

(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  
2014年5月30日(30.05.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/080739 A1

- (51) 国際特許分類:  
C02F 1/72 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079676
- (22) 国際出願日: 2013年11月1日(01.11.2013)
- (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 2012-254011 2012年11月20日(20.11.2012) JP
- (71) 出願人: 公立大学法人大阪市立大学(OSAKA CITY UNIVERSITY) [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: 米谷 紀嗣(KOMETANI Noritsugu); 〒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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2014/080739 A1

(54) Title: METHOD FOR HYDROTHERMAL OXIDATION TREATMENT FOR ORGANIC HALOGEN COMPOUND AND CATALYST THEREFOR

(54) 発明の名称: 有機ハロゲン化合物の水熱酸化処理方法及びその触媒

(57) Abstract: Provided are: a method for treatment of an organic halogen compound, said method necessitating neither a large-scale treatment device nor a high operation cost and enabling efficient decomposition treatment of the organic halogen compound; and a catalyst which is to be used in the method. In this method, the decomposition treatment of an organic halogen compound is conducted by heating the organic halogen compound to 100 to 200°C in the presence of both a catalyst comprising a copper oxide and hydrogen peroxide and thereby decomposing the compound through hydrothermal oxidation according to the Fenton method.

(57) 要約: 大規模な処理装置や大きな運転コストを必要とせず、効率よく有機ハロゲン化合物を分解処理することが可能な有機ハロゲン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。酸化銅からなる触媒及び過酸化水素の存在下に、100°C~200°Cに有機ハロゲン化合物を加熱して、フェントン法を利用した水熱酸化反応により有機ハロゲン化合物の分解処理を行なう。

## 明 細 書

発明の名称：

有機ハロゲン化合物の水熱酸化処理方法及びその触媒

### 技術分野

[0001] 本発明は、フェントン法を利用した有機ハロゲン化合物の水熱酸化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、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロブタン、クロロジフルオロメタンなどのフッ素化炭化水素類、ペルフルオロアルキルスルホン酸、ペルフルオロアルキルカルボン酸などのフッ素系界面活性剤、ペルフルオロポリエーテル、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系潤滑油などの有機フッ素化合物を含む有機ハロゲン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やフッ素系界面活性剤、フッ素系潤滑剤などの有機フッ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ハロゲン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。また、フッ素化炭化水素類はオゾン層破壊の原因物質として指摘されているものであり、それらの無害化も課題となっている。

[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
- 特許文献3：特開平5-212389号公報
- 特許文献4：特開平11-262780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] 上記の有機ハロゲン化合物、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ハロゲン化合物を完全に除去することはできない。  
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、ダイオキシン等の有害な難分解性有機塩素化合物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、過酸化水素による化学的処理方法、酸化チタンを用いた光触媒法、超臨界水酸化法、水熱酸化法、フェントン法、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、難分解性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。また、上述のとおり、フッ素化有機化合物の無害化処理も課題となっている。

[0008] 上記の方法の中では、安全かつ迅速に分解処理可能な「超臨界水酸化法」、すなわち、気液の臨界点（374℃、22.1MPa）を超えた水を反応場として用いる方法、さらに、臨界点以下も含む広い温度圧力領域で高温高压水を反応場に用い有害物質を酸化分解する「水熱酸化法」が注目されている。

また、鉄イオンと過酸化水素が反応し、高い酸化分解能力を有する水酸化ラジカルを生成するフェントン反応を汚染水などの処理に応用するフェントン法も注目されている技術である。

[0009] しかし、有機ハロゲン化合物を完全に分解するには、通常、超臨界水酸化法で採用する臨界点（374℃）以上の反応温度を必要とし、そのため、多量のエネルギーを消費するだけでなく、高温高压条件に耐えるように複雑かつ高価な装置を設計しなければならず、使用中の劣化が激しく装置寿命もかなり短くなる。

そこで、水熱酸化法では、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（特許文献2）、チタン、ケイ素、ジルコニウムまたはセリウムにマンガン、鉄、コバルト、銅などの遷移金属を含有させた触媒（特許文献3）が検討されてきており、後者の触媒を使用した場合には、反応温

度250℃でトリクロロエチレンを70～90%除去することに成功している。

[0010] しかし、上記の従来技術では反応温度を大幅に下げて、特に反応温度を200℃以下に下げて、かつ、難分解性有機ハロゲン化合物を完全分解することには未だ成功しておらず、必ずしも満足できるものとは言えないのが実情である。

この反応温度が200℃以下であることは、装置の簡素化や長寿命化を実現するための重要な目安となるものである。

本発明者は、これまでに銅をドーブした三酸化タングステンや二酸化チタンを触媒に用い、反応温度200℃でクロロベンゼンの完全分解に成功し、すでに特許出願を行なっている（特願2011-72548号）。

[0011] しかし、上記出願発明では、長時間処理を行うと触媒にドーブされた銅が徐々に溶出し、触媒活性が低下するという問題点があり、また、触媒調整法も複雑であり、一層の簡素化が求められているところであり、反応温度についても、より低温領域での分解反応を実施できる触媒系が求められている。

一方、フェントン法によって有機ハロゲン化合物を分解処理する試みも行われており、フェントン法をベースに鉄または銅化合物を担持したゼオライトを触媒に用いて有機ハロゲン化合物を分解処理する手法が提案されている（特許文献4）。

しかし、この方法の実施例では、銅化合物として塩化銅（II）を用いるものは、3日間に及ぶ長時間の反応でも除去率は90%程度にとどまっておらず、ハイテク工場などで多量に排出される廃液・排水などを処理するには、より一層短時間で迅速に処理することができる能力が求められている。

[0012] 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、効率よく有機ハロゲン化合物を分解処理して無害化することが可能なフェントン法を利用した有機ハロゲン化合物の水熱酸化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。

**課題を解決するための手段**

[0013] 上記目的を達成するために、本発明の有機ハロゲン化合物の分解方法では、フェントン法を利用した水熱酸化方法による処理において、独自に見出した酸化銅触媒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。

[0014] 本発明では、酸化銅をベースとする触媒を用いることで、銅イオンと過酸化水素のフェントン型反応により高い酸化分解能力を有する水酸化ラジカルを反応場中に生じさせ、これにより有機ハロゲン化合物の水熱酸化反応を促進させるものである。

この方法により反応温度を200℃以下に下げても有機ハロゲン化合物をほぼ100%の分解率で処理することが可能になり、従来例に比べて、装置の簡素化や長寿命化等において大きな改善効果を有するものである。

[0015] さらに、処理時間も従来のフェントン法と比べて格段に短くなるので（約2分間）、多量の廃液・排水処理を可能とするものである。

本発明のポイントは、酸化銅(I)、酸化銅(II)等の酸化銅を触媒に使用することにある。酸化銅そのものを触媒に使用することで、触媒調整法が格段に簡素化されると同時に、触媒活性を長時間維持することが可能になった。

なお、処理時における触媒の使用法には、排水や廃液に触媒を直接懸濁させて使用する方法和、反応器内に触媒を充填・固定する方法がある。ここで、後者の方法を採用する場合、触媒を不活性雰囲気中650℃で約1時間加熱し多孔状焼結体とすることで、触媒の活性を失うことなく、反応器内での触媒と反応基質との良好な接触を長時間安定して維持することが可能である。

[0016] 特に、酸化銅(I)の触媒活性は極めて高く、反応温度を133℃まで下げてもクロロフェノールをほぼ100%分解することが可能となった。

また、反応器内圧力を反応温度における水の平衡蒸気圧直上まで下げてもクロロフェノールを効率よく分解できることが判った。具体例を挙げて説明

すると、170℃における水の平衡蒸気圧は約0.8 MPaであるが、反応温度170℃、圧力0.9 MPaでクロロフェノールをほぼ100%分解することが可能であった。

本発明により、従来、有機ハロゲン化合物の分解処理に必要であった高温高压反応条件が不要になるため、処理時の大幅な消費エネルギー低減、装置の簡素化と長寿命化を実現できることが期待される。

[0017] なお、フェントン法では、上記の酸化銅以外にも様々な銅化合物が触媒として使用でき、それらの銅化合物としては、例えば、硝酸銅、塩化銅、硫酸銅などが挙げられるが、本発明においては酸化銅を使用することにより、より好ましい結果が得られる。

具体的には、本発明は、(1) 有機ハロゲン化合物を分解処理する方法において、酸化銅からなる触媒及び過酸化水素の存在下に、有機ハロゲン化合物を100℃から200℃に加熱して、フェントン法を利用した水熱酸化反応を行わせることを特徴とする有機ハロゲン化合物の分解処理方法である。

また、(2) 有機ハロゲン化合物を120℃から200℃に加熱することを特徴とする(1)に記載の有機ハロゲン化合物の分解処理方法である。

また、(3) 水熱酸化反応を行わせる反応器内の圧力が、加熱温度での水の平衡蒸気圧以上であってその近辺圧力であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の有機ハロゲン化合物の分解処理方法である。

[0018] また、(4) 前記酸化銅からなる触媒が、酸化銅(1)又は/及び酸化銅(11)からなる触媒であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の有機ハロゲン化合物の分解処理方法である。

さらに、(5) 前記酸化銅からなる触媒が、多孔状焼結体であり、反応容器内に保持固定された状態で水熱酸化反応を行わせることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の有機ハロゲン化合物の分解処理方法である。

また、(6) 前記(1)～(5)のいずれかに記載の有機ハロゲン化合物の分解処理方法で使用する触媒であって、該触媒が酸化銅からなる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、(7) 前記酸化銅からなる触媒が、酸化銅 (1) 又は/及び酸化銅 (11) からなる触媒であることを特徴とする (6) に記載の水熱酸化反応触媒である。

また、(8) 前記酸化銅からなる触媒が、多孔状焼結体であることを特徴とする (6) 又は (7) に記載の水熱酸化反応触媒である。

### 発明の効果

[0019] 本発明によれば、簡単な装置を用いた短時間の処理で、有機ハロゲン化合物を効率良く分解処理することが可能である。酸化銅触媒、すなわち、酸化銅 (1) 又は/及び酸化銅 (11) からなる触媒の存在下、中でも酸化銅 (1) からなる触媒の存在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ハロゲン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

[0020] [図1]水熱酸化反応装置の概略図である。

[図2]他の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

[0021] 本発明の処理方法では、有機ハロゲン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、酸化銅触媒、過酸化水素を反応器内に添加し、圧力0.1~50MPa、好ましくは、0.3~30MPa、温度20~200℃、好ましくは100~200℃で、さらに好ましくは120~200℃で1~5分、フェントン法を利用した水熱酸化反応を連続的に行なう。

水熱酸化反応器内圧力を反応温度における水の平衡蒸気圧以上に設定した場合、有機ハロゲン化合物を効率よく分解することが可能になる。特に反応装置の簡素化の観点からは、圧力を平衡蒸気圧直上、すなわち、平衡蒸気圧以上であってその近辺圧力に設定することが好ましい。ここで、近辺圧力とは、平衡蒸気圧から概ね1MPa以内の圧力を指す。



有機ハロゲン化合物の分解反応に必要な過酸化水素量は化学量論的に決まるが、実際には、有機ハロゲン化合物の完全酸化に必要な化学量論量の概ね80～100%が好ましい範囲である。

触媒使用量は1～10g/Lの範囲が好ましく、1g/L以下の場合には活性が不十分であり、また、10g/L以上使用しても活性に差がなく、反応操作も難しくなる。

[0022] 処理対象の有機ハロゲン化合物の例としては、以下の化合物を挙げることができる。

例えば、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rom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。

また、有機フッ素化合物としては、例えば、パーフルオロ炭化水素類、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタンなどのHFC類、クロロジフルオロメタン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタンなどの塩素化フッ素化炭化水素類を含むフッ素化炭化水素類、さらに、ペルフルオロアルキルスルホン酸、ペルフルオロアルキルカルボン酸などに代表されるフッ素系界面活性剤、ペルフルオロポリエーテル、ポリテトラフルオロエチレンなどに代表されるフッ素系潤滑剤が挙げられるが、有機塩素化合物、有機フッ素化合物ともこれらに限定されない。

[0023] フェントン法では触媒として、鉄化合物以外に酸化銅(I)、酸化銅(II)

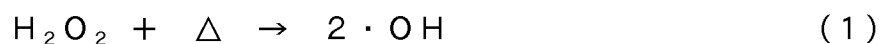
1)、硝酸銅、塩化銅及び硫酸銅等の銅化合物が使用できるが、本発明においては、これらの銅化合物の中で、酸化銅(Ⅰ)、酸化銅(Ⅱ)が、本発明において好ましく使用でき、特に酸化銅(Ⅰ)が好ましく使用できる。また、これらの酸化銅としては、市販のものが使用できるので、従来技術に比べて、触媒調整を格段に簡素化することができる。

なお、触媒を反応器に充填・固定する際は、反応基質との良好な接触を維持するため、触媒を多孔状焼結体として使用することが好ましい。

[0024] 一般に、水熱酸化反応では、酸化剤としてオゾン、酸素、過酸化水素などが使用できるが、本発明の水熱酸化反応では、触媒として酸化銅を使用するので、酸化剤に過酸化水素を用いることで、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。

[0025] 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。

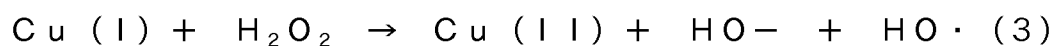
水熱酸化法による酸化分解は、酸化剤である過酸化水素の熱分解(式1)により生成したヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$ )が有機ハロゲン化合物を攻撃することで進行する。



[0026] さらに、本発明では触媒に酸化銅を使用することから、銅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。

その反応は、以下の式(2)及び(3)で表される反応である。

[0027]



[0028] 本発明の水熱酸化法では、触媒として酸化銅(Ⅰ)を用いた場合に特に触

媒活性が高く、反応温度が130℃程度であっても、短時間で有機ハロゲン化合物をほぼ100%分解処理することが可能である。

反応器内圧力は反応温度における水の平衡蒸気圧以上であればよく、特に平衡蒸気圧直近の圧力に設定した場合、反応器の大幅な簡素化が可能である。

また、処理時に有害な副生成物が生じないか検証するため、TOC分析を行った。その結果、TOC分解率は80%~90%に達しており、分解された有機ハロゲン化合物の大部分は水や二酸化炭素にまで無機化されていることが明らかとなった。すなわち、本発明の水熱酸化法では、有害な副生成物を抑制することが可能である。

さらに、触媒を反応器に充填・固定する場合、触媒を多孔状焼結体とすることで活性を失うことなく、反応器内での触媒と反応基質との良好な接触を長時間安定して維持することが可能である。

## 実施例

[0029] 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。

実施例1及び比較例1,2で使用した反応装置は、図1の概略図に示す装置であり、実施例2~4で使用した反応装置は、図2の概略図に示す装置である。

なお、以下の実施例1~3では、1mMの4-クロロフェノール（有機塩素化合物：以下、クロロフェノールと表記する）を含有する水溶液を試料として用いた。

[0030] [実施例1]

[触媒]

キシダ化学（株）より購入した酸化銅（I）および酸化銅（II）をそのまま触媒として使用した。

[0031] [有機ハロゲン化合物の分解]

有機ハロゲン化合物のモデル物質としてクロロフェノールを用い、フェン

トン法を利用した水熱酸化法による分解処理を行った。

1 mMのクロロフェノール水溶液に、5.6 mg/Lの酸化銅(Ⅰ)又は3.1 mg/Lの酸化銅(Ⅱ)と酸化剤として10 mMの過酸化水素を加えた試料を調製し、HPLCポンプとセパレーターを用いて圧力30 MPa、流速0.5 cm<sup>3</sup>/minで Hastelloy製反応器に連続注入した。

反応温度を室温～200℃の間で変化させた。

[0032] なお、反応器内容積は約1 cm<sup>3</sup>なので、反応時間はおよそ2 minである。

反応器を通過した試料は冷却系とフィルターを経て、圧力調整弁の出口から回収された。反応後の試料中のクロロフェノール濃度を測定するため、ニトロベンゼンで目的物質を抽出した後、ガスクロマトグラフィー(FID検出器)で定性定量分析を行った。

各反応温度(20～200℃)におけるクロロフェノールの分解率を表1に示す。

反応温度200℃では酸化銅(Ⅰ)(Cu<sub>2</sub>O)と酸化銅(Ⅱ)(CuO)のどちらを用いてもほぼ100%の分解率を達成した。とくに酸化銅(Ⅰ)(Cu<sub>2</sub>O)は活性が高く、反応温度が133℃であっても、166℃や200℃の場合と同様に、ほぼ100%の分解率を達成することができた。

[0033] [比較例1, 2]

比較のために、触媒を使用せず酸化剤も加えなかった比較例1(無触媒・無酸化剤)と酸化剤を添加しているが触媒を使用しなかった比較例2(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の結果も合わせて表1に示す。

[0034] 上記の実験結果から明らかなように、本発明では、触媒に酸化銅を用いることにより、無触媒・無酸化剤の比較例1、無触媒の比較例2に比べ、酸化銅(Ⅰ)、酸化銅(Ⅱ)のいずれの場合においても優れた分解能力を示している。

特に、触媒に酸化銅(Ⅰ)(Cu<sub>2</sub>O)を用いた場合は、200℃よりもはるかに低い反応温度133℃、反応時間2 minで、ほぼ100%の分解率

を達成することができ、反応温度を大幅に下げることが可能になった。

また、本発明では、酸化銅そのものを触媒として用いるので、従来技術に比べて触媒調整法が格段に簡素化されると同時に、長時間処理による触媒の劣化を防ぐことも可能になった。

これらのことにより、プロセスのさらなる省エネルギー化、反応装置のさらなる簡素化と長寿命化を実現することができる。

[0035] [実施例 2]

図 2 に示す触媒充填床流通式反応装置を用いクロロフェノールの分解処理を行った。本装置は、触媒を充填した管型反応器に試料溶液を連続注入し、溶液中の汚染物質を分解処理する構造になっている。反応器はチタン製チューブ（外径 6.0 mm，内径 4.0 mm，長さ 25 cm）で、内部に触媒である酸化銅（I）粉末 4 g を充填し、両端にインラインフィルター（SS-4 FWS-05, Swagelok Co.）を装着した。

なお、触媒が反応器から漏れ出すことを防止するため、触媒を 650℃で軽く焼結した。

また、温度を一定に保つため反応器全体を塩浴装置（東洋高圧（株），TSV-3）内に浸漬した。

[0036] 試料溶液はクロロフェノール（1 mM），過酸化水素（14 mM）を脱イオン蒸留水に溶解したものであり，これを HPLC ポンプを用いて反応器へ連続注入した。反応後の試料溶液は冷却系と背圧弁を通して反応系外へ排出される。反応後の試料中のクロロフェノールをニトロベンゼンで抽出し、実施例 1 と同様の方法で定性定量分析を行った。また、試料中の全有機炭素量（TOC）を TOC 測定装置（TOC-V CSH，島津製作所）を用いて測定した。TOC の分解率を  $(TOC_0 - TOC) / TOC_0 \times 100$  から算出した。

[0037]  $TOC_0$  は未反応試料中の TOC、TOC は反応後試料中の残存 TOC である。

反応温度 200℃，圧力 10 MPa，流量 1.0 cm<sup>3</sup>/min の条件で

、試料溶液を22時間連続処理した場合の、クロロフェノール分解率とTOC分解率の経時変化を表2に示す。クロロフェノール分解率はほぼ100%で一定であり、TOC分解率も85~90%前後を推移している。22時間の連続処理後も酸化銅(I)は高い活性を維持しており、チタン製反応器にも異常はまったく見られなかった。以上の結果より、本手法が工業的応用において非常に有用であることが確認された。

[0038] [実施例3]

反応器内の圧力の最適条件を調査するため、反応温度200℃、圧力1.6 MPa、流量1.0 cm<sup>3</sup>/minおよび、反応温度170℃、圧力0.9 MPa、流量1.0 cm<sup>3</sup>/minの条件でクロロフェノールの分解処理を行った。これらの反応条件は水の平衡蒸気圧曲線近傍の高圧側に位置している。

なお、用いた装置や分析方法は実施例2と同じである。

表3と表4に各反応条件におけるクロロフェノール分解率とTOC分解率の経時変化を示す。反応温度200℃、圧力1.6 MPaではクロロフェノール分解率は約96%であり、TOC分解率も80%前後を推移している。反応条件を170℃、0.9 MPaまで下げた場合でもクロロフェノール分解率はほぼ100%に達した。

また、TOC分解率は処理開始直後で75%とやや低いものの、処理時間が長くなるにつれて上昇し、最終的には83%に達した。以上の結果は、反応器内圧力を反応温度における平衡蒸気圧以上に設定すれば十分であることを示している。

[0039]

[表1]

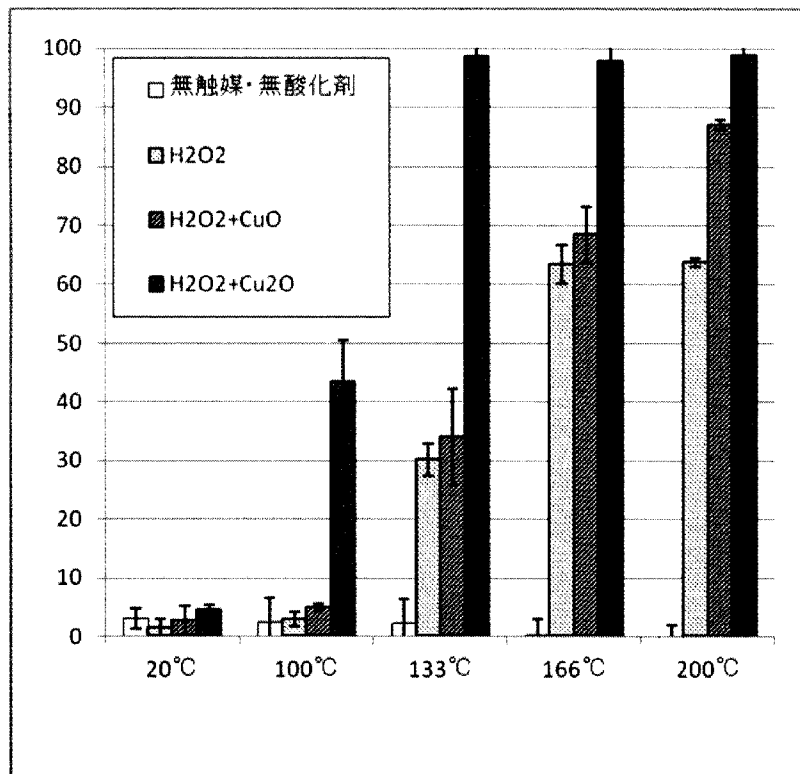


表1 各反応温度、条件におけるクロロフェノールの分解率

[0040] [表2]

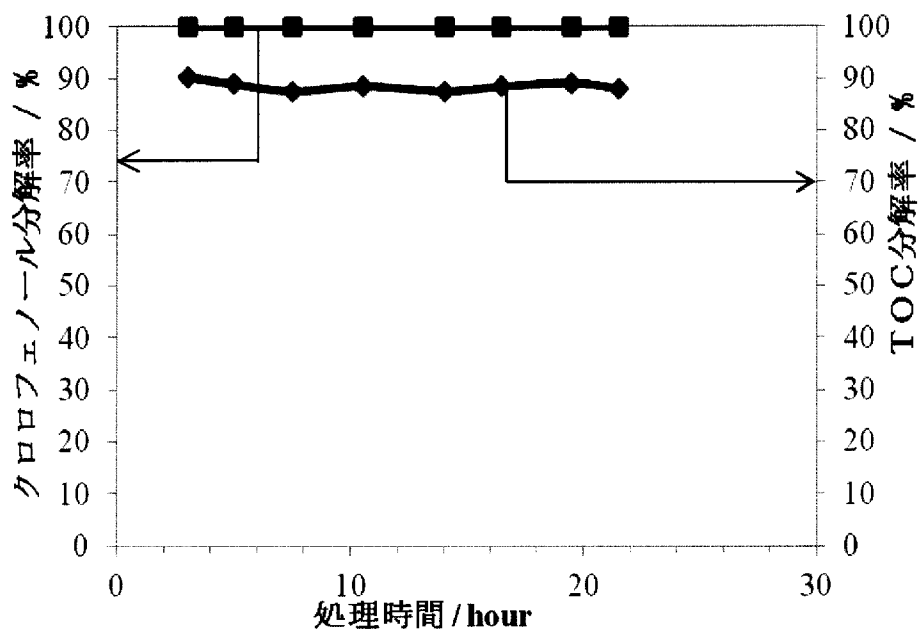


表2 クロロフェノールの分解率とT O C分解率の経時変化

[0041] [表3]

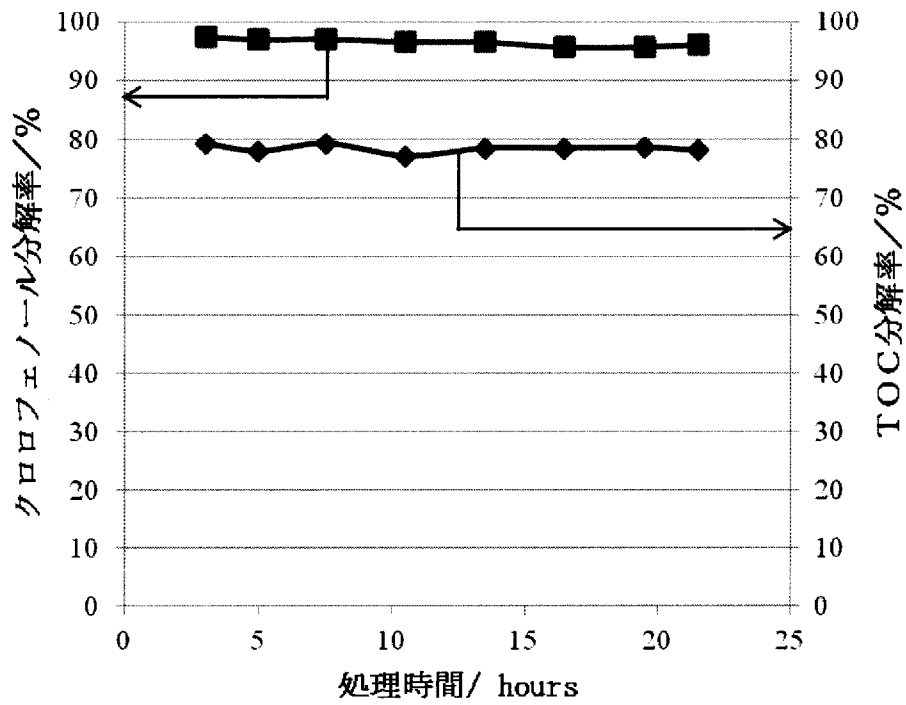


表3 クロロフェノールの分解率とT O C分解率の経時変化  
(反応温度200℃, 圧力1.6 MPa)

[0042]



[表4]

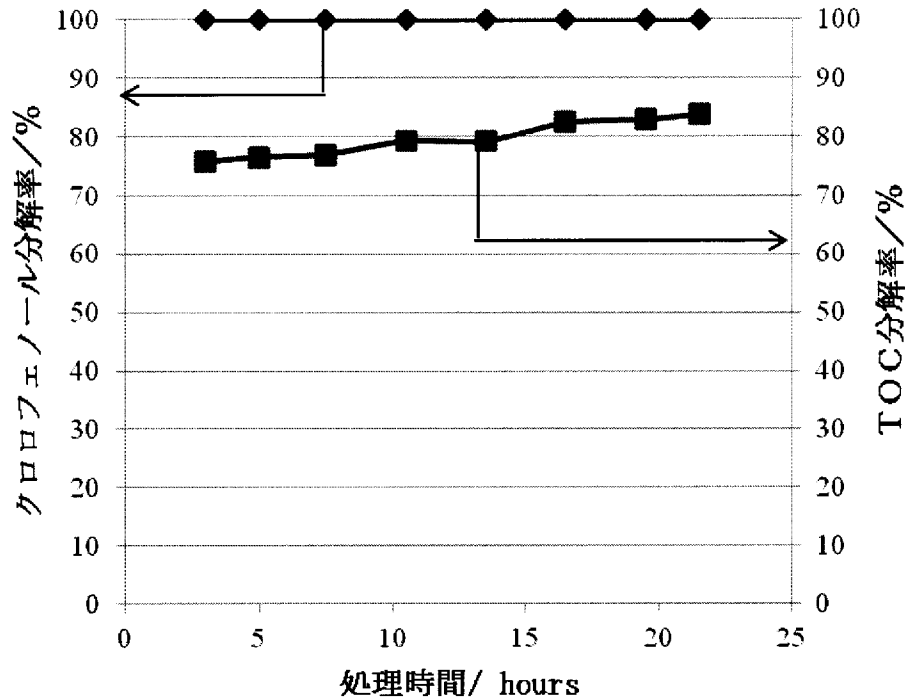


表4 クロロフェノールの分解率とTOC分解率の経時変化  
(反応温度170℃, 圧力0.9 MPa)

[0043] [実施例4]

本発明が多様な有機ハロゲン化合物の処理に適用できることを実証するため、トリクロロエチレン(3 mM)、過酸化水素(10 mM)を脱イオン蒸留水に溶解した試料溶液の分解処理を行った。用いた装置や分析方法は実施例2と同じである。

ただし、試料溶液からトリクロロエチレンが揮発するのを防ぐため、試料溶液および反応後に回収した溶液を氷冷しながら実験を行った。反応条件は、反応温度200℃、圧力10 MPa、流量1.0 cm<sup>3</sup>/minである。

トリクロロエチレンの分解率は90~98%を推移し、処理時間が長くなるにつれて上昇する傾向を示した。この結果より、本発明によってトリクロロエチレンの分解処理が可能であることが示された。

**産業上の利用可能性**

[0044] 本発明の有機ハロゲン化合物の分解方法は、水熱酸化方法による処理においてフェントン反応を利用し、新たに見出した酸化銅触媒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、効率よく有機ハロゲン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ハロゲン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] 有機ハロゲン化合物を分解処理する方法において、酸化銅からなる触媒及び過酸化水素の存在下に、有機ハロゲン化合物を100℃から200℃に加熱して、フェントン法を利用した水熱酸化反応を行わせることを特徴とする有機ハロゲン化合物の分解処理方法。
- [請求項2] 有機ハロゲン化合物を120℃から200℃に加熱することを特徴とする請求項1に記載の有機ハロゲン化合物の分解処理方法。
- [請求項3] 水熱酸化反応を行わせる反応器内の圧力が、加熱温度での水の平衡蒸気圧以上であってその近辺圧力であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機ハロゲン化合物の分解処理方法。
- [請求項4] 前記酸化銅からなる触媒が、酸化銅(I)又は/及び酸化銅(II)からなる触媒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ハロゲン化合物の分解処理方法。
- [請求項5] 前記酸化銅からなる触媒が、多孔状焼結体であり、反応容器内に保持固定された状態で水熱酸化反応を行わせることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機ハロゲン化合物の分解処理方法。
- [請求項6] 前記請求項1～5のいずれかに記載の有機ハロゲン化合物の分解処理方法で使用する触媒であって、該触媒が酸化銅からなる触媒であることを特徴とする水熱酸化反応触媒。
- [請求項7] 前記酸化銅からなる触媒が、酸化銅(I)又は/及び酸化銅(II)からなる触媒であることを特徴とする請求項6に記載の水熱酸化反応触媒。
- [請求項8] 前記酸化銅からなる触媒が、多孔状焼結体であることを特徴とする請求項6又は7に記載の水熱酸化反応触媒。

[図1]

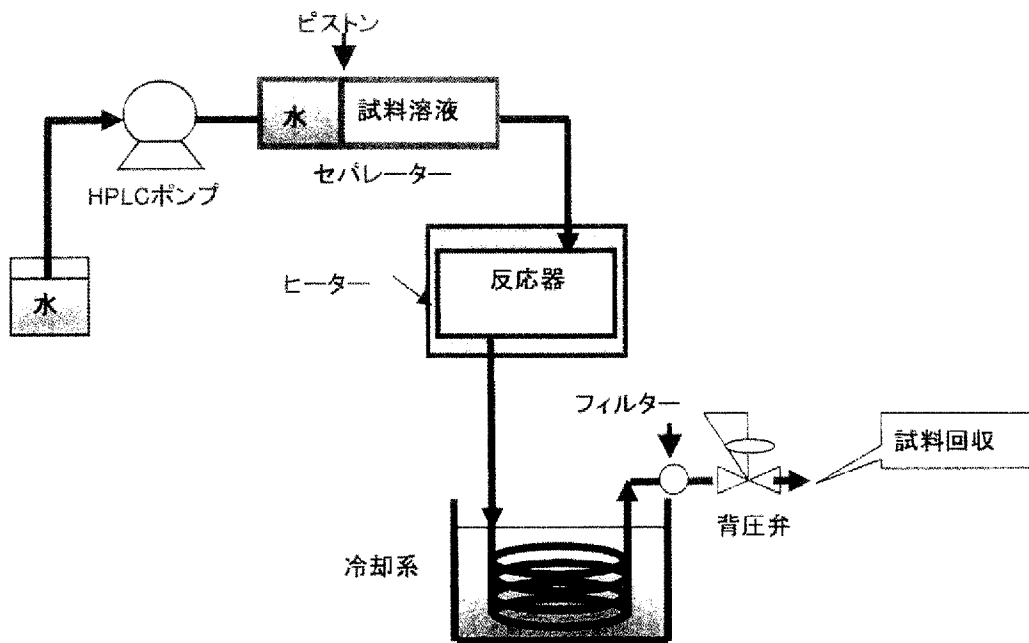


図1 反応装置の概略図

[図2]

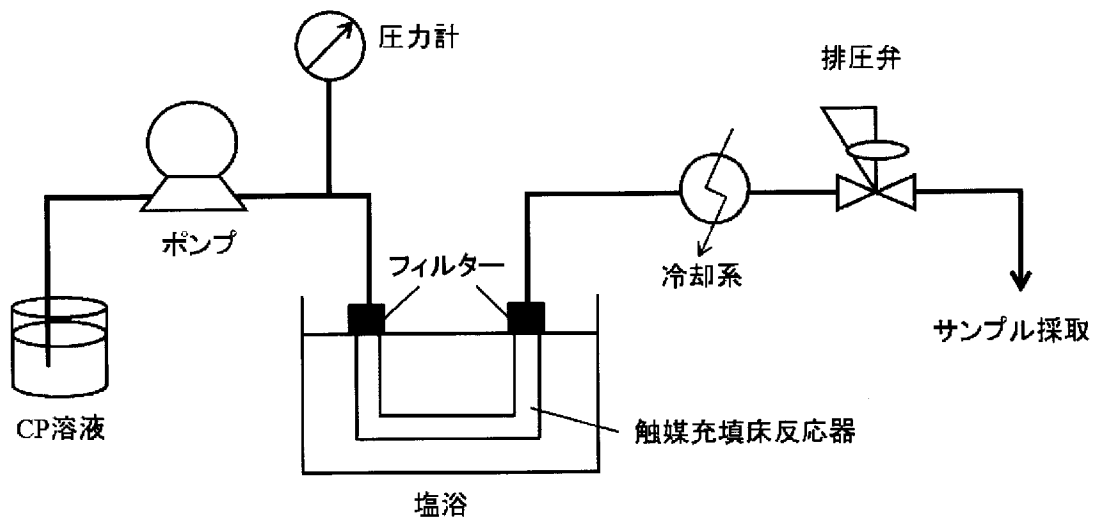


図2 他の反応装置の概略図

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/079676

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C02F1/72(2006.01)i, B01J23/72(2006.01)i

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)  
A62D3/00-3/40, C02F1/00-1/78, B01J21/00-38/74

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
Thomson Innovation, Science Direct, JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y X	DE 4118626 A1 (EMS-INVENTA AG), 10 December 1992 (10.12.1992), page 3, line 65 to page 4, line 13; claims (Family: none)	1-5 6-8
Y X	US 2009/0250404 A1 (BRIAN BERKOWITZ), 08 October 2009 (08.10.2009), [316] to [329]; claims & EP 2038228 A & WO 2007/141781 A2 & CN 101626789 A & IL 195660 D	1-5 6-8
Y X	J.K. Kim, Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts, Chemosphere 69 (2007) 689-696	1-5 6-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 January, 2014 (07.01.14)	Date of mailing of the international search report 21 January, 2014 (21.01.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/079676

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-232379 A (Kankyo Engineering Co., Ltd.), 28 August 2001 (28.08.2001), claims; paragraphs [0001], [0016], [0020], [0021], [0030], [0031] (Family: none)	1-5
A	WO 2012/133006 A1 (Osaka City University), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0023], [0024]; claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C02F1/72(2006.01)i, B01J23/72(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A62D3/00-3/40, C02F1/00-1/78, B01J21/00-38/74		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
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) Thomson Innovation, Science Direct, JSTPlus/JST7580(JDreamIII)		
C. 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
Y X	DE 4118626 A1 (EMS-INVENTA AG) 1992.12.10, 第3頁65行-第4 頁13行、クレーム (ファミリーなし)	1-5 6-8
Y X	US 2009/0250404 A1 (BRIAN BERKOWITZ) 2009.10.08, [316] - [329]、クレーム & EP 2038228 A & WO 2007/141781 A2 & CN 101626789 A & IL 195660 D	1-5 6-8
<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。		
* 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」 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 「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日の後に公表された文献 「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 「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文献		
国際調査を完了した日 07.01.2014	国際調査報告の発送日 21.01.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小久保 勝伊 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 9831

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
Y X	J. K. Kim, Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts, Chemosphere 69 (2007) 689-696	1 - 5 6 - 8
Y	JP 2001-232379 A (環境エンジニアリング株式会社) 2001.08.28, 特許請求の範囲、【0001】、【0016】、【0020】、【0021】、【0030】、【0031】 (ファミリーなし)	1 - 5
A	WO 2012/133006 A1 (公立大学法人大阪市立大学) 2012.10.04, 【0023】、【0024】、請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 8