

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4086121号
(P4086121)

(45) 発行日 平成20年5月14日(2008.5.14)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int. Cl.	F I
BO1D 53/86 (2006.01)	BO1D 53/36 J
BO1J 19/12 (2006.01)	BO1D 53/36 G
BO1J 35/02 (2006.01)	BO1J 19/12 C
BO1J 37/34 (2006.01)	BO1J 35/02 Z A B J
CO1G 23/047 (2006.01)	BO1J 37/34

請求項の数 5 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-122179	(73) 特許権者	000000387
(22) 出願日	平成10年5月1日(1998.5.1)		株式会社A D E K A
(65) 公開番号	特開平11-309342		東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(43) 公開日	平成11年11月9日(1999.11.9)	(74) 代理人	100110423
審査請求日	平成17年3月8日(2005.3.8)		弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100071629
			弁理士 池谷 豊
		(74) 代理人	100084010
			弁理士 古川 秀利
		(74) 代理人	100094695
			弁理士 鈴木 憲七
		(74) 代理人	100081916
			弁理士 長谷 正久
		(74) 代理人	100077975
			弁理士 望月 孜郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光ないし近赤外光による揮発性有機化合物の光分解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

空気以外のガス中で改質用有機化合物を酸化チタン触媒の存在下、紫外光により分解率60%以上まで分解させることにより該酸化チタンの改質処理を行い、空気又は空気以外のガス中でこの改質した酸化チタン触媒を用いて可視光ないし近赤外光により揮発性有機化合物を分解することを特徴とする揮発性有機化合物の光分解方法。

【請求項2】

改質用有機化合物を紫外光により分解率60%以上まで分解させる改質処理を2回以上繰返して得られた改質した酸化チタン触媒を用いることを特徴とする請求項1の揮発性有機化合物の光分解方法。

【請求項3】

増感剤を加えた酸化チタン触媒を用いることを特徴とする請求項1又は2の揮発性有機化合物の光分解方法。

【請求項4】

改質処理における改質用有機化合物の濃度が、1~5000ppmである請求項1ないし3のいずれかに記載の揮発性有機化合物の光分解方法。

【請求項5】

可視光ないし近赤外光による分解反応における揮発性有機化合物の濃度が、5000ppm以下である請求項1ないし4のいずれかに記載の揮発性有機化合物の光分解方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、揮発性有機ハロゲン化合物などの揮発性有機化合物の可視光ないし近赤外光による光分解方法に関する。さらに詳しくは、本発明は改質したチタン触媒を用いて揮発性有機化合物を可視光ないし近赤外光により分解する光分解方法方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

酸化チタン触媒による有機化合物の光分解は、無害、安定、機能性などの特徴を有し、水の光分解から始まって、有機合成、排水処理などの応用研究が行われてきたが、近年とりわけ環境技術への取り組みが注目されている。

すなわち、環境に存在する種々の汚染物質、有害物質を触媒として酸化チタンを用いて光分解し、環境浄化を図ろうとするものである。しかしながら、酸化チタンは有機化合物の光分解用触媒（光触媒）として基本的に紫外光領域に光吸収帯があるところから、光触媒として使用する際には紫外線照射を必要とする。ここで紫外線よりも長波長の可視光ないし近赤外光の照射で光触媒として使用することができれば、太陽光、室内光などを極めて有効に利用でき、酸化チタン光触媒の活用性は飛躍的に拡大するものと考えられることから、これまでに酸化チタン光触媒の可視光ないし近赤外光領域での使用の可能性が様々な研究されてきた。

「酸化チタン光触媒の開発と環境エネルギー分野への応用展開」（1997年12月技術情報協会社発行）によれば、酸化チタン光触媒の可視光化は、1）有機色素の光増感作用を利用したもの、2）金属イオンのドーピングによるものが挙げられる。

【 0 0 0 3 】

しかし1）の方法では色素の安定性などの問題があり、また2）の方法では、ドーピングしたイオンが酸化チタンの光触媒としての機能を損なうなどの問題があり、いまだに実用的な方法は開発されていない。特に、気相における高効率な可視光の利用は困難で、まだその実用化された具体的な反応例はない。

また特開平9-155160号には、揮発性有機化合物を含むガスが流通する流通路、紫外線照射手段、酸化チタンを触媒成分とする触媒手段などを具備した揮発性有機化合物の分解除去装置に関する発明が開示されている。

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

上記の状況に鑑み、本発明者らは、紫外線よりも低エネルギー領域にある可視光ないし近赤外光を用いて、揮発性有機化合物の光分解反応を行うことができれば、極めて効果的に各種分野に応用できると考え、鋭意検討の結果本発明を完成した。

本発明は、揮発性有機化合物の可視光ないし近赤外光による光分解方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は、酸化チタン光触媒の存在下、空気以外のガス中で改質用有機化合物を紫外光の照射により分解率60%以上まで分解させることにより酸化チタン光触媒の改質処理を行い、この改質した酸化チタン光触媒を用いて可視光ないし近赤外光の照射により揮発性有機化合物を分解することを特徴とする揮発性有機化合物の光分解方法であり、また、空気以外のガス中で改質用有機化合物を紫外光の照射により分解率60%以上まで分解させる改質処理を行って得られた改質した酸化チタン光触媒に関するものである。

【 0 0 0 6 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の原料として使用する酸化チタン光触媒は、紫外光による光分解反応のために通常使用されているものが使用できる。酸化チタン光触媒は、これを支持体に固定化して用いることが好ましい。酸化チタンを固定化する支持体は、使用目的、用途に応じて、材質、形状、大きさを適宜選択することができる。材質としては、例えばガラス、タイル、金属

10

20

30

40

50

、紙、プラスチックなどが挙げられ、形状、大きさとしては例えばガラス繊維などの織布あるいは不織布のようなシート状のもの、一枚の厚板、小さな断片、ビーズのような球状体、多孔質等が挙げられる。

本発明に使用する酸化チタン光触媒としては、その繊維表面に酸化チタンを含有する皮膜を形成したガラス繊維織布からなるものが好ましく用いられ、この場合の酸化チタンの量は、ガラス繊維の量に対して3～15重量%であることが好ましい。またガラス繊維織布の厚さは0.2～0.6mmが好適である。酸化チタンを含有する皮膜の厚さは0.2～1.0μmが好ましい。またガラス繊維としては、公知の任意のものを使用してよい。好ましくは、平均繊維径5～10μm程度のもので、モノフィラメントからなるヤーンを織って構成されるものがよい。

10

【0007】

このような酸化チタンを含有する皮膜を形成したガラス繊維織布は、例えば酸化チタン単独の触媒として使用する場合は、これを2cm角程度に裁断し、また、必要に応じて増感剤を担持させる場合は、増感剤の1mg/10ml程度の濃度のエタノール溶液を調製し、これに上記酸化チタン光触媒を浸漬することで得られる。これ以外にも、紙、吸着物質などに酸化チタンを担持してもよいことはもちろんである。上記酸化チタン光触媒は、必要に応じて触媒の活性のばらつきを無くすため、紫外線でプレ照射してもよい。

【0008】

本発明における改質用有機化合物としては次のものが挙げられる。

- (1) 有機ハロゲン化物として、トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PTCE)、1,1,1-トリクロロエタン(MC)、ダイオキシン等
- (2) アルコールとして、メタノール、エタノール等
- (3) 芳香族化合物として、ベンゼン、トルエン、キシレン等
- (4) アルデヒド類として、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等
- (5) オレフィン系炭化水素として、エチレン、プロピレン等
- (6) パラフィン系炭化水素として、メタン、エタン、プロパン等
- (7) 窒素酸化物としてのNO_x等
- (8) その他の化合物として、硫化水素、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、アンモニア、アセトン等。

20

これらの改質用有機化合物のうちで、TCE、PTCE等の有機ハロゲン化物及びメタノール等のアルコール類を使用して改質した酸化チタン光触媒を使用することがより高効率の分解が達成され好ましい。

30

【0009】

本発明の光分解方法では、酸化チタン光触媒として上記の種々の形態のものを用い、改質用物質として上記の改質用有機化合物を用いて、空気以外のガス中で酸化チタン光触媒の存在下に改質用有機化合物を紫外光を含む紫外線照射手段で光照射する分解反応を行って触媒の改質処理を行い、ついでこの改質処理した酸化チタン光触媒の存在下に空気以外のガス中で、分解対象物質である揮発性有機化合物に可視光ないし近赤外光を照射し分解反応を行うものである。この改質処理における改質用有機化合物の分解率が60%以上、好ましくは95%以上に達することが必要である。この分解率が60%未満では、本発明の可視光および近赤外光による高効率な分解効果は得ることができない。ここで使用する茎以外のガスとしては、窒素、ヘリウム等の不活性ガス、水素等の還元性ガス、炭酸ガス等の生成系ガス又は酸素等が挙げられる。これらのうち、酸素、炭酸ガスが改質速度への寄与が大きく好ましい。

40

また、この改質処理は、1ppm～5000ppmの濃度、好ましくは500ppm～1500ppmの濃度の気化した改質用有機化合物に対して紫外光を照射して行う。

【0010】

本発明の方法によって分解することのできる揮発性有機化合物は、室温で揮発性の低分子有機化合物が使用できるが、好ましいものとして以下のものが挙げられる。

- (1) 揮発性有機ハロゲン化物として、トリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエ

50

チレン（PCE）、1,1,1-トリクロロエタン（MC）、ダイオキシン等

（2）揮発性アルコールとして、メタノール、エタノール等

（3）揮発性芳香族化合物として、ベンゼン、トルエン、キシレン等

（4）アルデヒド類として、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等

（5）揮発性オレフィン系炭化水素として、エチレン、プロピレン等

（6）揮発性パラフィン系炭化水素として、メタン、エタン、プロパン等

（7）窒素酸化物としてのNO_x等

（8）その他の化合物として、硫化水素、メチルメルカプタン、トリメチルアミン、アンモニア、アセトン等。

これらの揮発性有機化合物のうちで、TCE、PCE等の揮発性有機ハロゲン化物、メタノール等の揮発性アルコール、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類が本発明の方法によってより高効率の分解が達成される。

分解反応は、上記のように改質した酸化チタン光触媒を配置したガラス管等の反応管中に空気又は空気以外のガスと共に分解すべき揮発性有機化合物を封入して、ここに可視光ないし近赤外光を照射して揮発性有機化合物の分解を行う。この場合、分解反応は気化した揮発性有機化合物を5000ppm以下の任意の濃度として可視光ないし近赤外光を照射して行うことができる。この分解反応は空気中にはもちろん、空気以外のガス中でも行う事ができる。この分解反応に使用できる空気以外のガスとしては、前記した触媒の改質反応に使用したガスと同一のものが挙げられる。

【0011】

紫外線照射手段としては、屋外自然光、トルーライト（自然光と同じ波長の蛍光ランプ）、ブラックライト（紫外線ランプ）、メタルハライドランプ、キセノンランプなどを適宜用いることができる。

紫外線照射手段の紫外光の照度は特に制限はないが、0.5～15万LX程度でよく、紫外線強度も同様に特に制限はないが、1～10mW/cm²程度が良い。

この紫外線による改質処理における揮発性有機化合物の分解温度、分解速度、分解時間などの処理条件も特に制限はなく、揮発性有機化合物の分解率が60%以上、好ましくは95%以上に達すればよい。

酸化チタンには増感剤を配合することができ、その場合はシアニン色素などの増感剤が用いられる。増感剤を配合することにより、揮発性有機化合物の分解率はさらに向上する。本発明の改質処理した酸化チタン光触媒を用いて、揮発性有機化合物を分解する場合は、可視光ないし近赤外光を照射できる照射手段を用いるが、例えば通常の蛍光ランプ、赤外線ランプなどが使用できる。使用する可視光ないし近赤外光の照度や強度には特に制限はないが、照度は200～1000ルクス程度のものが好ましい。

以下に本発明を実施例によって説明する。

【0012】

尚、各実施例において、分解率は下記に計算式によって求め、初濃度及び反応終了後の残存濃度は、島津製作所製のGC-14型FIDガスクロマトグラフを用いて行った。

【0013】

【数1】

$$\text{分解率 (\%)} = \frac{\text{初濃度 (ppm)} - \text{反応終了後の残存濃度 (ppm)}}{\text{初濃度 (ppm)}} \times 100$$

【0014】

【実施例】

実施例1

（増感剤を使用する酸化チタン光触媒の製造。）

酸化チタン光触媒は、ガラス繊維クロスに酸化チタンを4.8wt%（3.8mg/クロ

10

20

30

40

50

ス・ cm^2) 担持させた日本無機社製品 (2 cm × 2 cm) を使用し、色素増感剤として日本感光色素研究所製シアニン色素 (NK 1538) を使用した。この 1 mg をエタノール 10 ml に溶解した溶液中に、酸化チタン担持ガラス繊維クロスを 5 分間浸漬した後 5 分間ドライヤーの熱風で乾燥することにより得た。

【0015】

(1) 第1回改質処理:

上記の方法で調製した酸化チタン光触媒を担持したガラス繊維クロス (2 cm 角) 2 枚を、触媒の活性のバラツキを無くすために、予め松下電器産業社製ブラックライト (FL 10 - BLB、10 W) を 4 本使用して 1 時間プレ照射し、次いでこれを密封できる硬質ガラス反応管に配置した。この反応管に窒素ガスを満たした後、テトラクロロエチレン (PCE) を 1, 424 ppm の濃度で満たし、ブラックライト (FL 10 - BLB、10 W) 4 本を照射した。この結果、30 分で分解率が 99.7% に達した (図 1: 1)。

10

【0016】

(2) 第2回改質処理:

この反応管を窒素ガスで置換した後、再度、PCE を 907 ppm の濃度で満たし、ブラックライト (FL 10 - BLB、10 W) 4 本を照射した。この結果、25 分で分解率が 99.5% に達し、本発明の酸化チタン光触媒を得た (図 1: 2)。

(3) PCE の分解反応:

上記 (2) で得た本発明の酸化チタン光触媒を反応管に配置し、この反応管を窒素ガスで満たし、その後 PCE を 920 ppm の濃度で満たした。次いで、松下電器産業社製の蛍光灯 FL - 10 G (波長: 500 ~ 600 nm、10 W) を 4 本使用して照射したところ、PCE の分解率は 90 分で 99.4% に達した。(図 1: 3)

20

【0017】

実施例 2

(1) 第1回改質処理:

上記実施例 1 の増感剤を使用する酸化チタン光触媒の製造で調製した酸化チタン光触媒を担持したガラス繊維クロス (2 cm 角) 2 枚を、触媒の活性のバラツキを無くすために、予め松下電器産業社製ブラックライト (FL 10 - BLB、10 W) を 4 本使用して 1 時間プレ照射した。

次いでこれを密封できる硬質ガラス反応管に配置し、この反応管に酸素ガスを満たした後、テトラクロロエチレン (PCE) を 769 ppm の濃度で満たし、ブラックライト (FL 10 - BLB、10 W) 4 本を照射した。この結果、30 分で分解率が 99.6% に達した (図 2: 1)。

30

【0018】

(2) 第2回改質処理:

この反応管を酸素ガスで置換した後、再度、PCE を 926 ppm の濃度で満たし、ブラックライト (FL 10 - BLB、10 W) 4 本を照射した。この結果、10 分で分解率が 99.2% に達し、本発明の酸化チタン光触媒を得た (図 2: 2)。

(3) PCE の分解反応:

上記 (2) で得た本発明の酸化チタン光触媒を反応管に配置し、この反応管を酸素ガスで満たし、その後 PCE を 868 ppm の濃度で満たした。次いで、松下電器産業社製の蛍光灯 FL - 10 G (波長: 500 ~ 600 nm、10 W) を 4 本使用して照射したところ、PCE の分解率は 50 分で 99.0% に達した。(図 2: 3)

40

【0019】

実施例 3

(1) 第1回改質処理:

上記実施例 1 の増感剤を使用する酸化チタン光触媒の製造で調製した酸化チタン光触媒を担持したガラス繊維クロス (2 cm 角) 2 枚を、触媒の活性のバラツキを無くすために、予め松下電器産業社製ブラックライト (FL 10 - BLB、10 W) を 4 本使用して 1 時間プレ照射した。

50

次いでこれを密封できる硬質ガラス反応管に配置し、この反応管に水素ガスを満たした後、テトラクロロエチレン（PCE）を1,033ppmの濃度で満たし、ブラックライト（FL10-BLB、10W）4本を照射した。この結果、30分で分解率が99.7%に達した（図3：1）。

【0020】

（2）第2回改質処理：

この反応管を水素ガスで置換した後、再度、PCEを962ppmの濃度で満たし、ブラックライト（FL10-BLB、10W）4本を照射した。この結果、30分で分解率が99.7%に達し、本発明の酸化チタン光触媒を得た（図3：2）。

（3）PCEの分解反応：

上記（2）で得た本発明の酸化チタン光触媒を反応管に配置し、この反応管を水素ガスで満たし、その後PCEを1,003ppmの濃度で満たした。次いで、松下電器産業社製の蛍光灯FL-10G（波長：500～600nm、10W）を4本使用して照射したところ、PCEの分解率は180分で99.4%に達した。（図3：3）

【0021】

実施例4

（1）第1回改質処理：

上記実施例1の増感剤を使用する酸化チタン光触媒の製造で調製した酸化チタン光触媒を担持したガラス繊維クロス（2cm角）2枚を、触媒の活性のパラツキを無くすために、予め松下電器産業社製ブラックライト（FL10-BLB、10W）を4本使用して1時間プレ照射した。

次いでこれを密封できる硬質ガラス反応管に配置し、この反応管に炭酸ガスを満たした後、テトラクロロエチレン（PCE）を978ppmの濃度で満たし、ブラックライト（FL10-BLB、10W）4本を照射した。この結果、15分で分解率が99.8%に達した（図4：1）。

【0022】

（2）第2回改質処理：

この反応管を炭酸ガスで置換した後、再度、PCEを941ppmの濃度で満たし、ブラックライト（FL10-BLB、10W）4本を照射した。この結果、10分で分解率が99.7%に達し、本発明の酸化チタン光触媒を得た（図4：2）。

（3）PCEの分解反応：

上記（2）で得た本発明の酸化チタン光触媒を反応管に配置し、この反応管を炭酸ガスで満たし、その後PCEを993ppmの濃度で満たした。次いで、松下電器産業社製の蛍光灯FL-10G（波長：500～600nm、10W）を4本使用して照射したところ、PCEの分解率は120分で99.7%に達した。（図4：3）

【0023】

実施例5

（1）第1回改質処理：

上記実施例1の増感剤を使用する酸化チタン光触媒の製造で調製した酸化チタン光触媒を担持したガラス繊維クロス（2cm角）2枚を、触媒の活性のパラツキを無くすために、予め松下電器産業社製ブラックライト（FL10-BLB、10W）を4本使用して1時間プレ照射した。

次いでこれを密封できる硬質ガラス反応管に配置し、この反応管にヘリウムを満たした後、テトラクロロエチレン（PCE）を761ppmの濃度で満たし、ブラックライト（FL10-BLB、10W）4本を照射した。この結果、20分で分解率が99.8%に達した（図5：1）。

【0024】

（2）第2回改質処理：

この反応管をヘリウムで置換した後、再度、PCEを903ppmの濃度で満たし、ブラックライト（FL10-BLB、10W）4本を照射した。この結果、25分で分解率が

10

20

30

40

50

99.6%に達し、本発明の酸化チタン光触媒を得た(図5: 2)。

(3) PCEの分解反応:

上記(2)で得た本発明の酸化チタン光触媒を反応管に配置し、この反応管をヘリウムで満たし、その後PCEを1,075ppmの濃度で満たした。次いで、松下電器産業社製の蛍光ランプFL-10G(波長:500~600nm、10W)を4本使用して照射したところ、PCEの分解率は210分で99.6%に達した。(図5: 3)

【0025】

比較例1

実施例1で使用した改質処理前の酸化チタン光触媒を反応管に配置した。この反応管に窒素ガスを満たした後、PCEを1,032ppmの濃度で満たし、次いで松下電器産業社製の蛍光ランプFL-10G(波長:500~600nm、10W)を4本使用して照射したところ、PCEの分解率は210分で27.7%であった。(図1: 4)

10

この触媒では十分なPCEの分解が達成されなかった。

【0026】

比較例2

実施例1で使用した改質処理前の酸化チタン光触媒を反応管に配置した。この反応管に窒素ガスを満たした後、PCEを786ppmの濃度で満たし、次いで松下電器産業社製の蛍光ランプFL-10G(波長:500~600nm、10W)を4本使用して照射したところ、PCEの分解率は180分で27.6%であった。(図2: 4)

20

この触媒では十分なPCEの分解が達成されなかった。

【0027】

【発明の効果】

本発明の方法により、空気以外のガス中で改質用有機化合物によって改質処理した酸化チタン光触媒を用い、可視光及び可視光よりも長波長側の近赤外光を照射することによって、TCE、PCEなどの揮発性有機化合物を99%以上の高い分解率で分解することが可能となった。これは酸化チタン光触媒の応用分野を飛躍的に拡大するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1及び比較例1の改質処理及び分解反応の分解率の変化を示すグラフである。

【図2】図2は、実施例2及び比較例2の改質処理及び分解反応の分解率の変化を示すグラフである。

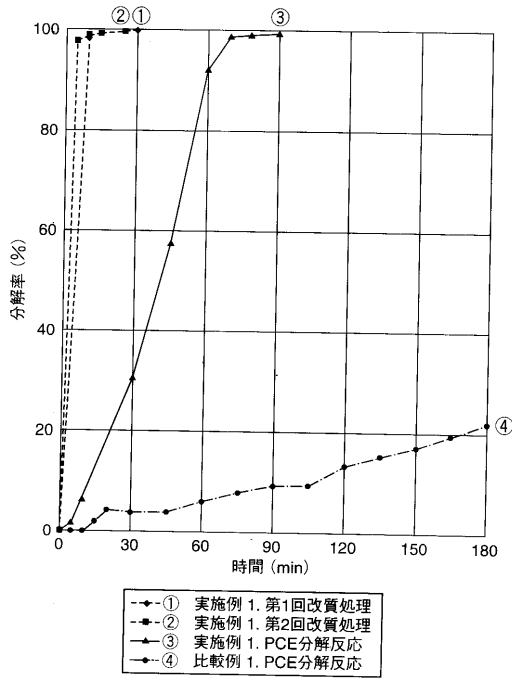
30

【図3】図3は、実施例3の改質処理及び分解反応の分解率の変化を示すグラフである。

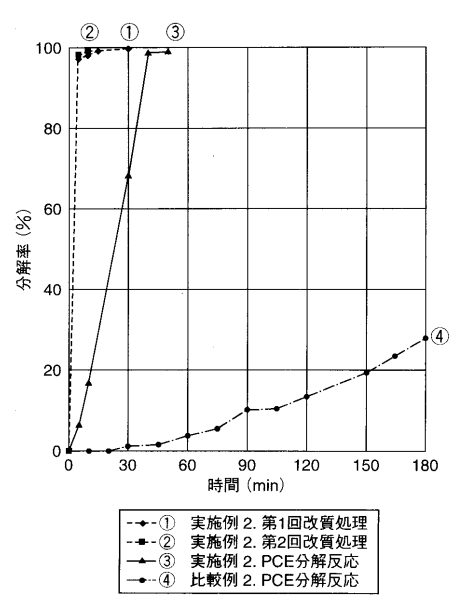
【図4】図4は、実施例4の改質処理及び分解反応の分解率の変化を示すグラフである。

【図5】図5は、実施例5の改質処理及び分解反応の分解率の変化を示すグラフである。

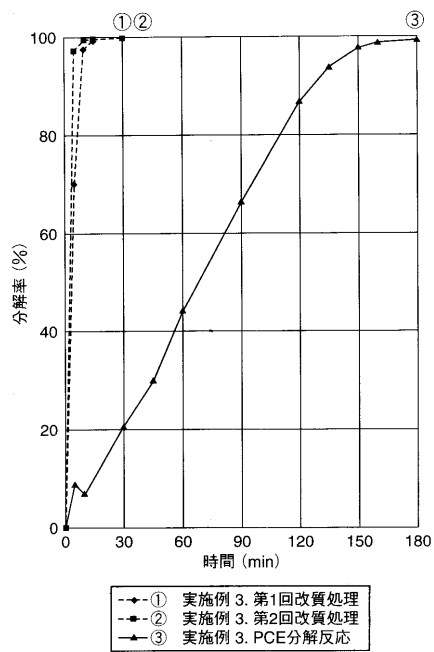
【 図 1 】



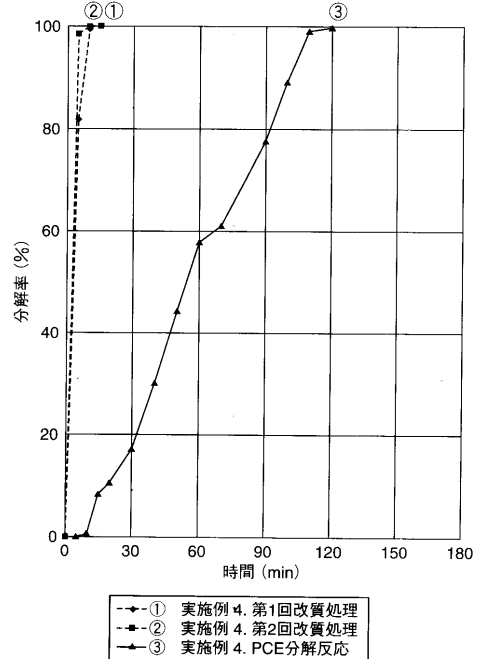
【 図 2 】



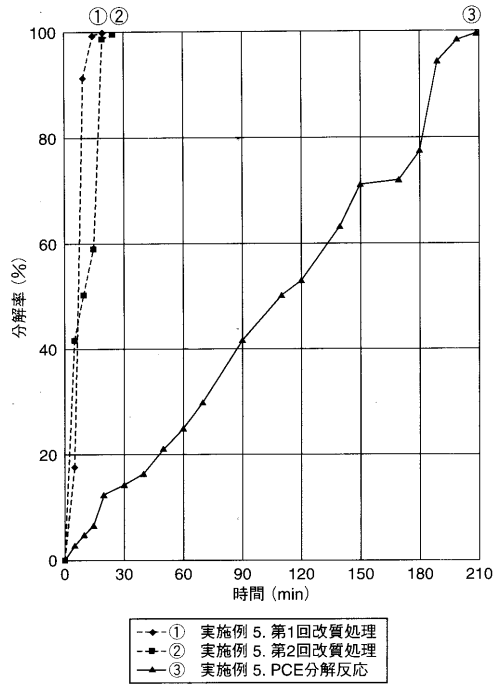
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 6 2 D 3/17 (2007.01) C 0 1 G 23/047
A 6 2 D 101/22 (2007.01) A 6 2 D 3/17
A 6 2 D 101:22

(72)発明者 村林 眞行
神奈川県横浜市旭区笹野4丁目25番14号
(72)発明者 塩澤 健児
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開平09-085051(JP,A)
特開平11-253794(JP,A)
特開平09-262482(JP,A)
特許第2824749(JP,B2)
国際公開第98/023374(WO,A1)
特開平09-075434(JP,A)
特開平07-504124(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01D 53/00 - 53/96
B01J 21/00 - 38/74
A62D 3/17
B01J 19/12
C01G 23/047