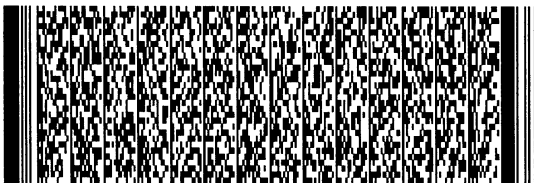


申請日期：P2. 3. 1/	IPC分類
申請案號：P210 5776	C02F 1/72, B01J 23/38

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	排水之處理方法
	英 文	
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中文)	1. 橋本高明 2. 宮崎邦典 3. 三宅純一
	姓 名 (英文)	1. 2. 3.
	國 籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP 3. 日本 JP
	住居所 (中 文)	1. 日本國兵庫縣姬路市網干區濱田931-11 2. 日本國兵庫縣姬路市網干區濱田931-11 3. 日本國兵庫縣明石市西新町3-2-1-502
	住居所 (英 文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 日本觸媒股份有限公司
	名稱或 姓 名 (英文)	1. NIPPON SHOKUBAI CO., LTD. (株式会社日本触媒)
	國 籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 日本國大阪府大阪市中央區高麗橋4丁目1番1號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1.
	代表人 (中文)	1. 柳田浩
	代表人 (英文)	1. Hiroshi YANAGIDA



2014-5525-PE(N1).ptd

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中 文)	4. 石井徹
	姓 名 (英 文)	4.
	國 籍 (中 英 文)	4. 日本 JP
	住 居 所 (中 文)	4. 日本國兵庫縣揖保郡太子町東保83-1
	住 居 所 (英 文)	4.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中 文)	
	名稱或 姓 名 (英 文)	
	國 籍 (中 英 文)	
	住 居 所 (營 業 所) (中 文)	
	住 居 所 (營 業 所) (英 文)	
	代 表 人 (中 文)	
	代 表 人 (英 文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2002/03/11	2002-65566	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

五、發明說明 (1)

發明所屬之技術領域：

本發明係有關於一種基於濕式氧化的排水之處理方法，具體而言，係有關於一種對排水中所包含的有機性或無機性物質進行高度處理而可不管其濃度高低，且能夠使裝置本身輕便化的排水之處理方法。

先前技術：

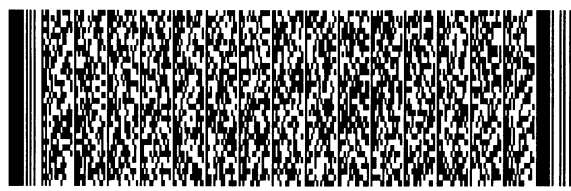
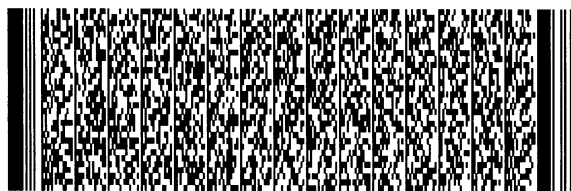
以往作為處理排水的方法係廣泛採用生物處理法、燃燒處理法、濕式氧化處理法等。這些方法係分解排水所包含的有機性、無機性的化學物質以去除毒性，俾降低對環境所造成的不良影響。

然而，對於生物處理法，一般而言，由於對被氧化性物質的分解需要一段較長的時間，且僅能處理低濃度的排水，故排水為高濃度的情形則需稀釋至適當的濃度才行，因此，有處理設施需要廣大的設備面積之缺點。加上因產生剩餘污泥等的副產品，故其在處理上存在著不少問題。

而且，由於燃燒處理法大多使用化石燃料作為燃料，而有浪費資源的問題。

另一方面，利用液相以淨化排水的濕式氧化處理法係一種沒有上述那些問題而相當優良的方法。然而，在無催化劑的濕式氧化處理中，或在高溫、高壓的條件下進行反應、或需要加長反應時間，因此，或使裝置大型化、或運轉費用提高的情形多所存在。

因此，有提出使用固體催化劑之催化劑濕式氧化處理法作為提高反應速度並緩和反應條件的方法。例如特開昭



五、發明說明 (2)

63-158189 號公報記載著使用複合催化劑的處理方法，獲得一定的成果。然而，將貴金屬與鈦等的金屬氧化物組合在一起的先前催化劑，大多需要用以達到有效處理的高溫條件以及在此高溫下用以維持液相的高壓條件，而有裝置成本等偏高的問題。並且，基於與臭氧或過氧化氫等的氧化劑併用時，雖亦可在常壓下處理，但因氧化劑的成本高，故不佳。

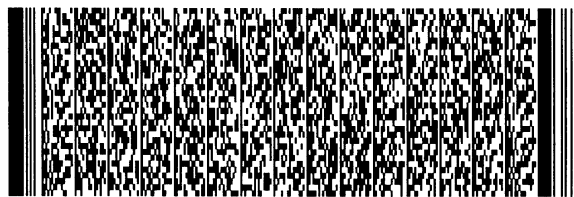
又特開平11-179378 號公報揭露能在100℃以下的溫度來實施的含氧有機化合物之分解方法。然而，該技術所處理的對象化合物僅限於碳數為1的含氧有機化合物，若考量對於工廠排水等方面的實際應用，則其處理性能無法完全滿足需求。

如上述，作為處理排水的方法雖以利用催化劑的濕式氧化處理法最為優異，但若欲實現不管排水濃度高低而能有效處理，則由於設備或處理本身等需要費用，而有不得不提高成本的問題。

因此，本發明所欲解決的課題在於提供一種處理排水之技術，其中由於不管排水濃度高低而能夠高度地處理該排水所包含的有機性、無機性的物質，並且能夠在較低的溫度下進行處理，故不需要大規模的加壓設備等，可使裝置本身輕便化，而能夠以低成本來處理排水。

發明內容：

諸位本發明者，為了解決上述課題，對於使用催化劑的濕式氧化處理法不斷精心研究的結果發現，若特別適當



五、發明說明 (3)

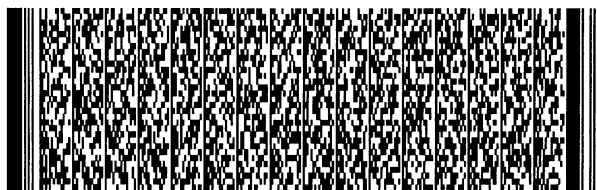
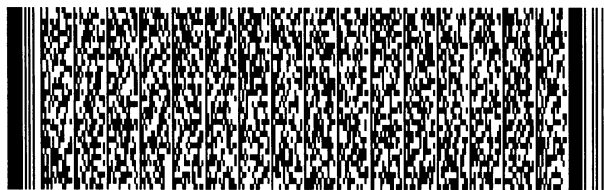
地規定催化劑的結構等，則能夠解決上述課題，而完成本發明。

亦即，有關本發明的排水之處理方法，係於氧及催化劑的存在下，在 100°C 以下處理排水的方法；其特徵在於：使用含有貴金屬與活性碳、且具有細孔而該細孔的內半徑為 $40\text{ \AA}$ 以上 $100\text{ \AA}$ 以下、容積為 0.05 ml/g 以上的材質作為該催化劑。該處理方法係，藉由使用上述的結構，即使在較低溫度的條件下，也能夠處理不管其濃度高低之排水。而且，先前方法為了保持液相或提高排水中的含氧量而需要加壓，但若依據本發明實施，則可在大致常壓下處理，不需要高壓設備等。

作為上述催化劑係採用具有由粉碎狀、蜂窩狀以及環形之中所選擇的1種或2種以上的形狀者較佳。相較於圓柱形或球形的催化劑，由於粉碎狀等的催化劑表面具有複雜的形狀，催化劑間的液體滯留量大幅增加，這種情形實際增長滯留時間，而能夠有效地進行於氣-液-固相的催化反應之故。

於上述處理方法，為了使氧溶存於反應系中而使用含氧氣體，使該氣體與排水進行氣液下向並流為較佳。因改善排水與該氣體之間的接觸效率，而能夠增加溶解氧量，可有效進行有害物質的氧化分解反應之故。

作為上述排水係含有由甲醛、甲醇、甲酸、乙醇、乙酸、乙二醇、氨之中所選擇的至少1種化合物較為適合。以往，由於沒有在比較低溫且大致為常壓的溫和條件下而



五、發明說明 (4)

能夠有效地處理含有這些化合物的排水之技術，該規定具有使本發明與先前技術之間展現明確的技術差異之意義。

又作為上述處理方法之前處理係於上述排水中施行基於膜處理及/或吸附劑的吸附處理為較佳。藉由組合這些前處理與上述處理方法，因而能夠發揮極高的排水處理性能。

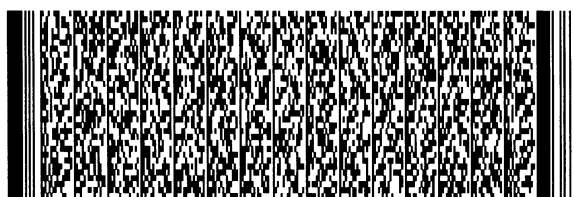
有關本發明的排水之處理方法所擁有的最大特徵在於：藉由使用既定的催化劑，在比較低的溫度下、且不管其濃度高低而能夠有效地處理排水之特點。

亦即，使用催化劑的濕式氧化處理法至目前為止雖已開發出來，但為了提高處理效率而不得不越來越昇高溫度，為了保持液相並增加溶解氧量而必須增加壓力，因此特別需要設備費用以致成本高昂。然而，諸位本發明者著眼於所使用的催化劑之結構等，藉由對該結構等下功夫，發現能夠顯著改善處理效率，而完成本發明。

以下對發揮該特徵的本發明之實施方式、及其效果加以說明。

本發明係一種排水之處理方法，係於氧及催化劑的存在下，在 100°C 以下處理排水的方法；其特徵在於：使用含有貴金屬與活性碳、且具有細孔、該細孔的內半徑為 $40\text{\AA}$ 以上 $100\text{\AA}$ 以下而容積為 0.05ml/g 以上的材質作為該催化劑。

先前方法係，由於不加壓的話，在反應時溶液中必要的溶解氧量就會不足，致催化活性大幅下降。因而，常壓



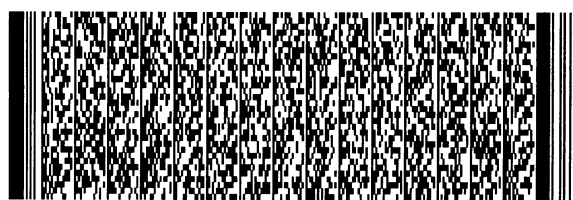
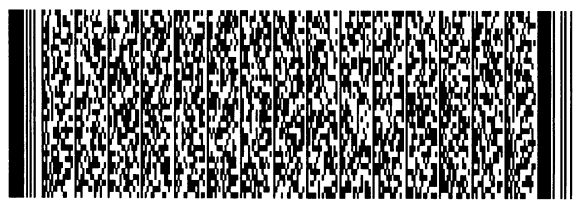
五、發明說明 (5)

反應必須在溶液中增加氧的溶解量。諸位本發明者就增加溶解氧量的方法精心研究的結果發現，若於濕潤狀態使用含有活性碳的催化劑，則氧會選擇性地吸附於催化劑，而大幅改善處理活性。因而，本發明所使用的催化劑，必須含有具催化活性的貴金屬以及活性碳才行。

作為本發明使用的催化劑所包含的「貴金屬」係含有由鉑、鈀、鈳、銻、鉍以及金所形成的群組之中所選擇的1種或2種以上的元素為較佳。催化劑中的貴金屬含量係，0.01重量%以上5重量%以下較佳、而0.03重量%以上3重量%以下則更佳。比5重量%更多的情形，則無法有效利用的貴金屬會增加。貴金屬若小於0.01重量%，則有對於排水無法有效地發揮作用的情形。再者，上述含量係相對於全部催化劑之含量。

並且，於本發明的催化劑可含有由錳、銅、銻、鐵、鈷、鎳、鈦、鋅以及矽所形成的群組之中所選擇的至少1種的元素。含有這些成分，會有吸附特性產生變化、處理性能有所改善的情形。

又本發明所使用的催化劑必須具有細孔，且該細孔的內半徑為40 Å以上100 Å以下而容積為0.05ml/g以上。雖為諸位本發明者首次發現的事實，然為了有效地處理排水，存在於催化劑而半徑為40 Å以上100 Å以下的細孔非常重要，於此範圍的細孔之容積若為0.05ml/g以上，則被氧化性物質與催化劑上的活性點之間的接觸時間顯著增加，故處理性能大幅提昇。由此觀點看來，使用細孔容積



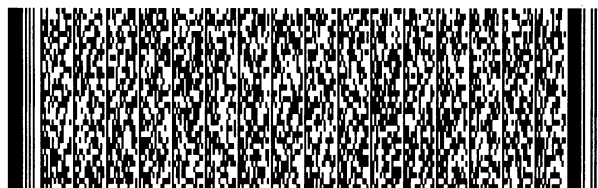
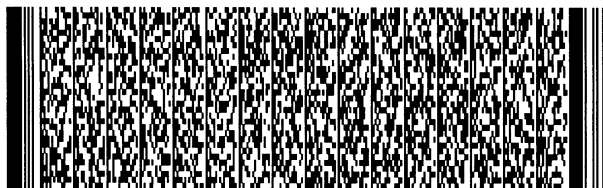
五、發明說明 (6)

為0.1ml/g 以上的催化劑則更佳。

此「細孔容積」雖依測定方法之不同而使其值多少有些差異的情形，但本發明係以氮吸附法來測定。詳細言之，係使用全自動氣體吸附裝置（例如，Beckman Coulter 公司製造的「OMNISORP 360CX」）以氮吸附法（77K, 10-5torr 以下）加以測定，由所得到的吸附等溫線應用BJH法計算出來。

作為本發明所採用的催化劑形狀係「由粉碎狀、蜂窩狀以及環形之中所選擇的1種或2種以上」（粉碎狀為特佳）較佳。藉由使用這些形狀的催化劑，氣液流通於全部催化劑層，於催化劑層的液體之實際滯留時間增長，處理性能大幅提昇之故。一般認為此情形係由於：若相較於圓柱形或球形的催化劑，則由於粉碎狀等的催化劑表面具有複雜的形狀，催化劑間的液體滯留量大幅增加，此係實際增長滯留時間，而有效地進行於氣-液-固相的催化反應之故。再者，如後述，藉由使含氧氣體與排水進行氣液下向並流而相乘地提高該效果。而所謂「1種或2種以上」係指催化劑的形狀可為上述形狀的任一種的單一催化劑、也可為2種以上的形狀的混合物之意。

此處，「粉碎狀」係將催化劑粉碎成微粒的形狀，雖未特別限定，但為了發揮如上述高度的催化作用，使用使粉碎狀的催化劑的粒度通過4~60mesh（篩子的網孔：0.250~4.750mm）的篩子之催化劑為較佳，而使用通過4~32mesh（篩子的網孔：0.500~4.750mm）的篩子之催化

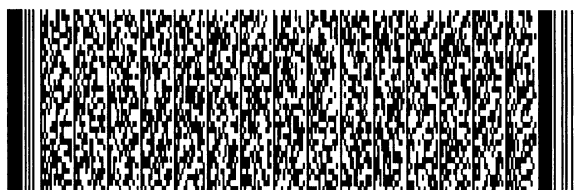


五、發明說明 (7)

劑為更佳。藉由使用這種粉碎狀的催化劑，能夠增加液體滯留量，可施行在圓柱形或球形的催化劑所無法達成的常壓下、低溫範圍之排水處理。

所謂有關本發明的「蜂窩狀」係，不僅是原來的意思的「蜂窩的形狀」，也可為「格子狀」或「波紋狀（蛇腹狀）」，使用具有六角形、四角形、三角形的開口形狀者。蜂窩的當量直徑設為0.5mm以上15mm以下，而設為1mm以上8mm以下較佳。若小於0.5mm，則壓降變大，特別是排水中含有固體成分時，由於容易發生網目堵塞的情形，致長期使用有所困難之故。並且，當量直徑若超過15mm時，則雖由於壓降變小，網目堵塞的可能性亦較低，但處理性能卻減低，故不佳。

有關本發明的「環形」可為筒狀的構造。並且，其空心剖面並未特別限定，不僅可為圓、而且也可為橢圓、多角形或複雜的形狀。環形的外徑設為4mm以上10mm以下，而外徑設為4mm以上8mm以下較佳。外徑若為10mm以上時，則由於催化劑與氣液之間的接觸效率降低，致處理性能減低之故；外徑若小於4mm時，則催化強度變低，實施長時間的穩定處理會有所困難。另一方面，空心剖面為圓形時的環內徑為外徑的0.1倍以上0.8倍以下，而0.3倍以上0.7倍以下則較佳。0.8倍以上時，由於催化強度變低，故實施長時間的穩定處理會有所困難。小於0.1倍時，則由於氣液與催化劑之間的接觸效率降低，故無使用環形催化劑的必要性。



五、發明說明 (8)

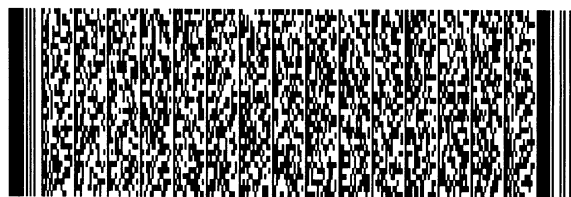
調製本發明所使用的催化劑的方法係，可採用一般的方法作為催化劑的製造方法。例如，使貴金屬溶液浸漬於具有既定的形狀和粒度之活性碳載體，施予乾燥之後，能夠藉由使用含氫氣體進行還原焙燒處理來加以製造。

如此製得的催化劑，將其填充於流過排水的適當容器（例如，第1圖中的反應塔1）。此時的填充密度係0.15g/cc以上0.70g/cc以下較佳、而0.2g/cc以上0.65g/cc以下則更佳。若小於0.15g/cc，則催化劑量不足，而有催化作用無法充分發揮的情形；若為0.70g/cc以上，則排水的透過性降低，而有處理量減少的情形。

進一步於催化劑填充後，對於開始進行排水的處理，則預先將全部催化劑層以排水或水完全浸濕為較佳。將催化劑層完全浸濕的方法亦未特別加以限定，可由上面注入足量的排水或水的方法、也可由下面注入液體將全部催化劑層浸濕的方法。藉由將全部催化劑完全浸濕，排水很容易流過全部催化劑層，能夠有效地活用具有特殊形狀的催化劑之全部範圍，而大幅提高處理性能。

有關本發明的排水處理係於氧的存在下加以實施。因本發明主要係藉由氧化反應及/或分解反應來處理排水中所包含的物質。

此處，排水處理中所溶存的「氧」可為存在於排水中的氧離子、也可使用含有氧分子的氣體。對於含有氧分子的氣體雖未特別加以限定，可為純氧氣體、富氧氣體、空氣等，但使用廉價的空氣為較佳。並且，視情況而定，亦



五、發明說明 (9)

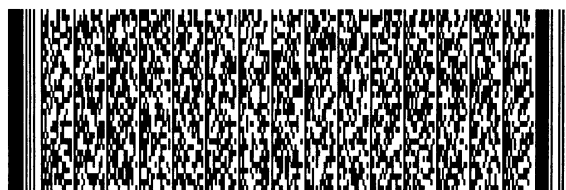
能夠以惰性氣體來稀釋這些氣體並加以使用。除了這些氣體以外，由其他的工廠等所產生的含氧之排氣也可適當地使用。甚且，取代含氧氣體，過氧化氫等也可作為氧源而加以使用。

氧的供給量並未特別加以限定，為了處理排水中的有害物質，可供給所需要的量。於本發明中推薦，供給相當於排水的理論氧量之0.2~15倍的含氧氣體，而供給0.5~5倍的含氧氣體為更佳。小於0.2倍時，排水中的處理對象物質大多無法徹底分解，而即使供給超過15倍的含氧氣體，也大多看不出相稱的處理性能提昇之故。

再者，僅供給小於1倍的理論氧量之含氧氣體，理論上無法完全處理排水。然而，在實際的操作中，基於所含化合物的種類等之不同，而有無法完全處理亦無妨的情形（例如，目標處理值：80%左右），此時的含氧氣體供給量可為小於1倍的理論氧量。並且，含氧氣體供給量之決定可以氧殘留於處理完之排水為目標來加以決定。

此處所謂「理論氧量」係，為了將排水中的被氧化性物質藉由氧化・分解處理而施予氧化・分解處理成水、二氧化碳、氮氣、或如其他無機鹽的灰分等所需要的氧量。此「理論氧量」亦大多可藉由化學需氧量（COD（Cr））來求得。

於本發明的處理溫度可為100℃以下，雖未特別加以限定，但20℃~100℃較佳、而30℃~97℃則更佳。若超過100℃時，則因無法在常壓下保持液相，故不佳。並且，



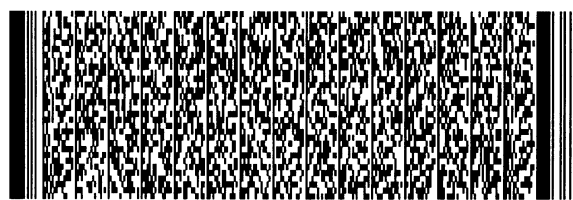
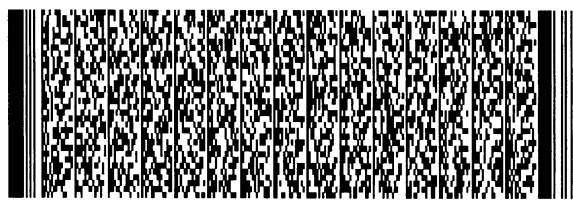
五、發明說明 (10)

若小於 20°C 時，大多無法進行充分的處理。

並且，為了增加處理中排水的溶解氧量，使氣液（含氧氣體與排水）以下向並流通過催化劑層為較佳。一般認為，若使氣液以下向並流通過，則液體與氣體之間的接觸效率提昇，而增加溶解氧量。然而，由於以下向並流使氣液流通的情形容易產生偏流，故大多無法有效活用全部催化劑，而有處理不完全的情形。然而，若為上述所說明的有關本發明的催化劑，則為了增加溶解氧量，即使採用下向並流也能夠充分發揮催化活性，可有效地處理排水。

再者，為了使含氧氣體與排水一起進行氣液下向並流，必須將供給至催化劑層之前的含氧氣體與排水加壓達到至少在催化劑層的壓降以上。然而，如先前技術，即使超過 100°C ，為了保持液相和提高排水中的含氧量，也不需要將全部被處理排水（進行排水處理的所有反應設施）高度地加壓。

亦即，先前的排水處理技術係，於反應設施的出口設有壓力控制閥以對所有反應設施加壓。對於此情形，本發明方法並不需要高度的加壓裝置，而將反應設施（以圖示的例子而言為「反應塔」）的出口作成開放系即能夠進行排水處理。總之，有關本發明的排水之處理方法能夠在大致為常壓下來實施，此所謂「大致常壓」係由反應設施所排放的排水與氣體的壓力，由於使氣液進行下向並流，基於在導入反應設施前所施加的壓力之影響致該壓力有些微的上昇，也設為包含於「大致常壓」內。該壓力的實際值



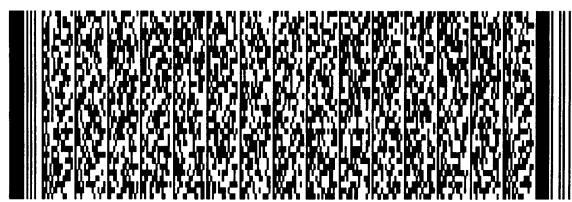
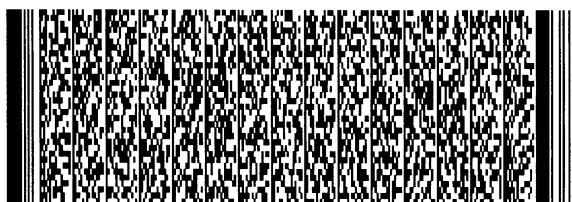
五、發明說明 (11)

假設納入常壓（大氣壓）~1MPa的範圍內，而適當的上限為0.8MPa、0.5MPa、0.3MPa、0.2MPa。不僅是加壓設備的問題，若加入必要以上的壓力，則將縮短排水與催化劑之間的接觸時間之故。

本發明中的排水之流入速度係，對於催化劑以空間速度（LHSV）0.1~10/hr的範圍為較佳、而設為0.3~7/hr則更佳。LHSV若小於0.1/hr，則難以得到對應於催化劑量之處理效率，催化劑成本提高，故不佳。而LHSV若超過10/hr時，則處理性能大多不足，故不佳。

基於本發明的濕式氧化的處理係，例如，包含：將乙醇化為乙酸的氧化處理、將乙酸化為二氧化碳與水的氧化分解處理、將乙酸化為二氧化碳與甲烷的脫碳酸分解處理、將各種有機物化為低分子量的分解處理、將尿素化為氨與二氧化碳的水解處理、將氨或聯氨化為氮氣與水的氧化分解處理、有機鹵化物的脫氯處理等，意味著將排水中的有害物質實際轉換為無害的物質。

於本發明的排水中之處理對象物質係，基於本發明的處理方法而能夠氧化及/或分解處理的有機及/或無機的化合物，亦可為有機化合物、氮化物、硫化物、甚至有機鹵化物或有機磷化物等。具體而言，可舉出例如：甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、甲醛、乙醛、丙酮、甲基乙基甲酮、乙二醇、THF、苯酚等的有機化合物；氨、聯氨、亞硝酸離子、DMF、吡啶等的氮化物；硫代硫酸離子、硫化鈉、二甲亞砷、烷基苯磺酸鹽等



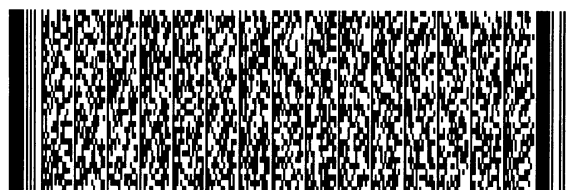
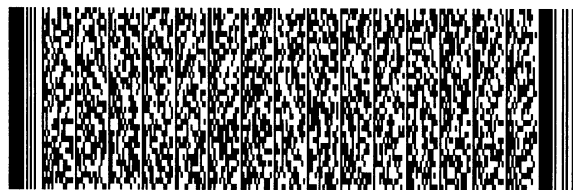
五、發明說明 (12)

的硫化物；過氧化氫等，但其中特別是本發明有效作用的物質係，甲醛、甲醇、甲酸、乙醇、乙酸、乙二醇、氨。

於本發明的排水中之處理對象物質在排水中的濃度係，這些物質的合計為10mg/l以上120g/l以下，而100mg/l以上80g/l以下則較佳。亦即，若依據有關本發明的排水之處理方法，則由低濃度排水至高濃度排水，不管其濃度高低的排水，都能夠加以處理。然而，若小於10mg/l的情形，則特別是無法使用有關本發明的處理方法來處理完善；若超過120g/l的情形，則由於濃度太濃，用作濕式氧化處理的處理溫度、供給含氧氣體量等的各項控制會有所困難。

這些處理對象物質可溶解於水中、也可以懸浮物質存在著。並且，亦可以鹽的形式存在著。本發明所處理的排水種類並未特別限定，例如，可為來自化學工廠、半導體製造工廠、食品加工設備、金屬加工設備、金屬電鍍設備、印刷工廠、醫療機構等的排水；來自火力發電廠或核能發電廠等發電設備的排水；廢棄物焚化爐排水；掩埋場滲出水等的含戴奧辛類排水，但最好是使用於由甲醛的製造工廠等化學工廠或醫療機構等所排放的含甲醛排水等為較佳。

對於實施上述處理方法之前的排水，亦可進行基於膜處理及/或吸附劑的吸附處理作為前處理，藉由這些前處理與本發明的處理方法之組合，則能夠更加提昇處理效率。



五、發明說明 (13)

此處所謂「膜處理」，係使用MF膜（精密濾膜）、UF膜（超濾膜）、鬆RO膜（低壓逆滲透膜）、RO膜（逆滲透膜）等，藉由使排水通過這些濾膜，分離成透過液與濃縮液的處理步驟之謂。由於聚合物等有機化合物被濃縮包含於所得到的濃縮液中，故其處理或廢棄都很容易。另一方面，雖在處理上較為困難的甲醛等的低分子化合物包含於透過液中，但這些低分子化合物可藉由上述本發明的方法加以高度處理。

作為於該膜處理所使用的「MF膜」之膜材料係無機系、有機高分子系等各種材料，在形態上雖有平膜型、褶型、螺旋型、管型等各種型式，但對於這些型式並未特別加以限定。

對「UF膜」而言，作為膜材料，有乙酸纖維素系、聚丙烯腈、聚砒、聚醚砒、高分子電解質錯合物、芳香族聚醯胺、聚乙烯醇、殼聚糖、乙醯基卡德蘭（acetyl curdlan）等各種材料，在形態上雖有平膜型、褶型、螺旋型、管型等各種型式，但對於本發明所使用的UF膜，並未特別限定這些型式。

對「鬆RO膜」而言，作為膜材料，有乙酸纖維素系、芳香族聚醯胺系、雜環聚合物系、水溶性聚合物交聯系、聚合性單體交聯系等各種材料，在形態上雖有平膜型、褶型、螺旋型、管型等各種型式，但對於本發明所使用的鬆RO膜，並未特別限定這些型式。

對「RO膜」而言，作為膜材料，有乙酸纖維素系、芳



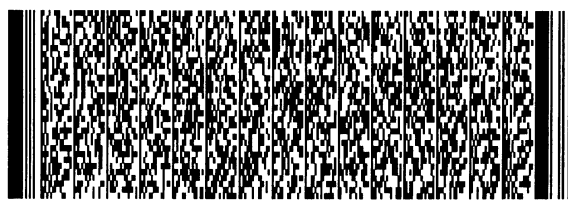
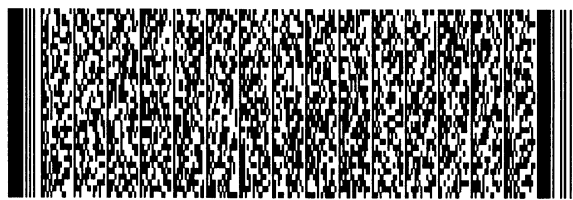
五、發明說明 (14)

香族聚醯胺系、雜環聚合物系、水溶性聚合物交聯系、聚合性單體交聯系等各種材料，在形態上雖有平膜型、褶型、螺旋型、管型等各種型式，但對於本發明所使用的RO膜，並未特別限定這些型式。於膜處理的處理壓力也未特別加以限定，能夠以依處理情況而定的壓力來適當地實施。

於本發明中，依排水所包含的處理對象物質之不同，可適當地改變膜的種類、膜的組合等，例如，於排水中有懸浮物時，可使用MF膜或UF膜，則有效果；含有成為催化劑中毒成分的高分子量成分時，可使用UF膜或鬆RO膜。

「基於吸附劑的吸附處理」主要係，在基於吸附劑之有關本發明的催化劑濕式氧化處理中擔任去除成為催化劑中毒成分的物質之任務。作為該處理所使用的「吸附劑」係，例如一般雖可使用活性碳、矽膠、氧化鋁凝膠、合成沸石、離子交換樹脂等，但其中尤以活性碳為較佳。活性碳的種類並未加以特別限定，可適切地使用市售的活性碳。對於活性碳的形狀雖亦未加以特別限定，但可適切地使用一般的丸粒狀、粉碎狀、粉末狀、環形等的活性碳。

於有關本發明的排水處理後，對於催化劑濕式氧化處理後的處理水所包含的有機酸（乙酸等）或氨等的被氧化性物質，可使用聚醯胺系複合膜等具有高脫鹽率的逆滲透膜來加以處理。此時透過逆滲透膜的液體係幾乎不含被氧化性物質的排水，而達成高度處理的效果。另一方面，逆滲透膜的非透過液由於濃縮而含有有機酸或氨等的被氧化



五、發明說明 (15)

性物質，利用再度實施濕式氧化處理等的排水處理而可高度處理排水。

並且，可藉由生物處理來處理經催化劑濕式氧化處理後的處理水。於本發明實施之後，排水中的有害物質大多被分解掉，COD成分等也減至相當低的程度。且有關本發明的處理後之處理液中的COD成分以及氮化物等，在生物處理上係非常容易進行分解處理的物質。因此生物處理的負擔非常小。

更且，能夠將實施有關本發明的催化劑濕式氧化處理之處理液、或於催化劑濕式氧化處理後實施膜處理或生物處理等之後的處理水混合於處理前的排水中，作為稀釋水加以利用。具體而言，使處理水循環，作為處理前的排水之稀釋水加以使用的排水之處理方法係本發明的理想實施方式之一。基於此，可大幅地減少以往稀釋所需要的水，而能夠以低成本來施行排水處理。

實施方式：

以下依照實施例對本發明加以詳細說明，然本發明並不限於這些實施例。

首先，調製如下述的催化劑。

(本發明的催化劑A)

使二硝基二氮合鉑硝酸溶液浸漬於8~32mesh的粉碎狀之活性碳載體。其次，於氮環境、90℃下施予乾燥後，使用含氫氣體進行3小時還原焙燒處理。如此所得到的催化劑A之鉑含量為0.3重量%。其次，以氮吸附法測定所得到



五、發明說明 (16)

的催化劑之細孔分布，則為具有細孔半徑40 Å 以上100 Å 以下的細孔而細孔容積為0.27ml/g 的催化劑。

(本發明的催化劑B)

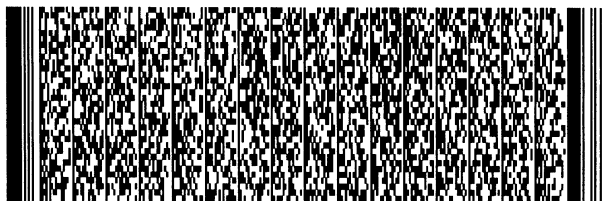
使二硝基二氮合鉑硝酸溶液浸漬於32~60mesh 的粉碎狀之活性碳載體。其次，於氮環境、90℃ 下施予乾燥後，使用含氫氣體進行3 小時還原焙燒處理。如此所得到的催化劑B 之鉑含量為0.3 重量%。其次，以氮吸附法測定所得到的催化劑之細孔分布，則為具有細孔半徑40 Å 以上100 Å 以下的細孔而細孔容積為0.12ml/g 的催化劑。

(先前的催化劑C)

使二硝基二氮合鉑硝酸溶液浸漬於平均直徑4mm Φ、平均長度6mmL 的丸粒狀之活性碳。其次，於氮環境、90℃ 下施予乾燥後，使用含氫氣體進行3 小時還原焙燒處理。如此所得到的催化劑C 之鉑含量為0.3 重量%。其次，以氮吸附法測定所得到的催化劑之細孔分布，則為具有細孔半徑40 Å 以上100 Å 以下的細孔而細孔容積為0.03ml/g 的催化劑。

(本發明的催化劑D)

使二硝基二氮合鉑硝酸溶液浸漬於和催化劑A 所使用者為相同的載體。其次，於氮環境、90℃ 下施予乾燥後，於氮環境、200℃ 下焙燒3 小時，使用含氫氣體進行3 小時還原焙燒處理。如此所得到的催化劑之鉑含量為0.3 重量%、ZrO₂ 的含量為3 重量%。其次，以氮吸附法測定所得到的催化劑之細孔分布，則為具有細孔半徑40 Å 以上100 Å 以



五、發明說明 (17)

下的細孔而細孔容積為0.20ml/g的催化劑。

(先前的催化劑E)

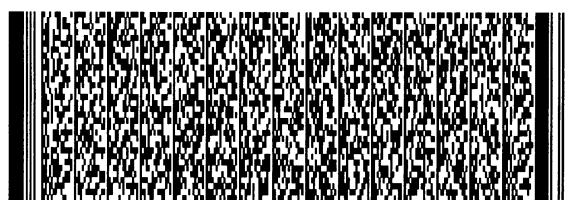
使二硝基二氮合鉑硝酸溶液浸漬於8~32mesh的粉碎狀之活性碳載體。其次，於氮環境、90℃下施予乾燥後，使用含氮氣體進行3小時還原焙燒處理。如此所得到的催化劑之鉑含量為0.3重量%。其次，以氮吸附法測定所得到的催化劑之細孔分布，則為具有細孔半徑40 Å以上100 Å以下的細孔而細孔容積為0.03ml/g的催化劑。

(實施例1、2；比較例1、2)

使用第1圖所示的裝置，以下述條件進行100小時處理。反應塔1係直徑26mm Φ 、長度3,000mm的圓筒形，其內部填充1公升催化劑A。供作處理的排水係含有甲醛30g/l、甲醇5g/l之排水。而排水的供給量設為1.0 l/h，處理溫度設為60℃，空氣的供給量設為理論氧量的2倍量，藉由使排水與空氣進行下向並流來施予處理。此時為了使氣液下向並流，在反應塔上部所需要的加壓量僅為20kPaG (0.02MPaG)，由於反應塔下部作成開放系，故在反應塔下部的處理完排水與氣體的壓力大致為常壓。

並且，在同樣的條件下，對於催化劑B、催化劑C與催化劑E也實施處理試驗。此時，排水的COD (Cr) 處理效率如第1表所示。

再者，對於各項處理試驗，於反應之前由反應管上部僅供給純水，藉由將純水充滿反應管內部以濕潤全部催化劑。



五、發明說明 (18)

第 1 表

	催化劑	COD (Cr) 處理效率 (%)
實施例 1	催化劑 A	98
實施例 2	催化劑 B	83
比較例 1	催化劑 C	55
比較例 2	催化劑 E	61

若依據上述結果，則使用丸粒狀且半徑為40 Å以上100 Å以下的細孔的容積為0.03ml/g之先前催化劑的情形（比較例1，催化劑C），以60℃、大致常壓的溫和條件並無法充分地處理排水。此種情況係，使用形狀雖為粉碎狀卻與催化劑C具同樣的細孔容積的催化劑E的情形（比較例2）也是相同的。

然而，很明顯地，若使用含有貴金屬（鉑）與活性碳且為粉碎狀的有關本發明之催化劑，則即使為溫和的處理條件也能夠以80%以上的高處理效率來處理排水。並且，若使用32mesh以下的活性碳作為催化劑的活性碳載體，則亦可知能夠達成98%的極高的處理效率。

（實施例3~6）

填充1.0公升催化劑A於第1圖所示的裝置並用以處理下面第2表所示的排水。排水的供給量為1.0 l/h、空氣則供給理論氧量的3倍量、以及第2表所示的各種反應溫度，以這些條件來各別處理。並且，為了使被處理排水與空氣進行下向並流，而與上述實施例1、2同樣地，在反應塔上



五、發明說明 (19)

部加壓20kPaG (0.02MPaG)，反應塔下部作成開放系，在大致常壓下進行處理。此時的排水的COD (Cr) 處理效率如第2表所示。再者，於反應之前由反應管上部僅供給排水，藉由將排水充滿反應管內部以濕潤全部催化劑。

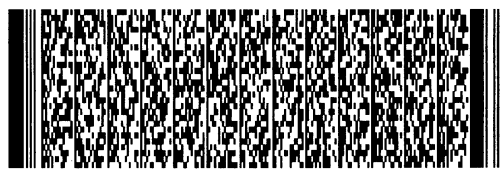
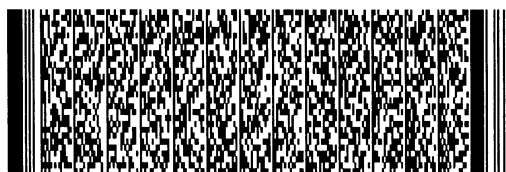
第2表

	排水	反應溫度 (°C)	COD(Cr)處理效率(%)
實施例3	甲酸 20g/l	60	98
實施例4	乙醇 10g/l	93	80
實施例5	乙酸 10g/l	95	78
實施例6	乙二醇 10g/l	95	84

由上述結果可確定，若依據有關本發明的排水之處理方法施行，則不僅是甲醛或甲醇，也能夠有效地處理甲酸、乙醇、乙酸以及乙二醇。

(實施例7)

填充1.0公升催化劑D於第1圖所示的裝置。供作處理的排水係含有甲醇20g/l的排水，排水的供給量為1.0 l/h、空氣的供給量係理論氧量的2.5倍量、反應溫度60°C，以這些條件來進行處理。並且，為了使被處理排水與空氣進行下向並流，而與上述實施例1、2同樣地，在反應塔上部加壓20kPaG (0.02MPaG)，反應塔下部作成開放系，在大致常壓下進行處理。再者，於反應之前由反應管上部僅供給排水，藉由將排水充滿反應管內部以濕潤全部催化劑。



五、發明說明 (20)

其結果，排水的COD (Cr) 處理效率為97%。

由該結果顯然可知，若依據有關本發明的排水處理方法施行，則與甲醇5g/l的排水處理（實施例1、2）同樣地，也能夠處理甲醇20g/l的高濃度排水。亦即，很明顯地，若依據本發明方法施行，則不管排水的濃度高低皆能夠加以處理。

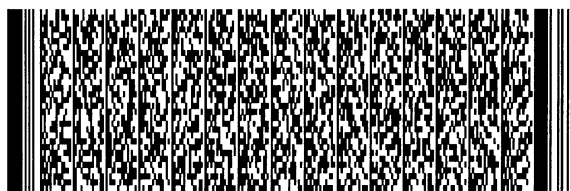
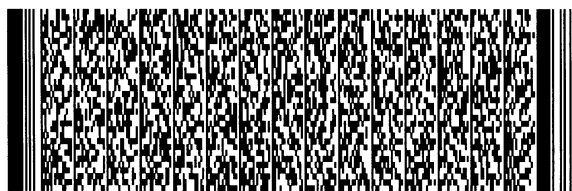
（實施例8）

使用第2圖所示的裝置，以下述條件進行達2,000小時的排水處理。

供作處理的排水係，來自除了含有甲醛3,000mg/l、甲醇200mg/l、甲酸1,000mg/l作為主成分之外、含有聚合物等的有機化合物之化學工廠的排水，COD (Cr) 為4,000mg/l者。來自原水貯槽的排水所包含的大半有機物係，除了甲醛、甲醇及甲酸以外，聚丙烯腈系則藉由設置UF膜之膜處理裝置14，以濃縮至約3倍的濃縮液排放出去。另一方面，原排水中的甲醛、甲醇及甲酸幾乎照樣不變地包含於透過液中，對此透過液進行催化劑濕式氧化處理。

反應塔7係直徑40mm Φ 、長度2,000mm的圓筒形，其內部填充2公升催化劑A。而處理溫度設為60℃，處理壓力係與實施例1、2同樣地，於大致常壓下進行處理。並且，排水的供給量設為3 l/hr，空氣的供給量設為理論氧量的1.3倍量。

上述排水處理的結果係，經過2,000小時後的排水COD (Cr) 處理效率達96%的極佳成果。



五、發明說明 (21)

(實施例9)

使用第2圖所示的裝置，以下述條件進行達1,000小時的排水處理。

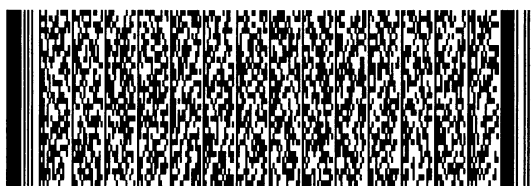
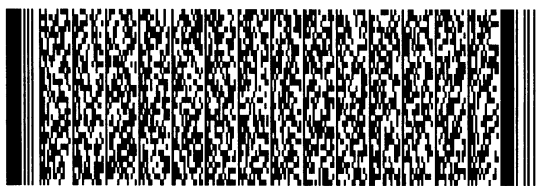
於活性碳吸附裝置14，填充平均直徑4mm Φ 、平均長度5mmL的市售活性碳。供作處理的排水係使用與實施例8所示者相同的排水。於活性碳吸附裝置流過使成為LV0.5/hr的比率之排水，對聚合物等排水中的有機物進行吸附處理。另一方面，對於以甲醛、甲醇及甲酸等為主成分的透過液，以和實施例8相同的方法，使用催化劑A進行催化劑濕式氧化處理。

上述排水處理的結果係，經過1,000小時後的排水COD(Cr)處理效率達95%的極佳成果。

產業上可利用性：

本發明係如上述所構成者，有關本發明的排水之處理方法，一方面係有關於一種催化劑濕式氧化處理的方法，別一方面由於利用先前方法所無法達成的較低溫且大致常壓下的處理已可達成，而能夠使必要設備本身輕便化，故可利用低成本來進行處理。並且，若依據本發明方法實施，則不管成為處理對象的排水濃度之高低都能夠加以處理。

因而，有關本發明的排水之處理方法係一種能夠以低成本來處理排水的方法，而作為能夠應用於工廠內的排水處理系統等的方法，在產業上非常有用。



圖式簡單說明

第1圖係表示用以實施本發明的處理裝置之一組成實例之示意圖。

第2圖係表示用以實施本發明的處理裝置之一組成實例之示意圖。

符號說明：

- 1 — 反應塔
- 2 — 電熱器
- 3 — 排水給水泵
- 4 — 含氧氣體流量計
- 5 — 加熱器
- 6 — 冷卻器
- 7 — 排水管路
- 8 — 前處理裝置（膜處理裝置、活性碳吸附裝置）
- 9 — 透過液管路



四、中文發明摘要 (發明名稱：排水之處理方法)

提供一種於排水中不管其濃度高低而能夠高度地處理有機性、無機性的物質，且能夠使裝置本身輕便化的排水之處理方法。

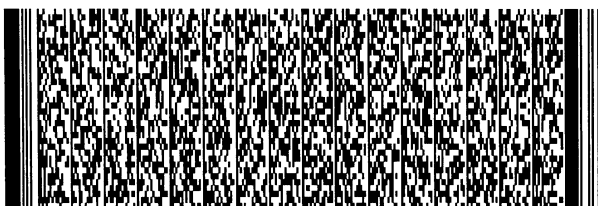
有關本發明的方法係一種排水之處理方法，係於氧及催化劑的存在下，在 100°C 以下處理排水的方法；其特徵在於：使用含有貴金屬與活性碳、且半徑為 $40\text{ \AA}$ 以上 $100\text{ \AA}$ 以下的細孔的容積為 0.05 ml/g 以上的材質作為該催化劑。

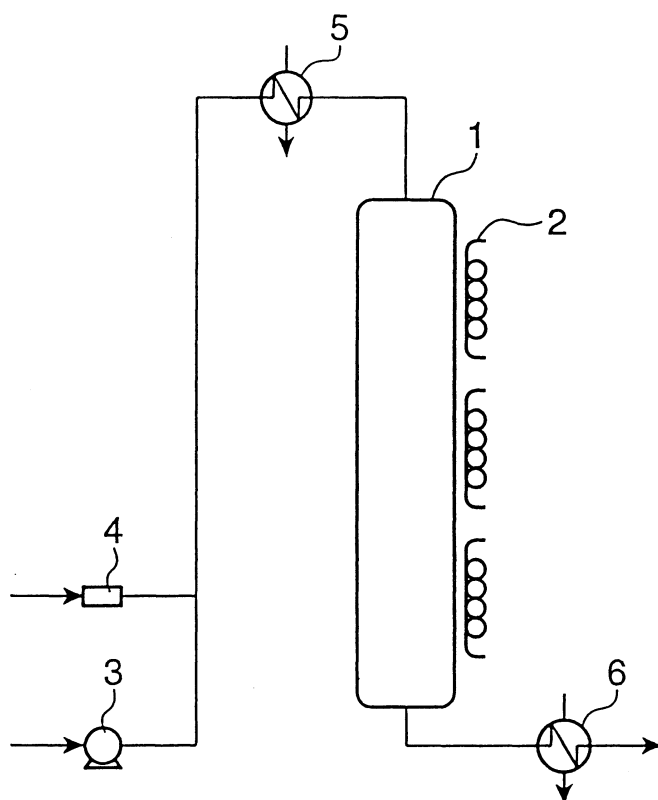
伍、(一)、本案代表圖為：第___2___圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

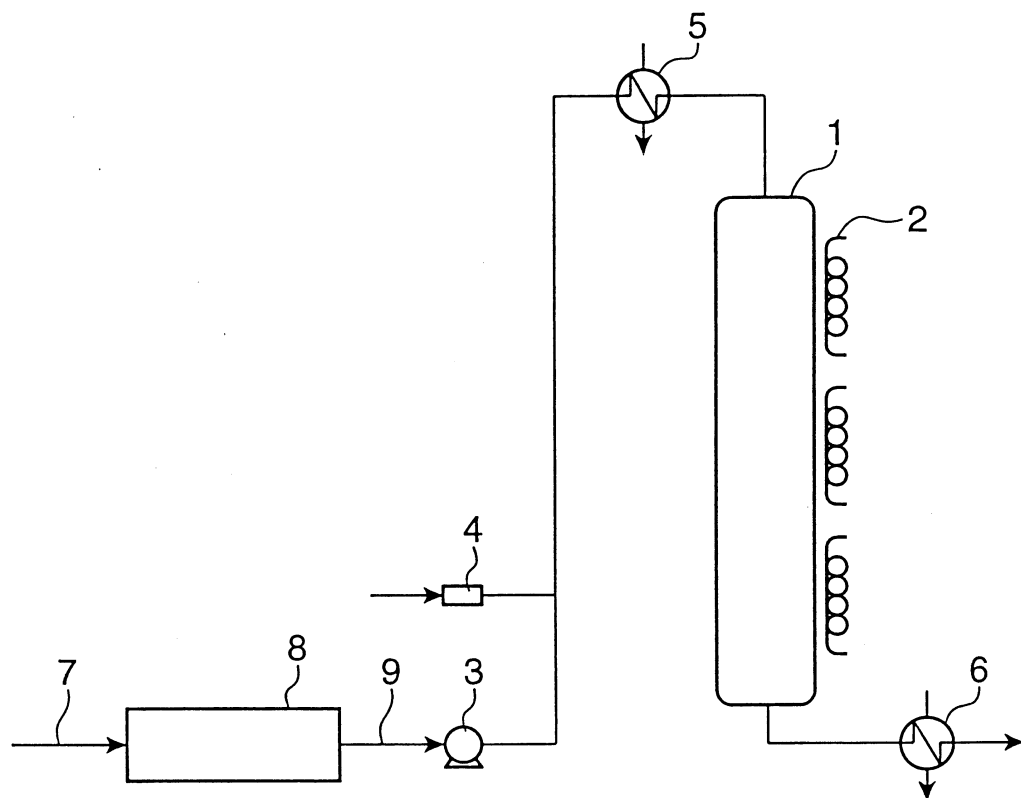
1－反應塔、2－電熱器、3－排水給水泵、4－含氧氣體流量計、5－加熱器、6－冷卻器、7－排水管路、8－前處理裝置（膜處理裝置、活性碳吸附裝置）、9－透過液管路。

六、英文發明摘要 (發明名稱：)





第 1 圖



第 2 圖

修正替換本

99年11月5日
六、申請專利範圍

案號 92105176

93年11月5日

修正本

1. 一種排水之處理方法，於氧及催化劑的存在下，在100℃以下來處理排水；

其特徵在於：

使用含有貴金屬與活性碳、且半徑為40 Å以上100 Å以下的細孔的容積為0.05ml/g以上的材質作為該催化劑。

2. 如申請專利範圍第1項所述的排水之處理方法，其中使用具有由粉碎狀、蜂窩狀以及環形之中所選擇的1種或2種以上的形狀之催化劑作為上述催化劑。

3. 如申請專利範圍第1項所述的排水之處理方法，其中使用含氧氣體。

4. 如申請專利範圍第3項所述的排水之處理方法，其中使上述含氧氣體與排水進行氣液下向並流。

5. 如申請專利範圍第3項所述的排水之處理方法，其中使用空氣作為上述含氧氣體。

6. 如申請專利範圍第1項所述的排水之處理方法，其中上述細孔容積係0.1ml/g以上。

7. 如申請專利範圍第2項所述的排水之處理方法，其中上述催化劑的形狀係粉碎狀。

8. 如申請專利範圍第1項所述的排水之處理方法，其中上述排水係含有由甲醛、甲醇、甲酸、乙醇、乙酸、乙二醇、氨之中所選擇的至少1種化合物。

9. 如申請專利範圍第8項所述的排水之處理方法，其中上述排水含有甲醛。

10. 如申請專利範圍第1、2、3、4、5、6、7、8或9項



六、申請專利範圍

所述的排水之處理方法，其中作為前處理係於上述排水實施基於膜處理及/或吸附劑的吸附處理。

