

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4517146号
(P4517146)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 8 J 11/16 (2006.01)	C O 8 J 11/16	Z A B
A 6 1 L 9/00 (2006.01)	A 6 1 L 9/00	C
B O 1 D 53/86 (2006.01)	B O 1 D 53/36	J
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36	G
B O 1 J 35/02 (2006.01)	B O 1 D 53/36	D
請求項の数 2 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-300656 (P2004-300656)	(73) 特許権者	504182255
(22) 出願日	平成16年10月14日(2004.10.14)		国立大学法人横浜国立大学
(65) 公開番号	特開2005-139440 (P2005-139440A)		神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号
(43) 公開日	平成17年6月2日(2005.6.2)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成19年10月11日(2007.10.11)		弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2003-357616 (P2003-357616)	(74) 代理人	100084995
(32) 優先日	平成15年10月17日(2003.10.17)		弁理士 加藤 和詳
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100085279
特許法第30条第1項適用	2003年7月7日発行の「会報光触媒第11号」に発表		弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	水口 仁
			横浜市中区本牧三之谷33-7
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 化合物の分解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化物半導体を真性体領域以上に加熱して正孔キャリアーを大量に発生させ、被分解化合物をこれに接触させ、酸素の存在下で正孔キャリアーの酸化力により被分解化合物を完全分解することを特徴とする化合物の分解方法。

【請求項2】

請求項1により特徴付けられる分解反応が、正孔キャリアーが酸化物半導体を真性体領域以上に加熱して大量に生成する第1工程と、被分解化合物を前記加熱された酸化物半導体に接触させフラグメント化する第2工程と、前記フラグメント化された被分解化合物を酸素の存在下で完全に燃焼分解する第3工程と、からなることを特徴とする化合物の分解方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体を用いた化合物の分解方法に関するもので、半導体を真性体領域にまで加熱して飛躍的に生成する正孔キャリアーの強力な酸化力を利用するものである。

【背景技術】

【0002】

以下、本発明を主としてポリマーの分解方法を例にとりて説明すると、使用済みのポリマー成形物を廃棄処理するために、ポリマーのリサイクルや分解が知られている。例えば

、ポリマー成形物を加熱により分解しようとする場合、かなりの高温を必要とするため、そのエネルギーの損失が高いうえ、処理する炉を傷めたり、公害等の環境の低下をひき起こす恐れがある。そのため、常温で処理できる微生物を利用した分解が提案されている。しかし、微生物を利用して分解させる場合、その分解処理をするのにかなりの時間を要している。

【0003】

近年に至り、太陽光を利用し分解させる方法が検討されるようになり、二酸化チタン超微粒子等の半導体（以下、二酸化チタンにて代表する）をポリマーに混合し、太陽光により分解する、いわゆる光触媒（光による電子と正孔の生成）効果を利用した光分解性ポリマー組成物も注目されている（特許文献1、2）。

10

【0004】

【特許文献1】特開平8-001806号公報

【0005】

【特許文献2】特開平9-194692号公報

【0006】

ポリマー中に配合される二酸化チタンの混合の方法は、機械的な溶融混練、例えば押出機、バンバリーミキサー、ニーダー等を用いて直接混合して製品とするか、一旦ペレット化する等の方法により行われている。しかるに、二酸化チタン超微粒子の一つ一つは目に見えない大きさであるが、その表面エネルギーが大きいために粒子同士の凝集や、凝集した粒子同士が結合して大きな粒子となりやすく、かかる二酸化チタンを配合した分解性ポリマーにて成形物を作製する際、二酸化チタンの凝集は避けられない。

20

【0007】

かかる二酸化チタンの粒子同士の凝集を阻止するために特許文献3が提案され、二酸化チタンが凝集することなく配合することによって成形物と、そのポリマーの分解廃棄方法が提案されている。

【0008】

【特許文献3】特開平9-309959号公報

【0009】

かかる技術によれば、そのポリマーの分解廃棄時にあっては、紫外線を照射することによって分解することと共に、微生物による分解方法が併用されている。これは二酸化チタンを活性化させるために太陽光を用いたのでは、ポリマーに対する分解反応が遅くて実用化が難しく、このため、他の分解力、例えば微生物の力を併用して自然界にリサイクルしようとするものである。

30

【0010】

次に、別例をもって廃棄処理について述べると、例えば、工場からの排気に含まれる揮発性有機化合物（VOC）の除去には大別して燃焼法、吸着法、又は気化回収法等が行われているが、いずれも装置の価格が高く、ランニングコストも多大である等の欠点を有している。

【0011】

又、食品加工工場や各種厨房からの排気、更には、一般の工場にあっては悪臭を発生する工場からの排気、更には医療機関、老人ホーム等の室内環境における悪臭除去には、吸着法やオゾンによる酸化法、更には芳香剤による感覚的な方法もあるが、いずれも装置コストやランニングコスト又は効果の面で問題がある。

40

【0012】

前記段落0010及び同0011に代表例として記載したようないわゆる環境汚染物質の分解・除去に対し、二酸化チタンを光触媒として用い、紫外線を照射する方法が一部用いられているが、分解効率が低いため、極めて汚染が希薄な場合か、又は他の方法と併用する等して用いられている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0013】

本発明は以上のような各種の分解廃棄する方法とは異なり、その分解を迅速かつ完全ならしめる方法を提供するもので、一般の有機化合物やポリマー等を半導体の真性体領域で大量に生成する正孔キャリアの酸化力を利用して完全に酸化分解するものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の要旨は、酸化物半導体を真性体領域以上に加熱して正孔キャリアを大量に発生させ、被分解化合物をこれに接触させ、酸素の存在下で正孔キャリアの酸化力により被分解化合物を完全分解することを特徴とする化合物の分解方法であり、これを更に具現化すれば、かかる分解反応が、正孔キャリアが酸化物半導体を真性体領域以上に加熱して大量に生成する第1工程と、被分解化合物を前記加熱された酸化物半導体に接触させフラグメント化する第2工程と、前記フラグメント化された被分解化合物を酸素の存在下で完全に燃焼分解する第3工程と、からなることを特徴とする化合物の分解方法にかかるものである。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明の方法によれば、被分解化合物を迅速にかつ完全に酸化分解できるもので、熱可塑性のポリマーを例にとれば、これを溶融する炉さえあれば良く、勿論、熱硬化性のポリマーであっても、ポリマー以外の化合物であっても分解可能であり、その実用性は極めて高いものである。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

さて、二酸化チタン粉末のポリカーボネート(PC)分散膜を作製すると、かかる膜は一瞬にして黄変し、更にこの膜を蛍光灯下に放置すると黄変していたPC膜は本来の白色に戻るといった現象をつかんだ。これを解明するために研究した結果、この分散膜に示差熱分析を行うと、図1に示すように250~350で極めて大きなエネルギー(1778 J/g)を放出し、一瞬にして灰化することを知見した。尚、前記の黄変はPC中に含まれる酸化防止剤が酸化され、キノイド系化合物になったものである。

【0017】

本発明者等は、かかる知見に着目し、この二酸化チタンの熱により生成する正孔キャリア(電子及び正孔)について検討を重ねた結果、二酸化チタンのバンドギャップは3.2 eV程度であるので、室温近傍でのキャリアはわずかしが存在しないが、250~350の高温域下においてはキャリアが極めて多く生成することを見出した。このキャリアの数はフェルミ・ディラック統計分布と状態密度の積によって原理的には決まる量である(非特許文献1~3)。

30

【0018】

この様子を示したのが図2である。図2は不純物半導体の電気伝導度(電子と正孔)の対数を温度の逆数に対してプロットした所謂アレニウス・プロットである。温度が低い領域は不純物領域と呼ばれ、ここではドナーやアクセプターのイオン化に基づくキャリアが電気伝導を支配する。通常のトランジスターや半導体レーザー等はこの領域を利用している。更に温度を上げると、ドナーとアクセプターは完全にイオン化し、出払い領域(exhaustion region)と呼ばれる電気伝導度が一定の領域に入る。この温度領域を超えると、電子は価電子帯から伝導帯に熱的に励起され、キャリア(電子と正孔)の数はフェルミ・ディラック分布則で示されるように温度と共に指数関数的に増加する真性体領域(intrinsic region)となる。この真性体の温度領域で生成するキャリアをプラスチックをはじめとする化合物の分解に利用するのが本システムである。

40

【0019】

【非特許文献1】Charles Kittel著：固体物理学入門(第7版)第8章半導体：丸善

【0020】

又、更に詳しい本発明の技術的背景は次の非特許文献2、3に示されている。

50

【 0 0 2 1 】

【非特許文献2】Jin Mizuguchi: Titanium dioxide as a combustion-assisting agent, J. Electrochem. Soc. 148, J55-58 (2001)

【 0 0 2 2 】

【非特許文献3】Jin Mizuguchi and Toshihiro Shinbara: Disposal of used optical disks utilizing thermally-excited holes in titanium oxide at high temperatures: a complete decomposition of polycarbonate, J. Appl. Phys. 96, 3514-3519 (2004)

【 0 0 2 3 】

本発明は上記の知見に基づいてこれを有機物、ポリマー、ガス体等の分解・廃棄に利用したものであり、特に言えば、極めて酸化力の強い正孔キャリアをポリマーの酸化分解に利用したもので、真性体領域の高温下で二酸化チタンに熱励起された正孔キャリアが、熔融状態にあるPCを連続的に酸化することを利用し、酸素の存在下、PCを熔融状態(約250~400)に置き、この温度で大量に形成されるキャリアを利用してPCの完全分解を達成せんとするものである。本発明の具体的利用法としては、使用済の光ディスク(PC)の廃棄処分が目的となるが、種々の有機物、ポリマー、これらの混合物も分解可能となる。又、ダイオキシン、PCB等の低分子化合物や臭気ガスの分解除去にも有効である。

【 0 0 2 4 】

(ポリマーの種類)

本発明で分解される有機化合物のうち、ポリマーとしては、金属酸化物の表面に強く吸着するようなカルボニル基にて代表される極性基を有するものが好ましいが、無極性ポリマーにあっても十分効果をもたらす。又、ポリマーの融点は400以下のものであることが好ましい。こうしたポリマーとしては熱可塑性樹脂であり、例えばPC、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、PET樹脂、ABS樹脂、ポリアミド、ポリイミド、メタクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、石油樹脂、AS樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、塩化ビニリデン樹脂、ポリブチレンテレフタレート、ポリブテン、フッ素樹脂、ポリアクリレート等を例示することができる。これら有機化合物は、熔融状態にて半導体と接触することになる。

【 0 0 2 5 】

又、熱可塑性樹脂に比べ分解の温度は上がるが、熱硬化型の樹脂であるフェノール樹脂、ウレタンフォーム、ポリウレタン、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂等にも有効である。又、上述の種々のポリマーの混合物でも本方法が適用できる。更に、本発明はポリ塩化ビニルを代表とするハロゲン分子含有ポリマーの分解にも有効であり、その際発生する生成物は水、炭酸ガス及び塩素が主成分となるので、塩素は何らかの方法で捕集する必要がある。このようなハロゲン含有ポリマーの分解においても、生成物中にはダイオキシン等何らの有害な有機ハロゲン化物を生成しないことは特記すべきことである。

【 0 0 2 6 】

(熱可塑性ポリマーの分解)

a) 押出機方式

本発明によりポリマーを連続的に分解するには、一軸押出機、二軸押出機やKCM(神戸製鋼製)等のポリマー用混練機を利用することができる。例えば一軸押出機ではシリンダーに加熱及び冷却装置を備え、又、前半部に空気の圧入装置、中間部及び後半部に気体の排出口を設ける。前半部分を分解に必要な温度まで昇温し、後半部を水を通して冷却しつつホッパーにより二酸化チタンとポリマーの混合物を投入する。ポリマーは前半部から後半部にかけて分解され、生成した水及び炭酸ガスは排出口より排出される。二酸化チタンは押出機の先端より回収される。運転のコントロールは、シリンダー温度が一定に保たれるよう加熱・冷却の調整を行うこと及びホッパーよりの原料の供給スピードにより行われる。二軸押出機も同様の方法で行われるが、二軸であるためシリンダー内で物質移動やガス排出等がより効率良く行われ、更に二酸化チタンをサイドフィードで別個に添加する

10

20

30

40

50

ことも可能であり、一軸に比べ容易に良好な運転状況が得られる。KCMにあっても、二酸化チタンとポリマーの混合物をホッパーより供給し、運転開始時には加熱を必要とするが、以後は自己発熱による運転が可能で、冷却のみと原料供給量のコントロールのみで定常的な運転が行われる。

【0027】

b) ヒートローラー方式

熱可塑性ポリマーは種類により高い粘性を示すものがあり、二酸化チタン表面と熱可塑性ポリマーの接触が十分に行われ難いことがある。このような場合にはヒートローラー方式等が有効である。例えば300に加熱された一対のヒートローラーの上部より、酸化チタンとポリマーの混合物を供給し、ヒートローラーの間に巻き込むようにする。酸化チタンとポリマーの混合物はこの隘路を通過する際に接触頻度が飛躍的に向上し、ポリマーは効率よく分解される。このヒートローラーを多段階に設置し、最終ローラーから排出された混合物は(必要があれば新たにポリマーをチャージして)最初のローラーに戻し、逐次酸化分解を繰り返す。

10

【0028】

c) リアクター方式

上部に発生気体の排出口を持ち、ポリマー投入口、攪拌機、及び加熱・冷却装置を備えた円筒型の反応器を用いることもできる。反応器に二酸化チタンを入れ、予めポリマーの分解温度に加熱しておく。ここに攪拌しながらポリマーが粘結して攪拌が不可能にならない程度の早さでポリマーを投入してゆく。ポリマーの投入に伴い、加熱は不要となり、冷却しても系全体の温度が保てるようになる。以後はポリマーの投入量により温度を定常に保ちながら運転を続けることができる。この方法では定期的な二酸化チタンの入れ換えは必要であるが、押出機法のように常に排出され、その保管処理等の手数が掛からない点があり有利である。尚、ここに例示した装置は攪拌機を備える代わりに流動床を備えた装置でも良いことは勿論である。

20

【0029】

d) 固定層型

二酸化チタンは粉体としてポリマーに混合するだけでなく、固定層としておき、これに接触させながらポリマーを通過させて分解することもできる。例えば八ニカム構造を備えた二酸化チタン焼結体とし、加熱装置で加熱できるようにする。この装置を押出機先端に設備して加熱し、熔融ポリマーを通過させて分解を行うことができる。その際、ポリマーの種類等により押出機では押出圧が不足する場合は、更にギヤポンプ等を介して分解層を通過させることもできる。

30

【0030】

(熱硬化性ポリマーの分解)

熱硬化性ポリマーの分解も上記のc)の方法に準じて行われるが、通常はポリマーを微細に粉碎し、投入口より投入することとなる。尚、通常の熱硬化性ポリマーの燃焼処理は700~1000に加熱して行うが、燃焼炉の耐久性に問題が生ずるという点が指摘されている。しかるに、本発明にあつては、600以下の加熱で分解が可能であり、その効果は大きい。

40

【0031】

(気体の分解)

通常触媒と同様、二酸化チタンの粉末を充填した層又は上記の焼結体等を加熱し、気体を通過させて分解することができる。

【0032】

(液体の分解)

二酸化チタン粉末を充填した層又は上記の八ニカム焼結体、又はメンブレン焼結体等を加熱し液体を通過させる。但し、反応部の温度は液体の沸点以下にする必要がある。液体の沸点が低く、反応が難しい場合は先に液体を沸点以上に加温して気体として導き反応させることもできる。

50

【0033】

(半導体の種類)

以上、半導体として二酸化チタンをもって説明したが、使用できる半導体は、化合物の分解時で酸素雰囲気下にあっても安定な物質であり、例えば、次の化学式で示される物質等が挙げられる。ただし、各半導体のバンドギャップが異なるため有機化合物の分解温度はそれに伴い変化する。

BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, V₂O₅, Y₂O₃, Y₂O₂S, Nb₂O₅, Ta₂O₅, MoO₃, WO₃, MnO₂, Fe₂O₃, MgFe₂O₄, NiFe₂O₄, ZnFe₂O₄, ZnCo₂O₄, ZnO, CdO, MgAl₂O₄, ZnAl₂O₄, Tl₂O₃, In₂O₃, SnO₂, PbO₂, UO₂, Cr₂O₃, MgCr₂O₄, FeCrO₄, CoCrO₄, ZnCr₂O₄, WO₂, MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, FeO, NiO, CoO, Co₃O₄, PdO, CuO, Cu₂O, Ag₂O, CoAl₂O₄, NiAl₂O₄, Tl₂O, GeO, PbO, TiO, Ti₂O₃, VO, MoO₂, IrO₂, RuO₂.

10

【0034】

なかでも、酸化物半導体が好ましく、特に二酸化チタンや酸化亜鉛は活性が高く、無害であるため安全性が優れるので、好ましく、特に、二酸化チタンの結晶形がアナターゼ型のもものは活性が高いが、ルチル型のもでも良い。上記半導体は、熱が加えられると活性化し、樹脂成形品を酸化分解する機能を発現する。粒径は特に限定されないが、表面反応であるので比表面積が大きく、かつ、結晶性の高いものが好ましい。

20

【0035】

本発明の骨子は上記半導体と被分解物との接触反応であるから、上記半導体の比率を上げると被分解物との接触頻度が増し処理時間が短くなる。又、攪拌することによっても接触頻度は格段に上昇するので、分解に要する時間は大幅に短縮される。バッチ方式で処理を行うときの二酸化チタンの混入量は全体の10重量%以上が適当であるが、分解反応は10重量%以下の混合比(例えば3%)でも(処理時間は長くなるが)可能であることは言うまでもない。又、本発明においては、バッチ方式ばかりではなく、溶融した被分解物を上記半導体層に導き、この層を通過させることにより分解反応を連続的に行わせることが出来る。この場合には混合比は問題とならず、被分解物の通過速度が律速となる。

30

【0036】

(分解過程のメカニズム)

PCの分解は3段階で進行するものと考えられ、これが順次繰り返されてPC全体が速やかに完全酸化分解されるものと考えられる。勿論、半導体にあつては、真性体領域にまで加熱し、熱励起により酸化力の強い正孔キャリアを大量に発生させるのが条件である。

【0037】

第1段階：PC鎖は分子中の極性の高いカルボニル基と二酸化チタンの酸素欠陥サイトとの静電的な相互作用により二酸化チタン表面に接触する。

【0038】

第2段階：ここでPCが熱励起により生成した特に正孔キャリアにより酸化されPCのフラグメント化(低分子化)が起こる。

40

【0039】

第3段階：次に、フラグメント化された被分解物は、酸素下で完全に燃焼し、炭酸ガスと水とに完全分解される。

【0040】

二酸化チタン表面の電子の授受について言えば、熱励起された電子は、酸素を還元し、これが二酸化チタンの表面に吸着して上向きバンドベンディング(バンドの湾曲)を誘起する。このバンドベンディングにより、熱励起された正孔キャリアは表面に集積し、PCを酸化する。電子による酸化還元のエネルギー準位は二酸化チタンの伝導帯の底より

50

も約 0.13 eV 上方に位置しているから、この反応は活性化過程である。しかしこの反応は 350 の状態では十分に達成されていると考えられる。これに対して正孔キャリアの表面への移動はバリアフリー過程である酸化反応が効率良く起こり PC が分解されるものと考えられる。

【0041】

(二酸化チタンの再生)

熱励起で生じた正孔キャリアが二酸化チタンの表面に拡散することが酸化効果の前提である。そして、酸素下で 500 で1時間焼成することにより容易に再生することができる。活性の高い二酸化チタンは表面に酸素が吸着し (O_2^-)、バンドが上方にベンディングしている。従って、熱励起で生成した正孔キャリアが表面に拡散し、表面でポリマー等を酸化分解することができる。しかし、表面が無機物などの分解生成物で覆われてしまうと正孔キャリアが表面に拡散することができず活性を失う。この状態は白色顔料として使用されている不活性の二酸化チタンの表面状態と類似している。このような状態の二酸化チタンを再生するには十分な温度と十分な酸素で表面に付着した分解生成物を除去する必要がある。勿論、他の半導体も同様に処理可能である。

10

【実施例】

【0042】

(比較例)

通常の樹脂成形物に用いられている PC (帝人化成: AD-5503) は、分子量が $1.5 \sim 2$ 万程度であり、数 10 ppm の酸化防止剤や安定剤としての金属石けんが含まれている。そして、PC を試験管に入れ、空气中で加熱して分解過程を観察すると、約 200 あたりから PC が熔融し、その後温度の上昇と共に沸騰状態となり、約 450 で分解して黒色の炭化物となる。尚、この過程の示差熱分析を行うと、僅かな発熱を伴い、図 1 に示すような曲線となる。

20

【0043】

(実施例 1)

二酸化チタン (石原産業: ST-01) を用いて PC の分解実験を行った。

【0044】

(PC の分解)

このような前処理を施した二酸化チタンと PC を $5:1$ で混合したものを測定試料とした。この試料をアルミナるつぼに入れ、空气中、マッフル炉で室温から昇温した。かかる白色の混合物は、 200 近傍から褐色となり、 300 を越えるあたりから赤褐色になり、ガスを放出して一気に PC の分解が進行した。反応後に白色の二酸化チタンのみが残存した。

30

【0045】

(ガス分析)

発生したガスを質量分析計にて測定した。その結果、二酸化チタンの製造過程で使用する窒素、PC 中に含まれる滑剤としての金属石けんの Ca、そして炭酸ガス及び水であった。即ち、この結果、酸素の存在下では PC は完全に炭酸ガスと水とに分解されることが分かった。

40

【0046】

一方、真空下にて分解反応を行った場合には、種々のフラグメントが観測され、分解反応が不均一であることが判明した。

【0047】

(実施例 2)

二酸化チタンと粉碎した PC を $10:3$ で混合したものを測定試料とし、段落番号・0044 に記載の実施例と同様の方法で分解を行った。試料は 300 を越えるあたりから赤褐色となりガスを放出して一気に分解した。反応後には二酸化チタンのみが残存した。生成したガスを質量分析計にて測定した結果、窒素及びポリマー添加物に由来すると思われる物質を除くと炭酸ガスと水であった。

50

【0048】

(実施例3～17)

実施例1に準じ、実施例3～17として、表1に被分解物と半導体の各種組み合わせで行った実施例を挙げる。

【0049】

【表1】

実施例	被分解物	半導体	混合比 (*)	設定温度 (**)	生成ガス
3	ポリカーボネート	ZnO	10/3	450	CO ₂ 、H ₂ O
4	ポリカーボネート	Y ₂ O ₃	10/1	450	CO ₂ 、H ₂ O
5	ポリエチレン	TiO ₂	10/10	300	CO ₂ 、H ₂ O
6	ポリエチレン	ZnO	10/10	300	CO ₂ 、H ₂ O
7	ポリプロピレン	TiO ₂	10/10	300	CO ₂ 、H ₂ O
8	ポリプロピレン	Y ₂ O ₃	10/10	300	CO ₂ 、H ₂ O
9	ポリスチレン	TiO ₂	10/10	300	CO ₂ 、H ₂ O
10	ABS樹脂	TiO ₂	10/3	350	CO ₂ 、H ₂ O、N ₂
11	PVC (可塑性)	TiO ₂	10/5	250	CO ₂ 、H ₂ O、Cl ₂
12	PET	TiO ₂	10/5	450	CO ₂ 、H ₂ O
13	ナイロン	TiO ₂	10/3	450	CO ₂ 、H ₂ O、N ₂
14	廃タイヤ	TiO ₂	10/1	450	CO ₂ 、H ₂ O
15	医療廃棄物 (***)	TiO ₂	10/2	350	CO ₂ 、H ₂ O、Cl ₂
16	ポリエチレン+PVC	TiO ₂	10/3	300	CO ₂ 、H ₂ O、Cl ₂
17	2, 4, 6-トリクロロフェノール	TiO ₂	10/1	280	CO ₂ 、H ₂ O、Cl ₂

* : 半導体/被分解物 (重量比)

** : 設定温度 (°C)

*** : 各種ポリマー混合物

【0050】

(実施例18～19)

実施例1に準じ、熱硬化性ポリマーの分解を行った。実施例18にあつては、エポキシ樹脂を被分解物とし、実施例19にあつては、FRP (ポリエステル樹脂) を被分解物とした。後者は不飽和ポリエステル樹脂30重量部中に充填剤として炭カル30重量部、ガラス短繊維38重量部を含み、硬化剤にてFRPとしたものである。

上記の被分解物を粉状体とし、これに二酸化チタンを十分に混合した (混合比は10 : 3である)。その後、450～550にて加熱したところポリマーは完全に分解し、実施例19にあつては、充填剤がそのまま残った。

【0051】

(実施例20)

アンモニアの分解を行った。まず、二酸化チタンのハニカム焼結体を内部に充填した反応管を150に保ちつつ、空気中に200ppmのアンモニアを含む混合気体を通したところ、排出気体は官能試験の結果、アンモニア臭は検出されなかった。NO_xやSO_x、メルカプタン、硫化水素、ピリジン等も同様に分解され、その臭気は完全に消えた。

【 0 0 5 2 】

(実施例 2 1)

厨房、食堂、工場、医療室、化学実験室等での臭気や各種エンジンからの臭気および有害ガスを捕集し、上記したようなハニカム構造に二酸化チタン粉末を配置し、かつバンドフィルター等で加熱可能な装置に捕集したガスを導いた。臭気や有害物は二酸化チタンの高温で生成する正孔により直ちに完全分解され、炭酸ガスと水に分解した。

【 0 0 5 3 】

(実施例 2 2)

化学系工場、塗装や印刷工場等からの揮発性有機化合物 (V O C) を含む排気を、二酸化チタンの固定層を備えた処理層に導くことにより容易に排気中の V O C の低減が達成された。

10

【 0 0 5 4 】

(実施例 2 3)

トリクロルエタンやトリクロルエチレン等で汚染された土壌を加熱装置で 1 0 0 ~ 3 0 0 に加熱し、低分子のトリクロルエタン等をガス化して捕集する。次に、捕集されたガスを加熱機能をもつハニカム構造を備えた酸化チタンの焼結体 (例えば 3 0 0 ~ 6 0 0 に加熱) を通過させ、完全に炭酸ガス、水、塩素ガスに分解した。尚、塩素ガスに関しては別途ガスの捕獲を行う必要がある。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 5 】

(ポリマー廃棄物への利用)

本発明は以上の通りであり、半導体を加熱すると極めて大きな熱エネルギーがもたらされることを利用し、各種ポリマーの分解廃棄が図られることになり、しかも炭酸ガスと水とに完全分解されることから、環境を破壊することのない優れた方法が提供できたものである。又、予め所定量を配合して分解性ポリマーとすることも可能であり、その応用範囲は極めて広い。

20

【 0 0 5 6 】

(複合素材)

本発明によれば、各種ポリマーの混合物でも問題なく完全分解が可能である。又、ポリマーと金属との複合素材、例えば金属のポリマーコーティング物やアルミ фоль等

をバリアー層とするバリアーフィルム等に含まれるポリマーも完全に分解できる。更に、特殊な例として医療用廃棄物への利用がある。例えば、注射針のついた献血用のポリマー容器や点滴用の器具等も同様に分解できる。そして、最後に注射針を回収すればよい。注射針等の回収には磁石による分別や、篩を通して二酸化チタンのみを落とし、針を回収することが出来る。両者を併用することもできる。

30

【 0 0 5 7 】

(ポリマー以外への利用)

a) 脱臭装置 (空気清浄装置)

厨房、食堂、工場、医療室、化学実験室等での臭気や各種エンジンからの臭気および有害物を除去し、空気の清浄化が望まれている。このような問題に対しても本発明により完全な脱臭・殺菌が可能である。

40

【 0 0 5 8 】

b) 揮発性有機化合物 (V O C) 低減装置

化学系工場、塗装や印刷工場等からの排気は低濃度、大排気量という特徴があり、既存の方法では経済的な V O C 低減は難しいが、本発明によって容易に排気中の V O C の低減が達成され、経済的にも優れた方法となる。

【 0 0 5 9 】

c) 汚染土壌の処理

トリクロルエタンやトリクロルエチレン等で土壌が汚染され、大きな社会問題となっている。このような汚染土壌も本発明によれば土壌の再生が可能となる。

50

【 0 0 6 0 】

尚、放出される熱エネルギーは別途エネルギー源（発電等）として利用することができることは言うまでもない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 1 】

【 図 1 】 図 1 は示差熱分析のグラフである。

【 図 2 】 図 2 は不純物半導体の電気伝導度の対数と温度の逆数をプロットした模式図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 2 】

E g 二酸化チタンのエネルギーギャップ、

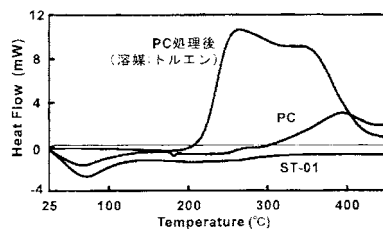
T 絶対温度、

k ボルツマン定数、

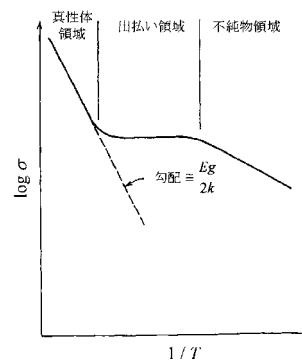
電気伝導度。

10

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 0 9 C	1/06	(2006.01)	B 0 1 D	53/36	1 0 2 C
B 0 9 C	1/02	(2006.01)	B 0 1 D	53/36	E
B 0 9 C	1/08	(2006.01)	B 0 1 J	35/02	J
			B 0 9 B	3/00	3 0 3 P
			B 0 9 B	3/00	3 0 4 K

(72)発明者 新原 俊広
横浜市港北区大豆戸町472-5リオナ新横浜205

(72)発明者 鈴木 茂
東京都板橋区板橋1-53-12-2907

審査官 増田 健司

(56)参考文献 特開2002-363337(JP,A)
特開2002-028496(JP,A)
特開平08-253773(JP,A)
欧州特許出願公開第01252940(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 1 1 / 1 6
A 6 1 L 9 / 0 0
B 0 1 D 5 3 / 8 6
B 0 1 D 5 3 / 9 4
B 0 1 J 3 5 / 0 2
B 0 9 C 1 / 0 2
B 0 9 C 1 / 0 6
B 0 9 C 1 / 0 8