(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
2014 年 8 月 21 日(21.08.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/125995 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 23/72* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052787

(22) 国際出願日: 2014 年 2 月 6 日(06.02.2014)

(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 2013-026662 2013 年 2 月 14 日(14.02.2013) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 細木　康弘(HOSOGI, Yasuhiro); 〒9318577 富山県富山市西宮町３番１号　昭和タイタニウム株式会社内 Toyama (JP). 小宮　崇義(KOMIYA, Takayoshi); 〒9318577 富山県富山市西宮町３番１号　昭和タイタニウム株式会社内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 大谷　保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号　ブリヂストン虎ノ門ビル６階　特許業務法人大谷特許事務所 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, LT, 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, 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), 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)）

WO 2014/125995 A1

(54) **Title**: GRANULATED RUTILE TITANIUM OXIDE CATALYST AND METHOD FOR DECOMPOSING PLASTIC

(54) 発明の名称 : 顆粒状ルチル型酸化チタン触媒及びプラスチックの分解方法

(57) **Abstract**: Provided are: a titanium oxide catalyst which exhibits high decomposition efficiency and is less susceptible to the loss of the catalyst due to abrasion during a decomposition reaction; and a method for decomposing a plastic, which uses the titanium oxide catalyst. Specifically provided are: a granulated rutile titanium oxide catalyst which contains 80% by mass or more of granules having particle diameters of 1.2-1.5 mm and has a BET specific surface area of 0.1-0.4 m^2/g; the granulated rutile titanium oxide catalyst which is loaded with copper oxide; these granulated rutile titanium oxide catalysts, which are used for thermal decomposition of organic materials; and a method for decomposing a plastic, in which a plastic is mixed with one of the above-described granulated rutile titanium oxide catalysts and then heated.

(57) 要約:　分解効率が高く、かつ、分解反応中の摩耗による触媒の損失が少ない酸化チタン触媒、及び該酸化チタン触媒を用いたプラスチックの分解方法を提供する。具体的には、粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有量が８０質量％以上である、ＢＥＴ比表面積０．１～０．４ｍ^2／ｇの顆粒状ルチル型酸化チタン触媒、及び銅酸化物が担持された前記顆粒状ルチル型酸化チタン触媒、さらには、有機物の熱分解用であるこれらの顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を提供し、且つ、前記顆粒状ルチル型酸化チタン触媒とプラスチックを混合し、加熱することによるプラスチックの分解方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

顆粒状ルチル型酸化チタン触媒及びプラスチックの分解方法

技術分野

[0001] 本発明は、顆粒状ルチル型酸化チタン触媒及びプラスチックの分解方法に関する。

背景技術

[0002] 分解触媒とは、有機物を分解する触媒であって、熱分解触媒、酸化分解触媒、光触媒等が挙げられる。中でも、酸化チタンを用いた分解触媒は、安価で化学的安定性に優れ、高い触媒活性を有し、人体に無害であること等により、分解触媒として有用であることが知られている（例えば、特許文献１及び２参照）。具体的な利用方法としては、酸化チタンを用いた分解触媒の存在下に、廃プラスチックを紫外線照射しながら加熱することによって、該廃プラスチックをガス化する方法が知られている（例えば、特許文献３参照）。このような、酸化チタンを分解触媒として用いて廃プラスチックを熱分解する方法は、廃プラスチックの熱分解によるガス化を促進するために、通常、容器中に担体ガスを流通させながら、酸化チタンと廃プラスチック片とを攪拌下に加熱し、廃プラスチックを熱分解して、熱分解生成物である分解ガスを容器外に排出させるものである。従って、触媒として用いられる酸化チタン粒子が摩耗し、微粉化し、廃プラスチックの熱分解生成ガスと同伴して容器外に失われるため、再利用が難しく、かつ、繰り返しの触媒性能を得るためには摩耗によって損失した量の触媒を追加しなければならないという問題があった。また、酸化チタン粒子の微粉化に伴って、その粒度分布が変化し、廃プラスチックの分解効率が低下するという問題があった。

なお、分解効率の高い分解触媒としては、１．２ｍｍ以上が１～５０重量％、０．５～１．２ｍｍが４０～９０重量％、０．５ｍｍ以下が１～２０重量％という粒度分布の分解触媒などが提案されている（特許文献４参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００７－５１２６３号公報

特許文献2：特開２００６－３４６６５１号公報

特許文献3：特開２００２－３６３３３７号公報

特許文献4：特開２００５－２０５３１２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献４に記載の分解触媒、特に酸化チタン触媒を用いて廃プラスチックを熱分解させると、やはり分解触媒が摩耗によって損失してしまうこと、かつ、経時的に分解効率が低下してしまうため、工業的に実施するには更なる改良の余地があった。

そこで、本発明の課題は、分解効率が高く、かつ、分解反応中の摩耗による触媒の損失が少ない酸化チタン触媒、及び該酸化チタン触媒を用いたプラスチックの分解方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記の目的を達成すべく種々検討した結果、特定粒度分布を有し、かつ、一定以上の圧壊強度を持つ顆粒体である酸化チタン触媒であれば、分解効率が高く、かつ、分解反応中の摩耗による触媒の損失が少ないことを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

[0006] すなわち、本発明は次の［１］～［８］を提供するものである。

［１］粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有量が８０質量％以上である、ＢＥＴ比表面積０．１～０．４m^2／ｇの顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

［２］容積密度が１．１～１．７ｇ／ｍＬであり、かつ平均圧壊強度が１０～７０Ｎである、上記［１］に記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

［３］酸化チタン粉末を造粒した後、９００～１，２００℃で焼成して得られたものである、上記［１］又は［２］に記載の顆粒状ルチル型酸化チタン

触媒。

［４］ルチル型の結晶形態が７８質量％以上含まれている、上記［１］～［３］のいずれかに記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

［５］銅酸化物が担持された、上記［１］～［４］のいずれかに記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

［６］銅酸化物を除く前記顆粒状ルチル型酸化チタン触媒１００質量部に対する銅酸化物の担持量が、銅元素換算で１～１５質量部である、上記［５］に記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

［７］有機物の熱分解用である、上記［１］～［６］のいずれかに記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

［８］上記［１］～［６］のいずれかに記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒とプラスチックを混合し、加熱することを特徴とするプラスチックの分解方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、分解効率が高く、かつ、分解反応中の摩耗による触媒の損失が少ない顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を提供することができる。

さらに、銅酸化物を担持した顆粒状ルチル型酸化チタン触媒の場合、分解効率がより一層向上する。

発明を実施するための形態

[0008] ［顆粒状ルチル型酸化チタン触媒］

本発明の酸化チタン触媒は、粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有量が８０質量％以上である、ＢＥＴ比表面積０．１～０．４m^2／ｇの顆粒状ルチル型酸化チタン触媒（以下、単にルチル型酸化チタン触媒と略称することがある。）である。ここで、顆粒とは、粒子を造粒し、焼成することで得られたもののことを言う。また、顆粒状とは、前記顆粒の形状を有することを意味する。

本発明のルチル型酸化チタン触媒は、それ以外の結晶形態、例えばアナターゼ型やブルッカイト型の結晶形態を含んでいてもよいが、ルチル型の結晶

形態が主である必要がある。具体的には、ルチル型の結晶形態が好ましくは７８質量％以上、より好ましくは８０質量％以上、より好ましくは９０質量％以上、さらに好ましくは９５質量％以上、特に好ましくは実質的に１００質量％含まれている酸化チタン触媒を用いる。

本発明のルチル型酸化チタン触媒は、アナターゼ型酸化チタン及びブルッカイト型酸化チタン、並びに本発明の範囲外のルチル型酸化チタン触媒と比べて、分解効率に優れる。その理由は明らかではないが、空気中から酸素を得、得た酸素を有機物へ供給する反応が、ルチル型酸化チタンの存在下でより効率良く行われるためであると推測される。

[0009] 本発明のルチル型酸化チタン触媒は、粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有量が、好ましくは８５質量％以上、より好ましくは８８質量％以上、さらに好ましくは９０質量％以上である。粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有量が８０質量％未満であると、分解効率に乏しくなり、また、耐摩耗性が必ずしも高くはならない。粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有量の上限値に特に制限はないが、通常、９８質量％となり、多くの場合、９６質量％となる傾向にある。

また、ＢＥＴ比表面積は、前述の通り、０．１～０．４m^2／ｇが好ましい。ＢＥＴ比表面積が該範囲であれば、粒子の粒成長及び粒子間のネッキングが著しく生じており、分解効率が高く、かつ、耐摩耗性が高いものになる。同様の観点から、ＢＥＴ比表面積は、より好ましくは０．１２～０．４０m^2／ｇ、さらに好ましくは０．１４～０．４０m^2／ｇである。

本発明のルチル型酸化チタン触媒の容積密度は、好ましくは１．１～１．７ｇ／ｍＬ、より好ましくは１．３～１．７ｇ／ｍＬ、さらに好ましくは１．３～１．６ｇ／ｍＬである。この範囲であれば、有機物との接触頻度が高くなり、分解効率が高く、かつ、耐摩耗性が高いものとなる。さらに、本発明のルチル型酸化チタン触媒の平均圧壊強度は、好ましくは１０～７０Ｎ、より好ましくは１３～７０Ｎであって、この範囲であれば耐摩耗性に優れる。

[0010] 酸化チタン触媒の製造方法に特に制限はないが、例えば、四塩化チタンを原料として、気相法（四塩化チタンと酸素との気相反応により酸化チタンを得る方法）によって得られたものが好ましい。気相法で得られた酸化チタン触媒は、粒子径が均一であると同時に、製造時に高温プロセスを経由しているため、結晶性が高い。

ルチル型酸化チタン触媒としては、市販されている酸化チタン触媒を用いて調製することもできる。気相法で得られた酸化チタンの市販品（昭和タイタニウム株式会社製のルチル型酸化チタン「Ｆ－１０」等）を篩にかけて、ＢＥＴ比表面積０．１～０．４m^2／ｇであり、かつ粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有量を８０質量％以上とした酸化チタン触媒を用いることもできる。

また、市販品の酸化チタン触媒のうち、比表面積が大きくてルチルの結晶性が低いものを使用する場合には、焼成等を行って所定の比表面積及び粒径分布を有する酸化チタンにすればよい。焼成温度としては、好ましくは９００～１，２００℃、より好ましくは９００～１，１００℃である。焼成時間に特に制限は無いが、通常、好ましくは１０分～５時間、より好ましくは３０分～３時間、さらに好ましくは４５分～２時間である。

[0011] ［銅酸化物を担持した顆粒状ルチル型酸化チタン触媒］

本発明のルチル型酸化チタン触媒は、銅酸化物を担持させることによって、分解効率をさらに向上させることができる。なお、銅酸化物は、主に触媒表面に担持される。銅酸化物に特に制限は無いが、好ましくは酸化銅であり、より好ましくは二価の酸化銅である。

そこで、酸化銅を担持させるために用いられる銅化合物について以下に説明する。

（銅化合物）

本発明のルチル型酸化チタン触媒に銅酸化物を担持させるために用いる銅化合物は、一価の銅化合物であってもよいし、二価の銅化合物であってもよい。また、一価の銅化合物と二価の銅化合物を併用してもよい。

一価銅化合物としては、特に制限はないが、酸化銅（Ｉ）、硫化銅（Ｉ）、ヨウ化銅（Ｉ）、塩化銅（Ｉ）及び水酸化銅（Ｉ）から選択される少なくとも１種が好ましく挙げられる。中でも、酸化銅（Ｉ）がより好ましい。

二価銅化合物としては、特に制限はないが、水酸化銅（II）、酸化銅（II）、塩化銅（II）、酢酸銅（II）、硫酸銅（II）、硝酸銅（II）、フッ化銅（II）、ヨウ化銅（II）及び臭化銅（II）から選択される少なくとも１種が好ましく挙げられる。中でも硝酸銅（II）（$Cu(NO_3)_2$）がより好ましい。

銅化合物としては、好ましくは二価銅化合物であり、より好ましくは硝酸銅（II）である。

[0012] 用いる銅化合物の平均粒径は、好ましくは０．５～１００ｎｍである。０．５ｎｍ以上であれば、結晶性が良くなり分解効率が向上する。１００ｎｍ以下であれば、（ｉ）比表面積が大きくなり分解効率に優れる、（ii）酸化チタンに良好に担持することができる、等の効果を有する。これらの観点から、銅化合物の平均粒径は、より好ましくは０．５～８０ｎｍであり、さらに好ましくは１～７０ｎｍであり、特に好ましくは２～５０ｎｍである。なお、粒子径は、電子顕微鏡を用いて観察することによって、確認することができる。ここで、平均粒径とは、粒子５０個の大きさから求めた平均値である。

[0013] ルチル型酸化チタンに対する銅化合物の使用量は、銅酸化物を除く前記顆粒状ルチル型酸化チタン触媒１００質量部に対する銅酸化物の担持量が、銅元素換算で１～１５質量部となるように調整するのがよい。１質量部以上であれば、銅酸化物の担持による分解効率向上効果が良好に発現する。また、１５質量部以下であれば、酸化チタン表面が銅酸化物で大幅に被覆されることがなく、ルチル型酸化チタンの有機物分解機能が良好に発現する。同様の観点から、銅酸化物を除く前記顆粒状ルチル型酸化チタン触媒１００質量部に対する銅酸化物の担持量は、銅元素換算でより好ましくは１～１２質量部、さらに好ましくは１～１０質量部である。

[0014] （銅酸化物の担持方法）

本発明の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒への銅酸化物の担持方法に特に制限はないが、例えば、顆粒状ルチル型酸化チタンと銅化合物とを接触させた後に焼成する方法が挙げられる。

顆粒状ルチル型酸化チタンと銅化合物とを接触させる方法としては、顆粒状ルチル型酸化チタンを銅化合物の溶液へ浸漬する方法が好ましい。ここで、銅化合物の溶液としては、銅化合物の水溶液が好ましい。接触させる際の温度は、好ましくは０～４０℃であり、常温であることが、作業が簡便になるためにより好ましい。

顆粒状ルチル型酸化チタンを銅化合物の溶液へ浸漬した後、溶液を蒸発させてから焼成する。従って、溶液中の銅化合物は、一旦、全量が酸化チタンに取り込まれることになる。酸化チタン中の銅換算含有量は、ＩＣＰ（誘導結合プラズマ）発光分光分析により銅及びチタン含有組成物を測定することで特定することもできる。

焼成温度は、得られるルチル型酸化チタン触媒の分解効率の観点から、好ましくは２５０～６００℃、より好ましくは２５０～５５０℃、さらに好ましくは３００～５５０℃、特に好ましくは３００～５００℃である。焼成時間に特に制限は無いが、通常、好ましくは３０分～１０時間、より好ましくは１～８時間、さらに好ましくは３～８時間である。

このようにすることで、顆粒状ルチル型酸化チタン触媒中の銅化合物が銅酸化物へと変換され、銅酸化物が担持された顆粒状ルチル型酸化チタン触媒が得られる。担持された銅酸化物は、通常、二価の銅酸化物が８０質量％以上となっており、好ましくは９０質量％以上、より好ましくは９５質量％以上、多くの場合、実質的に１００質量％を占めている。

なお、１価銅及び２価銅の分析は、Ｘ線吸収微細構造解析（ＸＡＦＳ）や電子スピン共鳴法（ＥＳＲ）のような測定手法を用いて、検量線法を用いれば、定量も可能である。

[0015] 本発明の顆粒状ルチル型酸化チタンは、銅以外の他の金属元素を含有して

いてもよい。他の金属元素としては、例えば、タングステン、ガリウム、ニオブ、ジルコニウム、アルミニウム、モリブデン、マンガン、クロム等が挙げられる。その他にも、アルカリ金属やアルカリ土類金属を含有していてもよい。

これらの金属元素を含有している場合、その含有量は、触媒全体に対して好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％以下、さらに好ましくは０．５質量％以下、特に好ましくは０．１質量％以下である。これらの金属元素は反応活性点として働く場合もあるが、酸化チタンに存在する反応活性点が不活化されるのを抑制する観点からは、該含有量は、０．１質量％以下であることが好ましい。

[0016] 本発明の顆粒状ルチル型酸化チタンは、特に、有機物の分解用の触媒、例えば廃プラスチック、ゴム、植物などの熱分解用の触媒として優れている。つまり、本発明は、前記本発明の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒とプラスチックを混合し、加熱することによるプラスチックの分解方法をも提供する。なお、ここで言う熱分解とは、５０℃以上に加熱した条件で起こる分解反応を言い、全体的に酸化による分解（酸化分解）である場合や、一部が酸化分解である場合も、この「熱分解」に含まれる。

熱分解する際の温度は、分解する対象物によっても異なり、適宜選択すればよい。例えば、対象物がプラスチックである場合は、好ましくは２００～６００℃、より好ましくは３００～６００℃、さらに好ましくは３００～５００℃で熱分解させる。

実施例

[0017] 以下、本発明を参考例、実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

なお、各例で得られた触媒の物性及び性能を、以下に示す方法に従って評価した。

[0018] ［１．ルチル化率（ルチル含有率）］

ルチル化率（質量％）は、Ｘ線回折測定を行い、アナターゼ型結晶に対応

するピーク高さ（Ｈａと略す。）、ブルッカイト型結晶に対応するピーク高さ（Ｈｂと略す。）、及びルチル型結晶に対応するピーク高さ（Ｈｒと略す。）から、下記式に基づいて算出した値である。

[数1]

$$ルチル化率（質量\%）＝\{Hr／（Ha＋Hb＋Hr）\}×100$$

［２．ＢＥＴ比表面積］

ＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）は、株式会社マウンテック製の全自動ＢＥＴ比表面積測定装置「Ｍａｃｓｏｒｂ，ＨＭ　ｍｏｄｅｌ－１２０８」を用いて測定した。

［３．粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有率］

目開き１．１４と１．４５ｍｍの篩でふるい分けすることによって、微細又は粗大粒子を分別し、その重量を調べることで、粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有率（質量％）を測定した。

［４．最小径、中心径、最大径］

標準篩を用いたふるい分け法によって、最小径、中心径及び最大径の各粒径（ｍｍ）を測定した。

［５．平均圧壊強度］

木屋製作所製の木屋式硬度計「ＷＰＦ１６００－Ｂ」を用いて１０回測定して得られた値から、平均圧壊強度（Ｎ）を求めた。

平均圧壊強度が大きい方が、硬くて耐摩耗性に優れると言える。

［６．容積密度］

２００ｍＬのメスシリンダーに顆粒を入れ、その重量を調べることで、容積密度を測定した。

［７．触媒性能評価］

内容積１０Ｌのパイレックス（登録商標）製の反応管に、合成空気（窒素と酸素、比率８：２）下で、酸化チタン顆粒触媒２００ｇとポリプロピレン樹脂ペレット０．０２ｇを混合し、４００℃に昇温し、１０分後に室温に冷却した。発生したガス種及びガス濃度をガス分析装置「ＰＧ－２４０」（堀

場製作所製）によって測定することで、分解能力を評価した。

一酸化炭素（ＣＯ）が少なく、二酸化炭素（CO_2）が多い方が、分解効率が高いと言える。

［８．反応中の触媒の摩耗率の算出方法］

前記触媒性能評価において、反応後の触媒を目開き１．１４ｍｍ篩を用いてふるい分けした際の篩をすり抜けた触媒の重量を求め、該重量と反応前の触媒量との比率から、反応中における触媒の摩耗率を算出した。

[数2]

摩耗率（％）＝

｛(反応前の触媒重量－上記ふるい分け後の篩上の触媒重量)／反応前触媒重量｝×１００

［９．銅担持量の測定］

得られた試料をフッ酸溶液中で加熱して全溶解し、抽出液をＩＣＰ発光分光分析により定量した。

[0019] ＜実施例１＞

一次粒子径が約３０ｎｍのアナターゼ型の酸化チタン粉末をペレタイザーによって造粒し、１，０００℃にて９０分間焼成し、顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。得られた触媒を、目開き１．１４と１．４５ｍｍの篩でふるい分けすることによって、所定粒径の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。篩でふるい分けすることによって、１．２～１．５ｍｍの顆粒の重量が９０％の顆粒を得た。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、容積密度、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて、結果を表１に示す。

[0020] ＜実施例２＞

１次粒子径が約６０ｎｍのアナターゼ型酸化チタン粉末を用いた以外は、実施例１と同様に操作を行い、顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、容積密度、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて

、結果を表１に示す。

[0021] ＜実施例３＞

焼成温度を９００℃にした以外は、実施例１と同様に操作を行い、顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、容積密度、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて、結果を表１に示す。

[0022] ＜実施例４＞

焼成温度を１，１００℃にした以外は、実施例１と同様に操作を行い、顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、容積密度、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて、結果を表１に示す。

[0023] ＜実施例５＞

実施例１で得られた顆粒状ルチル型酸化チタン触媒１００ｇを、０．０９４ｍｏｌ／Ｌの硝酸銅水溶液０．５Ｌに浸漬し、１００℃で蒸発乾固させた後、４００℃にて５時間焼成することによって、銅酸化物を除く顆粒状ルチル型酸化チタン触媒１００質量部に対する酸化銅（II）の担持量（銅元素換算）が３質量部である顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、容積密度、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて、結果を表１に示す。

[0024] ＜実施例６＞

０．３１３ｍｏｌ／Ｌの硝酸銅を用いた以外は、実施例５と同様に行い、銅酸化物を除く顆粒状ルチル型酸化チタン触媒１００質量部に対する酸化銅（II）の担持量（銅元素換算）が１０質量部である顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、

容積密度を、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて、結果を表１に示す。

[0025] ＜比較例１＞

実施例１において、ふるい分けを行わなかったこと以外は同様にして顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、容積密度、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて、結果を表１に示す。

[0026] ＜比較例２＞

一次粒子径が約３０ｎｍのアナターゼ型の酸化チタン粉末をペレタイザーによって造粒し、８００℃にて９０分間焼成し、顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得、ふるい分けを行わなかった。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、容積密度、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて、結果を表１に示す。

[0027] ＜比較例３＞

一次粒子径が約３０ｎｍのアナターゼ型の酸化チタン粉末をペレタイザーによって造粒し、７００℃にて９０分間焼成し、顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。得られた触媒を、目開き１．１４と１．４５ｍｍの篩でふるい分けすることによって、所定粒径の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。篩でふるい分けすることによって、１．２～１．５ｍｍの顆粒の重量が９１％の顆粒を得た。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、容積密度、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて、結果を表１に示す。

[0028] ＜比較例４＞

一次粒子径が約３０ｎｍのアナターゼ型の酸化チタン粉末をペレタイザーによって造粒し、７５０℃にて９０分間焼成し、顆粒状ルチル型酸化チタン

触媒を得た。得られた触媒を、目開き１．１４と１．４５ｍｍの篩でふるい分けすることによって、所定粒径の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。篩でふるい分けすることによって、１．２～１．５ｍｍの顆粒の重量が９１％の顆粒を得た。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、容積密度、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて、結果を表１に示す。

[0029] ＜比較例５＞

一次粒子径が約３０ｎｍのアナターゼ型の酸化チタン粉末をペレタイザーによって造粒し、１，３００℃にて９０分間焼成し、顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。得られた触媒を、目開き１．１４と１．４５ｍｍの篩でふるい分けすることによって、所定粒径の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒を得た。篩でふるい分けすることによって、１．２～１．５ｍｍの顆粒の重量が９３％の顆粒を得た。

該触媒のルチル化率、ＢＥＴ比表面積、粒径分布、粒径、平均圧壊強度、容積密度、反応中の触媒の摩耗率を求めた。触媒性能評価の結果と合わせて、結果を表１に示す。

[0030]

[表1]

表 1

		ルチル化率（質量%）	BET 比表面積（m^2/g）	粒径 1.2～1.5mmの顆粒の含有量（質量%）	粒径（mm）			平均圧壊強度（N）	容積密度（g/mL）	摩耗率（%）	ガス濃度（ppm）	
					最小径	中心径	最大径				CO	CO_2
実施例	1	100	0.35	90	1.2	1.45	1.8	17.2 (1.76kgf)	1.32	2	1,188	2,500
	2	100	0.22	91	1.1	1.5	2.0	16.2 (1.65kgf)	1.38	2	1,070	2,700
	3	80	0.39	90	1.1	1.52	1.93	14.5 (1.48kgf)	1.53	3	1,040	3,100
	4	100	0.15	94	1.1	1.38	1.45	62.1 (6.34kgf)	1.58	1	1,076	2,999
	5	100	0.35	90	1.2	1.45	1.8	17.2 (1.76kgf)	1.32	2	99	5,400
	6	100	0.35	90	1.2	1.45	1.8	17.2 (1.76kgf)	1.32	2	77	5,807
比較例	1	100	0.38	42	0.3	1.35	2.8	17.1 (1.74kgf)	1.58	32	2,011	2,122
	2	72	0.42	39	0.4	1.29	3.0	13.3 (1.36kgf)	1.61	39	1,992	1,984
	3	50	0.55	91	1.1	1.45	1.8	6.2 (0.63kgf)	2.01	42	1,978	1,861
	4	61	0.47	91	1.2	1.51	1.75	12.1 (1.24kgf)	1.88	35	1,911	1,911
	5	100	0.08	93	1.1	1.38	1.45	79.9 (8.16kgf)	1.44	1	1,433	1,343

[0031] 表１の実施例１～４より、本発明の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒は、分解効率が高く、且つ、耐摩耗性に優れている。さらに実施例５及び６より、銅酸化物を担持した顆粒状ルチル型酸化チタン触媒は、耐摩耗性を高水準に

維持したまま、分解効率がより一層高くなっていることが分かる。

一方、粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有量が少ない比較例１及び２の触媒の場合には、分解効率にさらに改善の余地があることが分かる。低温で焼成した比較例３及び４の触媒の場合には、触媒の摩耗が著しく、再度触媒反応を行う際には、新たな触媒の添加が必要となり、経済的に不利益である。

一方、高温で焼成した比較例５では触媒の比表面積が小さくなりすぎたために、摩耗率は低いものの、分解効率が低くなった。

なお、発生ガスとして一酸化炭素と二酸化炭素をモニターしているが、一酸化炭素は有毒性ガスであるため、排出が少ないほうが望ましく、完全酸化体である二酸化炭素が多いほうが好ましい。よって、実使用するためには、一酸化炭素の割合が少なく、かつ、二酸化炭素の割合が多いほうが好ましい。これらのことからも、比較例１～５の触媒よりも、実施例１～６の触媒の方が優れた触媒であると言える。

請求の範囲

[請求項1] 粒径１．２～１．５ｍｍの顆粒の含有量が８０質量％以上である、ＢＥＴ比表面積０．１～０．４m^2／ｇの顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

[請求項2] 容積密度が１．１～１．７ｇ／ｍＬであり、かつ平均圧壊強度が１０～７０Ｎである、請求項１に記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

[請求項3] 酸化チタン粉末を造粒した後、９００～１，２００℃で焼成して得られたものである、請求項１又は２に記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

[請求項4] ルチル型の結晶形態が７８質量％以上含まれている、請求項１～３のいずれかに記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

[請求項5] 銅酸化物が担持された、請求項１～４のいずれかに記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

[請求項6] 銅酸化物を除く前記顆粒状ルチル型酸化チタン触媒１００質量部に対する銅酸化物の担持量が、銅元素換算で１～１５質量部である、請求項５に記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

[請求項7] 有機物の熱分解用である、請求項１～６のいずれかに記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒。

[請求項8] 請求項１～６のいずれかに記載の顆粒状ルチル型酸化チタン触媒とプラスチックを混合し、加熱することを特徴とするプラスチックの分解方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/052787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J21/06(2006.01)i, *B01J23/72*(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)
B01J21/06, B01J23/72

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	WO 2010/021397 A1 (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), entire text; all drawings & JP 2010-46575 A & US 2011/0144406 A1 & EP 2324914 A1 & CN 102137717 A	1-8
A	JP 2005-307007 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), 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	Date of mailing of the international search report
15 April, 2014 (15.04.14)	28 April, 2014 (28.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/052787

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 2010/021122 A1 (Kusatsu Electric Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), entire text; all drawings & JP 5190897 B & US 2011/0178358 A1 & EP 2327485 A1 & CN 102137724 A & KR 10-2011-0041531 A	1-8
A	WO 2007/122967 A1 (Kusatsu Electric Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), entire text; all drawings & JP 4380783 B & JP 2009-270123 A & US 2007/0249887 A1 & US 2008/0099323 A1 & EP 1847313 A1 & EP 1918032 A2 & CA 2649510 A1 & KR 10-2009-0025212 A	1-8
A	WO 2009/051253 A1 (Kusatsu Electric Co., Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), entire text; all drawings & JP 4469417 B & US 2010/0221158 A1 & EP 2213385 A1 & CA 2703036 A1 & CN 101827664 A & KR 10-2010-0092935 A	1-8
A	WO 2009/004801 A1 (Panasonic Corp.), 08 January 2009 (08.01.2009), entire text; all drawings & EP 2177279 A1	1-8
A	JP 2005-187794 A (Kaoru FUJIMOTO), 14 July 2005 (14.07.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５２７８７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J21/06(2006.01)i, B01J23/72(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.　B01J21/06, B01J23/72

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
A	WO 2010/021397 A1 (堺化学工業株式会社) 2010.02.25, 全文、全図 & JP 2010-46575 A & US 2011/0144406 A1 & EP 2324914 A1 & CN 102137717 A	1-8
A	JP 2005-307007 A (堺化学工業株式会社) 2005.11.04, 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	国際調査報告の発送日
１５．０４．２０１４	２８．０４．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｇ　３７７３
壺内　信吾
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	WO 2010/021122 A1 (草津電機株式会社) 2010.02.25, 全文、全図 & JP 5190897 B & US 2011/0178358 A1 & EP 2327485 A1 & CN 102137724 A & KR 10-2011-0041531 A	1-8
A	WO 2007/122967 A1 (草津電機株式会社) 2007.11.01, 全文、全図 & JP 4380783 B & JP 2009-270123 A & US 2007/0249887 A1 & US 2008/0099323 A1 & EP 1847313 A1 & EP 1918032 A2 & CA 2649510 A1 & KR 10-2009-0025212 A	1-8
A	WO 2009/051253 A1 (草津電機株式会社) 2009.04.23, 全文、全図 & JP 4469417 B & US 2010/0221158 A1 & EP 2213385 A1 & CA 2703036 A1 & CN 101827664 A & KR 10-2010-0092935 A	1-8
A	WO 2009/004801 A1 (パナソニック株式会社) 2009.01.08, 全文、全図 & EP 2177279 A1	1-8
A	JP 2005-187794 A (藤元　薫) 2005.07.14, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8