



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B01D 53/36, B01J 21/06, 23/24 B01J 23/26, 23/28, 23/30 B01J 23/34, 23/56, 23/62 B01J 23/64, 23/66, 23/68 B01J 23/76, 23/82, 23/84	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/19366 (43) 国際公開日 1992年11月12日 (12. 11. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP92/00552 (22) 国際出願日 1992年4月27日 (27. 04. 92) (30) 優先権データ 特願平3/128464 1991年4月30日 (30. 04. 91) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 三井紀一郎 (MITSUI, Kiichiro) [JP/JP] 〒673 兵庫県明石市中崎1-1-1-926 Hyogo, (JP) 石井 徹 (ISHII, Toru) [JP/JP] 〒671-15 兵庫県揖保郡太子町東保83-1 Hyogo, (JP) 西川和良 (NISHIKAWA, Kazuyoshi) [JP/JP] 〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田1053-23 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 植木久一 (UEKI, Kyuichi) 〒530 大阪府大阪市北区堂島2丁目3番7号 シンコービル407 植木特許事務所 Osaka, (JP)	(81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : METHOD OF OXIDATIVE DECOMPOSITION OF ORGANIC HALOGEN COMPOUND

(54) 発明の名称 有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法

(57) Abstract

A method of oxidative decomposition wherein use is made of a catalyst containing a first ingredient A containing two or more kinds of metallic oxides selected from the group consisting of Si, Ti, and Zr, a second ingredient B containing a composite oxide constituted of one or more kinds of metals selected from the group consisting of V, Mo, Sn, Ce, and W, and preferably a third ingredient C containing one or more kinds of metals or metallic oxides selected from the group consisting of Cr, Mn, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt, and Au, and exhaust gas is brought into contact with the catalyst so as to react therewith under the temperature condition ranging from 150 to 600 °C to thereby make organic halogen compounds in the exhaust gas harmless without secondarily generating poisonous gas such as carbon monoxide and halogen gas.

(57) 要約

触媒A成分としてS i, T i及びZ rよりなる群から選択される2種以上の金属の酸化物を含有し、触媒B成分としてV, M o, S n, C e及びWよりなる群から選択される1種または2種以上の金属よりなる複合酸化物を含有し、好ましくは、触媒C成分としてC r, M n, F e, C u, R u, R h, P d, P t及びA uよりなる群から選択される1種または2種以上の金属或は金属酸化物を含有してなる触媒を用い、150～600℃の温度条件下で排ガスを上記触媒に接触的に反応させることによって、一酸化炭素やハロゲンガス等の有害ガスを副次的に生成することなく、排ガス中の有機ハロゲン化合物を無害化する酸化分解処理方法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンプレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
AU	オーストラリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
BB	バルバドス	GA	ガボン	MW	マラウイ
BE	ベルギー	GN	ギニア	NL	オランダ
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	IE	アイルランド	RU	ロシア連邦
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャード
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	UA	ウクライナ
DE	ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
ES	スペイン	ML	マリ		

明 細 書

発明の名称

有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法

技術分野

本発明は焼却炉や各種クリーニング工程などの各種プロセスから発生する排ガスに含有された有機ハロゲン化合物を酸化分解処理する方法に関し、さらには酸化分解処理による一酸化炭素の発生を防止し、しかも上記排ガスに含まれる窒素酸化物や一酸化炭素も同時に除去できる有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法に関するものである。

背景技術

排ガス等に含まれる有害な有機ハロゲン化合物を処理する方法としては、800℃以上の温度条件下で直接燃焼する方法と、活性炭などの吸着剤に吸着させ除外する方法が知られている。

しかしながら前者の直接燃焼法では多量の燃料を必要とするので経済的ではないと共に、操作条件によっては分解時に毒性の強いハロゲン元素が遊離したり、一酸化炭素が発生するなどの問題を有している。一方、活性炭などの吸着剤による方法は処理対象物質の濃度によって吸着効率がばらつき、共存物質によっては吸着効率が阻害されるという問題が発生している。

また遷移金属元素の酸化物を触媒として酸化分解する方法（特開昭51-22699号公報、特開平3-47516号公報）も開発されており比較的低温で酸化分解処理が

できるようになったものの、完全酸化率が低いと共に処理ガス中に有害な一酸化炭素が残存するという問題を有している。

本発明は上記事情に着目してなされたものであって、有害な塩素ガス等を発生させることなく、低温度条件下で効率よく有機ハロゲン化合物を酸化分解し、さらには排ガス中に含まれる窒素酸化物や一酸化炭素を同時に除去できる有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法を提供しようとするものである。

発明の開示

本発明の有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法とは、触媒A成分としてSi, Ti及びZrよりなる群から選択される2種以上の金属よりなる複合酸化物を含有し、触媒B成分としてV, Mo, Sn, Ce及びWよりなる群から選択される1種または2種以上の金属の酸化物を含有してなる触媒を用い、150～600℃の温度条件下で前記排ガスを上記触媒に接触的に反応させることを要旨とするものである。

さらに上記触媒に触媒C成分としてCr, Mn, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt及びAuよりなる群から選択される1種または2種以上の金属或は金属酸化物を含有させれば一酸化炭素の発生を防止でき、また上記排ガスにアンモニアガスを添加すれば排ガス中に含まれる有機ハロゲン化合物及び一酸化炭素を酸化分解すると共に窒素酸化物を除去することが可能である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、触媒A成分としてSi, Ti及びZrより

なる群から選択される2種以上の金属よりなる複合酸化物を用い、触媒B成分としてV, Mo, Sn, Ce及びWの酸化物を用いれば、150～600℃という低温度条件下でも有機ハロゲン化合物を効率よく酸化分解でき、しかも触媒C成分としてCr, Mn, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt及びAuよりなる群から選択される1種または2種以上の金属あるいは金属酸化物を併用すれば一酸化炭素の生成を可及的に抑制できるとの知見を得、本発明に想到した。

さらに本発明の方法によれば、排ガス中にアンモニアガスを添加することにより有機ハロゲン化合物及び一酸化炭素を酸化分解すると共に窒素酸化物を除去できる。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明が対象とする有機ハロゲン化合物とは、その分子内に少なくとも1個以上のハロゲン原子を有する有機化合物であればよく、例えば塩化メチル、塩化エチル、ジクロロエチレン、塩化ビニル等の脂肪族有機塩素化合物；臭化メチル、臭化メチレン、臭化エチレン、臭化ビニル等の脂肪族有機臭素化合物；モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族有機塩素化合物；臭化ベンジル、臭化ベンジリデン等の芳香族有機臭素化合物；ポリ塩化ジベンゾダイオキシシン、ポリ塩化ベンゾフラン類の毒性有機塩素化合物；及びトリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のフロンガス等が例示できる。

またPCBや2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸などの固体有機塩素化合物を無触媒燃焼させる場合において、燃焼後の

排ガスに対し本発明を適用してもよい。

本発明に用いる酸素含有ガスは有機ハロゲン化合物を酸化させて、有機ハロゲン化合物中の炭素を CO_2 に転化し、ハロゲン元素を HCl 、 HBr 、 HF 等に転化するのに十分な量の酸素を有するものであればよく、通常空気或は酸素濃度を高めた空気を用いればよい。

本発明に用いる触媒A成分としては、少なくとも Si 、 Ti 及び Zr よりなる群から選択される2種以上の金属よりなる複合酸化物を含有していれば好ましい結果を得ることができ、例えば、チタン-珪素及びチタン-ジルコニウム等の二元系複合酸化物やチタン-珪素-ジルコニウムなどの三元系複合酸化物等が挙げられる。

これらの二元系あるいは三元系等の複合酸化物は、一元系酸化物に比べて大きな表面積を有しているので、本発明方法に係る酸化物分解反応において活性成分である触媒B成分及び触媒C成分の分散性に優れ活性も高く、しかも耐酸性にも優れており、処理ガス中に共存する HCl や SO_x 等の酸性ガスにもおかされることなく、長期活性を維持することが可能である。

また本発明に係る触媒の組成は、酸化物として触媒A成分が70～95重量%、触媒B成分が0.1～20重量%、触媒C成分が0.01～25重量%の範囲であることが好ましい。触媒B成分が20重量%を超えると触媒強度が弱くなり長期使用に影響が発生し、一方0.1重量%未満では有機ハロゲン化合物の分解率が低下するので好ましくない。したがって触媒B成分は0.1

～20重量%の範囲が好ましい。触媒C成分は20重量%を超えると触媒の原料コストが高くなり好ましくなく、一方0.01重量%未満では一酸化炭素が発生するので、0.1～20重量%の範囲が好ましい。尚該触媒を使用することにより発生するHCl, HF, HBr等は、アルカリ洗浄等の周知の方法によって簡単に除去できる。

次に本発明触媒の代表的な調製法を以下に述べる。

チタン-珪素、チタン-ジルコニウム及びチタン-珪素-ジルコニウム等を含む複合酸化物に、V, W等の触媒B成分を含む水溶液または酸化物粉体を成形助剤と共に加えて適量の水を添加しつつ混合、混練し、押出成形機でハニカム状に成形する。成形物を50～120℃で乾燥後400～600℃、好ましくは430～550℃で1～10時間好ましくは2～6時間空気流中で焼成し成形物を得る。

この様にして得られた成形物に、触媒C成分、すなわちRu, Rh, Pd, Pt, Au等の貴金属触媒物質や、Cr, Mn, Fe, Cu等を金属として又はその酸化物として担持せしめ、完成触媒が得られる。上記触媒C成分としては、特に周期律表第VIIIの金属が好ましく用いられるが、中でもRu, Rh, Pd, Ptが好ましく、またAuも好ましい。

成形物への触媒C成分の担持方法としては、上記成形物を触媒C成分水溶液中に常温下1～5分間浸漬した後、30～200℃、好ましくは70～170℃で乾燥し、ついで空气中300～700℃、好ましくは400～600℃で焼成すればよい。

触媒形状としては上記のハニカム状にとどまらず、円柱状、円筒状、板状、リボン状、波板状、パイプ状、ドーナツ状、格子状、その他一体化成形されたものなどが適宜選ばれる。また、コーゼライトやムライトなどの成形担体上に触媒A成分、B成分よりなるスラリーをコーティングし、さらに触媒C成分を含浸して触媒とすることも可能である。

本発明触媒を調製するにあたって用いられる珪素原料としては、コロイド状シリカ、水ガラス、四塩化珪素など無機性の珪素化合物、及びエチルシリケート類などから選ぶことができる。またチタン原料としては、塩化チタン類、水酸化チタン、硫酸チタンなどの無機性チタン化合物、及び蓚酸チタン、テトライソプロピルチタネートなどの有機性チタン化合物などから選ぶことができ、ジルコニウム源としては、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウムなどの無機性のジルコニウム化合物および蓚酸ジルコニウム、テトライソプロピルジルコネートなどの有機性ジルコニウム化合物などから選ぶことができる。

また触媒B成分の出発原料としては、酸化物、水酸化物、無機塩類、有機塩類など適宜選択すればよく、アンモニウム塩、蓚酸塩、硫酸塩またはハロゲン化物などが例示できる。一方触媒C成分の出発原料としては塩化物、硝酸塩、有機酸塩、塩化貴金属酸、銅化合物から適宜選ばれる。

本発明は反応器の形式を限定するものではなく、通常の固定床、移動床、流動床等の反応器を適用することができる。尚、焼却炉排ガス中の有機ハロゲン化合物を対象とする場合

ではダスト分が多く、触媒層が閉塞する恐れがあり、このような場合にはダスト量に応じて目開きを調整できるハニカム状触媒を充填することが好ましい。

反応温度については150～600℃の範囲で接触させることが好ましく、150℃以下では十分な分解効率を得ることができず、600℃以上では助燃剤が増加し経済的ではなくなる。

実施例

実施例 1

チタン及び珪素からなる複合酸化物を以下に述べる方法で調製した。チタン源として以下の組成を有する硫酸チタニルの硫酸水溶液を用いた。

TiOSO_4 (TiO_2 換算)	250 g/リットル
全 H_2SO_4	1100 g/リットル

別に水 400リットルにアンモニア水 (NH_3 , 25%) 286リットルを添加し、これにスノーテックス-NCS-30 (日産化学製シリカゾルで SiO_2 として約30重量%含有) 24kgを加えた。得られた溶液中に、上記硫酸チタニルの硫酸水溶液 153リットルを水 300リットルに添加して希釈したチタン含硫酸水溶液を攪拌下徐々に滴下し、共沈ゲルを生成した。さらにそのまま15時間放置して静置した。この様にして得られたチタン-珪素からなる複合酸化物のゲルを濾過し、水洗後 200℃で10時間乾燥した。

次いで 550℃で6時間空気雰囲気下で焼成した。得られた粉体の組成は $\text{Ti} : \text{Si} = 4 : 1$ (原子比) で、BET表面

積は $185\text{m}^2/\text{g}$ であった。ここで得られた粉体を以降 TS-1 と呼び、この粉体を用いて以下に述べる方法で成形体を調製した。

モノエタノールアミン 0.7リットルを水7リットルと混合し、これにパラタングステン酸アンモニウム1.03kgを加え溶解させ、ついでメタバナジン酸アンモニウム1.14kgを溶解させ均一な溶液とする。さらにこの溶液を上記 TS-1 : 16kg に加えニーダーで適量の水を添加しつつよく混合・混練した後、押し出し成形機で外形80mm角、目開き3.0mm、肉厚0.7mm、長さ350mmの格子状に成形した。次いで60℃で乾燥後、空気流通下において450℃で5時間焼成した。得られた完成触媒の組成は酸化物としての重量比で TS-1 : V_2O_5 : WO_3 = 90 : 5 : 5 であった。かくして得られた触媒を外径23mm角(6セル×6セル)、長さ300mmに切断して反応装置に充填し、下記組成の合成ガスを各条件下で流通させた。

1-1 1,1,2,2-テトラクロロエタンの分解

空間速度	2000h^{-1}
ガス濃度	300ppm/air balance
温度条件	250, 300, 350 °C

1-2 ジクロロベンゼンの分解

空間速度	2000h^{-1}
ガス濃度	300ppm/air balance
温度条件	200, 250, 300, 350 °C

1-3 フロン113の分解

空間速度	2000h^{-1}
------	---------------------

ガス濃度 500ppm/air balance

温度条件 300, 350, 400 °C

上記テストにより得られた結果を第1表に示す。

尚いずれの場合も処理後ガスにはC l₂ ガスは検出されなかった。

第1表

実施 No.	処理対象物	分解効率及びCO発生率 (%)											
		200℃		250℃		300℃		350℃		400℃		CO発生率	CO発生率
		分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率		
1-1	テトラクロロエタン	—	—	85	20	>99.5	32	>99.5	61	>99.5	74		
1-2	ジクロロベンゼン	90.3	2	99.2	20	>99.8	20	>99.8	20	—	—		
1-3	フロン113	—	—	—	—	50.5	12	75.0	13	95.0	14		

(表中—は分析せず)

実施例 2

実施例 1 で得られた T S - 1 粉体を用い実施例 1 と同様の方法で得られた成形体 ($\text{TS-1} : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{WO}_3 = 90 : 5 : 5$) を、Pt として 22.1 g 含む塩化白金水溶液 3.0 リットルに 1 分間浸漬し、次いで 100℃ で乾燥した後空気流通下において 450℃ で 5 時間焼成した。得られた触媒の Pt 担持量は 0.25 重量% であった。

上記触媒を外径 23mm 角 (6 セル × 6 セル) , 長さ 300mm に切断して反応装置に充填し、実施例 1 と同じ条件下で 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン, ジクロロベンゼンおよびフロン 113 の分解テストを行なった。結果は第 2 表に示す。尚いずれの場合も処理後ガスには Cl_2 ガスは検出されなかった。

第2表

実施 No.	処理対象物	分解効率及びCO発生率 (%)									
		200℃		250℃		300℃		350℃		400℃	
		分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率
2-1	テトラクロロエタン	40.0	0	70.0	0	>99.5	0	>99.5	0	-	-
2-2	ジクロロベンゼン	98.0	0	99.5	0	>99.8	0	>99.8	0	-	-
2-3	フロン113	-	-	-	-	72.0	0	85.0	0	97.5	0

(表中-は分析せず)

実施例 3

実施例 1 で得られた TS-1 粉体を用い実施例 1 と同様の方法で得られた成形体 (TS-1 : V_2O_5 : WO_3 = 90 : 5 : 5) を、Pd として 11.0 g 含む硝酸パラジウム水溶液 3.0 リットルに 1 分間浸漬し、次いで 100℃で乾燥した後空気流通下において 500℃で 2 時間焼成した。得られた触媒の Pd 担持量は 0.1 重量%であった。

上記触媒を外径 23mm 角 (6 セル × 6 セル) , 長さ 300mm に切断して反応装置に充填し、実施例 1 と同一条件下で、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン, ジクロロベンゼン及びフロン 113 の分解テストを行なった。結果は第 3 表に示す。尚いずれの場合も処理後ガスには Cl_2 ガスは検出されなかった。

第3表

実施 No.	処理対象物	分解効率及びCO発生率 (%)									
		200℃		250℃		300℃		350℃		400℃	
		分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率
3-1	テトラクロロエタン	50.0	0	85.0	0	>99.5	0	>99.5	0	—	—
3-2	ジクロロベンゼン	99.0	0	>99.8	0	>99.8	0	>99.8	0	—	—
3-3	フロン113	—	—	—	—	>5.0	0	88.0	0	98.5	0

(表中—は分析せず)

実施例 4

実施例 1 で得られた TS-1 粉体を用いて、TS-1 : V_2O_5 : WO_3 = 87 : 8 : 5 (重量比) の成形体を実施例 1 に準じて作成した。成形体は 80mm 角、目開き 3.0mm、肉厚 0.7mm、長さ 350mm の格子状である。これを硝酸クロム $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 170 g を 3.0 リットルの水に溶解した水溶液に 1 分間浸漬し、次いで 100°C で乾燥した後空気流通下において 500°C で 2 時間焼成した。得られた触媒の Cr_2O_3 としての担持量は 0.38 重量% であった。

上記触媒を外径 23mm 角 (6 セル × 6 セル)、長さ 300mm に切断し反応装置に充填して、実施例 1 と同条件でジクロロベンゼンの分解テストを行なった。結果は第 4 表に示す。尚反応中 Cl_2 ガスは検出されなかった。

実施例 5

実施例 4 と同じ組成・大きさの TS-1 : V_2O_5 : WO_3 = 87 : 8 : 5 (重量比) の成形体を作成した。これを硝酸マンガン $[Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 1370 g を 3.0 リットルの水に溶解した水溶液に 1 分間浸漬し、次いで 100°C で乾燥した後空気流通下において 500°C で 2 時間焼成した。得られた触媒の MnO_2 としての担持量は 5 重量% であった。

上記触媒を用いて実施例 4 と同様の方法でジクロロベンゼンの分解テストを行なった。結果は第 4 表に示す。尚反応中 Cl_2 ガスは検出されなかった。

実施例 6

実施例 4 と同じ組成・大きさの TS-1 : V_2O_5 : WO_3

= 87 : 8 : 5 (重量比) の成形体を作成した。これを硝酸銅 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 1270 g を 3.0 リットルの水に溶解した水溶液に 1 分間浸漬し、次いで 120°C で乾燥した後空気流通下において 500°C で 2 時間焼成した。得られた触媒の CuO としての担持量は 5 重量% であった。

上記触媒を用いて実施例 4 と同様の方法でジクロロベンゼンの分解テストを行なった。結果は第 4 表に示す。尚反応中 Cl_2 ガスは検出されなかった。

第4表

実施例	触媒組成	分解効率及びCO発生率 (%)							
		200℃		250℃		300℃		350℃	
		分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率
4	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{TS-1}$	91.0	0	99.3	0	>99.8	0	>99.8	0
5	$\text{MnO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{TS-1}$	92.0	0	99.5	0	>99.8	0	>99.8	0
6	$\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{TS-1}$	95.0	0	99.5	0	>99.8	0	>99.8	0

実施例 7

実施例 4 と同じ組成・大きさの $TS-1 : V_2O_5 : WO_3$
= 87 : 8 : 5 (重量比) の成形体を作成した。これを Pd
として 22.0 g 含む硝酸パラジウム水溶液 3.0 リットルに 1 分
間浸漬し、次いで 100℃ で乾燥した後空気流通下において 500
℃ で 2 時間焼成した。得られた触媒の Pd 担持量は 0.25 重量
% であった。

上記触媒を外径 23mm 角 (6 セル × 6 セル) , 長さ 300mm に
切断し反応装置に充填して、一酸化窒素、一酸化炭素、ジク
ロロベンゼン及び SO_2 を含むガスに還元剤として NH_3 を
添加し、一酸化窒素、一酸化炭素及びジクロロベンゼンの同
時処理テストを行なった。ガス条件及び反応条件は下記の通
りである。

1. ガス条件

ジクロロベンゼン	30 ppm v/v
NO	300 ppm v/v
NH_3	300 ppm v/v
CO	1.0 vol%
SO_2	100 ppm v/v
H_2O	10 vol%
AIR	balance

2. 空間速度 2000 h^{-1}

3. 反応温度 200, 250℃

結果は第 5 表に示す。

第 5 表

	200℃	250℃
ジクロロベンゼン分解率	>99.0%	>99.0%
脱硝効率	96.0%	90.0%
CO除去率	>99.9%	>99.9%
NH ₃ 転化率	>99.5%	>99.5%
SO ₂ 転化率	< 1.0%	< 1.0%
Cl ₂ 生成率	0	0

実施例 8

水 500リットルにオキシ塩化ジルコニウム ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 19.3kgを溶解させ、実施例 1 で用いたものと同組成の硫酸チタニルの硫酸水溶液78リットルを添加しよく混合した。この混合水溶液を約30℃に維持して、よく攪拌しながら pHが7になるまでアンモニア水を徐々に滴下し、更に15時間静置した。得られたゲルを濾化し、水洗後、200℃で10時間乾燥した。次いで 550℃で5時間空気雰囲気下で焼成し、チタン-ジルコニウム複合酸化物を得た。得られた複合酸化物粉体の組成は $Ti : Zr = 4 : 1$ (原子比) で、BET 表面積は $140m^2/g$ であった。ここで得られた粉体を以後TZ-1と呼ぶ。このTZ-1を用いて実施例 1 と同様にして、TZ-1 : V_2O_5 : $WO_3 = 90 : 5 : 5$ (重量比) の成形体 (80mm角、目開き3.0mm、肉厚0.7mm、長さ 350mmの格子状) を得た。この成形体を、Ptとして11.0g含む塩化白金水溶

液 3 リットルに 1 分間浸漬し、次いで 120℃で空气中で乾燥した後、空気流通下において 450℃で 2 時間焼成し完成触媒を得た。得られた触媒の Pt 担持量は 0.1 重量%であった。

この触媒を実施例 7 と同様の方法および条件で、一酸化窒素、一酸化炭素、ジクロロベンゼン及び SO_2 を含むガスに還元剤として NH_3 を添加し、一酸化窒素、一酸化炭素及びジクロロベンゼンの同時処理テストを行なった。結果を第 6 表に示した。

第 6 表

	200℃	250℃
ジクロロベンゼン分解率	98.5%	>99.0%
脱硝効率	94.0%	85.0%
CO 除去率	>99.9%	>99.9%
NH_3 転化率	>99.5%	>99.5%
SO_2 転化率	5.0%	10.5%
Cl_2 生成率	0	0

比較例 1

3 mm角の孔径を持つコーゼライトハニカム担体に γ -アルミナ粉をコーティングし、乾燥、焼成を行なって触媒支持体を調整し、化学吸着法によって触媒支持体上にPtを担持し100℃で乾燥した後、空気流通下において450℃で2時間焼成して比較触媒を得た。該触媒のPt担持量は0.25重量%であった。この触媒を用い実施例1と同条件下で1,1,2,2-テトラクロロエタンとジクロロベンゼンの分解テストを行なった。結果は第7表に示す。

第7表

比較 No.	処理対象物	分解効率及びCO発生率 (%)									
		200℃		250℃		300℃		350℃		400℃	
		分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率
1-1	テトラクロロエタン	0	0	5	0	70	0	>99.5	0	>99.5	0
1-2	ジクロロベンゼン	18	0	55	0	>99.8	0	>99.8	0	>99.8	0

比較例 2

市販の TiO_2 粉体 (BET 表面積 $30\text{m}^2/\text{g}$) 10kg に水 1.5kg を加え良く混練した後、押し出し成形機で 80mm 角、目開き 3.0mm 、肉厚 0.7mm 、長さ 350mm の格子状に成形し、 60°C で乾燥後空気流通下において 450°C で 5 時間焼成した。得られた成形体を、Pt として 14g 含む塩化白金水溶液 3 リットルに 1 分間浸漬し、 100°C で乾燥後、空気流通下において 450°C で 5 時間焼成した。得られた触媒の Pt 担持量は 0.12% であった。上記触媒を実施例 1 と同じ寸法に切断し、同一条件下で 1,1,2,2-テトラクロロエタンとジクロロベンゼンの分解テストを行なった。結果は第 8 表に示す。

第8表

比較 No.	処理対象物	分解効率及びCO発生率 (%)									
		200℃		250℃		300℃		350℃		400℃	
		分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率	分解率	CO発生率
2-1	テトラクロロエタン	0	0	20	0	85	0	>99.5	0	>99.5	0
2-2	ジクロロベンゼン	35	0	80	0	>99.8	0	>99.8	0	>99.8	0

比較例 3

モノエタノールアミン 0.7リットルを水7リットルと混合し、パラタングステン酸アンモニウム1.03kgを加え溶解させた後、さらにメタバナジン酸アンモニウム1.14kgを溶解させ均一溶液とした。この溶液を比較例2で用いたものと同じ TiO_2 粉体16kgに加え、適量の水を加えつつ良く混練し、押し出し成形機で80mm角、目開き3.0mm、肉厚0.7mm、長さ350mmの格子状に成形し、60℃で乾燥後空気流通下において450℃で5時間焼成した。得られた触媒の組成は、酸化物として重量比で $TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 = 90 : 5 : 5$ であった。この成形体を、Ptとして45g含む塩化白金水溶液3リットルに1分間浸漬し、100℃で乾燥後、空気流通下において450℃で5時間焼成した。得られた触媒のPt担持量は0.31重量%であった。上記触媒を実施例7と同様の方法および条件で、一酸化窒素、一酸化炭素、ジクロロベンゼン及び SO_2 を含むガスに還元剤として NH_3 を添加し、一酸化窒素、一酸化炭素及びジクロロベンゼンの同時処理テストを行なった。結果を第9表に示した。

第9表

	200℃	250℃
ジクロロベンゼン分解率	80.0%	95.0%
脱硝効率	90.0%	80.0%
CO除去率	>99.9%	>99.9%
NH ₃ 転化率	>99.5%	>99.5%
SO ₂ 転化率	12.0%	20.0%
Cl ₂ 生成率	2.0%	5.0%

産業上の利用可能性

本発明は以上の様に構成されているので、有機ハロゲン化合物を酸化分解処理することができ、さらには一酸化炭素やハロゲンガス等の有害なガスを副次的に生成することなく、低温度条件下で効率よく有機ハロゲン化合物を処理できることとなり、しかも排ガス中に含まれる上記有機ハロゲン化合物と共に、窒素酸化物や一酸化炭素を除去できる有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法が提供できることとなった。

請求の範囲

1. 排ガス中に含有される有機ハロゲン化合物を無害化する有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法であって、

触媒A成分としてSi, Ti及びZrよりなる群から選択される2種以上の金属よりなる複合酸化物を含有し、

触媒B成分としてV, Mo, Sn, Ce及びWよりなる群から選択される1種または2種以上の金属の酸化物を含有してなる触媒を用い、150～600℃の温度条件下で前記排ガスを上記触媒に接触的に反応させることを特徴とする有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法。

2. 排ガス中に含有される有機ハロゲン化合物を無害化する有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法であって、

触媒A成分としてSi, Ti及びZrよりなる群から選択される2種以上の金属よりなる複合酸化物を含有し、

触媒B成分としてV, Mo, Sn, Ce及びWよりなる群から選択される1種または2種以上の金属の酸化物を含有し、

触媒C成分としてCr, Mn, Fe, Cu, Ru, Rh, Pd, Pt及びAuよりなる群から選択される1種または2種以上の金属或は金属酸化物を含有してなる触媒を用い、150～600℃の温度条件下で前記排ガスを上記触媒に接触的に反応させることを特徴とする有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法。

3. 排ガスにアンモニアガスを添加して、上記排ガスに含まれる窒素酸化物及び有機ハロゲン化合物を除去処理する請求項1又は2記載の有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法。

4. 排ガスにアンモニアガスを添加して、上記排ガスに含まれる窒素酸化物、一酸化炭素及び有機ハロゲン化合物を除去処理する請求項1又は2記載の有機ハロゲン化合物の酸化分解処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP92/00552

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁵ B01D53/36, B01J21/06, 23/24, 23/26, 23/28, 23/30, 23/34, 23/56, 23/62, 23/64, 23/66, 23/68, 23/76, 23/82, 23/84		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	B01D53/36, B01J21/06-08, 23/00-89	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1992
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1992
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	JP, B2, 1-14807 (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), March 14, 1989 (14. 03. 89), Line 4, right column, page 4 to line 5, left column, page 6 (Family: none)	1-3
Y	JP, B2, 57-30532 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), June 29, 1982 (29. 06. 82), Line 13, left column, page 6 to line 29, right column, page 12 & US, A, 4221768	1-3
Y	JP, A, 55-155740 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), December 4, 1980 (04. 12. 80), Line 18, upper right column, page 5 to line 6, upper right column, page 6, line 8, upper left column, page 7 to line 17, upper right column, page 8 (Family: none)	1-3
¹⁰ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
June 24, 1992 (24. 06. 92)		July 14, 1992 (14. 07. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	JP, A, 53-12768 (Takeda Chemical Industries, Ltd.), February 4, 1978 (04. 02. 78), Line 1, lower left column, page 1 to line 16, upper right column, page 3 (Family: none)	1, 4
P,A	JP, A, 3-106419 (Hitachi, Ltd.), May 7, 1991 (07. 05. 91), Claim (Family: none)	1
A	WO, A1, 91/04780 (Babcock Deutsch Babcock Anlagen AG, H. Hagenmaier), April 18, 1991 (18. 04. 91),	1, 3

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers, because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claim numbers, because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers, because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

	& FI, A, 9102722 & EP, A1, 447537 & DE, A1, 4021135	
A	JP, A, 3-47516 (Kogyo Gijutsuin-cho, Tosoh Corp.), February 28, 1991 (28. 02. 91), Line 7, lower right column, page 4 to line 16, upper left column, page 5 (Family: none)	1
A	JP, A, 2-280816 (Didier-Werke AG), November 16, 1990 (16. 11. 90), Claim, line 11, upper left column to line 12, upper right column, page 3,	1-3

Y ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	line 5, upper right column, page 4 to line 2, upper right column, page 5 & EP, A1, 387417 & DE, A1, 3908739 & DE, A1, 3908740 & DK, A, 9000675 WO, A1, 90/13352 (Allied-Signal Inc.), November 15, 1990 (15. 11. 90), & EP, A1, 471033 & AU, A, 9056732	1-2
---	---	-----

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP92/00552

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl.⁸ B01D53/36, B01J21/06, 23/24, 23/26, 23/28, 23/30, 23/34, 23/56, 23/62, 23/64, 23/66, 23/68, 23/76, 23/82, 23/84		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	B01D53/36, B01J21/06-08, 23/00-89	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1992年 日本国公開実用新案公報 1971-1992年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, B2, 1-14887 (三菱重工業株式会社, 豊化学工業株式会社), 14. 3月. 1989 (14. 03. 89), 第4頁, 右欄, 第4行-第6頁, 左欄, 第5行, (ファミリーなし)	1-3
Y	JP, B2, 57-30532 (日本触媒化学工業株式会社), 29. 6月. 1982 (29. 06. 82), 第6頁, 左欄, 第13行-第12頁, 右欄, 第29行 &US, A, 4221768	1-3
Y	JP, A, 55-155740 (日本触媒化学工業株式会社), 4. 12月. 1980 (04. 12. 80), 第5頁, 右上欄, 第18行-第6頁, 右上欄, 第6行, 第7頁, 左上欄, 第8行-第8頁, 右上欄, 第17行, (ファミリーなし)	1-3
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
24. 06. 92	14.07.92	
国際調査機関	権限のある職員	4 D 9 0 4 2
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	川 上 美 秀 ㊞

第2ページから続く情報

Y P, A A	(国 際 出 願 続 ぎ) JP, A, 53-12768 (武田薬品工業株式会社), 4. 2月. 1978 (04. 02. 78), 第1頁, 左下欄, 第1行-第3頁, 右上欄, 第16行, (ファミリーなし) JP, A, 3-106419 (株式会社 日立製作所), 7. 5月. 1991 (07. 05. 91), 特許請求の範囲, (ファミリーなし) WO, A1, 91/04780 (Babcock Deutsch Babcock	1, 4 1 1, 3
V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見		
次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。 1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。 2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。 3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。		
VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見		
次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。 1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。 2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。 請求の範囲 _____ 4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。 追加手数料異議の申立てに関する注意 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。 ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。		

III. 関連する技術に関する文献 (第2ページからの続き)		
引用文献の※ カテゴリー	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
	Anlagen AG, H. Hagenmaier), 18. 4月. 1991 (18. 04. 91), &FI, A, 9102722&EP, A1, 447537 &DE, A1, 4021135	
A	JP, A, 3-47516 (工業技術院長, 東ソー株式会社) 28. 2月. 1991 (28. 02. 91), 第4頁, 右下欄, 第7行-第5頁, 左上欄, 第16行, (ファミリーなし)	1
A	JP, A, 2-280816 (Didier - Werke AG), 16. 11月. 1990 (16. 11. 90), 特許請求の範囲, 第3頁, 左上欄, 第11行-右上欄, 第 12行, 第4頁, 右上欄, 第5行-第5頁, 右上欄, 第 2行&EP, A1, 387417&DE, A1, 3908739 &DE, A1, 3908740&DK, A, 9000675	1-3
A	WO, A1, 90/13352 (Allied - Signal Inc.), 15. 11月. 1990 (15. 11. 90), &EP, A1, 471033&AU, A, 9056732	1-2