# (19) **日本国特許庁(JP)**

(51) Int. CL.

# (12) 特許公報(B2)

FL

(11)特許番号

特許第5190897号 (P5190897)

(45) 発行日 平成25年4月24日(2013.4.24)

(24) 登録日 平成25年2月8日(2013.2.8)

(01) 1111. 01.	1 1		
CO8J 11/16	(2006.01) CO8J	11/16 2	ZAB
BO9B 3/00	(2006.01) BO9B	3/00 3	3 O 2 A
	(2006.01) BO9B	3/00 3	3 O 2 Z
	(2006.01) BO9B		3 O 4 P
20,70 00,00	B09B		3 O 4 Z
	5005	0,00	- 30 m
(21) 出願番号 特別	願2009-545758 (P2009-545758)	(73)特許権	者 000202420
, ,	成21年8月18日 (2009. 8. 18)		草津電機株式会社
	Γ/JP2009/003927		滋賀県草津市東草津2丁目3番38号
` '	2010/021122	(74)代理人	
, ,	成22年2月25日 (2010.2.25)	(1) (0)	弁理士 庄司 隆
	成22年1月8日 (2010.1.8)	(74)代理人	
	` . · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	願2008-211726 (P2008-211726)	(7.4) (D.T.	弁理士 資延 由利子
, ,	成20年8月20日 (2008.8.20)	(74) 代理人	
(33) 優先権主張国 日本	本国 (JP)		弁理士 大杉 卓也
		(72)発明者	樫本 逸志
			滋賀県草津市東草津2丁目3番38号 草
			津電機株式会社内
		審査官	増田 健司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】最適な粒子特性を有する酸化チタンの顆粒体を使用した廃プラスチック・有機物の分解方法

## (57)【特許請求の範囲】

# 【請求項1】

活性成分が酸化チタンである酸化チタンの顆粒体からなる触媒と共に廃プラスチック及び/又は有機物を420度~560度の範囲で加熱しながら攪拌する工程を含む、該プラスチック及び/又は有機物をガス化する廃プラスチック・有機物の分解方法において、該触媒の特性は以下であること特徴とする廃プラスチック・有機物の分解方法。

(1)顆粒体の形状が<u>球形であり、該顆粒体の形状が球形とは、顆粒体の滑り始める角度</u>が0.5度~15.0度であり、かつ全ての顆粒体が滑り終わる角度が2.0度~30.0度である

(2)全顆粒体の70%以上の顆粒体の粒子径が0.2mm~1.0mmである

# 【請求項2】

活性成分が酸化チタンである酸化チタンの顆粒体からなる触媒と共に廃プラスチック及び/又は有機物を420度~560度の範囲で加熱しながら攪拌する工程を含む、該プラスチック及び/又は有機物をガス化する廃プラスチック・有機物の分解方法において、該触媒の特性は以下であること特徴とする廃プラスチック・有機物の分解方法。

- (1)顆粒体の形状が球形である
- (2)全顆粒体の70%以上の顆粒体の粒子径が0.2mm~1.0mmである
- (3)顆粒体のタップ密度が1.05g/mL~1.4g/mLの範囲である

### 【請求項3】

前記全顆粒体の70%以上の顆粒体の粒子径が0.3mm~1.0mmであることを特徴とする請求項1又は2に記載の廃プラスチック・有機物の分解方法。

#### 【請求項4】

前記顆粒体の形状が<u>球形</u>とは、以下の特性であることを特徴とする請求項2又は3に記載の廃プラスチック・有機物の分解方法。

- (1)顆粒体の滑り始める角度が0.5度~15.0度である
- (2)全ての顆粒体が滑り終わる角度が2.0度~30.0度である

#### 【請求項5】

前記顆粒体のタップ密度が1.05g/mL~1.4g/mLの範囲であることを特徴とする請求項1、3又は4のNずれか1に記載の廃プラスチック・有機物の分解方法。

【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

[0001]

本発明は、最適な粒子特性を有する酸化チタンの顆粒体を使用した廃プラスチック、有機物、特に多種のプラスチック、有機物で構成される医療廃棄物、又感染性のある医療廃棄物の分解方法に関する。

なお、本出願は、参照によりここに援用されるところ、日本特許出願番号2008-211726からの優先権を請求する。

# 【背景技術】

[0002]

近年、廃プラスチックを処理し又は再利用する方法として、種々のものが提案され、また、一部は実用化されている。このような廃プラスチック処理の一つの有力な方法として、廃プラスチック片を光触媒として知られている酸化チタンからなる分解触媒の存在下において、加熱して、廃プラスチックをガス化する方法及び装置が提案されている(特許文献1、2参照)。

また、廃プラスチック片の分解処理に用いられる触媒についても種々検討されている( 特許文献3~6)。

# [0003]

一方、病院、透析施設等から排出される感染性医療廃棄物による2次感染防止のため、このような廃棄物の処理方法を規定した厚生省のガイドラインが平成1年11月7日に発表され、平成2年4月1日から施行されている。これにより、病院、透析施設等は、原則として、院内又は施設内での医療廃棄物の滅菌処理が義務付けられている。

以上により、病院内やクリニック内での施設において、大掛かりな装置を必要とせずかつ安全に廃プラスチック特にポリ塩化ビニルを含む感染性医療廃棄物の処理を可能とする分解方法、分解装置及び分解システムの開発が望まれている。

【先行技術文献】

# 【特許文献】

[0004]

【特許文献1】特開2002-36337号公報

【特許文献 2 】特開 2 0 0 4 - 1 8 2 8 3 7 号公報

【特許文献3】特開2005-066433号公報

【特許文献4】特開2005-205312号公報

【特許文献 5 】特開 2 0 0 5 - 3 0 7 0 0 7 号公報

【特許文献 6 】国際公開 2 0 0 7 / 1 2 2 9 6 7 号公報

#### 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0005]

従来使用されている酸化チタンは、磨耗しやすく、容易に微粉化する。従って、上述したような廃プラスチックの熱分解においては、微粉化した酸化チタンが熱分解による生成ガスと同伴して反応容器外に失われるので、時間の経過と共に熱分解効率が低下し、更には、酸化チタン粒状物の微粉化に伴って、その粒度分布が変化する。これらの点から、廃プラスチックの熱分解効率が低下するという問題があった。

10

20

30

40

また、従来の酸化チタンは、処理される廃プラスチックに混在する金属・無機との分離には不向きであり、貴重な金属・無機の回収が十分にできないという問題があった。

さらに、酸化チタンの微粉化を避けるために、粒径の大きい酸化チタン触媒を用いても、廃プラスチックの熱分解効率が劣るという問題があった。

加えて、従来の分解装置では、粉末化しさらに飛散した触媒は、反応槽に戻されることなく廃棄されている。これは、粉末化した触媒は流動し難い性質となり、廃プラスチック・有機物と混ざり難くなるからである。この問題は、反応槽に蓄積する触媒の量が増える程に顕著となるため、反応槽を大型化することを妨げ、更には処理量を増大することも妨げている。

[0006]

10

すなわち、本発明は、上記問題を解決するために、金属・無機との分離が容易であり、 高効率分解能力及び熱分解中の低微粉化特性を持つ酸化チタンの顆粒体を使用した廃プラ スチック、有機物の分解方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

# [0007]

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、酸化チタンの顆粒体の特性を最適化することにより、高効率の廃プラスチック、有機物の分解方法を確立した。

以上により、本発明を完成するに至った。

## [ 0 0 0 8 ]

すなわち本発明は以下よりなる。

20

30

- 「1.活性成分が酸化チタンである酸化チタンの顆粒体からなる触媒と共に廃プラスチック及び/又は有機物を420度~560度の範囲で加熱しながら攪拌する工程を含む、該プラスチック及び/又は有機物をガス化する廃プラスチック・有機物の分解方法において、該触媒の特性は以下であること特徴とする廃プラスチック・有機物の分解方法。
- (1)顆粒体の形状が略球形である
- ( 2 ) 全顆粒体の70%以上の顆粒体の粒子径が0.2mm~1.0mmである
- 2.前記全顆粒体の70%以上の顆粒体の粒子径が0.3mm~1.0mmであることを特徴とする前項1の廃プラスチック・有機物の分解方法。
- 3.前記顆粒体の形状が略球形とは、以下の特性であることを特徴とする前項1又は2に記載の廃プラスチック・有機物の分解方法。
- (1)顆粒体の滑り始める角度が0.5度~15.0度である
- (2)全ての顆粒体が滑り終わる角度が2.0度~30.0度である
- 4 . 前記顆粒体のタップ密度が1.05g/mL~1.4g/mLの範囲であることを特徴とする前項 1~3のいずれか 1 に記載の廃プラスチック・有機物の分解方法。」

# 【発明の効果】

#### [0009]

本発明の最適な粒子特性を有する酸化チタンの顆粒体を使用した分解方法によれば、従来の酸化チタンを使用した分解方法と比較して、数倍の廃プラスチック及び有機物の処理能力を有する。さらに、本発明の分解方法で使用する酸化チタンの顆粒体は、従来の酸化チタンと比較して、金属・無機との分離が容易であり、高効率分解能力及び熱分解中の低微粉化特性を有する。

40

50

# 【図面の簡単な説明】

[0010]

- 【図1】酸化チタンの摩耗率を測定するための装置を示す図
- 【図2】M画分の粒子径及び真円度の測定結果
- 【図3】L画分の粒子径及び真円度の測定結果
- 【図4】0.7g/min投入での酸化チタンの顆粒体1の結果
- 【図5】1.5g/min投入酸化チタンの顆粒体1の結果
- 【図6】2.0g/min投入酸化チタンの顆粒体1の結果
- 【図7】2.0g/min投入酸化チタンの顆粒体1の結果

#### 【図8】従来品の酸化チタン触媒の結果

【発明を実施するための形態】

#### [0011]

本発明の「触媒の加熱温度」は、少なくとも、300度以上かつ600度以下は必要であり、好ましくは、350度以上であり、特に好ましくは、420度~560度であり、さらに好ましくは450度~530度の範囲であり、最も好ましくは480度~510度である。

なお、加熱温度とは、触媒と廃プラスチック及び/又は有機物を反応させるための反応槽内の温度であり、その触媒の設定温度を保つための設定温度を指す。すなわち、設定温度を480度としても、反応槽内の触媒温度の振れ範囲は設定温度からプラス・マイナス約30度となる。

さらに、反応槽内のある箇所では、反応槽の形状や大きさにより、本発明の特に好ましい「触媒の加熱温度」よりも高く又は低くなる場合がある。しかしながら、触媒の大部分が好ましい触媒加熱温度に維持されていれば良い。

### [0012]

本発明の触媒は、活性成分が酸化チタンである酸化チタンの顆粒体からなる触媒である。また、酸化チタンの顆粒体からなる触媒は活性成分としての酸化チタンのみからなる酸化チタンの顆粒体だけでなく、酸化アルミニウム、酸化ケイ素から選ばれる少なくとも1種と酸化チタンとの混合物(以下、無機酸化物と称する場合がある)も含まれる。さらには、チタン / ニオブ複合酸化物、チタン / ケイ素複合酸化物、ケイ素とタングステンから選ばれる少なくとも1種とチタンとの複合酸化物、ケイ素とモリブデンから選ばれる少なくとも1種とチタンとの複合酸化物、チタン / アルミニウム複合酸化物、酸化ジルコニウム、チタン / ジルコニウム複合酸化物及びチタン含有ペロブスカイト化合物から選ばれる少なくとも1種の無機酸化物も対象とする。

なお、前記無機酸化物のうち、チタン含有ペロブスカイト化合物としては、例えば、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、チタン酸カルシウムのほか、これらにおけるバリウム、ジルコニウム、ストロンチウム及び / 又はカルシウムの一部をランタン、セリウム、イットリウム等で置換したもの等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

# [0013]

本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法では、好適な触媒を加熱条件下で使用することにより、高効率で廃プラスチック、有機物の分解を行うことができる。さらには、該触媒は、廃プラスチックに混在する金属・無機等と容易に分離可能である。

### [0014]

本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の「粒子径」は、0.20mm~1.2mm、好ましくは0.30mm~1.0mm、より好ましくは0.40mm~1.0mm、最も好ましくは0.40mm~0.80mmである。

より詳しくは、使用前の全酸化チタンの顆粒体中の 7 0 %以上、好ましくは 8 0 %以上、より好ましくは 9 0 %以上の顆粒体の粒子径が、0.20mm ~ 1.2mm、好ましくは0.3mm ~ 1.0mm、より好ましくは0.40mm ~ 1.0mm、最も好ましくは0.40mm ~ 0.80mmである。

なお、上記顆粒体の粒子径の範囲は、実施例2の結果より得られたものである。

加えて、粒子径の中心分布は、使用前の酸化チタンでは、0.4mm~0.6mm、好ましくは約0.50mmである。

さらに、金属・無機特にレアメタルなどの微粉金属が混在した廃プラスチック・有機物を分解するには、上記酸化チタンの顆粒体の「粒子径」は、上記範囲の中でも、0.4mm~1.0mm、好ましくは0.5mm~0.8mmである。

すなわち、粒子径の大きい酸化チタンの顆粒体を使用することにより、微粉金属・無機の回収率を高めることができる。

# [0015]

10

20

30

本発明の「顆粒体の形状が略球形」とは、従来の酸化チタン触媒の形状と比較して、顆 粒体(粒子)表面の角が取れ、粒子形状の球形の度合いが高いことを意味する。

なお、粒子形状の球形度合いが高いことを示す指標として、「真円度」、「顆粒体(粒 子)の転がり傾斜角度」、「安息角度」等が挙げられる。

# [0016]

本発明の「真円度測定方法」は、以下の条件及び装置で行うことができる。

# (条件)

倒立型顕微鏡にCCDカメラを装着し、画像の処理はImage-Pro Plusにより行う。詳しく は、酸化チタンの顆粒体をプラスチックシャーレに重ならないようにいれる。そして、下 記倒立型顕微鏡により倍率4倍で画像を取り込み、Image-Pro Plusにより真円度を自動 計測する。

#### (装置)

顕微鏡:倒立型顕微鏡 TMD-300 日本光学(ニコン),

CCDカメラ:日本ローパー株 (Nippon Roper) Retiga 2000R(1600×1200pixels)

画像処理装置:Nippon Roper, Image-Pro Plus

#### [0017]

なお、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の「真 円度」は、1.00~2.00、好ましくは1.00~1.50、より好ましくは1.00~1.40、さらに好ま しくは1.00~1.30、最も好ましくは1.00~1.20である。

より詳しくは、使用前の全酸化チタンの顆粒体中の70%以上、好ましくは80%以上 より好ましくは90%以上の顆粒体の真円度が、1.00~2.00、好ましくは1.00~1.50、 より好ましくは1.00~1.40、さらに好ましくは1.00~1.30、最も好ましくは1.00~1.20で ある。

なお、上記顆粒体の真円度の範囲は、実施例2の結果より得られたものである。

#### [0018]

本発明の「顆粒体の転がり傾斜角度」は、以下の条件で行うことができる。

酸化チタンの顆粒体20gをガラス板上に載せ、そして該ガラス板を水平(0度)から斜め にして、(1)酸化チタンの顆粒体の滑り始める角度、(2)全ての顆粒体が滑り終わる 角度を測定する。

# [0019]

なお、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の「顆 粒体の転がり傾斜角度」の数値は以下の通りである。

- (1)顆粒体の滑り始める角度は、0.5度~15.0度、好ましくは0.5度~10.0度、より好ま しくは0.5度~8.0度、最も好ましくは0.5度~5.0度である。
- (2)全ての顆粒体が滑り終わる角度は、2.0度~30.0度、好ましくは2.0度~25.0度、よ リ好ましくは2.0度~22.0度、最も好ましくは2.0度~18.0度である。

上記顆粒体の「顆粒体の転がり傾斜角度」の範囲は、実施例3の結果より得られたもの である。

# [0020]

本発明の「安息角度」は、以下の方法で行うことができる。

未使用の酸化チタンの顆粒体20gをロートで落下させ、山型に層を形成した時の斜面が 水平面となす角を測定する。なお、 安息角度は,流動性の良い粉粒体ほど小さく、逆に 粉体流動性の良くない粉粒体の場合には大きくなる。

# [0021]

なお、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の「安 息角度」は、15度~35度、好ましくは20度~35度である。

#### [0022]

また、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の特性 を示す別の指標として「タップ密度」がある。

なお、本発明において、酸化チタンの顆粒体のタップ密度は以下のように測定できる。

10

20

30

40

酸化チタンの顆粒体約180gを200mLガラス製メスシリンダーに投入し、このメスシリンダーを厚み10mmのゴム製シート上に高さ50mmの位置から繰り返し10回自然落下させた後、50mmの距離から木製の板の側面に10回打ち当て、以上の操作を2回繰り返した後、メスシリンダーの目盛を読み取り、顆粒体の容積V(mL)とし、別に、顆粒体を110 で3時間乾燥した後、その重量M(g)を測定、これらに基づいて、タップ密度を式M/Vから求める。

#### [0023]

なお、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の「タップ密度」は、1.00g/mL~1.80g/mL、好ましくは1.03g/mL~1.60g/mL、より好ましくは1.05g/mL~1.40g/mLである。

[0024]

また、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の特性を示す別の指標として「摩耗率」がある。

本発明の酸化チタンの顆粒体の摩耗率は以下の方法で測定をすることができる。

### [0025]

図1に示す摩耗率測定装置にて測定する。即ち、この摩耗率測定装置は、内径63mm、深さ86mmの試料容器201に攪拌機202を取付けてなり、この攪拌機202は、軸体203の下端部にそれぞれ長さ20mmの楕円形状の攪拌羽根204を3枚、60°間隔で軸体から直径方向に延びるように取付けたものであって、攪拌羽根はそれぞれ水平に対して45°の角度を有するように傾斜している。この攪拌羽根は、その最下縁が試料容器の底から8mmの距離に位置する。

なお、酸化チタンの顆粒体の摩耗率の測定に際しては、200mL メスシリンダーで酸化チタンの顆粒体 150mL を計量し、重量を記録した後、試料容器に全量を投入し、300rpm c 30 分間上記攪拌機を用いて攪拌した後、試料容器から試料を取り出し、全量を目開き 0.5mm の篩に移し、この篩を通過した試料の重量を測定する。ここに、試料の摩耗率 A は、目開き 0.5mm の篩を通過した試料の重量をW とし、測定に供した試料の重量をW 。とするとき、0.5mm A = 0.5mm (0.5mm) × 0.5mm の 0.5m

#### [0026]

なお、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の「磨耗率」は、2.0重量%以下、好ましくは1.5重量%以下、より好ましくは1.0重量%以下である。

[0027]

また、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の特性を示す別の指標として「比表面積」がある。

本発明の酸化チタンの顆粒体の比表面積は以下の方法で測定をすることができる。

本発明ではBET法を使用して測定する。詳しくは、以下の通りである。

BET法は,粉体粒子表面に吸着占有面積の判った分子を液体窒素の温度で吸着させ、その量から試料の比表面積を求める方法である。

本発明では、比表面積測定装置は、2300形 自動測定装置(島津製作所(株)製造元) を使用する。

[0028]

なお、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の「比表面積」は、30 m²/g 以上であり、好ましくは33 m²/g ~ 65 m²/g、より好ましくは35 m²/g ~ 50m²/gである。

さらには、使用前の酸化チタンの顆粒体からなる触媒の比表面積は、35 m²/g ~ 50 m²/g である。

これは、比表面積が大きいほど、顆粒体と廃プラスチックとの接触面が大きくなり、分解効率を上げることができる。しかし、比表面積が大きすぎると耐熱性が弱くなり、かつ 顆粒体が崩れやすく粉末化しやすくなる。

[0029]

10

20

30

40

また、本発明の「酸化チタンの顆粒体からなる触媒」は、活性成分としての酸化チタンの細孔容積が0.05ml/g~0.70ml/g、好ましくは0.07ml/g~0.50ml/gである。

なお、酸化チタンの顆粒体からなる触媒の細孔容積の測定方法は、自体公知の方法を利用することができるが、本発明では水銀圧入法を使用して測定する。詳しくは、以下の通りである。

#### [0030]

水銀圧入法は、水銀の表面張力が大きいことを利用して粉体の細孔に水銀を浸入させるために圧力を加え、圧力と圧入された水銀量から細孔容積を求める方法である。

本発明では、Thermo Finnigan 社製のポロシメーター(水銀圧入式 最高圧力:200MPa)を使用した。

## [0031]

本発明の「酸化チタンの顆粒体からなる触媒」は、上記特性を有することにより、長時間にわたって廃プラスチック、有機物を高効率にて分解することができる。

さらに、本発明の「酸化チタンの顆粒体からなる触媒」は、酸化チタンの顆粒体の粒子径の分布が、従来の酸化チタン触媒の粒子径分布より狭い。よって、酸化チタンの顆粒体の粒子分布よりも大きい篩及び小さい篩を使用することで、該顆粒体と異物(プラスチックに混在する金属・無機等)を容易に分離することができる。

## [0032]

本発明の「酸化チタンの顆粒体の製造方法」は、上記記載の無機酸化物の粉砕物をチタニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル及びジルコニアゾルから選ばれる少なくとも 1 種のゾルの存在下に攪拌造粒して球状の顆粒とした後、 4 0 0 ~ 8 5 0 の範囲の温度で焼成する。そして、篩分けによって、粒径を0.15mm~1.20mmの範囲を持つ焼成した後の顆粒体を得る。

#### [0033]

なお、上記攪拌造粒は、よく知られているように、粉体(本発明においては、前記無機酸化物の粉体)と液体バインダー(本発明においては、前述したゾル)を攪拌して、ゾルによる粉体の凝集と共に、高速の攪拌羽根によるせん断効果によって、上記粉体の圧密化された凝集体を得る造粒をいい、用いるゾルの量、攪拌羽根の回転数、造粒時間等によって、得られる凝集粒の圧密度や粒度を任意に調整することができる。また、攪拌造粒装置の造粒容器内の底盤を適宜に選択することによって、得られる凝集体の形状を、より一層、球状化することもできる。

#### [0034]

本発明において、前記無機酸化物を攪拌造粒するための造粒機は、特に限定されるものではないが、例えば、(株)奈良機械製作所製混合造粒機NMGシリーズ、深江パウテック(株)製ハイスピードミキサーやハイフレックスグラル、日本アイリッヒ(株)製アイリッヒインテンシブミキサー(アイリッヒ逆流式高速混合機)、(有)G-LABO製高速攪拌造粒機HSGシリーズ、(株)ダルトン製混練・高速攪拌造粒機SPGシリーズや高速混合・細粒機スパルタン・リューザー、(株)パウレック製バーチカル・グラニュレータVG-CTシリーズ等が好ましく用いられる。

# [0035]

前記無機酸化物を前記ゾルの存在下に攪拌造粒し、かくして得られた顆粒の球状性を一層高めると共に、粒度分布を一層精密なものとするために、攪拌造粒して得られた顆粒を前記ゾルの存在下に転動造粒と流動層造粒から選ばれる少なくとも 1 種の方法にて更に造粒してもよい。

この造粒に際して、得られる顆粒をより硬くして、その磨耗性を一層向上させるために、前記ゾルと共に、前記無機酸化物の粉砕物や前記ゾルを乾燥、焼成した後、粉砕して得られる粉砕物との混合物を用いてもよい。

# [0036]

転動造粒は、既によく知られているように、粉体と液体バインダーの混合物に転動運動

20

10

30

40

を与えて、凝集粒を得る造粒法をいい、流動層造粒も既によく知られているように、粉体 の流動層に液体バインダーを供給して、粒子間のバインダーによる架橋を形成させて凝集 粒を得る造粒法をいう。

このようにして、前記無機酸化物を攪拌造粒し、更に、転動造粒と流動層造粒から選ばれる少なくとも 1 種の方法にて更に造粒した後、前述したように、 4 0 0 ~ 8 5 0 の範囲の温度で焼成し、この後、篩分けによって、粒径が 0 . 1 mm~ 1 . 2 mmの範囲にある粒子を集めることによって、必要な粒度を有する顆粒体を本発明による触媒として得ることができる。

# [0037]

このような造粒のための転動造粒機や流動層造粒機(複合型造粒機)もまた、本発明においては、特に限定されるものではないが、例えば、(株)ダルトン製の流動層造粒装置「ニュー / マルメライザー」や球形整粒機「マルメライザー」、(株)パウレック製の流動層造粒装置や転動流動コーティング装置「マルチプレックス」シリーズ等を挙げることができる。

## [0038]

本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法で使用する廃プラスチック・有機物の分解 装置は、公知の分解装置のいずれでも良い。しかしながら、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法で使用する酸化チタンの顆粒体は、非常に分解効率が高いでの、従来のバッチ式分解装置よりも、該顆粒体と廃プラスチック・有機物の接触効率が高い触媒循環式廃プラスチック・有機物の分解装置が好ましい。なお、触媒循環式廃プラスチック・有機物の分解装置は、国際公開2007/122967号公報に記載されている。

#### [0039]

さらに、上記廃プラスチック・有機物の分解装置では、上記廃プラスチック・有機物処理手段に加え酸化触媒処理手段及び/又は還元触媒処理手段を含み、さらに好ましくは石灰中和処理手段を含む。

## [0040]

また、本発明の分解方法で使用する分解装置では、以下のいずれか1以上の手段を有することができる。

- (1)アルミナ触媒処理手段
- (2)廃プラスチック・有機物の破砕手段
- (3)担体ガス供給手段
- (4)廃プラスチック・有機物処理手段の反応槽から排出される飛散した金属・無機物及び/又は触媒を回収する手段。
- (5)サイクロン集塵手段(第1集塵手段)
- (6) バグフィルター付き集塵手段(第2集塵手段)
- (7)熱交換手段
- (8)プレヒーター手段
- (9)排気ブロアー手段
- (10)冷却手段
- (11)熱回収手段
- (12)塩化水素連続測定手段
- ( 1 3 ) CO連続測定手段
- (14)警報手段
- (15)酸化触媒処理手段・還元触媒処理手段

#### [0041]

本発明の「廃プラスチック・有機物の分解システム」は、上記いずかに記載の分解装置を使用して、さらに本発明の最適な粒子特性を有する酸化チタンの顆粒体を使用して廃プラスチック・有機物の分解を行うことを意味する。

# [0042]

さらに、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法又は分解システムには、例えば、

20

10

30

40

50

処理する廃プラスチックがポリ塩化ビニル、ポリウレタン、テフロン(登録商標)等、様々な医療廃棄物プラスチックの場合には、処理工程中に塩化水素、硫黄化合物、フッ化水素、シアンガス、窒素含有化合物が生成する。塩化水素等をそのまま大気放出させることができない。よって、好ましくは、石灰中和処理手段を導入する。

# [0043]

酸化チタンの顆粒体からなる触媒と廃プラスチックの攪拌は、反応容器の容積量、攪拌 羽根の形状及び攪拌方法により差は有るが、回転数は5rpm~70rpm、好ましくは10rpm~40 rpmである。なお、反応容器がバッチ方式又は循環方式でも同様な回転数が好ましい。

これは、回転数が速すぎると、酸化チタンの磨耗が大きい、しかし回転数を遅くすると、酸化チタンと廃プラスチック及び / 又は有機物の接触効率が落ちることを考慮した値である。

### [0044]

本発明の分解方法又は分解システムに適用することができる廃プラスチック、有機物は、特に限定されるものではなく、ポリエチレン、ポリプロピレン等の、汎用の熱可塑性プラスチックのほか、熱硬化性プラスチックも本発明の方法によって分解し、ガス化することができる。また、廃プラスチック、有機物は、破砕して、数mm³角程度の大きさにしたものが分解効率から好ましいが、破砕することなく分解処理もすることができる。

なお、本発明の廃プラスチック、有機物分解方法で分解できる対象は、プラスチック例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、テフロン(登録商標)、また、オムツ、人工透析装置、抗がん剤、遺伝子研究関係処理物、細菌・微生物処理物、情報端末物、機密情報物(例えば、CD-R等)、オイル類(例えば、シリコンオイル等)、自動車・家電廃プラ、有価物金属回収、有機物と金属無機物の分離等が挙げられるが、有機物を含め、特に限定はされない。さらに、医療廃棄物の場合では、用途に応じてステンレス、アルミニウムなどの金属が混在していたり、表面に金属が蒸着、貼着等されていたりする。また、廃プラスチックとは、使用済みプラスチックのみを対象とするのではなく、未使用であるが不要なプラスチック、有機物も対象とする。

#### [0045]

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

### 【実施例1】

# [0046]

(本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の製造) 下記の複数の方法により、本発明で使用する酸化チタンを製造した。詳細は、以下の通 りである。

# [0047]

# (1)酸化チタンの顆粒体1

硫酸法による酸化チタン製造工程のうち、加水分解工程から得られたチタン水酸化物のスラリーを濾過、水洗し、これをリパルプして、スラリーAを得た。このスラリーAにゾル化剤として硝酸を加え、チタン酸化物のゾルBを得た。更に、このゾルBの一部を10に加熱、乾燥し、乾燥ゲルとし、これを電気炉中、500 で3時間焼成して、酸化チタン焼成物Cを得た。

この酸化チタン焼成物 C を粉砕し、得られた粉砕物を(株)ダルトン製高速攪拌造粒機 S P G - 2 5 型を用いて、攪拌羽根 2 5 0 r p m、高速チョッパ 3 0 0 0 r p mの条件下、水で 5 倍希釈した前記ゾル B を噴霧しながら造粒して、酸化チタン粒子を得た。

この酸化チタン粒子を 1 0 0 で 3 時間乾燥し、次いで、 6 0 0 で焼成し、目開き 1 . 1 9 mmと 0 . 1 0 4 mmの篩で篩分けして、粒径 0 . 1 mm ~ 1 . 2 mmの顆粒体を 1 0 0 重量 % とした。

なお、本発明において、粒径 0 . 1 mm ~ 1 . 2 mmの顆粒体は、ステンレス製金網からなる標準篩 1 5 メッシュ (線径 0 . 5 mm、目開き 1 . 1 9 mm)と 1 5 0 メッシュ (

10

20

30

40

線径 0 . 0 6 5 mm、目開き 0 . 1 0 4 mm)を用いて篩分けし、 1 5 メッシュ下(通過分)、 1 5 0 メッシュ上(残留分)をいうものとする。

詳しくは、次のようにして、粒径 0 . 1 mm ~ 1 . 2 mmの顆粒体を得た。即ち、(株)吉田製作所製ロータップ式標準篩振盪機に上蓋に上記 1 5 メッシュ標準篩を取り付け、下受皿に上記 1 5 0 メッシュ標準篩を取り付け、1 5 メッシュ標準篩上に酸化チタン顆粒体 1 0 0 gを試料として供給し、振盪回転数 3 0 0 r pm、打数 1 5 0回/分で 3 分間篩分けして、1 5 メッシュ下(通過分)、1 5 0 メッシュ上(残留分)を粒径 0 . 1 mm ~ 1 . 2 mmの顆粒体として得た。

# [0048]

上記で得られた酸化チタン顆粒体は、BET法による比表面積  $60 \text{ m}^2$  / gであり、水銀圧入法による細孔容積 0.15 m L / gであり、タップ密度 1.16 g / m L であった。また、摩耗率は 0.3% であった。

#### [0049]

(2)酸化チタンの顆粒体2

<u>段落「0047」</u>で得られたチタン水酸化物のスラリーAを100 で加熱、乾燥し、乾燥ゲルとし、これを電気炉中にて500 で3時間焼成し、粉砕処理して、酸化チタン焼成物Dの粉砕物を得、この酸化チタン焼成物Dの粉砕物50重量部と前記酸化チタン焼成物Cの粉砕物50重量部を混合した。

この酸化チタン焼成物 D の粉砕物 5 0 重量部と酸化チタン焼成物 C の粉砕物 5 0 重量部の混合物を<u>段落「0 0 4 7 」</u>と同様に処理し、得られた粒子を乾燥、焼成し、篩分けして、粒径 0 . 1 m m ~ 1 . 2 m m の顆粒体を得た。

#### [0050]

上記で得られた酸化チタンの顆粒体は比表面積 6 2 m<sup>2</sup> / g、細孔容積 0 . 2 8 m L / g、タップ密度 1 . 0 6 g / m L、摩耗率は 1 . 0 % であった。

#### [0051]

(3)酸化チタンの顆粒体3

<u>段落「0047」</u>で得られた酸化チタンの顆粒に転動造粒機「マルメライザー」にて<u>段落「0047」</u>で得られた酸化チタンCの粉砕物と水で4倍希釈した前記ゾルBを噴霧しながら、より球状に整粒し、得られた粒子を<u>段落「0047」</u>と同様にして、粒径が0. 1 mm~1.2 mmの範囲の顆粒体を得た。

#### [0052]

上記で得られた酸化チタンの顆粒体は、比表面積 5 9 m<sup>2</sup> / g、細孔容積 0 . 1 7 m L / g、タップ密度 1 . 1 8 g / m L、摩耗率 0 . 3 %であった。

# [0053]

(4)酸化チタンの顆粒体4

<u>段落「0047」</u>で得たチタン酸化物のゾルBとタングステン酸アンモニウムを混合した。この混合物を100 に加熱、乾燥して、乾燥ゲルとし、これを電気炉中、500で3時間焼成して、チタン/タングステン複合酸化物(酸化チタン/酸化タングステン重量比90:10)の焼成物を得た。

このチタン / タングステン複合酸化物 E の焼成物を粉砕して、粉砕物を得た。この粉砕物を(株)ダルトン製高速攪拌造粒機 S P G - 2 5 型を用いて、攪拌羽根 2 5 0 r p m 、高速チョッパ 3 0 0 0 r p m の条件下、水で 5 倍希釈した前記ゾル B を噴霧しながら造粒して、チタン / タングステン複合酸化物顆粒を得た。

次いで、この顆粒に球形整粒機「マルメライザー」にて上記チタン / タングステン複合酸化物 E の焼成物の粉砕物と水で 4 倍希釈した前記ゾル B を噴霧しながら、より球状に整粒し、得られた顆粒を<u>段落「0047」</u>と同様にして、粒径が0.1 m m ~ 1.2 m m の顆粒体を得た。

# [0054]

上記で得られた酸化チタンの顆粒体の比表面積は  $6.9 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、細孔容積は 0.2 m 1 / g であり、タップ密度は 1.2.0 g / m 1 であり、摩耗率は 0.5.% であった。

10

20

30

40

### [0055]

(従来の酸化チタンの顆粒体の製造)

<u>段落「0047」</u>と同様にして、粒径が1.2mm以上の酸化チタンの顆粒(コントロール1)を得た。さらに、<u>段落「0047」</u>と同様にして、粒径が0.1mm以下の酸化チタン(コントロール2)の顆粒体を得た。

# 【実施例2】

#### [0056]

(酸化チタンの顆粒体の粒子径及び真円度の測定)

実施例1で得られた2つの酸化チタンの顆粒体画分(L画分、M画分)の粒子径及び真円度を測定した。詳細は、以下の通りである。

倒立型顕微鏡にCCDカメラを装着した。そして、画像の処理はImage-Pro Plusにより行った。詳しくは、酸化チタンの顆粒体を3 c mのプラスチックシャーレに重ならないようにいれた。そして、下記倒立型顕微鏡により倍率 4 倍で画像を取り込み、Image-Pro Plusにより最長半径、最小半径及び真円度を自動計測した。

顕微鏡:倒立型顕微鏡 TMD-300 日本光学(ニコン)

CCDカメラ:日本ローパー株 (Nippon Roper) Retiga 2000R(1600×1200pixels)

画像処理装置:Nippon Roper, Image-Pro Plus

#### [0057]

上記粒子径の結果を図2(M画分)及び図3(L画分)に示す。

M 画分の粒子の半径の範囲は、0.05 m m ~ 0.6 m m であった(図 2 A , B)。 L 画分の粒子の半径の範囲は、0.25 m m ~ 0.48 m m であった(図 3 A , B)。

よって、全酸化チタンの顆粒体中の 7 0 %以上の顆粒体の粒子径(半径の 2 倍)は、0.2mm~1.0mm、さらには0.3mm~1.0mmの範囲であった。

# [0058]

上記真円度の結果を図2(M画分)及び図3(L画分)に示す。

M 画分の真円度の範囲は、1.02~1.24であった(図 2 C )。 L 画分の真円度の範囲は、1.09~1.17であった(図 3 C )。

よって、全酸化チタンの顆粒体中の70%以上の顆粒体の真円度は、1.00~1.50、さらには1.00~1.30の範囲であった。

# 【実施例3】

# [0059]

(本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の転がり傾斜 角度の測定)

実施例1で得られた2つの酸化チタンの顆粒体画分(L画分、M画分)の転がり傾斜角度を測定した。詳細は、以下の通りである。

なお、コントロールとして酸化チタン触媒(堺化学工業(株)SSP-G Lot.051108)及び 粒子径が小さい酸化チタン(粒子径が0.1mm以下)を使用した。

酸化チタンの顆粒体20gをガラス板上に載せ、そして該ガラス板を水平(0度)から斜めにして、(1)酸化チタンの顆粒体の滑り始める角度、(2)全ての顆粒体が滑り終わる角度を測定した。

# [0060]

上記測定結果を下記表1に示す。

実施例1で得られた2つの酸化チタンの顆粒体画分(L画分、M画分)の顆粒体の滑り始める角度は、1.5度~2.5度であった。

一方、実施例1で得られた2つの酸化チタンの顆粒体画分(L画分、M画分)の顆粒体の全ての顆粒体が滑り終わる角度は、9.0度~10.0度であった。

実施例1で得られた2つの酸化チタンの顆粒体画分(L画分、M画分)の顆粒体の転がり傾斜角度は、コントロールと比較して、低い値となった。

# [0061]

10

20

30

# 【表1】

	M画分	L画分	未使用の市販品	使用済みの市販品	粒径が小さい酸化チタン
顆粒体の滑り始める角度	2.0~2.5度	1.5~2.0度	25度	20度	25度
全ての顆粒体が滑り終わる角度	15.0~16.0度	9.0~10.0度	45度	40度	29度

#### 【実施例4】

# [0062]

(本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の処理能力の確認)

本発明で使用する廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体の処理能力を、従来品の酸化チタン等と比較した。各条件及び使用する装置は、以下の通りである。

# [0063]

- 1. 実験装置(反応容器): 攪拌型分解実験機(2200mL)
- 2 . 導入エアー流量:50L/min
- 3 . 反応容器内温度:450度~550度
- 4. 使用した触媒:700g

実施例1で得られた酸化チタンの顆粒体1(M画分)

従来品の酸化チタン触媒(堺化学工業(株)SSP-G Lot.051108)

実施例1で得られたコントロール1

実施例1で得られたコントロール2

- 5 . 廃プラスチック:ポリエチレンペレット
- 6.投入量:0.7g/min、1.2 g/min、1.5 g/min、2.0g/min

なお、ガス濃度(NO/NOx、CO、CO $_2$ 、O $_2$ 、SO $_2$ )の測定は、ガス濃度連続測定器PG-250(製造元:堀場製作所)を用いた。

# [0064]

(酸化チタンの顆粒体1の結果)

酸化チタンの顆粒体1の処理能力の結果を図4~図7に示す。

ポリエチレンペレット0.7g/min投入(図 4 )では、各ガス濃度(NO/NOx、CO、CO $_2$ 、O $_2$ 、SO $_2$ )の変化がなかった。また、投入されたポリエチレンペレットすべてが分解されたことを確認した。

ポリエチレンペレット1.5g/min投入(図 5 )の開始直後には、CO濃度及びSO $_2$ 濃度はわずかに上昇した。しかしながら、CO濃度及びSO $_2$ 濃度はすぐに低下した。また、投入されたすべてのポリエチレンペレットが分解されたことを確認した。

ポリエチレンペレット2.0g/min投入(図6、7)では、CO濃度が上昇した。しかしながら、CO濃度はすぐに低下した。また、投入されたすべてのポリエチレンペレットが分解されたことを確認した。

なお、反応容器内の酸化チタンの顆粒体量は、変化しなかった。

以上の結果より、酸化チタンの顆粒体1は、本実施例で規定された条件下では、1分間当たり2.0g以上の廃プラスチックを分解できる。

#### [0065]

(従来品の酸化チタン触媒の結果)

従来品の酸化チタン触媒の結果を図8に示す。

ポリエチレンペレット0.7g/min投入では、CO濃度が約500ppmまで上昇した。さらに、CO濃度は時間経過しても減少しなかった。

ポリエチレンペレット1.2g/min投入では、CO濃度が約700ppmまで上昇した。さらに、CO濃度は時間経過しても減少しなかった。加えて、SO $_2$ 濃度は約15ppmまで上昇した。

ポリエチレンペレット1.5g/min投入では、CO濃度が1000ppmを超えた。さらに、CO濃度は時間経過しても減少しなかった。加えて、SO $_2$ 濃度は約40ppmまで上昇した。

さらに、上記測定後には、ポリエチレンペレットは反応容器内に残っていた。

20

10

30

以上の結果より、従来品の酸化チタン触媒は、本実施例で規定された条件下では、1分 間当たり0.7gの廃プラスチックの分解ができなかった。

#### [0066]

(実施例1で得られたコントロール1の結果)

実施例1で得られたコントロール1では、上記従来品の酸化チタン触媒の結果と同様に 、1分間当たり0.7gの廃プラスチックの分解ができなかった。

#### [0067]

(実施例1で得られたコントロール2の結果)

実施例1で得られたコントロール2では、上記従来品の酸化チタン触媒の結果と同様に 、1分間当たり0.7gの廃プラスチックの分解ができなかった。

さらに、反応容器内の酸化チタンの顆粒体は、飛散により約2割減少していた。

#### [0068]

以上により、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体 の処理能力は、従来品の処理能力と比較して、約3倍以上であることがわかった。

### 【実施例5】

#### [0069]

(本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体と異物の分離 能力の確認)

本発明で使用する廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体と異 物の分離能力を、従来品の酸化チタンと比較した。詳細は、以下の通りである。

#### [0070]

上記実施例1の酸化チタンの顆粒体1と異物(模擬ゴミ:鉄製針金)を混合した後に、 該顆粒体の粒子分布よりも大きい篩及び小さい篩を使用して、酸化チタンの顆粒体と異物 の混合物から該異物を回収した。

上記同様に、従来品の酸化チタンでも行った。

本発明の酸化チタンの顆粒体を使用した場合には、従来品の酸化チタンを使用した場合 と比較して、明らかに異物の回収効率が高かった。

# [0071]

以上により、本発明の廃プラスチック・有機物の分解方法に用いる酸化チタンの顆粒体 は、従来の酸化チタン触媒と比較して、該顆粒体と異物を容易に分離することができる。

#### [0072]

その他、本発明のすべての実施例は、その主旨を逸脱しない範囲で当業者の知識に基づ き種々の改良、修正、変更を加えた態様で実施できるものである。

# 【産業上の利用可能性】

# [0073]

本発明の最適な粒子特性を有する酸化チタンの顆粒体を使用した分解方法によれば、従 来の酸化チタンを使用した分解方法と比較して、数倍の廃プラスチック及び有機物の処理 能力を提供できる。

# 【符号の説明】

## [0074]

2 0 1 : 試料容器 2 0 2 : 攪拌機 2 0 3 : 軸体

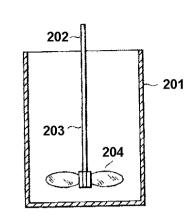
2 0 4 : 攪拌羽根

10

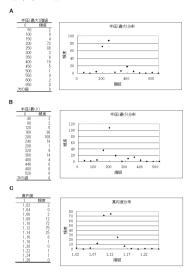
20

30

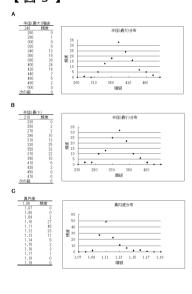
【図1】



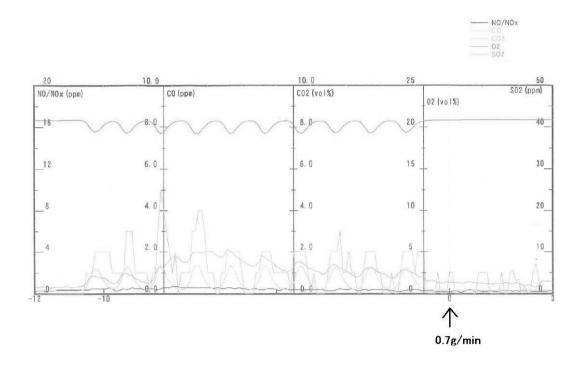
【図2】



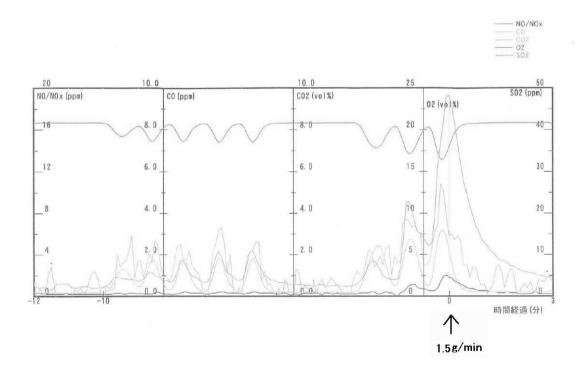
【図3】



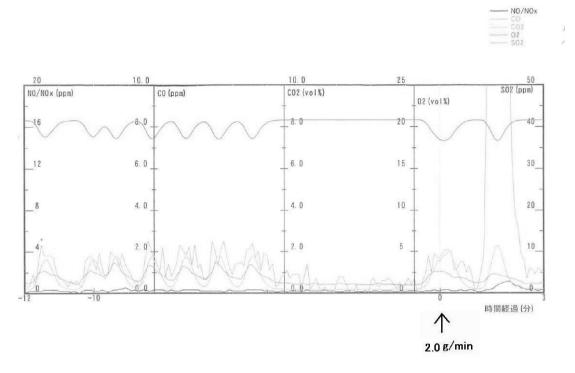
【図4】



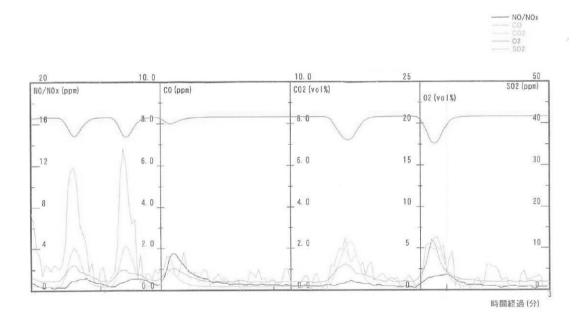
【図5】



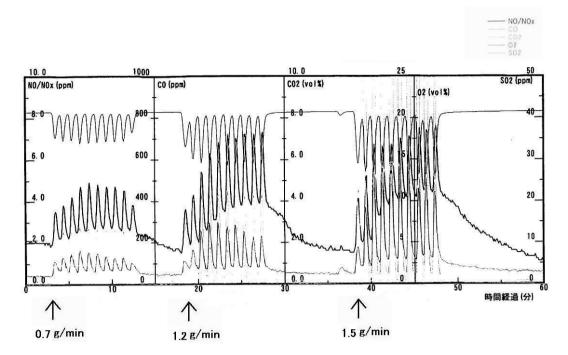
【図6】



# 【図7】



# 【図8】



# フロントページの続き

(51) Int.CI. F I

B 0 1 J 21/06 M

B 0 1 J 35/08

(56)参考文献 特開2005-139440(JP,A)

特開2005-307007(JP,A)

特開2005-205312(JP,A)

特開2005-187794(JP,A)

特開2002-167467(JP,A)

# (58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C08J 11/16

B01J 21/06

B01J 35/08

B09B 3/00