

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4247780号
(P4247780)

(45) 発行日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int. Cl.	F 1	
B O 1 J 35/02 (2006.01)	B O 1 J 35/02	Z A B J
B O 1 D 53/86 (2006.01)	B O 1 D 53/36	G
B O 1 J 27/10 (2006.01)	B O 1 D 53/36	J
B O 1 J 27/12 (2006.01)	B O 1 J 27/10	A
C O 7 B 35/06 (2006.01)	B O 1 J 27/12	A
請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-83950 (P2003-83950)
 (22) 出願日 平成15年3月25日(2003.3.25)
 (65) 公開番号 特開2004-290747 (P2004-290747A)
 (43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)
 審査請求日 平成18年2月10日(2006.2.10)

(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
 (73) 特許権者 502316706
 特許技術開発株式会社
 東京都港区新橋二丁目12番5号 池伝ビル9階
 (73) 特許権者 592072377
 日本ヘルス工業株式会社
 東京都新宿区東五軒町3番25号
 (74) 代理人 100071825
 弁理士 阿形 明
 (74) 代理人 100095153
 弁理士 水口 崇敏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規光触媒及びそれを用いた有害有機物質の無害化処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハロゲン化水素酸処理した溶融石英からなる光触媒。

【請求項2】

ハロゲン化水素酸がフッ化水素酸である請求項1記載の光触媒。

【請求項3】

有害有機物質と酸素との混合物に放射光を照射しながらハロゲン化水素酸処理した溶融石英からなる光触媒に接触させ、光分解することを特徴とする有害有機物質の無害化処理方法。

【請求項4】

有害物質が有機ハロゲン化合物である請求項3記載の有害有機物質の無害化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、広い波長領域にわたる放射光に感応し、有害有機物質を光分解して効果的に無害化するための新規な光触媒及びそれを用いた有害有機物質の無害化処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

通常、非常に高いエネルギーを与えなければ進行しない反応を、光によって電子励起状態

を生じる触媒を存在させることにより、きわめて低いエネルギーで進行させる反応を一般に光触媒反応といい、この際用いる触媒を光触媒という。

【0003】

この光触媒としては、これまで酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、酸化タンゲステンなどのいわゆる半導体触媒や、ルテニウムピリジル錯体のような金属錯体触媒が知られているが、これらの中で酸化チタンは最も安定性が高く、しかも生物毒性をほとんど示さないので、各種の化学反応や、環境浄化のための光触媒として広く用いられている。

【0004】

この酸化チタンは、400nm付近の近紫外光の照射によって充満帯にある電子が伝導帯に励起されることにより電荷分離を生じ、このようにして生じた電荷サイトで、水酸ラジカルやスーパーオキシドアニオンが発生し、これらの強力な酸化作用で、有機ハロゲン化合物やNOxのような環境汚染物質を分解する。

【0005】

しかしながら、酸化チタンが光触媒能を発揮しうるのは、400nm付近の波長域のみであり、それ以外の波長域では光触媒として作用しない。このことは、酸化チタン以外の光触媒についても同様であり、それ自体の光吸収領域でしか触媒作用を示さない。したがって、これまで知られている有害有機物質を分解するための光触媒は、太陽光のような広い波長領域にわたる光に対する利用効率が低く、使用範囲が制限されるのを免れない。

【0006】

他方、触媒としてシリカを用いてエチレンを光酸化する方法（非特許文献1参照）、シリカ又はマンガン担持シリカの存在下でプロペンをガス状酸素によりエポキシ化する方法（非特許文献2参照）など、シリカを光触媒として用いることも知られているが、これらの方法における反応は、光源として超高圧水銀ランプを用いてはじめて進行する上に、変換率も28.9%と低く、実用化するには必ずしも満足しうる方法とはいえなかった。

【0007】

【非特許文献1】

「スタディズ・イン・サーフェイス・サイエンス・アンド・キャタリストツ (Studies in Surface Science and Catalysts)」、第130巻、2000年、p.1955-1960

【非特許文献2】

「ジャーナル・オブ・キャタリストツ (J. Catalysts)」、第171巻、1997年、p.351-357

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、太陽光に対する光吸収がほとんど認められず、広い波長領域において高い利用効率で環境汚染の原因となる有害有機物質を分解しうる光触媒を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、広い波長領域にわたる放射光に作用する新規な光触媒を開発するために鋭意研究を重ねた結果、これまで光触媒として全く注目されていなかった溶融石英をハロゲン化水素酸で処理すると光触媒としての作用を生じ、しかも意外にも太陽光のような紫外部から可視部にわたる広い波長領域にわたる放射光に対して高い利用効率を示すこと、及びこの光触媒を用いれば環境汚染の主な原因となる各種有害有機物質を分解して無害化しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、ハロゲン化水素酸処理した溶融石英からなる光触媒、及び有害有機物質と酸素との混合物に放射光を照射しながらこの光触媒と接触させ、光分解することの特徴とする有害有機物質の無害化処理方法を提供するものである。

【0011】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】

本発明の光触媒は、実質上、ハロゲン化水素酸処理した溶融石英を主体として構成されるものであるが、この溶融石英は、天然由来の酸化ケイ素源、例えば石英又はケイ砂を原料として、不純分濃度が50ppm以下になるように厳格に制御された条件下で溶融し、固化させて得られる透明な溶融ガラスである。このものは、 SiO_2 99.995質量%以上の純度を有し、不純分として、例えば、Al:14ppm以下、As:0.1ppm以下、B:0.2ppm以下、Ca:0.6ppm以下、Cd:0.01ppm以下、Cr:0.05ppm以下、Cu:0.05ppm以下、Fe:0.5ppm以下、K:0.6ppm以下、Li:0.6ppm以下、Mg:0.1ppm以下、Mn:0.7ppm以下、Na:0.7ppm以下、Ni:0.1ppm以下、P:0.2ppm以下、Sb:0.003ppm以下、Ti:500ppm以下、Zr:0.8ppm以下などを含んでいる。また、このものは、赤外吸収スペクトル分析においてOH種の強い吸収を示す。このような溶融石英は、ジェネラルエレクトリック社(GE社)から、製品名クオーツGE124、144、214、219、224、254などとして市販されている。

10

【0012】

次に、この溶融石英のハロゲン化水素酸処理は、例えば溶融石英を、ハロゲン化水素酸水溶液に浸漬したのち、水洗乾燥することによって行われる。この際用いるハロゲン化水素酸としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸などがあるが、特にフッ化水素酸が好ましい。これらのハロゲン化水素酸は、1~50質量%濃度、好ましくは5~20質量%濃度の水溶液として用いられる。このハロゲン化水素酸処理に要する時間は、使用するハロゲン化水素酸の種類及びその水溶液中の濃度により変わり、一般に高濃度の水溶液を用いれば短時間でよく、低濃度の水溶液を用いれば長時間を要するが、通常5~60分間の範囲で選ばれる。

20

【0013】

このようにして得られる本発明の光触媒は、密度 $2.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ のち密な固体であり、その形状は所望に応じ、板状、粒状、粉末状、ブロック状、繊維状など任意に形成させることができる。

【0014】

本発明の光触媒は、放射光の照射により有害有機物質を分解する作用を有するが、この有害有機物質としては、特にトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロジフルオロメタン、トリブロモメタン、ポリクロロビフェニル(PCB)のような環境汚染の原因となる有機ハロゲン化合物を挙げることができるが、そのほかに、トルエン、キシレンのような芳香族化合物やホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのようなアルデヒド類や、エタンジチオールのような含硫黄化合物などに対しても有効である。

30

【0015】

本発明の光触媒を用いて有害有機物質を分解し、無害化するには、有害有機物質に酸素を混合し、この混合物に放射光を照射しながら光触媒に接触させる。

これまでの TiO_2 や ZnO のような半導体光触媒は、有害有機物質の光吸収領域においてのみ、その分解能力を示すが、それ以外の波長の光では、触媒能力を発揮しないため、太陽光のような自然光を用いた場合、光の利用効率が低くなるのを免れないが、本発明の光触媒は、光吸収をほとんど示さない波長の光によっても有害有機物質を分解することができるので、広範囲の波長領域の放射光、例えば、紫外光や可視光を用いることができる。

40

【0016】

すなわち、紫外光の波長領域は200~400nm、可視光の波長領域は400~800nmと考えられているが、本発明の光触媒は200~800nmという広範囲の波長領域の放射光を用いることができる。有機ハロゲン化合物を高効率で分解させる場合には、240~500nmの波長領域の放射光を用いるのが好ましい。

【0017】

また、これらの放射光を人工的に発生させる光源としては、例えば放射光源として慣用さ

50

れている紫外線ランプ、キセノンランプ、蛍光灯、白熱灯などを挙げることができる。

【0018】

本発明の光触媒を用いて有害有機物質の光分解を連続的に行う場合は、この有害有機物質を酸素とともに流体、例えば気体又は液体に担送させて、光触媒に接触させるが、この場合に用いる流体としては、有害有機物質の光分解を阻害するものでない限り、特に制限はない。しかしながら、大量に入手可能で、環境汚染の原因とならないという点で、気体としては窒素ガス、液体としては水が好ましい。

【0019】

有害有機物質の光分解に際し、これに混合させる流体の酸素濃度については、特に制限はない。この濃度が大きいほど有害有機物質の分解効率は高くなるので好ましいが、流体が気体の場合、コスト的な面で空気を用いるのが好ましいため、酸素濃度は約20体積%になるし、また液体の場合は、同様の理由で水が用いられるので、酸素濃度は4.9体積%（標準状態）となる。

他方、有害有機物質に対する酸素の割合としては、有害有機物質の分子中に含まれる炭素原子1個に対して酸素分子少なくとも2個の割合が好ましいが、特に制限はない。

【0020】

本発明方法において、有害有機物質と酸素との混合物を光触媒に接触させる方法としては、密閉容器中に両者を封入して、流体の熱運動で流体と光触媒表面とを接触させるバッチ方式及び流体を強制的に流動させて流体と光触媒表面を接触させる流動方式のいずれも用いることができる。

【0021】

次に、添付図面に従って光触媒を用いて有害有機物質を光分解し、無害化する方法を説明する。

図1は、本発明方法を実施するのに好適な装置の1例を示す縦断面図であり、ガラス製円筒型密閉容器1中に、表面を光触媒すなわち八口ゲン化水素酸処理した無定形石英ガラス管2を外套とした低圧水銀灯3が配置され、この両端が密閉容器1の端部4, 4'により支持された構造を有している。

【0022】

有害有機物質は、流体すなわち気体又は液体に担送されて供給口5から密閉容器1内に流入し、酸素導入口6から導入された酸素と混合され、光触媒2と接触したのち、排出口7より外部へ排出される。この間、有害有機物質と酸素との混合物は、低圧水銀灯3からの放射光の照射を受け、光分解が進行し、無害化が行われる。

【0023】

この装置は、光の照射用石英あるいは石英ガラスの窓を備えたシリカの充填層に有害有機物質と酸素を含有した流体を供給口5から供給し、該充填層と流体を接触させた後、排出口7から流出し得る構造にすることもできる。この装置における流体の供給方法としては、入口側に加圧ポンプを設ける方法、あるいは、出口側に減圧ポンプを設ける方法が一般的であるが、気体の場合のファンによる送風方法や液体の場合の重力流下方法などの他の流体供給方法を使用することができる。

【0024】

充填層の大きさと流体の流速は処理する有害有機物質の濃度及び照射光強度、処理装置構造などによって決まるもので、特定の数値で規定できるものではない。換言すれば、光分解処理をした流体中の有害有機物質濃度がほとんど検出されないような運転条件を設定すればよいことになる。

【0025】

この装置における光源としては、有害有機物質が光触媒表面に接触した場合に、該物質を分解させ得る照射光強度を発生できるものであればよく、特に制限はない。このようなものとしては、人工光源装置として通常の紫外線ランプ、キセノンランプ、蛍光灯や白熱灯を、また、自然光源装置として太陽光照射装置を挙げることができる。

【0026】

図2は、バッチ方式で行う場合に用いる装置の1例を示す縦断面図で、光触媒2を装した光照射用窓（石英又は石英ガラスで外部と隔離）8を備えた密閉容器1の中にバルブを備えたガス導入口9から有害有機物質と酸素との混合物を封入し、光照射用窓8を通して、有害有機物質が消失するまで放射光を照射したのち、バルブを備えたガス排出口10から分解生成物を含むガスを取り出す。このようにすれば、余計な操作を行うことなく、簡単に無害化を達成することができる。上記の光照射用窓8は、平面状、曲面状、円筒状など任意の形状に形成させることができる。

【0027】

この装置は、光照射可能な石英又は石英ガラス製の窓を有し、かつ光触媒を保持する部分を内部に有する密閉容器であればよいから、低コストで作製可能であり、また、太陽光を利用できることから、ランニングコストも低くすることができる。

10

【0028】

以上、いずれの装置を用いても、反応する温度については、特に制限はなく、-30から550の範囲内で任意に選ぶことができる。また、この分解反応は、大気圧下で十分進行するが、所望ならば加圧して反応を促進させることもできる。

このようにして、光強度0.1~1.0 mW/cm²、照射時間40~360分の条件下で、分解率100%を達成することができる。

【0029】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによりなんら限定されるものではない。

20

【0030】

なお、各実施例の実験は図3に示す反応装置を用い、以下の(a)ないし(i)の順序に従って操作して行った。

【0031】

(a) 反応容器R内の受光用窓Wに一致させるように触媒試料CSを乗せた試料皿SPをセットする。

【0032】

(b) 真空ポンプPを駆動して、二方コックC1、C2を開ける。また、三方コックCTをコックC2と圧力検出器Gとが導通状態となるように開ける。そして、二方コックC1から三方コックCT1と圧力検出器G間に存在するガス（残存空気）を排気する。

30

【0033】

(c) 圧力検出器Gの指示値が1.0 Torr以下になったとき、コックC1を閉じる。

【0034】

(d) 酸素ガス供給用マスフロー・コントローラーFC1を20 ml/minに、また、窒素ガス供給用マスフロー・コントローラーFC2を80 ml/minに設定して駆動させると共に、それらのガスを反応容器Rへ導入できるように三方コックCT1とCT2を導通状態にする。

【0035】

(e) 酸素と窒素との混合ガスを混合ガス溜め器MRを介して反応容器Rに供給し、圧力検出器Gの指示値が大気圧力に到達したとき、三方コックCT1とCT2の導通状態を遮断する。

40

【0036】

(f) (b)から(e)の反応容器R内のガス交換（排気と供給）操作を3回繰り返す。4回目に酸素ガスと窒素ガスを反応容器Rに充填したら、二方コックC1とC2を閉じる。そして、真空ポンプP及びマスフロー・コントローラーFC1とFC2を停止する。

【0037】

(g) 有機物質（例：トリクロロエチレン）約1.0 μlをシリンジで反応ガス採取口Eから注入して、1hr保持する。1hr経過したとき、反応容器R内の充填ガス1.0 mlを反応ガス再採取口Eから採取し、そのガス濃度をガスクロで測定して有機物質の初期

50

充填量とした。

【0038】

(h) 光源 L S (例：低圧水銀灯) を点灯し、照射光 L B を受光用窓 W を通して触媒試料 C S へ当てる。

【0039】

(i) 所定時間光照射後、反応容器 R 内のガス 1.0 ml を採取し、ガスクロで有機物質の残存濃度を求め、初期充填量より減少した量を分解量とした。

なお、図中 H は反応容器のフリンジと蓋の留め金を示す。

【0040】

参考例 1

3 リットル体積ポリエチレン容器に、10 質量%濃度のフッ化水素水溶液 2 リットルを收容し、この中へ溶融石英製円筒管 (GE 社製、製品名「クォーツ GE 214」、密度 2.21 g/cm³) を浸漬し、25 において 10 分間振とうしたのち取り出し、水洗し、乾燥することにより、円筒型光触媒を製造した。この光触媒の全表面積は 1.4 × 10² cm² であった。

【0041】

参考例 2

参考例 1 で用いたのと同じ溶融石英製円筒管を 3 モル濃度 (11.0 質量%) の塩化水素水溶液に浸漬し、25 において 60 分間振とうしたのち、水洗し、乾燥することにより、円筒型光触媒を製造した。この光触媒の全表面積は 1.4 × 10² cm² であった。

【0042】

実施例

円筒型反応容器 (内径 45 mm、長さ 200 mm) の内部に参考例 1 又は 2 で製造した光触媒を配置し、これにトルエン (TLE)、アセトアルデヒド (ALD)、エタンジチオール (ETL) 又はトリクロロエチレン (TCE) を乾燥空気 (O₂/N₂ 体積比 = 1/4) とともに封入し、光源として低圧水銀灯 (線特殊光源 UVL-10、波長 230 nm 以上、試料表面における光強度 0.15 mW/cm²) を用い、24 において表 1 に示す照射時間で放射光を照射し、光分解させた。その結果を表 1 に示す。なお、比較のために市販光触媒 (TiO₂) を用いた場合の結果も併記した。

【0043】

【表 1】

光触媒 種類	全表面積 (cm ²)	照射条件		有機物質			単位時間、単位面積当りの分解速度 (μmol/分・cm ²)	
		時間 (分)	強度 (mW/cm ²)	種類	気相中濃度(μmol) 充填量	分解率 分解量 (%)		
参考例1	1.4 × 10 ²	880	0.15	TLE	9.4	2.56	27	2.1 × 10 ⁻⁵
参考例1	1.4 × 10 ²	1160	0.15	ALD	15	5.2	35	3.2 × 10 ⁻⁵
参考例1	1.4 × 10 ²	120	0.15	ETL	9.5	6	63	3.5 × 10 ⁻⁴
参考例1	1.4 × 10 ²	210	0.15	TCE	1.3	0.32	24	1.7 × 10 ⁻⁵
参考例1	1.4 × 10 ²	110	0.15	TCE	1.1	1.1	100	7.1 × 10 ⁻⁵
参考例1	1.4 × 10 ²	150	0.15	TCE	1.2	1.2	100	5.7 × 10 ⁻⁵
参考例1	1.4 × 10 ²	120	0.15	TCE	1.2	1.2	100	7.1 × 10 ⁻⁵
参考例1	1.4 × 10 ²	60	0.15	TCE	1.8	1.8	100	2.1 × 10 ⁻⁴
参考例2	1.4 × 10 ²	180	0.15	TCE	1.3	1.3	100	5.2 × 10 ⁻⁵
参考例1	1.4 × 10 ²	*510	0.19	TCE	8.9	0.77	8.6	1.1 × 10 ⁻⁵
市販光触媒	4.5 × 10 ⁵	150	0.15	TCE	0.58	0.58	100	8.3 × 10 ⁻⁹

* : 光源としてブラックライト (ナショナル FL 6 BL、6 W、試料表面での光強度 0.19 mW/cm²) を用いた。

【0044】

この表から分るように、本発明の光触媒を用いると、従来汎用されていた TiO₂ 光触媒を用いた場合に比べ、4 ~ 5 桁も速い分解速度で各種有害有機物質を光分解することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、ハロゲン化水素処理された溶融石英からなる、これまで知られていなかった新規光触媒を用いることにより、これまで知られている中で最も優れた光触媒とされている酸化チタン触媒に匹敵する分解率で有害有機物質を分解除去することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明光触媒を用いて、連続的に有害有機物質を光分解させるための装置例を示す縦断面図。

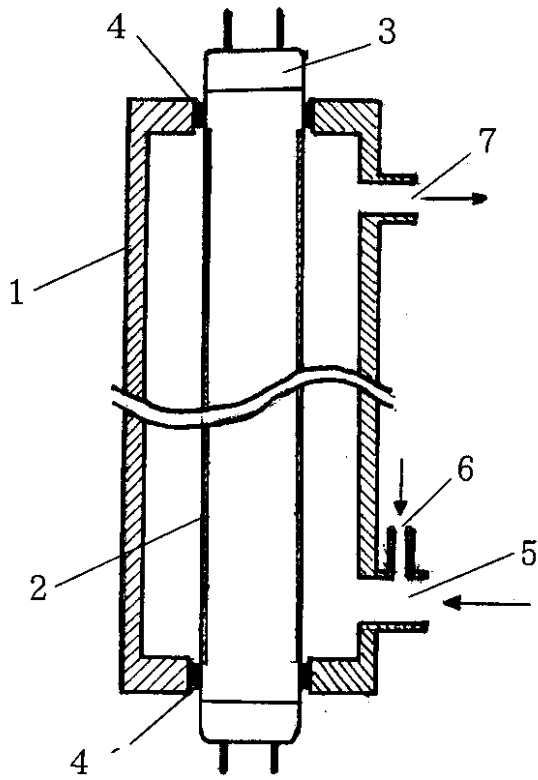
【 図 2 】 本発明光触媒を用いてバッチ式で有害有機物質を光分解させるための装置例を示す縦断面図。

【 図 3 】 実施例において用いた反応装置の説明図。

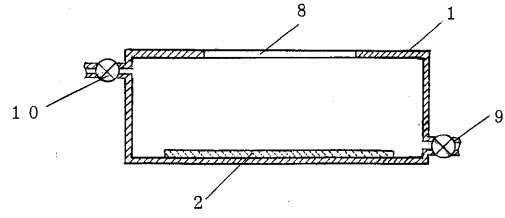
【 符号の説明 】

- | | | |
|---------|-----------------|----|
| 1 | 密閉容器 | |
| 2 | 光触媒 | |
| 3 | 光源 | |
| 5 | 流体供給口 | |
| 6 | 酸素導入口 | |
| 7 | 排出口 | |
| 8 | 光照射用窓 | |
| 9 | ガス導入口 | 20 |
| 10 | ガス排出口 | |
| R | 反応容器（覆い付） | |
| W | 受光用窓 | |
| CS | 触媒試料 | |
| SP | 試料皿 | |
| P | 真空ポンプ | |
| C1、C2 | 二方コック | |
| CT1、CT2 | 三方コック | |
| G | 圧力検出器 | |
| FC1、FC2 | マスフロー・コントローラー | 30 |
| MR | 混合ガス溜め器 | |
| E | 反応ガス採取口 | |
| LS | 光源 | |
| LB | 照射光 | |
| H | 反応容器のフリンジと蓋の留め金 | |

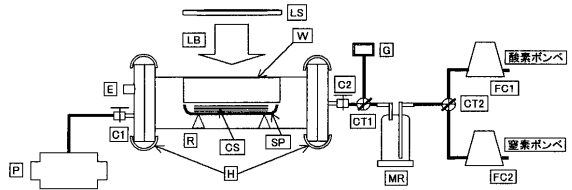
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 37/06 (2006.01) C 0 7 B 35/06
 C 0 7 B 37/06

- (72)発明者 市橋 祐一
 大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
- (72)発明者 矢澤 哲夫
 大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
- (72)発明者 蔵岡 孝治
 大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
- (72)発明者 阪口 享
 東京都新宿区余丁町14-4 NH市ヶ谷ビル3階 特許技術開発株式会社内
- (72)発明者 久保 典亮
 大阪府吹田市江坂町1-12-50 日本ヘルス工業株式会社内

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開2001-149775(JP,A)
 特開2000-288407(JP,A)
 特開2000-279905(JP,A)
 特開平08-155308(JP,A)
 特開2004-097929(JP,A)
 市橋祐一 他, 多孔質ガラスを用いた気相中のトリクロロエチレンの光分解方法, 第91回触媒討論会 討論会A予稿集, 2003年 3月20日, page.72

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 B01J 21/00 - 38/74
 B01D 53/86
 B01D 53/88