

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3948060号

(P3948060)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/22 (2006.01)

B O 1 J 29/22 A

B O 1 D 53/86 (2006.01)

B O 1 D 53/36 Z A B G

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-211717	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成9年8月6日(1997.8.6)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開平11-47604		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成11年2月23日(1999.2.23)	(72) 発明者	小林 涉
審査請求日	平成16年5月31日(2004.5.31)		山口県新南陽市宮の前2丁目3番35号
		(72) 発明者	岡崎 修二
			山口県徳山市遠石2丁目7番48号
		(72) 発明者	中野 雅雄
			山口県光市虹ヶ丘7丁目6番12号
		審査官	繁田 えい子
		(56) 参考文献	特開平06-165915 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン含有有機化合物燃焼除去触媒および燃焼除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

白金族元素の内少なくとも1種以上と、I A族もしくはI I A族元素の内少なくとも一種以上を含有する $S i O_2 / A l_2 O_3$ のモル比が10以上であるゼオライトから成るハロゲン含有有機化合物燃焼除去触媒。

【請求項2】

請求項1記載のハロゲン含有有機化合物燃焼除去触媒において、白金族元素が白金であることを特徴としたハロゲン含有有機化合物燃焼除去触媒。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載のハロゲン含有有機化合物燃焼除去触媒を用いることを特徴としたハロゲン含有有機化合物燃焼除去方法。 10

【請求項4】

請求項3に記載のハロゲン含有有機化合物燃焼除去方法において、ハロゲン含有有機物の濃度が1%以下であることを特徴とするハロゲン含有有機化合物燃焼除去方法。

【請求項5】

請求項3または請求項4に記載のハロゲン含有有機化合物燃焼除去方法において、ハロゲン含有有機化合物が1, 2-ジクロロエタンであることを特徴とするハロゲン含有有機化合物燃焼除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、ハロゲン含有有機化合物を含むガスからハロゲン含有有機化合物を除去する触媒および除去方法に関し、特にガス中に含まれる希薄なハロゲン含有有機化合物を燃焼除去する触媒、およびそれを用いた燃焼除去方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

ハロゲン含有有機化合物は、各種の化学工場で有用な中間原料、製品として生産されるが、その製造工程において一部大気中に放出されたり、廃棄物焼却場の排ガス中にも含まれ、それらの中には人体にとって有害なものや大気汚染、地球温暖化の原因となるものもあり、何等かの排出抑制技術が必要とされており、環境問題の深刻化から高い浄化性能が必要とされている。

10

【0003】

ハロゲン含有有機化合物を除去する技術としては、吸着法、直接燃焼法、触媒燃焼法が知られている。吸着法の場合、高濃度のハロゲン含有有機化合物の除去には有効であるが、低濃度の場合除去効率が悪い。また直接燃焼の場合、800以上の高温が必要なため経済的ではなく、窒素酸化物の生成といった2次公害も懸念される。

【0004】

触媒燃焼法として、例えば特開平3-47516号公報において、有機ハロゲン化物の除去方法が開示されている。この方法によると、金属化合物と有機ハロゲン化物を接触させてこれを分解することを特徴とする有機ハロゲン化物の除去方法であって、金属酸化物が周期率表のIA族およびIIA族元素を除く第3周期から第6周期に属する金属とこれら金属の1種以上を金属種とする金属化合物とからなる群から選ばれた1種以上である除去方法が開示されている。

20

【0005】

特開平4-250825号公報において、ハロゲン含有有機化合物を含む気体を酸性ゼオライトと接触させることを特徴とするハロゲン含有有機化合物を含む気体の処理方法が開示されている。この方法によると、酸性ゼオライトまたは周期率表の第2周期から第6周期に属する金属の一種以上を担持および/又は置換した酸性ゼオライトに接触させ、ハロゲン含有有機化合物を処理する方法が開示されている。

【0006】

特開平4-284849号公報において1,2-ジクロロエタン分解触媒および1,2-ジクロロエタンを含む排ガスの処理方法が開示されている。この方法によると、酸性ゼオライトまたは酸性ゼオライトに遷移金属を担持および/又はイオン交換していることを特徴とする1,2-ジクロロエタン分解触媒が開示されている。

30

【0007】

特開平8-38896号公報において、揮発性有機塩素化合物分解用触媒が開示されている。この方法によると、揮発性有機塩素化合物を水蒸気と酸素との共存下で分解できる触媒であって、ジルコニアを主成分とする担体に主触媒活性金属成分として白金、パラジウム、ルテニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種を担持し、助触媒成分として酸化ほう素を担持した触媒であり、主触媒活性成分の担持量が触媒に対して金属換算0.1~5重量%相当、助触媒成分の担持量が触媒に対して三酸化二ほう素として2~5重量%相当量である触媒が開示されている。

40

【0008】

特開平8-229354号公報において、有機ハロゲン化合物の触媒による処理方法が開示されている。この方法によると、有機ハロゲン化合物を含むガス流を、チタニアと酸化タングステンを含み、TiとWの原子比が、Tiが20mol%以上95mol%以下、Wが80mol%以下5mol%以上であり、少なくともチタニアの表面が酸化タングステンの多孔質層で覆われている触媒と、200~500の温度で接触させることにより、有機ハロゲン化合物を分解する方法が開示されている。

【0009】

50

特開平3-289973号公報において、有機塩素化物分解燃焼処理方法が開示されている。この方法によると、有機塩素化合物を燃焼処理する方法において、有機塩素化合物を酸素含有ガスとともに、チタン-珪素からなる2元系複合酸化物、チタン-珪素-ジルコニアからなる3元系複合酸化物の中から選ばれる少なくとも1種の複合酸化物触媒と接触、燃焼させて有機塩素化合物中の塩素をHClに転化させることを特徴とする有機塩素化物の分解燃焼処理方法が開示されている。

【0010】

特公平6-87950号公報において、炭化水素、ハロゲン化炭化水素および一酸化炭素を含有する廃ガスを接触反応させる方法および装置が開示されている。この方法によると、殊に塩化ビニルの合成からの炭化水素、ハロゲン化炭化水素および一酸化炭素を含有する廃ガスを接触させる方法において、廃ガスを300~800で、まず酸化分解するための触媒を含有する第1帯域に導通し、次に酸化後燃焼するための触媒を含有する第2帯域に導通することを特徴とする、炭化水素、ハロゲン化炭化水素および一酸化炭素を含有する廃ガスを接触反応させる方法であって、第1帯域の触媒の触媒活性物質は場合によっては元素Ba、Cu、Cr、Ni、の一つまたはそれ以上の酸化化合物0.1~20重量%を含有する酸化アルミニウム、二酸化珪素および/またはゼオライトであり、第2帯域の触媒の触媒活性物質は白金および/またはパラジウムまたは白金およびロジウムである接触反応方法が開示されている。

10

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

20

特開平3-47516号公報、特開平4-250825号公報および特開平4-250825号公報において、ハロゲン含有有機化合物を含む気体を酸性ゼオライトまたは周期率表の第2周期から第6周期に属する金属の一種以上を担持および/又は置換した酸性ゼオライトに接触させ、ハロゲン含有有機化合物を処理する方法が開示されているが、その性能は不十分なものであり、またIA族およびIIA族元素の場合低活性であることが記載されている。

【0012】

また、特開平3-47516号公報、特開平4-250825号公報、特開平4-284849号公報、特開平8-38896号公報、特開平8-229354号公報、特開平3-289973号公報、および特公平6-87950号公報に開示されている方法に従い、ハロゲン含有有機化合物の燃焼除去を試みたところ、ある程度の燃焼除去能は見られたが、中には燃焼除去対象以外のハロゲン含有有機化合物が副生するものがあることが判明した。

30

【0013】

本願発明の目的は、ハロゲン含有有機化合物の燃焼除去する方法において、より高い燃焼除去能を持つ触媒を用いて、ハロゲン含有有機化合物を燃焼除去する方法を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、Pt族元素とIA族もしくはIIA族元素を含有する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が10以上であるゼオライトを触媒として用いることにより、ハロゲン含有有機化合物を含むガスから、ハロゲン含有有機化合物を効率よく燃焼除去出来ることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0015】

即ち本発明は、白金族元素の内少なくとも1種以上と、IA族もしくはIIA族元素の内少なくとも一種以上を含有する $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が10以上であるゼオライトを触媒とすることを特徴としたハロゲン含有有機化合物燃焼除去触媒およびそれを用いた燃焼除去方法に関するものである。

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

50

【0017】

ハロゲン含有有機化合物とは、分子構造中にハロゲン元素であるフッ素、塩素、臭素、ヨウ素のうち、少なくとも1種および1つ以上を含有する有機化合物であり、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロメタン、四塩化炭素、臭化メチル、1,2-ジクロロエタン、塩化ビニルモノマー、モノクロロベンゼン、フロン類、PCB、ダイオキシン等が挙げられる。本発明においては、ハロゲン含有有機化合物は特に限定されないが、1,2-ジクロロエタンに対し特に有効である。

【0018】

本発明に用いられる触媒は、白金族元素の内少なくとも1種以上と、IA族もしくはIIA族元素の内少なくとも一種以上を含有するゼオライトからなる。

10

【0019】

ゼオライトは一般に $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ (但し、 n は陽イオン M の原子価、 y は2以上の数、 z は0以上の数である)の組成を有する結晶性アルミノシリケートであり、天然品および合成品として多くの種類が知られている。本発明に用いられるゼオライトの種類は、高い耐久性を得るためには SiO_2/Al_2O_3 モル比が10以上であることを必須とする。代表的には、フェリエライト、Y、モルデナイト、ZSM-5、ZSM-11、ベータ等を挙げることができる。本発明のハロゲン含有有機化合物燃焼除去触媒は、IA族もしくはIIA族元素の内少なくとも一種以上を含有することを特徴とする。これらのゼオライトは、天然品及び合成品をそのまま用いても、またこれらを NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $(NH_4)_2SO_4$ 等でイオン交換した NH_4 型、あるいはこれを焼成、あるいは鉱酸等でプロトンにイオン交換し、H型として用いても一向に差し支えなく、最終的にIA族もしくはIIA族元素の内少なくとも一種以上を含有すればよい。

20

【0020】

本発明のハロゲン含有有機化合物燃焼除去触媒は、白金族元素の内少なくとも1種以上と、IA族もしくはIIA族元素の内少なくとも一種以上を含有することを特徴とする。

【0021】

白金族元素とは、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金の6元素のことであり、中でも白金が好ましい。

【0022】

IA族もしくはIIA族元素は特に限定されないが、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが好ましく、中でもナトリウムが好ましい。

30

【0023】

ゼオライトに白金族元素を含有させる方法は特に限定されず、イオン交換法、含浸担持法等により行えばよい。ゼオライトに白金族元素として白金を含浸担持する場合、白金イオンを含む溶液にゼオライトを投入し、その後溶媒を除去して行えばよい。使用する白金塩としてはアンミン錯塩、塩化物等が挙げられる。

【0024】

ゼオライトにIA族もしくはIIA族元素を含有させる方法は特に限定されず、イオン交換法、含浸担持法等により行えばよい。ゼオライトにナトリウムをイオン交換する場合、ナトリウムイオンを含む溶液にゼオライトを投入し、20~100で数時間攪拌して行えば良い。使用するナトリウム塩としては、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、塩化物等を挙げることができる。

40

【0025】

白金族元素およびIA族もしくはIIA族元素の含有量は特に限定されないが、高い触媒性能を得るためには、白金族元素の含有量は重量パーセントで表わして、0.005~10.0wt%が好ましく、0.01~5.0wt%が更に好ましい。IA族もしくはIIA族元素の含有量は重量パーセントで表わして、0.01~20.0wt%が好ましく、0.1~10wt%が更に好ましい。

50

【0026】

ゼオライトに白金族元素およびⅠA族もしくはⅡA族元素を含有させる順序は特に限定されず、最終的に白金族元素の内少なくとも1種以上と、ⅠA族もしくはⅡA族元素を含有すればよい。

【0027】

白金族元素の内少なくとも1種以上と、ⅠA族もしくはⅡA族元素の内少なくとも一種以上を含有させたゼオライトは、触媒として用いるに際して、乾燥や焼成等の前処理を行ってから用いてもよい。

【0028】

本発明のハロゲン含有有機化合物燃焼除去触媒は、粉状体、ペレット状体、ハニカム状体等の形状、構造等は問わず、アルミナゾルやシリカゾルや粘土等のバインダーを加えて所定の形状に成型したり、水を加えてスラリー状とし、ハニカム等の形状のアルミナ、マグネシア、コージエライト等の耐火性基材上に塗布してから使用してもよい。さらに、金属元素の導入は成型後に行うこともできる。ハロゲン含有有機化合物を燃焼除去する際の空間速度、温度等は特に限定されないが、空間速度 $100 \sim 500000 \text{ hr}^{-1}$ 、温度 $100 \sim 700$ であることが好ましい。

10

【0029】

ハロゲン含有有機化合物を燃焼除去する際、ガス中に水、酸素、水素、塩化水素、窒素酸化物、硫酸化物、炭化水素、微粒子などを含んでいてもかまわない。

【0030】

以下、実施例において本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

20

【0031】

【実施例】

実施例1 <触媒1の調製> $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比15.7のモルデナイト型ゼオライト(東ソー株式会社製、商品名「HSZ-620-HOA」)30gを、2.26M酢酸ナトリウム水溶液270ミリリットルに投入し、60 で20時間攪拌してイオン交換を行った。スラリーを固液分離後、ゼオライトケーキを2.26Mの塩化ナトリウム水溶液中270ミリリットルに投入して再度イオン交換操作を行った。固液分離後、濾液から塩化物イオンが検出されなくなるまで純水で洗浄し、110 で20時間乾燥しナトリウム型モルデナイトを得た。こうして得られたナトリウム型モルデナイト30gを、2.3mMテトラアンミン白金1水和物水溶液270ミリリットルに投入し、80 で減圧乾燥することにより溶媒を除去することにより白金を含有させ、さらに110 で20時間乾燥し、白金-ナトリウム含有モルデナイトを得、触媒1とした。元素分析の結果、白金は重量パーセントで0.5wt%、ナトリウムは重量パーセントで4.47wt%であった。

30

【0032】

比較例1 <比較触媒1の調製>

白金を含有させなかったこと以外は実施例1と同様に行ない、得られたナトリウム含有モルデナイトを比較触媒1とした。元素分析の結果、ナトリウムは重量パーセントで4.47wt%であった。

40

【0033】

比較例2 <比較触媒2の調製>

ナトリウムをイオン交換しなかったこと以外は実施例1と同様に行ない、得られた白金含有H型モルデナイトを比較触媒1とした。元素分析の結果、白金は重量パーセントで0.5wt%であった。

【0034】

比較例3 <比較触媒3の調製> - アルミナ(触媒化成株式会社製 商品名「ACP-1」)30gを、2.3mMテトラアンミン白金1水和物水溶液270ミリリットルに投入し、80 で減圧乾燥し溶媒を除去することにより、白金を含有させ、さらに110 で

50

20時間乾燥し、白金含 - アルミナを得、比較触媒3とした。元素分析の結果、白金は重量パーセントで0.5wt%であった。

【0035】

比較例4 < 比較触媒4の調製 >

四塩化チタン16gとオキシ塩化ジルコニウム10gを500ミリリットルのメタノールに溶解し、その溶液にアンモニア水溶液(28wt%)をpH7~8になるまで加えた。生じた沈殿は、濾過して塩化物イオンが無くなるまで純水で洗浄した。その後120で乾燥し、650で焼成してTiO₂-ZrO₂を得た。このTiO₂-ZrO₂にパラタングステン酸アンモニウム水溶液を含浸させ、Wとして5wt%担持し比較触媒4とした。

【0036】

比較例5 < 比較触媒5の調製 >

70に加温した360ミリリットルの水に、14wt%のアンモニア水1.5ミリリットルを加え、溶液のpHを9.5とした。次いで、ZrO₂として23.49gの硝酸ジルコニウムを含む水溶液180ミリリットルと14wt%のアンモニア水191ミリリットルとを、反応溶液のpHが9.0~9.5になるように調整しつつ15分間で全量を同時に滴下した。滴下終了後、さらに15分間攪拌を続け、ZrO₂として3.2wt%濃度のジルコニア水和物スラリーを得た。得られたスラリーを濾過してジルコニア水和物ケーキを得、これを温度50の温水800ミリリットルに投入し、攪拌して再分散し、次いで濾過した。このリパルプ洗浄操作を3回繰返し、アンモニア分を除去したジルコニア水和物ケーキを得、110で20時間乾燥した。こうして得られたZrO₂のうち10gを、塩化白金酸とほう酸を含む含浸液に投入し、白金とほう素を含浸し、比較触媒5とした。元素分析の結果、白金はPtとして1wt%、ほう素はB₂O₃として2wt%であった。

【0037】

比較例6 < 比較触媒6の調製 >

酸化チタン(キシダ化学製)30gを120で2hr乾燥した後、パラタングステン酸アンモニウム24.66gを溶解した過酸化水素水50ミリリットルに投入し、溶媒を除去し、110で20時間乾燥し、タングステン担持酸化チタンを得、比較触媒6とした。TiとWの原子比は8:2であった。

【0038】

比較例7 < 比較触媒7の調製 >

水400ミリリットルに28wt%のアンモニア水250ミリリットルとシリカゾル(日産化学製「スノーテックスN40」)18gを加えた水溶液を調製した。硫酸チタニル28.25gに96%硫酸17.5ミリリットルおよび水153ミリリットルを加えた水溶液を、先ほどの溶液に徐々に滴下し、滴下終了後15時間放置した。この沈殿を濾過、洗浄し110で20時間乾燥し、チタン-珪素複合酸化物を得、比較触媒7とした。

【0039】

< 触媒性能評価 >

触媒1および比較触媒1~7を打錠成形後破碎し、12~20メッシュに整粒し、そのうち2ミリリットルを常圧固定床反応装置に充填した。空気流通下、500で1時間前処理を施した後、350、400で表1に示す組成のガスを500ミリリットルで流通させ、各温度で定常活性を測定した。

【0040】

【表1】

10

20

30

40

	反応ガス組成
EDC	3000ppm
O ₂	14.4%
H ₂ O	7%
N ₂	バランス

10

【0041】

各温度での1,2-ジクロロエタン(所謂EDC)の浄化率および副生物である塩ビモノマー(所謂VCM)の生成率、およびVCM以外のその他の塩素化炭化水素(所謂CHC)の生成率を表2に示した。

【0042】

20

【表2】

性能評価の結果

触媒		EDC 浄化率 (%)	VCM 生成率 (%)	CHC 生成率 (%)
触媒 1 Pt (0.5)/Na-モルデナイト	350 °C	99.90	0.40	2.88
	400 °C	99.97	0.21	0.86
比較触媒 1 Na-モルデナイト	350 °C	99.95	47.94	13.35
	400 °C	100.00	39.73	23.54
比較触媒 2 Pt (0.5)/H-モルデナイト	350 °C	89.48	1.17	2.74
	400 °C	99.79	1.06	1.05
比較触媒 3 Pt/γ-アルミナ	350 °C	55.16	0.17	2.79
	400 °C	95.71	0.56	0.89
比較触媒 4 W/TiO ₂ ZrO ₂	350 °C	59.08	4.44	6.41
	400 °C	98.96	6.44	4.53
比較触媒 5 Pt, B/ZrO ₂	350 °C	46.87	0.17	1.54
	400 °C	83.00	0.25	0.50
比較触媒 6 W/TiO ₂	350 °C	57.89	1.07	8.64
	400 °C	93.79	1.06	3.09
比較触媒 7 TiSiO _x	350 °C	17.38	1.65	6.30
	400 °C	46.92	5.21	10.86

10

20

30

【0043】

なお、EDCの浄化率および副生物であるVCM、CHCの生成率は次式から求めた値である。

【0044】

EDCの浄化率 (%)

$$= (EDC_{in} - EDC_{out}) / EDC_{in} \times 100$$

EDC_{in} : 反応管入口EDC濃度

EDC_{out} : 反応管出口EDC濃度

VCMの生成 (%)

$$= VCM_{out} / EDC_{in} \times 100$$

EDC_{in} : 反応管入口EDC濃度

VCM_{out} : 反応管出口VCM濃度

CHCの生成 (%)

$$= CHC_{out} / EDC_{in} \times 100$$

40

50

E D C_{in} : 反応管入口 E D C 濃度

C H C_{out} : 反応管出口の E D C、V C M 以外の塩素化炭化水素濃度の
合計

【 0 0 4 5 】

【 発明の効果 】

表 2 の結果より、本発明の白金族元素の内少なくとも 1 種以上と、I A 族もしくは II A 族元素を含有したゼオライトを触媒として用いることにより、ハロゲン含有有機化合物を含むガスからハロゲン含有有機化合物を効率よく燃焼除去できることは明らかである。従って本発明は、環境保全上極めて有意義である。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B01J 21/00-37/36

B01D 53/86