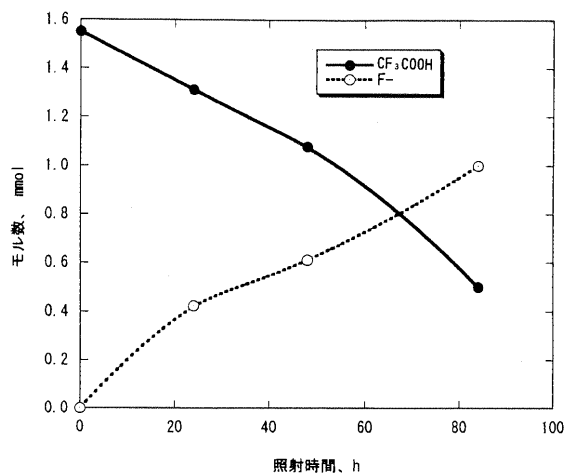
50

本発明によれば、酸素が共存している状態で、フッ素系有機化合物と光触媒を含む水層を光照射することによって、難分解性のフッ素系有機化合物を安全にかつ効率的に分解させることができるから、環境問題の解消に貢献できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られたトリフルオロ酢酸の分解による減少とフッ化物イオンの生成の状態を示すグラフである。

【図1】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
**C 0 2 F 1/72 (2006.01)** C 0 2 F 1/72 1 0 1  
**C 0 7 B 37/06 (2006.01)** C 0 7 B 37/06  
**C 0 7 C 53/18 (2006.01)** C 0 7 C 53/18

(56) 参考文献 特表平 0 5 - 5 0 3 2 5 2 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 1 4 4 1 3 7 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 2 3 0 6 1 9 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 2 3 0 6 2 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 3 0 0 2 6 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 3 2 7 0 8 9 ( J P , A )  
Chemical Abstracts, vol.126, abs.no.94445

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07B 35/06

CAplus(STN)