(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4798850号
(P4798850)

(45)発行日　平成23年10月19日(2011.10.19)　(24)登録日　平成23年8月12日(2011.8.12)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 23/22	(2006.01)	B01J	23/22	A
B01D 53/86	(2006.01)	B01D	53/36	ZABG
B01J 32/00	(2006.01)	B01J	32/00	
B01J 35/04	(2006.01)	B01J	35/04	301P
B01J 37/02	(2006.01)	B01J	37/02	101Z

請求項の数 12　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2000-616899 (P2000-616899)
(86)(22)出願日　平成12年4月25日 (2000.4.25)
(65)公表番号　特表2002-543958 (P2002-543958A)
(43)公表日　平成14年12月24日 (2002.12.24)
(86)国際出願番号　PCT/DE2000/001273
(87)国際公開番号　WO2000/067880
(87)国際公開日　平成12年11月16日 (2000.11.16)
審査請求日　平成19年3月8日 (2007.3.8)
(31)優先権主張番号　199 21 207.4
(32)優先日　平成11年5月7日 (1999.5.7)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　504109285
アルギロン　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング
ドイツ連邦共和国　９６２５７　レトヴィッツ　バーンホーフシュトラーセ　４３
(74)代理人　100075166
弁理士　山口　巖
(72)発明者　ヴィッツェル、フランク
アメリカ合衆国　４８３０４　ミシガン　ブルームフィー　ルド　ヒルズ　ドクター　エヌ　フォックス　ヒルズ　５７９
(72)発明者　パヨンク、ギュンター
ドイツ連邦共和国　デー－９６１９９　ツァップフェンドルフ　ヘラーヴィーゼ　７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒活性コンパウンドの製造方法、このコンパウンドを備えた触媒並びにこの触媒を使用したダイオキシン及び／又はフランの分解方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

二酸化チタンをタングステン及び／又はバナジウムの酸化物又はタングステン及び／又はバナジウムを溶解した化合物と共に成形可能なコンパウンドに加工し、この成形可能なコンパウンドを乾燥して成形体となし、この成形体を焼成する触媒活性コンパウンドの製造方法において、成形体を更に付加的にチタン及びバナジウムを含有する溶液で含浸し、改めて乾燥することを特徴とする触媒活性コンパウンドの製造方法。

【請求項２】

成形体を焼成した後、溶液で含浸することを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項３】

バナジウムに対するチタンのモル比が０．１～１０である溶液を使用することを特徴とする請求項１又は２記載の方法。

【請求項４】

成形体を硫酸バナジル及び硫酸チタニルの溶液で含浸することを特徴とする請求項１乃至３の１つに記載の方法。

【請求項５】

この溶液中に付加的にタングステンが溶解してあることを特徴とする請求項１乃至４の１つに記載の方法。

【請求項６】

タングステンに対するチタンのモル比が１０～１００である溶液を使用することを特徴

とする請求項５記載の方法。
【請求項７】
この溶液中にパラタングステン酸アンモニウムを溶解してあることを特徴とする請求項５又は６記載の方法。
【請求項８】
溶液として水溶液を使用することを特徴とする請求項１乃至７の１つに記載の方法。
【請求項９】
新たな乾燥を２５０～４００℃の温度で行うことを特徴とする請求項１乃至８の１つに記載の方法。
【請求項１０】
焼成を５００～６００℃の温度で行うことを特徴とする請求項１乃至９の１つに記載の方法。
【請求項１１】
請求項１乃至１０の１つに記載の触媒活性コンパウンドを備えたダイオキシン及び／又はフランを分解するための触媒（４）。
【請求項１２】
請求項１１記載の触媒（４）を使用して行うダイオキシン及び／又はフランの分解方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、二酸化チタンをタングステン及び／又はバナジウムの酸化物又はタングステン及び／又はバナジウムを溶解した化合物と共に成形可能なコンパウンドに加工し、この成形可能なコンパウンドを乾燥して成形体となし、この成形体を焼成する触媒活性コンパウンドの製造方法に関する。更に本発明は、このように製造した触媒活性コンパウンドを備えた触媒並びにこの触媒を使用して行われるダイオキシン及び／又はフランの分解方法に関する。
【０００２】
触媒活性コンパウンドのこの種の製造方法並びに触媒は、例えばドイツ特許出願公開第２４５８８８８号明細書から公知である。更に二酸化チタン含有触媒をダイオキシン及び／又はフランの分解に使用することは欧州特許第０４７１０３３号、欧州特許出願第０２５２５２１号又は国際特許第９１／０４７８０号明細書から公知である。
【０００３】
上述の従来技術に詳細に記載されているように、この触媒活性コンパウンドの製造には、二酸化チタンに酸化タングステン及び／又は酸化バナジウムを含む溶媒を添加して、まず成形可能なコンパウンドに加工する。或いはまたこの成形可能なコンパウンドは、タングステン及び／又はバナジウムの溶解した化合物に二酸化チタンを添加することにより形成することもできる。このような溶解した化合物として例えばパラタングステン酸アンモニウム又は硫酸バナジルが使用される。このコンパウンドの成形性は溶媒の含有量に左右される。もちろんこの成形可能なコンパウンドに、例えばセラミックス繊維、ガラス繊維及び／又は薄膜形成補助剤のような添加剤を混和することができるる。
【０００４】
次いでこの成形可能なコンパウンドを、例えば貫流可能な孔を有するハニカム体に押出成形し、更にペレットに加工するか、さもなければ被覆として坦体上に施す。その際担体の被覆はこのコンパウンドのローラ掛け又は含浸により行われる。押出成形又は更に加工したコンパウンドを引続き乾燥したものを以後「成形体」と呼ぶ。触媒活性を形成するため引続きこの成形体を焼成する。
【０００５】
このようにして形成された触媒活性コンパウンドから成る固形物又はこのコンパウンドで被覆された担体は、ＳＣＲ法により窒素酸化物を分解する触媒として又はダイオキシン及び／又はフランを分解する触媒として多様に使用されている。ＳＣＲ法、即ち選択還元触

媒法では、窒素酸化物は還元剤の存在下に触媒活性コンパウンドに接触し、危険性のない窒素と水に変換される。ダイオキシン及び／又はフランは触媒活性コンパウンドに接触して無害な化合物に酸化される。

【０００６】

ダイオキシン及び／又はフラン（この場合ポリハロゲン化環状ジエーテル及びエーテル）を分解するため、上述の触媒活性コンパウンドを備えた触媒を２５０～３５０℃の温度で使用する。２５０℃以下で活性コンパウンドの触媒活性は、更にハロゲン化炭化水素の効果的な削減を達成するには低すぎる。しかしかかる低温は、例えばごみ焼却施設又は焼結設備の排ガス中に発生する。２００℃以下では、有機炭素化合物、アルカリ又はアルカリ土類塩化物並びに触媒として作用する金属化合物が存在する場合、所謂デュノボな合成によりダイオキシン及び／又はフランが冷却時に排ガス中に新たに生ずる。このような場合にも、上記の触媒の触媒活性がもはや不充分な温度範囲で排ガスを処理せねばならない。

【０００７】

本発明の課題は、特に２５０℃以下の温度で、従来技術による触媒活性コンパウンドに比べ優れた触媒活性を持つ触媒活性コンパウンドを製造できる、冒頭に記載した形式の触媒活性コンパウンドの製造方法を提供することにある。更に本発明の課題は、低温でも有害な物質、特にダイオキシン及び／又はフランを効果的に分解できる、冒頭に記載した形式の触媒を提供することにある。更に本発明の課題は、このような触媒の使用分野を提供することにある。

【０００８】

製造方法に関してこの課題は、本発明により、冒頭に記載した形式の方法において、成形体を付加的にチタン及びバナジウムの溶解した化合物で含浸し、新たに乾燥することにより解決される。

【０００９】

広範囲にわたる実験の結果、このように後処理した触媒活性コンパウンドが２５０℃以下の温度範囲で、特にダイオキシン及び／又はフランの酸化に十分な触媒活性を有することを認めた。このように後処理した触媒活性コンパウンドは、２５０℃以上の温度でも、後処理なしの触媒に比べ改善された触媒活性を示す。

【００１０】

即ちチタン及びバナジウムを含む溶液で後から含浸し、かつ引続き乾燥することによって、これまでまだ認知されていない、極めて活性なバナジル－チタニル化合物が形成されるものと推察される。

【００１１】

好ましくはこの成形体を焼成後に含浸する。原理上未焼成の成形体を同様に溶液で含浸することもできるが、未焼成の成形体は溶液中で砕解し易いので、その場合細心の注意を払う必要がある。

【００１２】

含浸工程に、バナジウムに対するチタンのモル比が０．１～１０の溶液を用いると触媒活性にとって有利である。このモルの範囲内で、触媒活性に関して最高の結果が得られる。

【００１３】

好ましくは成形体を硫酸バナジル及び硫酸チタニルの溶液で含浸する。硫酸バナジルも、硫酸チタニルも特に水中で優れた可溶性を示す。しかし勿論硫酸バナジルの代わりに例えば有機溶媒に可溶のメタバナジン酸アンモニウムのような他の化合物も使用できる。硫酸チタニルの代わりにチタン酸も使用可能である。

【００１４】

好ましくは溶液中に付加的にタングステンを溶解する。そうすることによっても、触媒活性コンパウンドの触媒活性に好ましい作用を与えることができる。

【００１５】

タングステンの可溶な化合物として、硫酸チタニル及び硫酸バナジルと同様水中で良好な可溶性を示すパラタングステン酸アンモニウムも使える。しかしその他に熱水中又は強酸

中に同様に可溶なヘプタタングステン酸アンモニウムも使用可能である。

【００１６】

環境の観点からも、コストの観点からも、溶液として水溶液を使用すると有利である。高価で、場合によっては環境に有害な有機溶媒及び酸の使用は、こうしてその製造時に完全に回避できる。

【００１７】

含浸工程後新たに行う乾燥を２５０～４００℃の温度で実施すると触媒の活性にとって更に有利である。この温度として、特に触媒活性コンパウンドのその後の使用温度以上の温度を選択する必要がある。

【００１８】

本発明の他の有利な実施態様では、焼成を５００～６００℃の温度で行う。

【００１９】

本発明の触媒に関する課題は、本発明方法により製造いた触媒活性コンパウンドを含む触媒により解決される。

【００２０】

使用分野に関する課題は、本発明によるこのような触媒をダイオキシン及び／又はフランの分解に使用することにより解決される。特にこの場合、２５０℃以下の低温範囲における触媒の使用が考慮される。

【００２１】

本発明の実施例を図面並びに実施例に基づき以下に詳述する。

【００２２】

図１によれば、概略的に示すごみ焼却施設２の排ガス１は、排ガス路３内に排出される。ごみ焼却施設２内で特にプラスチック分の多い家庭ごみが燃やされ、そのため排ガス１中に少なからぬ量のハロゲン化炭化水素と、特にダイオキシン及び／又はフランが含まれている。

【００２３】

ダイオキシン及び／又はフランを低減するため、ごみ焼却施設２の排ガス路３内に貫流可能なハニカム形の触媒４を配置する。そのため触媒４は並列する多数の流通孔５を有する。触媒４は、８０重量％の二酸化チタン、８重量％の三酸化タングステン、６重量％の五酸化バナジウム及びセラミックス補助剤と充填剤とから成る残分を含む触媒活性コンパウンドから成る、完成押出成形物として形成されている。この触媒活性コンパウンドを、酸化物の混合、引続いての乾燥により成形体となし、最後に５５０℃で焼成することにより製造した。引続きこの成形体を硫酸バナジル、硫酸チタニル及びパラタングステン酸アンモニウムから成る水溶液で含浸した。バナジウムに対するチタンのモル比は、水溶液中で０．４であった。タングステンに対するチタンのモル比は３０であった。この含浸用水溶液を硫酸で０～２のｐＨ値に調整した。他の鉱酸では、妨げとなる塩化物イオン又はリン酸イオンで触媒は不都合に負荷されることになる。この成形体を浸液に浸した後、新たに２５０℃で１～３０分間乾燥した。

【００２４】

ごみ焼却施設２の排ガス１は約２５０℃の温度を持つ。この排ガス１中に含まれるダイオキシン及び／又はフランは触媒４での酸化により変換される。触媒４の貫流後、ダイオキシン及び／又はフランが除去された排ガス１は煙突６を介して環境に達する。

【００２５】

ダイオキシン及び／又はフランに対する上記の触媒の酸化能を以下に記載する実施例により示す。

【００２６】

例　１

上述のように硫酸バナジル／硫酸チタニル水溶液で含浸し、引続き２５０℃で乾燥し、貫流可能なハニカム体の形態の完成押出成形物として形成された、組成比８０％のTiO_2、６％のV_2O_5、８％のWO_3、６％の補助剤（重量％）の触媒に、モデル排ガスを５０

００／時間の空間速度で１３０～２５０℃の種々の温度で通した。触媒は１５０×１５０ｍｍ^{2}の正方形の流動面積と１２２５本の並列の流通孔を持つ。モデルガスは空気中に２００ｐｐｍのペルクロルエテンを含有していた。即ち、ペルクロルエテンをダイオキシンのモデル物質として用いた。空気中の酸素の量は２０％であった。モデルガス内のペルクロルエテンの濃度を、触媒の前後で測定した。

【００２７】

比較のため同じ実験を、組成及び形状が同じで、但し硫酸バナジル／硫酸チタニル溶液の代わりに、硫酸バナジルのみの溶液で含浸した触媒で行った。この場合も触媒の前方及び後方のモデルガス中のペルクロルエテンの濃度を測定した。

【００２８】

次表にその結果を示す。

温度（℃）	本発明による触媒	比較触媒
１３０	１	０．３
１５０	１	０．２５
１７０	１	０．２
２００	１	０．１６
２５０	１	０．２

表の左欄にモデルガスのそれぞれの温度が記載してある。触媒の前後でのペルクロルエテンの測定濃度比を、硫酸チタニル／硫酸バナジル溶液で含浸した本発明の触媒で得た結果を基準にして示している。従来技術による触媒は２５０℃以下の全ての温度範囲で著しい触媒活性の減退を示している。硫酸チタニル／硫酸バナジル溶液で含浸した触媒は約５倍の触媒活性を示している。

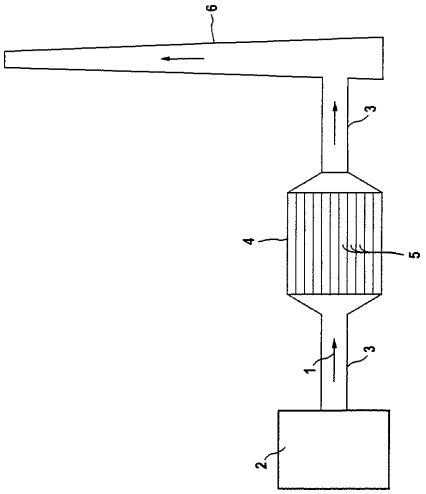
【図面の簡単な説明】

【図１】　詳細には図示しないごみ焼却施設の排ガス路内を貫流可能な触媒の系統図。

【符号の説明】

１　排ガス
２　ごみ焼却施設
３　排ガス路
４　触媒
５　流通孔
６　煙突

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｂ０１Ｊ 37/08 (2006.01) Ｂ０１Ｊ 37/08

(72)発明者 フィッシャー、シュテファン
ドイツ連邦共和国 デー－９６２１５ リヒテンフェルス シュレジール シュトラーセ ３０

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開平０９－１０３６４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２２９４０２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３４２３３３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２３５１９１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３３７３３６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 21/00 - 38/74
B01D 53/86
B01D 53/88