

公告本

申請日期	90.12.10
案號	90130554
類別	B01J 21/06, 23/888, 23/94 35/00, 37/04, B01D 53/86

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

567093

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	用以移除戴奧辛之催化劑和其之製備方法
	英文	CATALYST FOR REMOVING DIOXIN AND PREPARATION METHOD THEREOF
二、發明人	姓名	(1)李相昊 (2)安峻成 (3)金鐘賢 (4)金倬載
	國籍	韓國
三、申請人	住、居所	(1)大韓民國大田廣域市有城區田民洞世宗公寓103-1101 (2)大韓民國大田廣域市有城區宮洞自然公寓1605 (3)大韓民國大田廣域市有城區田民洞458-3德水畢拉402 (4)大韓民國大田廣域市有城區田民洞458-4哈努住宅301
	姓名 (名稱)	韓商·SK股份有限公司
	國籍	韓國
	住、居所 (事務所)	大韓民國漢城特別市鍾路區瑞麟洞99號
	代表人姓名	金大熙
	姓	

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

韓 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☐ 有 ☒ 無 主 張 優 先 權
2000,12,16 2000-77557

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 : , 寄 存 日 期 : , 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明之技術背景

1.發明之技術領域

本發明大體而論係有關一種用以移除戴奧辛之催化劑。更特別地，本發明係有關一種具高戴奧辛移除效率之催化劑之催化劑，其係藉由回收自油精煉之加氫脫硫方法排放之以氧化鋁為主之廢催化劑製得。

2.習知技藝之描述

自，例如，用以處理工業廢棄物及城市垃圾、製鋼廠及金屬精煉工業之焚化設備產生之廢氣，其除有害物質(諸如，硫之氧化物(SO_x)氮之氧化物(NO_x)及氯)外亦含有少量之有毒有機氯化合物(諸如，戴奧辛、PCB及氯酚)。

戴奧辛係已知之有毒物質，其造成各種癌症及生產疾病，其係於含戴奧辛先質之化學廢物(諸如，城市廢物及醫藥廢物)於焚化爐(諸如，廢物焚燒爐及回收設備)內焚燒時產生。稱為戴奧辛之物質被分類為以戴奧辛為主之化合物(PCDD：聚氯化二苯并-對-戴奧辛)，其中含有二取代氯原子之二苯環係經由二氧原子連接，及以呋喃為主之化合物(PCDF：聚氯化二苯并呋喃)，其係經由一氧原子連接。戴奧辛包含其異構物，其對以戴奧辛為主之化合物係高達75種，且對於以呋喃為主之化合物係135種，其係依被取代之氯原子之位置及數量而定。換言之，係存在全部為210種之戴奧辛化合物。其間，2,3,7,8-TCDD係對人體及環境最毒之物質，其能於人體及環境中長期殘留。再者，因戴奧辛係高度安定之不溶於水之物質，且其毒性實質上係永久

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

性，其被認為係造成環境污染之最重大之化學物質。報導指出戴奧辛之形成依焚化及熱處理之溫度、氯(HCl 、 Cl_2)之濃度、氧及一氧化碳濃度而定。戴奧辛於重新合成反應中於 $250\text{-}450^\circ\text{C}$ 時係以最大量形成，但於 600°C 或更高溫度分解。

自焚化爐產生之戴奧辛可以二方式處理：預處理技術及後處理技術。於預處理技術，戴奧辛之排放可經由廢物之事先分離、燃燒器之結構改變及燃燒條件之最佳化而降低，但其產生不能被完全避免。基於前述，合成之戴奧辛可經由與預處理技術結合之後處理技術有效移除。

於後處理技術之情況中，自廢氣處理及/或燃燒產生之戴奧辛係於被排放至大氣前移除。此等技術係分類為，例如，催化氧化-分解、熱焚化及分解、吸附-分離等。至於催化氧化-分解，廢氣與催化劑接觸，如此，戴奧辛被分解成諸如 CO_2 、 H_2O 、 HCl 等之物質。最近，此技術已被有力地研究。於熱焚化及分解中，含戴奧辛之廢氣被重新加熱至 1000°C 或更高之高溫，藉此分解戴奧辛，且作為焚化爐內之主要控制燃燒之此一技術係揭示於韓國專利早期公開第98-019531及98-019532號案。但是，該技術遭受使用能量及安裝設計之高花費及熱分解後冷卻期間之戴奧辛重新合成之缺點。因此，此方法中要係用於焚化爐灰渣之處理。

吸附-分離(其係藉由使廢氣與吸附劑接觸而造成戴奧辛化合物被吸附及移除)會因吸附劑之回收及廢吸附劑之處理而產生二級污染物。關於此事，韓國專利早期公開第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

2000-41789號案揭示一種移除戴奧辛之方法，其中戴奧辛係使用聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)作為吸附劑於恆溫時吸附及移除，然後，用過之吸附劑被回收。但，此方法具有如上所述之問題。

同時，經由傳統之移除廢氣內之戴奧辛之技術，煙霧可藉由置於廢氣煙道之噴泉形式之清洗器之灰塵收集而移除，但自排放氣體吸附之戴奧辛未被完全移除。因此，此等方法很少被使用。

於後處理技術中，其間過渡金屬化合物(TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Cr_2O_3 、 Co_3O_4 、 CuCr_2O_4)或貴金屬(Pt、Pd)被使用之催化劑氧化-分解方法以戴奧辛之移除效率而言係最有效率。關於此事，美國專利第5,783,515號案係一種用以移除戴奧辛之催化劑，其係藉由使沸石以第一催化劑成份(其係至少一選自Pt、Pd、Ir所組成之族群之元素及其氧化物)及第二催化劑成份(其係至少一選自Au、Ag、Cu、Fe、Sb、Se、Te、Ta所組成之族群之元素及其氧化物)浸漬而製得。

但是，貴金屬係昂貴且亦易受氯毒化，因此，過渡金屬係用以作為替代而更廣泛被使用。特別地，於實際之戴奧辛分解處理中， $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -堇青石、 V_2O_5 - WO_3/TiO_2 單塊石、 TiO_2 單塊石等被作為催化劑。因此，用於作為傳統之移除戴奧辛之催化劑係包含以活性金屬(諸如，鈦、鎢等)浸漬之二氧化鈦撐體之催化劑。但是，對戴奧辛具有高分解活性及優異之熱安定性與抗毒性之用以移除戴奧辛之催化劑尚未被發展出。此外，傳統使用之氧化鈦、鈦及鎢係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (4)

太昂貴，因此，會發生經濟負擔。因此，一種具更有效且經濟性之用以移除戴奧辛之活性之移除戴奧辛之方法係必需。

發明概要說明

為達本發明，由本案發明人完成之對自油精煉之加氫脫硫方法排放之廢催化劑之具發明性及徹底之研究(其係致力於避免習知技藝遭受之問題)造成發現以高含量(5重量%或更高)鈇浸漬之具大比表面積之包含氧化鋁撐體(較佳係 γ 氧化鋁)之廢催化劑可被回收以製備用於移除戴奧辛之催化劑。廢催化劑以鎢浸漬之氧化鈦撐體混合以使包含於其間之過量金屬組份再次分佈於以鎢浸漬之氧化鈦撐體內。因而製得之催化劑可作為移除戴奧辛之催化劑，其對戴奧辛具高移除效率，因而造成經濟效益。

因此，本發明之目的係提供一種具高戴奧辛移除效率之催化劑。

本發明之另一目的係提供一種製備移除戴奧辛之催化劑之方法，其可藉由使用自油精煉之加氫脫硫方法排放之廢催化劑造成經濟效益。

依據本發明一方面，其提供一種用以移除戴奧辛之催化劑，包含1-10重量%之鈇、0.1-5重量%之鎳、0.1-5重量%之鉬及1-15重量%之鎢，其係於基本上由10-50重量%之氧化鋁及50-90重量%之氧化鈦組成之混合物撐體上。

依據本發明之第二方面，其提供一種製備移除戴奧辛之催化劑之方法，其包含下列步驟：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

a)預處理自油精煉之加氫脫硫方法排放之於氧化鋁撐體上之廢催化劑，其包含5-30重量%之釩、1-10重量%之鎳、1-10重量%之鉬、0.1-5重量%之鐵、1-10重量%之硫、0.1-5重量%之矽及0.1-5重量%之磷，其係藉由熱處理廢催化劑及其後以水清洗而為之；

b)提供以1至20重量%之鎢浸漬之氧化鈦；

c)使預處理之廢催化劑與以鎢浸漬之氧化鈦於添加水及酸下均勻混合；

d)使混合物脫水以移除其間過量之濕氣及活性金屬組份；

e)使脫水混合物乾燥，其後使乾燥混合物研磨；及

f)藉由使研磨過之混合物擠塑或使研磨過之混合物塗覆於一結構，其後乾燥，然後使乾燥過之結構燒結而形成催化劑主體。

圖示簡要說明

本發明之上述及其它目的、特徵及其它優點可由結合附圖之下列詳細描述更清楚瞭解，其中：

第1圖顯示依據本發明之使用廢催化劑製備用於移除戴奧辛之催化劑之方法之作圖。

本發明之詳細描述

依據本發明，使用自油精煉之加氫脫硫方法排放之廢催化劑，其係具相對較高含量之釩。此廢催化劑包含5-30重量%之釩、1-10重量%之鎳、1-10重量%之鉬、0.1-5重量%之鐵、1-10重量%之硫、0.1-5重量%之矽及0.1-5重量%之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

磷，其係於氧化鋁撐體(較佳係 γ 氧化鋁撐體)上。廢催化劑亦具有40-100公尺²/克之比表面積及150-300 Å之孔洞尺寸。

參考第1圖，其顯示依據本發明之使用廢催化劑製備用於移除戴奧辛之催化劑之方法之作圖。

如第1圖所見，一種製備用於移除戴奧辛之催化劑之方法包含之步驟係預處理廢催化劑，提供以鎢浸漬之氧化鈦，使預處理之廢催化劑與以鎢浸漬之氧化鈦於添加水及酸下均勻混合，使混合物脫水，使脫水之混合物乾燥，其後研磨乾燥之混合物，及藉由擠塑研磨混合物或塗覆研磨混合物至結構，其後乾燥然後燒結乾燥之結構而形成催化劑主體。

一般，於加氫脫硫之方法中，廢催化劑表面係以油污染，且碳及硫於其間累積。為除去此等雜質，廢催化劑被熱處理，較佳係於300-400°C持續3-5小時。於此熱處理溫度，碳及部份硫(特別是碳)可被有效去除。其後，熱處理過之廢催化劑以水清洗以使累積於廢催化劑內之硫組份及過量之金屬組份移除至一特定程度。

與上述預處理步驟分別地，以鎢浸漬之氧化鋁被製備且提供。以鎢浸漬之氧化鈦較佳係藉由使可溶於水之偏鎢酸銨浸漬於偏鈦酸淤漿內，乾燥及燒結而製得。此時，以鎢浸漬之氧化鈦具有60-100公尺²/克之比表面積及150-200 Å之孔洞尺寸，且較佳係具有銳鈦礦結晶結構。再者，鎢係以1-20重量%之量存在於以鎢浸漬之氧化鈦中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

預處理過之廢催化劑及以鎢浸漬之氧化鈦於添加水及酸下以10:90-50:50之重量比例均勻混合。若廢催化劑之量少於10重量%，活性金屬於形成催化劑內係不足，且其比表面積變得過大。另一方面，當廢催化劑超過50重量%時，過量之活性金屬存在於混合物內，且其比表面積變得太小。當通過混合步驟時，廢催化劑內所含之活性金屬組份被溶解，然後均勻浸漬至以鎢浸漬之撐體。

該混合步驟係以下列方式進行。除混合物外，水及酸被引入球磨內，然後，磨碎及混合，較佳係2-3小時，以產生細微粉末形式之混合物，其間2-3 μ m之顆粒係約40-60體積%。

依據本發明，酸被用以溶解廢催化劑內所含之過量金屬組份。此等被溶解之活性金屬係重新分佈於以鎢浸漬之氧化鈦內。換言之，活性金屬組份被溶於酸內，如此，廢催化劑之氧化鋁具有更大之比表面積，且過量之活性金屬被吸附於具大比表面積之以鎢浸漬之氧化鈦之孔洞內。藉此，酸需溶解活性金屬(諸如，鈮、鎳、鉬等)。因此，酸(例如，草酸或檸檬酸)以3-7重量%(以廢催化劑及以鎢浸漬之氧化鈦為基準)之量添加，其係依廢催化劑內所含之金屬組份之量而定。

因使以氧化鋁為主之廢催化劑與以鎢浸漬之氧化鈦混合之結果，本發明之催化劑包含1-10重量%之鈮、0.1-5重量%之鎳、0.1-5重量%之鉬及1-15重量%之鎢，其係於基本上由10-50重量%之氧化鋁及50-90重量%之氧化鈦組成之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (8)

混合物撐體上。

混合後，為去除混合物內所含之過量金屬組份，脫水作用被進行，例如，藉由使用於約10-15公斤/公分²之高壓下之過濾壓縮，藉此，產生脫水濾餅。經由脫水作用，活性金屬組份被均勻分佈於本發明催化劑內。

其後，脫水之混合物被乾燥及研磨。即使乾燥及研磨係個別進行，以催化劑之生產效率而言，較佳係步等步驟係同時進行。於此情況，連續之乾燥器-研磨器較佳被使用。即，脫水之濾餅被引入連續之乾燥器-研磨器內，藉此，使濾餅研磨成先前磨碎之顆粒尺寸，且同時使研磨顆粒乾燥。乾燥步驟(其間濕氣被移除)較佳係於約80-120℃進行0.5-2小時，使溶於混合步驟內之活性金屬有效地主要浸漬於以鎢浸漬之氧化鈦上。

磨碎之混合物較佳係擠塑模成蜂窩狀或塗覆至一結構以形成催化劑主體。

於擠塑模製之情況，例如，磨碎混合物係添加有機黏合劑、無機黏合劑及玻璃纖維，然後，於乾燥條件下混合。其次，水、塑化劑、潤滑劑及分散劑被另外添加，然後於5℃或更低老化約1-2天。其後，老化材料被置於捏合器內，然後捏合2-5次，如此，組份及其應變被均勻分佈於材料內。另外，該等材料於5℃或更低時儲存約1-5天，然後，被引入真空擠塑器內。因此，蜂窩狀形式之擠塑體經由如上所述之程序製得。

同時，使磨碎混合物塗覆至一結構較佳係以下列方式

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

進行。包含磨碎混合物、無機黏合劑及水之塗覆材料被塗敷、傾倒或加壓黏著至蜂窩狀形式之金屬板材或堇青石型式之陶瓷蜂窩體。

其後，藉由該擠塑或塗覆方法製得之催化劑主體較佳係於約60-120°C藉由使用諸如熱風乾燥器或微波乾燥器或熱流體靜力乾燥3-48小時，以移除其製備中所用之水。於擠塑情況中，未破裂之催化劑主體可藉由結合如前所述之裝置而製備。

因而乾燥之催化劑主體被燒結，較佳係於約450-550°C持續3-5小時。經由燒結作用，由氧化鈦及氧化鋁組成之混合物撐體之孔洞結構及比表面積可被最佳化，且活性金屬組份(諸如，鈮、鎳、鉬及鎢)以其氧化物形式結晶，藉此，使催化劑之戴奧辛移除活性達最大。

特別地，被添加至擠塑模製內之有機黏合劑被燃燒，然後被移除。

本發明之較佳瞭解可基於下列範例(其係用以例示說明，但不被用以限制本發明而解釋)獲得。

範例1

移除戴奧辛之催化劑之活性及性質(1)

自油精煉之加氫脫硫方法排放之除去雜質之廢催化劑藉由使用XRF及ICP分析其組成。結果，確認此廢催化劑包含15.0重量%之鈮、5.8重量%之鎳、4.0重量%之鉬、1.8重量%之鐵、5.4重量%之硫、0.2重量%之矽、0.1重量%之磷。此廢催化劑於350°C熱處理3小時，且以水清洗。偏鎢酸鉍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

被添加至偏鈦酸之淤漿，均勻混合，其間偏鎢酸銨係以10重量%(以淤漿之固體重量為基準計)之量添加，其後，於500℃熱處理3小時，產生具銳鈦礦結晶結構之以鎢浸漬之氧化鈦。於球磨內置入20重量%之此預處理之廢催化劑及80重量%之以鎢浸漬之氧化鈦，然後，50重量%之水及5重量%之草酸被添加至以廢催化劑及以鎢浸漬之氧化鈦為主者。於球磨內，粉碎及混合進行2小時，至2-3 μm 之顆粒量係約50體積%為止。

其後，混合物於15公斤/公分²下加壓過濾，於120℃乾燥24小時，並研磨。其次，燒結作用於450℃進行3小時，產生粉末形式之催化劑，其被稱為“催化劑A”。

製得之催化劑之戴奧辛移除性能與一般用於焚化爐之催化劑(Integral Company；去戴奧辛催化劑，其被稱為“催化劑B”)之性能比較。比較實驗分成NO_x之移除及戴奧辛之移除，注意一般，移除戴奧辛之催化劑可被作為移除NO_x之催化劑。NO_x移除之實驗係藉由使用20-30網目之催化劑且於500ppm之NO及500ppm之NH₃存在中於GHSV=100,000/小時之嚴苛條件下進行，且催化劑A及B之移除氮氧化物之效率個別於150-500℃之溫度範圍比較。戴奧辛移除實(證實戴奧辛之氧化性質)係使用如同NO_x移除實驗之相同催化劑形式及溫度條件且於PCE=30ppm存在中及GHSV=60,000/小時之嚴苛條件下進行。於戴奧辛移除中，作為戴奧辛化合物之PCDD及PCDF係太危險而不能用於實驗中。因此，係使用此等戴奧辛化合物之先質，PCE(全氯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

乙烯)，其係已被用於大部份實驗室及工業以測量催化劑之戴奧辛移除效率。催化劑A及B內之主要金屬組份之含量及該實驗結果係如下述第1表所示。

第1表

催化劑	組份(重量%)						PCE移除性能		NO _x 移除性能	
	V	Ni	Mo	W	Ti	Al	溫度(°C)	移除(%)	溫度(°C)	移除(%)
A	3.6	1.1	1.0	5.9	42.5	6.6	300	95	300	98
B	4.4	-	-	5.9	43.4	1.3	300	75	300	92

由上表可見出，本發明之催化劑A相較於傳統催化劑B之改良於PCE氧化係約20%且於NO_x之移除係6%。

範例2

移除戴奧辛之催化劑之活性及性能(2)

範例1製得之本發明之移除戴奧辛之催化劑A及傳統之去戴奧辛催化劑B係被測試其o-DCB之氧化反應(鄰-二氯苯)，一般用於戴奧辛移除實驗之先質替代PCE。1克之20-30網目之催化劑A及B之每一者於o-DCB=30ppm存在中於GHSV=60,000/小時之嚴苛條件下測量其移除性能。結果係顯示於下述第2表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

第 2 表

催化劑	組份(重量%)						PCE移除性能			
	V	Ni	Mo	W	Ti	Al	溫度 (°C)	移除 (%)	溫度 (°C)	移除 (%)
A	與範例1相同						320	90	350	95
B	與範例1相同						320	78	350	82

由上述第2表之結果，發現本發明之移除戴奧辛之催化劑相較於傳統催化劑之改良於o-DCB氧化係約12-13%。

因此，本發明催化劑具有優於傳統催化劑之戴奧辛移除功效，其係自調整活性金屬組份及形成複合孔洞結構而產生。再者，因自油精煉排放之廢催化劑被使用，催化劑之材料可輕易獲得，因此製備成本變低。

本發明已以例示說明之方式描述，且其被瞭解所用之用辭係描述性質而非限制性質。本發明之許多改良及改變基於上述教示係可能。因此，需瞭解於所附申請專利範圍之範圍內，本發明可以不同於特別描述者實施。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 用以移除戴奧辛之催化劑和其之製備方法)

揭露一種用以移除戴奧辛之催化劑及其製備方法。催化劑係藉由回收自油精煉之加氫脫硫方法排放之廢催化劑而製得，其中廢催化劑包含具大的比表面積之氧化鋁撐體(較佳係 γ 氧化鋁)，其係以高含量之鈦浸漬。此廢催化劑係與鎢浸漬之氧化鈦混合，藉此，包含適當金屬組份及氧化鋁及氧化鈦混合撐體之催化劑可被製得。依據本發明之催化劑具有優異之戴奧辛移除性能及低製備花費，其係因回收此廢催化劑之故。

英文發明摘要(發明之名稱： CATALYST FOR REMOVING DIOXIN AND)
PREPARATION METHOD THEREOF

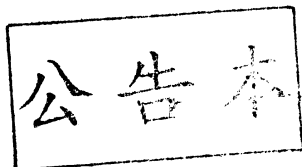
Disclosed are a catalyst for removing dioxin and a preparation method thereof. The catalyst is prepared by recycling a spent catalyst discharged from a hydro-desulfurization process of an oil refinery in which the spent catalyst comprises an alumina support (preferably, gamma alumina) with a large specific surface area impregnated with high contents of vanadium. The spent catalyst is mixed with a tungsten-impregnated titania, whereby a catalyst comprising suitable metal components and a mixture support of alumina and titania may be prepared. The catalyst in accordance with the present invention has excellent dioxin removal performance and low preparation cost because of recycling the spent catalyst.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

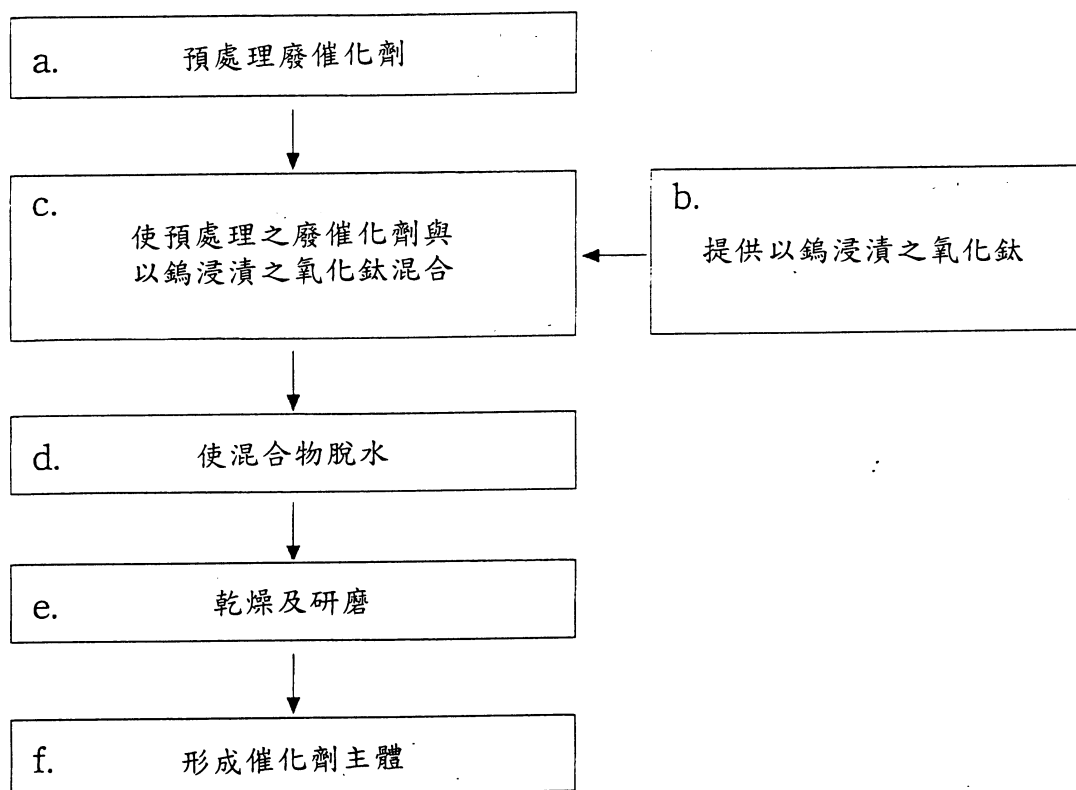
裝

訂

線



第 1 圖



六、申請專利範圍

第90130554號專利申請案申請專利範圍修正本

92.04.18

1. 一種製備移除戴奧辛之催化劑之方法，其包含下列步驟：

a)預處理自油精煉之加氫脫硫方法排放之於氧化鋁撐體上之廢催化劑，其包含5-30重量%之鈮、1-10重量%之鎳、1-10重量%之鉬、0.1-5重量%之鐵、1-10重量%之硫、0.1-5重量%之矽及0.1-5重量%之磷，其係藉由熱處理該廢催化劑及其後以水清洗而為之；

b)提供以1至20重量%之鎢浸漬之氧化鈦；

c)使該預處理之廢催化劑與該以鎢浸漬之氧化鈦於添加水及酸下均勻混合；

d)使該混合物脫水以移除其間過量之濕氣及活性金屬組份；

e)使該脫水混合物乾燥，其後使該乾燥混合物研磨；及

f)藉由使該研磨過之混合物擠塑或使該研磨過之混合物塗覆於一結構，其後乾燥，然後使該乾燥過之結構燒結而形成催化劑主體。

2. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該a)步驟之該熱處理係於300-400°C進行3-5小時。
3. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該以鎢浸漬之氧化鈦具60-100公尺²/克之比表面積及150-200 Å之孔洞尺寸，且具有銳鈦礦結晶結構。
4. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該廢催化

六、申請專利範圍

劑內之該氧化鋁撐體係 γ 氧化鋁撐體，且具有40-100公尺²/克之比表面積及150-300 Å之孔洞尺寸。

5. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該酸係草酸或檸檬酸，且於該步驟c)係以3至7重量%之量添加，其係以該廢催化劑及該以鎢浸漬之氧化鈦為基準計。
6. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該步驟c)係於球磨內進行至2-3 μ m之顆粒量係40-60體積%為止。
7. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該廢催化劑及該以鎢浸漬之氧化鈦係於該步驟c)內以10:90-50:50之重量比例混合。
8. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該步驟d)係藉由於10-15公斤/公分²之壓力下使用過濾壓縮而進行。
9. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該步驟e)係藉由使用連續乾燥器-研磨器進行。
10. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該步驟e)之該乾燥係於80-120°C進行0.5-2小時。
11. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該步驟f)之該乾燥係藉由於60-120°C使用熱風乾燥器、微波乾燥器或熱流體靜力乾燥進行3-48小時。
12. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該步驟f)之該燒結係於450-550°C進行3-5小時。

六、申請專利範圍

13. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該擠塑包含使該磨碎混合物與有機黏合劑、無機黏合劑及玻璃纖維乾式混合；使該乾混合物與水、塑化劑、潤滑劑及分散劑一起於5°C或更低時老化1-2天；於捏合器內使該老化混合物捏合2-5次；使該捏合混合物於5°C或更低時儲存1-5天；及使該儲存混合物經由真空擠塑器模製成蜂窩狀形狀。
14. 如申請專利範圍第1項所界定之方法，其中該塗覆包含塗敷、傾倒或加壓黏著包含該磨碎混合物、無機黏合劑及水之塗覆材料至蜂窩狀形狀之金屬板材或堇青石型式之陶瓷蜂窩體。
15. 一種如申請專利範圍第1項之方法所製得之移除戴奧辛催化劑，其包含1-10重量%之釩、0.1-5重量%之鎳、0.1-5重量%之鉬及1-15重量%之鎢，其係於基本上由10-50重量%之氧化鋁及50-90重量%之氧化鈦組成之混合物撐體上。