

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年10月4日(04.10.2012)



WIPO | PCT



(10) 国際公開番号

WO 2012/133006 A1

- (51) 国際特許分類:  
A62D 3/38 (2007.01) C02F 1/72 (2006.01)  
A62D 3/20 (2007.01) C02F 1/74 (2006.01)  
B01J 23/85 (2006.01) C02F 1/78 (2006.01)  
B01J 35/02 (2006.01) A62D 101/22 (2007.01)  
C02F 1/32 (2006.01) A62D 101/28 (2007.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057086
- (22) 国際出願日: 2012年3月21日(21.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-072548 2011年3月29日(29.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 公立  
大学法人大阪市立大学(OSAKA CITY UNIVER-  
SITY) [JP/JP]; 〒5588585 大阪府大阪市住吉区杉本  
3丁目3番138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): 米谷 紀嗣  
(KOMETANI Noritsugu) [JP/JP]; 〒5588585 大阪府  
大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 公立大  
学法人大阪市立大学内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 松井 佳章, 外(MATSUI Yoshiaki et al.);  
〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番29号  
虎ノ門産業ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,  
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー  
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR TREATING ORGANIC HALOGEN COMPOUND

(54) 発明の名称: 有機ハロゲン化合物の処理法

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for treating an organic chlorine compound, as well as a catalyst used in the method of treatment, whereby the organic chlorine compound can be efficiently degraded and treated without the need for a large-scale treatment device nor for major operating costs. [Solution] An organic chlorine compound is heated to 50-400°C in the presence of a metal oxide doped with at least one element selected from the group consisting of manganese, iron, cobalt, nickel, and copper, to carry out a hydrothermal oxidation reaction. The hydrothermal reaction is carried out under irradiation with light of a wavelength of at least 300 nm.

(57) 要約: 【課題】大規模な処理装置や大きな運転コストを必要とせず、効率よく有機塩素化合物を分解処理することが可能な有機塩素化合物の処理方法及びその処理方法で使用する触媒を提供する。【解決手段】有機塩素化合物を、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素をドーブした金属酸化物の存在下に、50~400°Cに加熱して水熱酸化反応を行わせる。また、この水熱反応を波長300nm以上の光の照射下で行なう。

WO 2012/133006 A1

## 明 細 書

発明の名称：有機ハロゲン化合物の処理法

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機塩素化合物の処理方法及びその処理方法に用いる触媒に関するものであり、詳しくは、クロロベンゼン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、PCB (polychlorinated biphenyl)、ダイオキシンなどの有機塩素化合物を分解して無害化する処理方法及びその処理方法に用いる触媒に関する。

### 背景技術

[0002] 有機塩素化合物には種々の化合物が存在するが、いずれの化合物も環境面や健康面からさまざまな問題点が指摘されており、有効な分解処理方法が切望されているところである。

ハイテク工場を始めとする各種事業所から排出される排水や洗浄液はトリクロロエチレン等の有機塩素化合物で汚染されていることが多い。これらの排水や洗浄液に含まれる有機塩素化合物による土壌汚染、地下水汚染などの環境問題も懸念される所であり、さらに、それらの化合物による中枢神経障害や肝機能障害の可能性も指摘されているところである。

[0003] PCBは過去において変圧器の電気絶縁油（トランス油）として使用されていたが、その有害性が認識されるようになってからはその使用が禁止され、それまで使用されていたPCBは、まとめて所定の場所に保管されている。

そして、そのPCBの一部は燃焼方法により処理されたことがあるものの、無害化することは必ずしも容易ではないのが実情である。

また、ダイオキシン類はポリ塩化ジベンゾーパラージオキシン (PCDD) とポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) をまとめてダイオキシン類と呼んでおり、2つのベンゼン核が酸素を介して結合した構造を持つ化合物でベンゼン核に結合する塩素の数とその結合位置で異なる多数の種類が存在し、ごみ焼却炉

などから生成する毒性を有する化合物である。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2001-29969号公報  
特許文献2：特開2006-231119号公報

### 非特許文献

- [0005] 非特許文献1：Savare P.E., Organic chemical reactions in supercritical water, Chem. Rev. 99, 603-621(1999)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 上記の有機塩素化合物、例えば、ハロゲン化炭化水素等で汚染された排水や洗浄液を処理する場合、比較的安価な排水処理技術である凝集沈殿・濾過処理法、活性炭吸着法、生物分解処理法などが用いられることが多いが、これらの方法では有機塩素化合物を完全に取り除くことはできない。

上記方法以外では、オゾン・紫外線処理法（特許文献1）や水熱酸化法（非特許文献1）などが用いられることもあるが、これらの方法はいずれも設備が高価であり、工程も複雑となることから運転コストも高価なものとなる。

- [0007] PCB、ダイオキシン等についても、分解して無害化することは容易ではなく、その処理方法としては、高温下で燃焼する方法、活性炭で吸着する方法、放射線照射方法、過酸化物による化学的処理方法、酸化チタンを用いた光触媒法、超音波処理法、微生物処理方法などが排水処理の場合と同様に検討されているが、設備コスト、運転コスト、有機塩素化合物の分解率などの点において、なんらかの問題を含んでおり、必ずしも満足できるものではないのが実情である。

- [0008] 本発明は、上記問題点を解決するものであり、大きな設備コストや運転コストを必要とせず、効率よく有機塩素化合物を水熱酸化分解処理して無害化

することが可能な有機塩素化合物の処理方法及びその処理方法に用いる触媒を提供することを目的とする。

ここで、水熱酸化法とは高温高圧の水を反応場として有害物質を酸化分解する技術であり、有機塩素化合物を完全に分解するには、通常、臨界点（374℃）以上の反応温度を必要とし、その反応温度を下げるためにチタニア及びアルミナにルテニウム、パラジウムなどの貴金属を担持した触媒、白金、ゼオライトのような触媒が検討されてきたが（特許文献2）、必ずしも満足できるものではないのが実情である。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、本発明の有機塩素化合物の分解方法では、水熱酸化方法による処理において、独自開発した触媒と反応制御技術を用いることにより、従来必須であった高温反応条件が不要となり、大幅に低下した反応温度での処理が可能となることで、処理時の消費エネルギーの大幅な削減、装置の簡素化と長寿命化を実現したものである。

[0010] 具体的には、（1）有機塩素化合物を分解させて処理する方法において、有機塩素化合物を、金属酸化物にマンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素をドーピングした触媒及び酸化剤の存在下に、50～400℃に加熱して水熱酸化反応を行わせることを特徴とする有機塩素化合物の処理方法である。

また、（2）上記有機塩素化合物を分解させて処理する方法において、金属酸化物として三酸化タングステン、二酸化チタン、アルミナ又はゼオライトから選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物を使用することを特徴とする（1）に記載の有機塩素化合物の処理方法である。

[0011] また、（3）上記有機塩素化合物を分解させて処理する方法において、水熱反応を波長300～450nmの光の照射下で行なうことを特徴とする（1）又は（2）に記載の有機塩素化合物の処理方法である。

また、（4）上記酸化剤が過酸化水素、オゾン又は酸素であることを特徴とする（1）～（3）のいずれかに記載の有機塩素化合物の処理方法。

[0012] さらに、(5) 上記(1)～(4)の有機塩素化合物分解処理方法で使用する触媒が、金属酸化物にマンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素をドーピングした後、300～800℃で焼成した水熱酸化反応触媒であることを特徴とする水熱酸化反応触媒である。

また、(6) 上記金属酸化物が三酸化タングステン、二酸化チタン、アルミナ又はゼオライトから選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物であることを特徴とする(5)に記載の水熱酸化反応触媒である。

### 発明の効果

[0013] 本発明によれば、簡単な装置を用いた短時間の処理で、有機塩素化合物を効率良く分解処理することが可能である。特に、波長300～450nmの光の照射下で水熱反応処理を実施することにより、さらに短い滞留時間で効率的に有機塩素化合物を分解処理することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]水熱酸化反応装置の概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 本発明の処理方法では、有機塩素化合物を含む被処理水を圧力ポンプにより反応器内に導入し、さらに、触媒、酸化剤を反応器内に添加し、圧力5～50MPa、好ましくは、20～30MPa、温度50～400℃、好ましくは100～200℃で1～5分、水熱酸化反応を連続的に行なう。反応器は、波長300～450nmの光を照射するための光学窓を備えていることが好ましい。

[0016] 処理対象の有機塩素化合物の例としては、1, 1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、トリハロメタン、トランス-1, 2-ジクロロエタン、シス-1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、1, 2-ジクロロプロペン、ブromジクロロメタン、シス-1, 3-ジクロロプロペン、トランス-1, 3-ジクロロプロペン、1, 1, 2-トリクロロエチレン、

テトラクロロエチレン、ジブロモジクロロメタン、クロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼンなどの塩素化炭化水素、また、クロロフェノール、DDT、BHC、PCB、ダイオキシン類などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0017] 本発明で使用する触媒は、金属酸化物を担体として、各種異元素をドーブしたものが使用可能である。担体となる金属酸化物としては、二酸化チタン、三酸化タングステン、アルミナ、ゼオライトなどが好ましく使用できるがこれらに限定されるものではない。これらの金属酸化物の中では、三酸化タングステン、二酸化チタンがより好ましい担体として使用できる。

[0018] また、上記担体にドーブする異元素としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群から選ばれる1種又は2種以上を使用することができ、これらの元素はフェントン反応を利用できるので、本発明において好ましいドーブ元素として使用することができる。担体に異元素をドーブするには、異元素を含む化合物溶液中に金属酸化物担体を添加し、1～3時間攪拌混合した後、乾燥しさらに1～5時間程度焼成することにより得ることができる。

ドーブ材料によっても異なるが、上記の攪拌混合は50～90℃の加熱下で行なってもよく、乾燥温度、焼成温度は通常それぞれ80～100℃、300～800℃の範囲で行なわれるのが一般的である。

[0019] 本発明の水熱酸化反応では、酸化剤として過酸化水素、オゾン、酸素などを使用できるが、ドーブする異元素がマンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅の場合には、過酸化水素を用いると酸化力の強いヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$ )を発生するフェントン反応を利用できるため好ましい結果が得られる。

[0020] 酸化剤に過酸化水素を用いた場合の分解率向上のメカニズムは、必ずしも明らかではないが、概ね以下のとおりのものと考えられる。

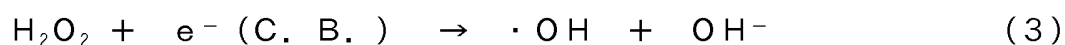
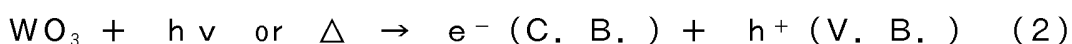
水熱酸化法による酸化分解は、酸化剤である過酸化水素の熱分解(式1)

により生成したヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) が有機塩素化合物を攻撃することで進行する。



[0021] また、担体である三酸化タングステンや二酸化チタンは半導体の性質を有することからバンド構造を有し、光や熱励起によって伝導電子と正孔が生成し (式2)、この伝導電子は過酸化水素と反応し、ヒドロキシラジカルの生成を促進すると考えられる (式3)。

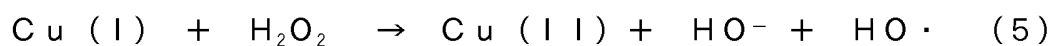
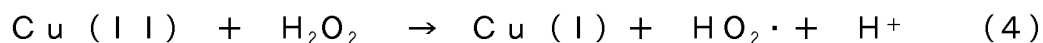
[0022]



[0023] さらに、金属酸化物に銅や鉄をドーブした場合、銅や鉄と過酸化水素との間でフェントン反応が進行し、ヒドロキシラジカルの生成が一層促進されるものと考えられる。

その反応を銅を例にとって説明すると、以下の式 (4) 及び (5) で表される反応である。

[0024]



[0025] 本発明の水熱酸化法では、波長300~450nmの光照射下で行なうことにより、有機塩素化合物の分解率がより一層向上する。

この現象は、上記の光を照射することにより、式 (2) の反応式で示されるように、伝導電子  $e^- (\text{C. B.})$  が生成し、ヒドロキシラジカルの生成が促進されるためと考えられる。

## 実施例

[0026] 以下、本発明の実施例を示してさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本実施例で使用した反応装置の概略図を以下に示す。

なお、以下の実施例では1 mMのクロロベンゼン（有機塩素化合物）を含有する水溶液を試料として用いた。

[0027] [実施例1]

[触媒の製造]

市販の三酸化タングステン粉末から遠心分離処理により粒径50～200 nmのものを分別回収し、この粉末を塩化銅（II）水溶液中で1時間加熱及び攪拌を行なった後、90℃で乾燥した。得られた乾燥粉末を電気炉で650℃、3時間焼成を行った。

[0028] [有機塩素化合物の分解]

有機塩素化合物のモデル物質としてクロロベンゼンを用いた。

クロロベンゼン（1 mM）水溶液に、上記触媒の製造例で得られた銅元素担持三酸化タングステン触媒（タングステン原子換算で0.8 mM）と酸化剤として過酸化水素（0.1%）を加えた試料溶液を調整し、HPLCポンプを用いて圧力30 MPa、流速0.3 ml/minで Hastelloy 製高圧セルに連続注入した。反応温度を室温から400℃の間で変化させ、適切な反応温度の検討を行った。

なお、セルの内容積は約1 mlなので、見かけの反応時間は約3.3 minである。

[0029] 反応セルにはサファイア製の光学窓を設置しており、光照射による分解促進効果についても検討を行なった。

本実施例ではHg-Xeランプを光源とする波長300～450 nmの範囲の光を照射した。

反応後の溶液の分析は、ガスクロマトグラフィー（FID検出器）を用いて行なった。



[0030] 本発明の触媒を用いて、室温（25℃）から400℃の温度で反応を実施した結果を表1に示す。

この実施例では、反応温度が室温から上昇するにつれて分解率は向上し、200℃でほぼ100%に達した。さらに、反応温度を上昇させると反対に触媒活性が低下し、200℃に比べ分解率は若干低下する傾向が見られた。

さらに、本実施例では光照射による効果も確認でき、100℃の例から判断すると、200℃では光照射によってより短時間で分解反応が終了していることが推測される。

[0031] [表1]

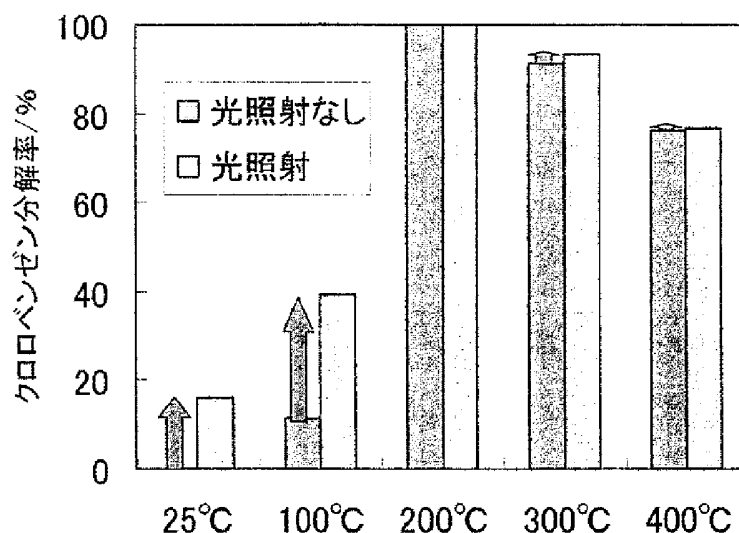


表1 各反応温度におけるクロロベンゼン分解率（銅をドーブした三酸化タングステンを触媒として使用）

[0032] [比較例]

[未ドーブ三酸化タングステン]

銅元素をドーブしていない触媒（三酸化タングステンのみ）を使用すること以外は実施例1と同様の条件で、有機塩素化合物の分解反応を実施した。その結果を表2に示す。

表2では、未ドーブの三酸化タングステンもある程度の触媒活性を有することが示されているものの、分解反応にはより高い温度が必要なことや分解率についても本発明に比べて劣る結果が得られた。

[0033] [表2]

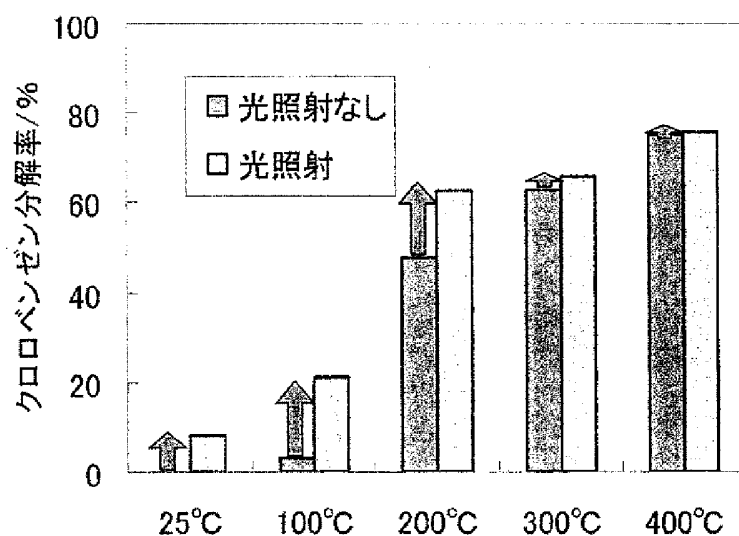


表2 各反応温度におけるクロロベンゼン分解率（三酸化タングステンを触媒として使用）

[0034] [触媒なし]

本発明の触媒を使用しない以外は実施例1と同様の条件で、有機塩素化合物の分解反応を実施した。その結果を表3に示す。

表3では、室温から200°Cまでの分解率は殆ど変化せず低い値で推移することが示されている。触媒を使用しない水熱酸化反応では、本発明に比べはるかに高い温度と長時間の反応時間が必要なことを示している。

[0035]

[表3]

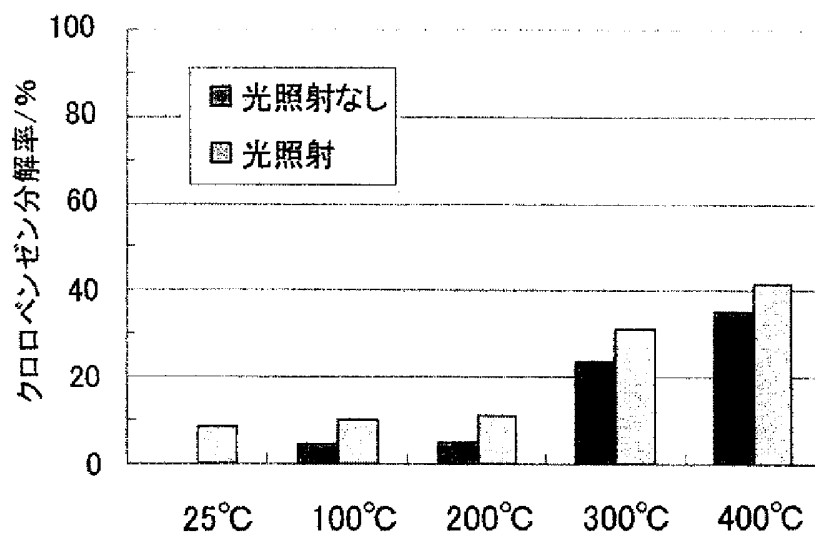


表3 各反応温度におけるクロロベンゼン分解率 (触媒なし)

## [0036] [触媒の耐久性評価]

実用上の観点から、処理時の触媒活性の劣化を評価することは重要である。そこで、銅をドーブした三酸化タングステンを触媒として用いて1 mMクロロベンゼンを含む汚染水の処理を行なった後、反応器出口側に取り付けたフィルターで回収した触媒を再使用して、クロロベンゼン含有水の処理を行なった。その結果を表4に示す。なお、反応温度は200°Cで統一した。

## [0037]

[表4]

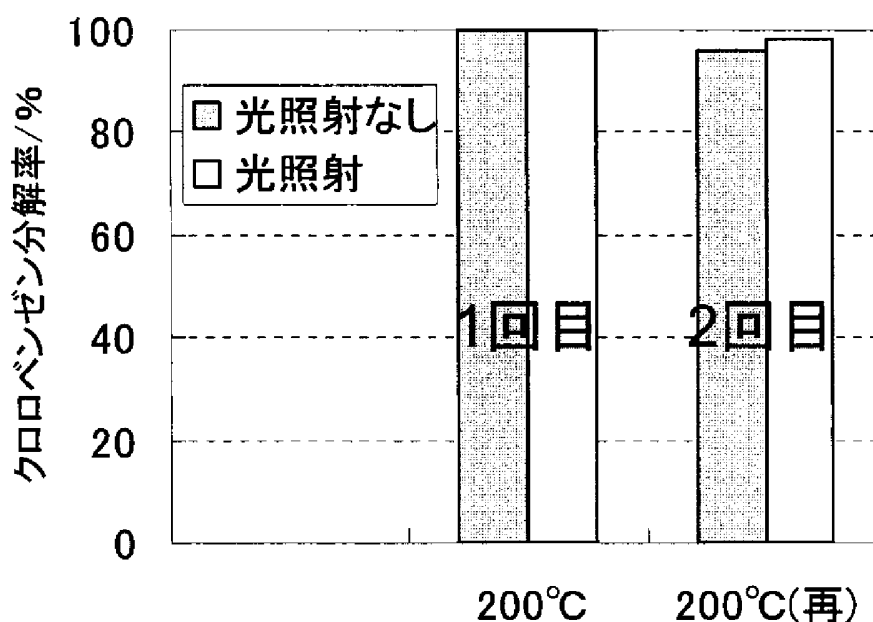


表4 回収した触媒を再使用した場合のクロロベンゼン分解率の変化

[0038] 回収した触媒を再使用した場合、クロロベンゼンの分解率が若干減少した。これは、触媒活性が劣化したことが原因というよりは、フィルターによって触媒を100%回収することができなかつたためと推測される。また、使用前後の触媒を蛍光X線測定により分析したところ、構成元素の割合に変化がほとんど見られなかつた。

以上の結果より、今回開発した触媒を長時間使用しても、高い活性が維持されることが確認できた。

[0039] [実施例2]

[触媒の製造]

酸化タングステンよりも安価な二酸化チタン ( $TiO_2$ ) を担体に使用した。

二酸化チタンに銅元素をドーピングした銅担持二酸化チタン ( $Cu/TiO_2$ ) を以下の方法で製造した。

二酸化チタン ( $TiO_2$ ) 粉末(P25:日本エアロゾル)を、塩化銅(II)

・ 2水和物水溶液に分散した後、含浸法によって作成し、乾燥、400℃で焼成を行った。

[0040] [有機塩素化合物の分解]

本実施例では、有機塩素化合物としてp-クロロフェノール（以下、CPと言う。）を用いた。

CPはダイオキシンやPCBの分解過程で生成する比較的安定な中間体として知られており、実施例1で用いたクロロベンゼンよりも難分解性の化合物である。

10mMのCP水溶液にCu-TiO<sub>2</sub>を0.5g/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を10mMになるように加えた試料溶液を調整した。分解処理実験には実施例1と同じフロー式反応装置を用いた。HPLCポンプを用い、試料溶液を圧力30MPa、温度20℃~400℃、流速0.5ml/minで反応器に連続注入して、CPの処理を行なった。また、反応器はサファイヤ製の光学窓を備えており、Hg-Xeランプからの波長300nm以上の光を反応器内の溶液に照射し、光照射を行わない場合との比較を行なった。GC/FIDを用いて反応後のCP分解率の測定を行った。表5は各反応条件におけるCPの分解率を示している。

[0041]

[表5]

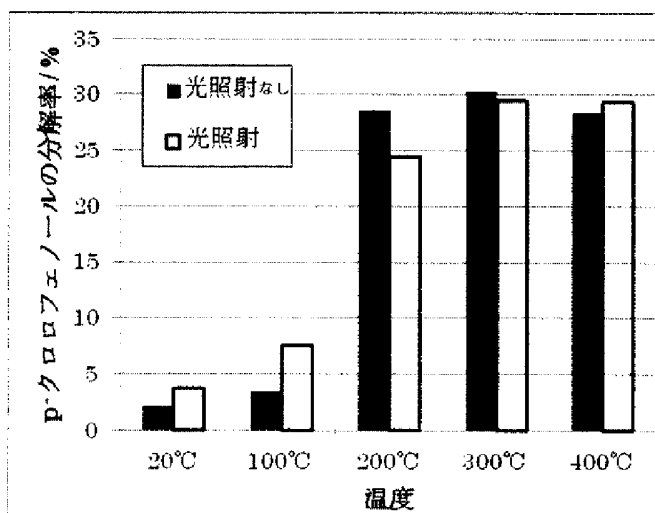


表5 各反応温度におけるクロロフェノールの分解率  
(Cu-TiO<sub>2</sub> 触媒を使用)

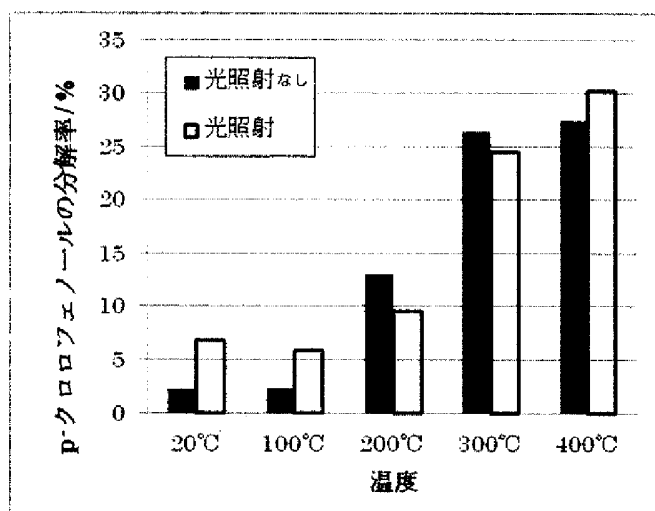
[0042] [比較例]

[触媒なし]

本発明の触媒を使用しない以外は実施例2と同様の条件で、有機塩素化合物の分解反応を実施した。その結果を表6に示す。

[0043]

[表6]

表6 各反応温度におけるクロロフェノールの分解率  
(触媒なし)

[0044] 表5に示す各反応条件におけるCPの分解率を比較例の無触媒条件と比較すると、200～300℃付近でCP分解率が大きく向上していることが分かる。つまり、実施例1のCu-WO<sub>3</sub>の場合と同様に、担持されたCuイオンによるフェントン型反応が進行し、OHラジカルの生成が促進されたと考えられる。

一方、光照射による促進効果はあまり見られなかった。

なお、実施例1のCu-WO<sub>3</sub>触媒を用いたクロロベンゼンの分解では、クロロベンゼンの分解率は200℃でほぼ100%に達した。

[0045] しかし、この実施例では、その分解率が30%程度にとどまった。

その理由としては、(1)分解実験におけるCPの濃度を以前の10倍に増やしたため、反応物であるCPに対する触媒と酸化剤(過酸化水素)の割合が大きく減少したこと、

(2)流速を約1.5倍にしたので反応時間が減少したことが大きな要因として考えられる。

また、(3)担体であるTiO<sub>2</sub>が銅の化学状態に何らかの影響を与えた可能性もある。

以上の結果から、(1)  $\text{Cu}-\text{WO}_3$ 、 $\text{Cu}-\text{TiO}_2$ などの銅に代表されるフェントン型反応をもたらす金属を担持した金属酸化物は、有機ハロゲン化合物の水熱酸化分解を促進する触媒作用を普遍的に有すること、(2) クロロベンゼン以外の難分解性有機ハロゲン化合物についても、本発明により分解処理が可能であることが実証された。

### 産業上の利用可能性

[0046] 本発明の有機塩素化合物の分解方法は、水熱酸化方法による処理において、独自開発した触媒と反応制御技術を用いることにより、従来必須であった高温反応条件が不要となり、大幅に低下した反応温度での処理を可能としたことで、処理時の消費エネルギーの大幅な削減、装置の簡素化と長寿命化を実現したものである。

その結果、大きな設備コストや運転コストを必要とせず、効率よく有機塩素化合物を水熱酸化分解処理して無害化することが可能となり、排水処理施設や有機塩素化合物の分解処理施設での活用が期待できる。



## 請求の範囲

- [請求項1] 有機塩素化合物を分解させて処理する方法において、有機塩素化合物を、金属酸化物にマンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素をドーブした触媒及び酸化剤の存在下に、50～400℃に加熱して水熱酸化反応を行わせることを特徴とする有機塩素化合物の処理方法。
- [請求項2] 上記金属酸化物が三酸化タングステン、二酸化チタン、アルミナ又はゼオライトから選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の有機塩素化合物の処理方法。
- [請求項3] 上記水熱反応を波長300～450nmの光の照射下で行なうことを特徴とする請求項1又は2に記載の有機塩素化合物の処理方法。
- [請求項4] 上記酸化剤が過酸化水素、オゾン又は酸素であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機塩素化合物の処理方法。
- [請求項5] 上記請求項1～4のいずれかの有機塩素化合物の処理方法で用いる触媒であって、金属酸化物にマンガン、鉄、コバルト、ニッケル及び銅からなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素をドーブした後、300～800℃で焼成したことを特徴とする水熱酸化反応触媒。
- [請求項6] 上記金属酸化物が三酸化タングステン、二酸化チタン、アルミナ又はゼオライトから選ばれる1種又は2種以上の金属酸化物であることを特徴とする請求項5に記載の水熱酸化反応触媒。

[図1]

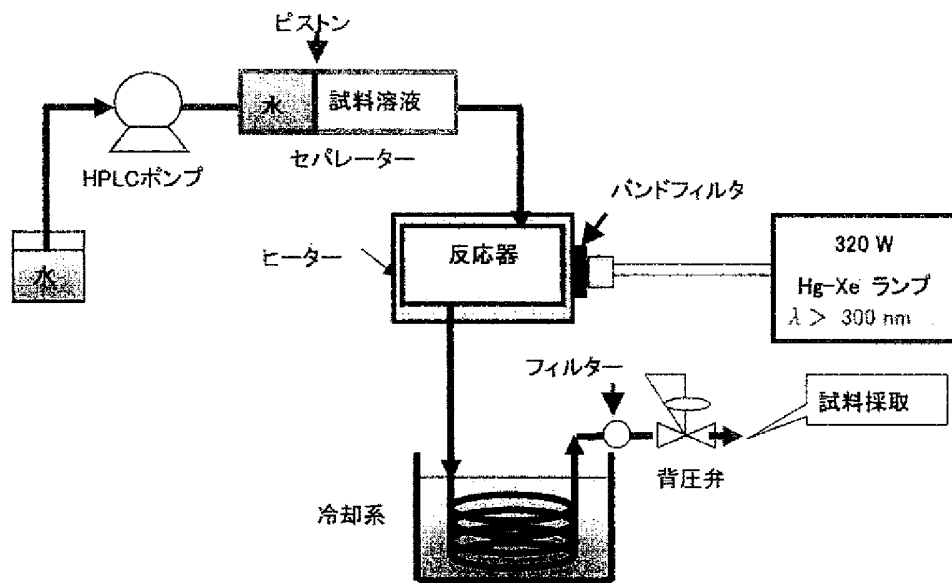


図1 水熱酸化反応装置の概略図

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A62D3/38(2007.01)i, A62D3/20(2007.01)i, B01J23/85(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C02F1/32(2006.01)i, C02F1/72(2006.01)i, C02F1/74(2006.01)i, C02F1/78(2006.01)i, A62D101/22(2007.01)n, A62D101/28(2007.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A62D3/38, A62D3/20, B01J23/85, B01J35/02, C02F1/32, C02F1/72, C02F1/74, C02F1/78, A62D101/22, A62D101/28 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-212389 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 August 1993 (24.08.1993), claims; paragraphs [0008] to [0009]; examples 1, 2, 14, 16 & US 5374599 A & US 5399541 A & US 5620610 A & EP 514177 A1 & KR 10-1996-0001961 B & CN 1067188 A	1, 2, 4-6 2, 3, 5, 6
X Y	JP 11-239796 A (Karsten Pedersen), 07 September 1999 (07.09.1999), claims; example 1 (no.6 to 9) & US 6149820 A & EP 913193 A2	1, 2, 4-6 2, 3, 5, 6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* 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 application or patent but published on or after the international filing date "I" 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 when the document is taken alone "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		
Date of the actual completion of the international search 12 June, 2012 (12.06.12)		Date of mailing of the international search report 26 June, 2012 (26.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057086

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-511040 A (Korea Institute of Science and Technology), 27 October 1998 (27.10.1998), claims; page 4, lines 17 to 24; page 5, line 11 to page 6, line 14 & US 6461522 B1 & US 6503471 B1 & WO 1997/008101 A1 & KR 10-0188169 B1	1, 2, 4-6 2, 3, 5, 6
X Y	JP 11-253970 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 21 September 1999 (21.09.1999), claims; paragraphs [0010], [0011]; examples 7 to 9, 12, 28 to 30, 33 (Family: none)	1, 2, 4 2, 3, 5, 6
X Y	JP 2001-269673 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 October 2001 (02.10.2001), claims; paragraphs [0033], [0044], [0046], [0050]; examples 2 to 4, 7 & US 6632973 B1 & EP 1076041 A2 & KR 10-2001-0050019 A	1, 2, 4 2, 3, 5, 6
Y	JP 2002-79092 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 March 2002 (19.03.2002), claims; paragraphs [0020], [0050] (Family: none)	2, 3, 5, 6
Y	JP 11-262780 A (Kurita Water Industries Ltd.), 28 September 1999 (28.09.1999), claims; paragraphs [0011] to [0012] (Family: none)	2, 5, 6
Y	JP 2004-323459 A (Toshiba Corp.), 18 November 2004 (18.11.2004), claims; paragraphs [0016] to [0019], [0035] to [0036], [0050] (Family: none)	3, 5, 6
Y	JP 7-265460 A (Okayama-Ken), 17 October 1995 (17.10.1995), claims; paragraphs [0009] to [0010] (Family: none)	3, 5, 6
Y	JP 2001-259664 A (Air Water Inc.), 25 September 2001 (25.09.2001), paragraph [0034] (Family: none)	3, 5, 6

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. A62D3/38(2007.01)i, A62D3/20(2007.01)i, B01J23/85(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C02F1/32(2006.01)i, C02F1/72(2006.01)i, C02F1/74(2006.01)i, C02F1/78(2006.01)i, A62D101/22(2007.01)n, A62D101/28(2007.01)n</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. A62D3/38, A62D3/20, B01J23/85, B01J35/02, C02F1/32, C02F1/72, C02F1/74, C02F1/78, A62D101/22, A62D101/28</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2012年											
日本国実用新案登録公報	1996-2012年											
日本国登録実用新案公報	1994-2012年											
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 5-212389 A (株式会社日本触媒) 1993.08.24, 特許請求の範囲, 段落【0008】-【0009】, 実施例 1, 2, 14, 16 &amp; US 5374599 A &amp; US 5399541 A &amp; US 5620610 A &amp; EP 514177 A1 &amp; KR 10-1996-0001961 B &amp; CN 1067188 A</td> <td>1, 2, 4-6 2, 3, 5, 6</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 11-239796 A (カルステン・ペーデルゼン) 1999.09.07, 特許請求の範囲, 実施例 1 (No. 6-9) &amp; US 6149820 A &amp; EP 913193 A2</td> <td>1, 2, 4-6 2, 3, 5, 6</td> </tr> </tbody> </table>			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	関連する 請求項の番号	X Y	JP 5-212389 A (株式会社日本触媒) 1993.08.24, 特許請求の範囲, 段落【0008】-【0009】, 実施例 1, 2, 14, 16 & US 5374599 A & US 5399541 A & US 5620610 A & EP 514177 A1 & KR 10-1996-0001961 B & CN 1067188 A	1, 2, 4-6 2, 3, 5, 6	X Y	JP 11-239796 A (カルステン・ペーデルゼン) 1999.09.07, 特許請求の範囲, 実施例 1 (No. 6-9) & US 6149820 A & EP 913193 A2	1, 2, 4-6 2, 3, 5, 6	
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	関連する 請求項の番号										
X Y	JP 5-212389 A (株式会社日本触媒) 1993.08.24, 特許請求の範囲, 段落【0008】-【0009】, 実施例 1, 2, 14, 16 & US 5374599 A & US 5399541 A & US 5620610 A & EP 514177 A1 & KR 10-1996-0001961 B & CN 1067188 A	1, 2, 4-6 2, 3, 5, 6										
X Y	JP 11-239796 A (カルステン・ペーデルゼン) 1999.09.07, 特許請求の範囲, 実施例 1 (No. 6-9) & US 6149820 A & EP 913193 A2	1, 2, 4-6 2, 3, 5, 6										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日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</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	「T」 国際出願日又は優先日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	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「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	「T」 国際出願日又は優先日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											
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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											
「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)	「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											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12.06.2012</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.06.2012</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>松本 直子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3468</p>	<p>4 Q 9546</p>										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求項の番号
X Y	JP 10-511040 A (コリア・インスティテュート・オブ・サイエンス・ アンド・テクノロジー) 1998.10.27, 特許請求の範囲, 4頁17- 24行, 5頁11行-6頁14行 & US 6461522 B1 & US 6503471 B1 & WO 1997/008101 A1 & KR 10-0188169 B1	1, 2, 4-6 2, 3, 5, 6
X Y	JP 11-253970 A (三菱重工業株式会社) 1999.09.21, 特許請求の範 囲, 段落【0010】, 【0011】, 実施例7-9, 12, 28-30, 33 (ファミリーな し)	1, 2, 4 2, 3, 5, 6
X Y	JP 2001-269673 A (株式会社日本触媒) 2001.10.02, 特許請求の範 囲, 段落【0033】, 【0044】, 【0046】, 【0050】, 実施例2-4, 7 & US 6632973 B1 & EP 1076041 A2 & KR 10-2001-0050019 A	1, 2, 4 2, 3, 5, 6
Y	JP 2002-79092 A (株式会社日本触媒) 2002.03.19, 特許請求の範囲, 段落【0020】, 【0050】 (ファミリーなし)	2, 3, 5, 6
Y	JP 11-262780 A (栗田工業株式会社) 1999.09.28, 特許請求の範囲, 段落【0011】 - 【0012】 (ファミリーなし)	2, 5, 6
Y	JP 2004-323459 A (株式会社東芝) 2004.11.18, 特許請求の範囲, 段落【0016】 - 【0019】, 【0035】 - 【0036】, 【0050】 (ファミリーな し)	3, 5, 6
Y	JP 7-265460 A (岡山県) 1995.10.17, 特許請求の範囲, 段落【0009】 - 【0010】 (ファミリーなし)	3, 5, 6
Y	JP 2001-259664 A (エア・ウォーター株式会社) 2001.09.25, 段落 【0034】 (ファミリーなし)	3, 5, 6