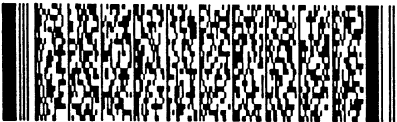


申請日期：	案號：90108824
類別：	

(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	姓名 (中文)	5. 佐野邦夫
	姓名 (英文)	5. Kunio SANO
	國籍	5. 日本
	住、居所	5. 日本國兵庫縣赤穂市中広720
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	
		

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

2000/04/14 2000-114086

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

【發明領域】

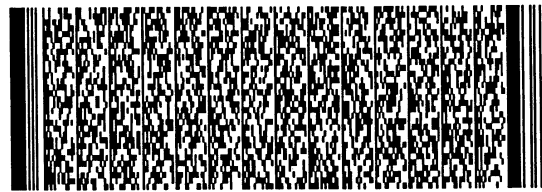
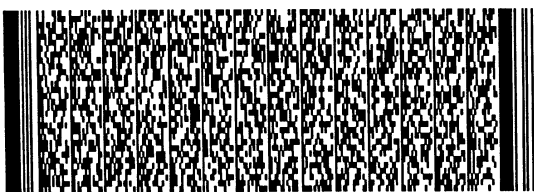
本發明係有關於一種處理廢水的方法，用以將含氮的有機化合物轉化成無毒氣體，例如氮氣、二氧化碳和其他類似此性質者，以及一種藉此方法處理廢水之裝置。特別是有關於一種處理半導體製造工廠於溶解和清洗光阻後所排放之廢水，以及一種適用於處理此類廢水之裝置。

【習知技術】

自不同化學工廠、半導體製造廠或其他工廠排放出的廢水中，常含有含氮有機化合物。傳統上，建議之處理廢水的方法有焚化法、使用微生物的功能之生物處理法、使用超臨界水 (supercritical water) 的分解處理法等。

焚化法是將含有含氮有機化合物和/或碳氮化合物的廢水在高溫下燃燒而氧化、分解和處理，並產生氧化氮 (NO_x)。但將氧化氮排放至大氣中會導致酸雨，因此需要另外的處理設備將 NO_x 轉化成無毒的化合物。因此，此焚化法的廢水處理之缺點為處理設備會很大，而且需要很高的建造成本。

使用微生物的功能之生物處理法是用於分解廢水中的有機化合物，例如含氮有機化合物，而轉化成氮氣、水和二氧化碳。此方法的優點為有機化合物可以在普通的條件下處理而轉化成無毒的氮氣等等。然而，此方法的缺點為分解效能低，因而不得不加大裝置的尺寸，以保證有足夠



五、發明說明 (2)

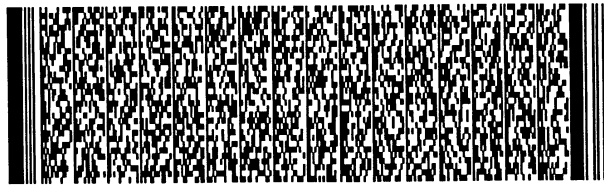
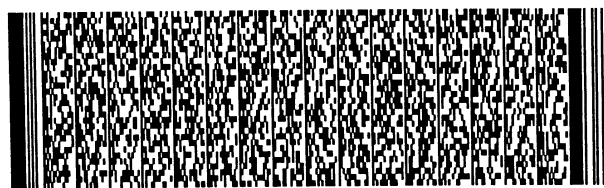
處理廢水的能力。但是，大的處理設備導致高的建造成本，此與焚化法相似。再者，生物處理法需要後處理，以處理有機化合物分解時所產生的過量沈澱物。

使用超臨界水的分解處理法是使用水在超臨界狀態的物理和/或化學性質。為了提供超臨界水，必須將水維持在高溫和高壓的狀態。因此，處理設備需要完全地耐熱和耐壓，需要例如高壓幫浦和高壓壓縮機等元件，以達到超臨界狀態。再者，當含於廢水中的有機化合物濃度較低時，在利用超臨界水進行分解處理前需要先將廢水濃縮。

最近，將廢水氣化成廢氣且利用催化劑將其氧化和分解的方法，不需要大的設備和高的建造成本。

例如，日本專利尚未審查之申請案號第83081/90號（此後稱為習知技術“1”）揭露一種經由蒸發水而將廢水濃縮的方法，然後分離廢水中的非揮發性污染物和蒸氣，並在水氣的存在下利用催化劑將蒸氣氧化。在此方法中，蒸發的步驟是在約82°C至約170°C下進行，且以二氧化矽、氧化鋁或氧化鉻做為催化劑。因此，藉由催化氧化而產生無毒的氣體，例如NO_x和SO_x，且需要設備來後處理這些氧化的產物。

再者，日本專利尚未審查之申請案號第7913/97號（此後稱為習知技術“2”）揭露一種處理光阻製程之廢水的方法。在此方法中，藉由微波將廢水加熱，並分離和移除殘留的固體物質，此後，將包含在蒸氣中的氮轉化成氮氣和水。氮氣可以排放至大氣中，而處理後的水可以排



五、發明說明 (3)

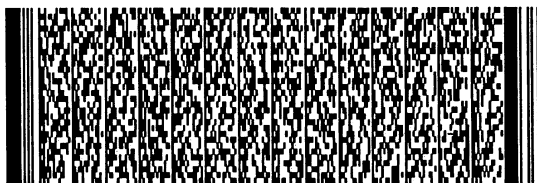
放至排水系統。在此方法中，產物並沒有有害的 NO_x 和 SO_x ，因此不需要提供後處理設備來處理獲得的廢水。然而，習知技術“2”沒有揭露催化劑可將氨氣分解成氮氣和水氣。因此，習知技術“2”揭露的方法不能直接應用到除了氨以外的含氮化合物之廢水中，尤其是自半導體製造廠之清洗完光阻後所排放出的廢水。其原因在於，廢水中包含不易被微波氣化的含氮有機化合物，例如氮氧化四甲基銨。

【發明之目的及概要】

本發明的目的在於提供一種處理含有氨以外之氮化合物之廢水，特別是含氮有機化合物，以將含氮有機化合物轉化成無毒的氣體，例如氮氣和二氧化碳，而且不需要任何的後處理。本發明的另一目的在於提供一種使用本發明之處理廢水方法的廢水處理裝置。

因此，本發明提供一種處理廢水之方法，包括：第一步驟將包含一含氮有機化合物的廢水噴灑至一加熱室，以將所有的廢水氣化成廢氣；以及第二步驟將廢氣與催化劑接觸而氧化，以將含氮有機化合物轉化成氮氣、二氧化碳和水氣。

本發明並提供一種處理廢水之裝置，包括：一廢水氣化裝置、一氣化區和一反應區。其中廢水氣化裝置包含一噴霧器用以將廢水霧化。廢水會導入氣化區中，且廢水會藉由廢水氣化裝置而產生廢氣。反應區包含一催化劑，用



五、發明說明 (4)

以將自氣化區排放出的廢氣氧化，且氧化的氣體從反應區排出。

為讓本發明之上述目的、特徵及優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

【圖式簡單說明】

第1圖至第3圖分別表示本發明第一至第三實施例之裝置。

在這些圖中，發明的裝置包括：用來將廢水氣化之噴霧器(7)、氣化區(10、10')、包含催化劑(22)之反應區(20)、以及連接氣化區(10、10')至反應區(20)的管線(11)。

【符號說明】

容器 (vessel) : 1、21

進氣口 (inlet) : 2

溫度控制器 (temperature controller) : 3、23

排氣口 (outlet) : 4、21a、21b

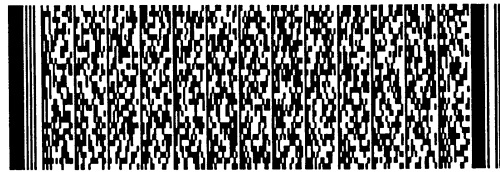
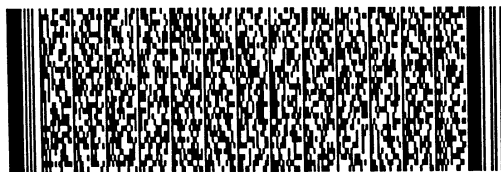
加熱器 (heater) : 5、8

預處理劑 (pre-treating agent) : 6

噴霧器 (sprayer) : 7

熱交換器 (heat exchanger) : 9

氣化區 (gasifying area) : 10、10'



五、發明說明 (5)

氣體供應管線 (gas supply line) : 11

反應區 (reaction area) : 20

催化劑 (catalyst) : 22

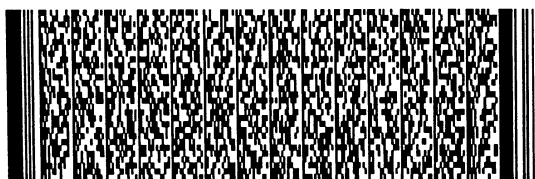
再熱器 (second heater ; reheater) : 24

【發明的詳細說明】

〔處理廢水的方法〕

本發明之處理廢水的方法包括以下步驟：將廢水噴灑至一加熱室 (heated space)，以將所有的廢水氣化成廢氣 (此步驟稱為“氣化程序”)；以及將廢氣與催化劑接觸以將其氧化 (此步驟稱為“催化的氧化程序”)。

根據本發明之處理廢水的方法，其中待處理的廢水包括含氮有機化合物。任何含氮有機化合物溶解於水中可能包含於廢水中。含氮有機化合物之具體例子包括：胺類 (amines) [例如：甲胺 (methylamine)、乙胺 (ethylamine)、二甲胺 (dimethylamine)、二乙胺 (diethylamine)、三甲胺 (trimethylamine)、三乙胺 (triethylamine)、以及乙烯二胺 (ethylenediamine)]；亞胺 (imines) [例如：次乙基亞胺 (ethyleneimine)]；腈 (nitrils) [例如：乙腈 (acetonitrile)、以及丙烯腈 (acrylonitrile)]；氨基 (amides) [例如：乙醯胺 (acetamide)]；四級甲基銨鹽 (quaternary alkylammonium salts) [例如：氫氧化四甲基銨 (tetramethylammonium hydroxide)、氫氧化四



五、發明說明 (6)

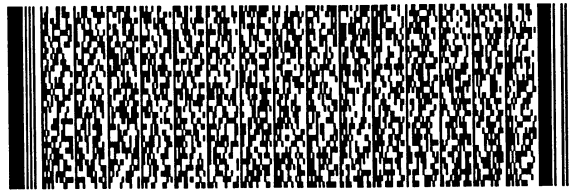
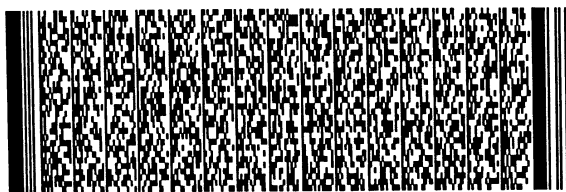
乙基銨 (tetraethylammonium hydroxide)、以及膽鹼 (choline)] ; 烷醇胺 (alkanolamine) [例如 : 乙醇胺 (monoethanolamine)、以及二乙醇胺 (diethanolamine)] ; 以及其他類似此性質者。

廢水中含氮有機化合物的含量非為關心的主題。當廢氣 (由廢水氣化而成) 中含氮有機化合物的濃度過度地增加時, 可能會發生依隨催化的氧化而伴隨生熱值 (calorific value) 的過度增加。然而, 此問題可以藉由增加氧氣或空氣的量以提供做催化氧化而獲得解決。

不僅含氮有機化合物而且無氮有機化合物, 特別是碳氫化合物, 亦含於此廢水中。對自半導體製造廠排放出之顯影劑的廢水而言, 自光阻中分解出的碳氫化合物會含於此顯影劑的廢水中。

用於將所有廢水氣化的加熱室, 係於常壓下加熱至 100°C 或更高, 較佳的是 250°C 或更高, 更佳的是 500°C 或更高。將噴灑的廢水於加熱室中加熱至足以使水和包含於廢水中的有機化合物氣化之溫度。即使廢水中含有一些較不易揮發和分子量較高的有機化合物, 此有機化合物亦可於 500°C 或更高的溫度下被分解和氣化。來自於半導體製造廠排放出之顯影劑的廢水中之氫氧化四甲基銨, 可於約 130°C 下分解成三甲基胺和甲醇, 並氣化。

順便一提, 此加熱室的溫度上限為 700°C 或更低, 較佳的是 550°C 或更低, 因為考慮到加熱的燃料, 若將廢水加熱超過 700°C 是不利的。



五、發明說明 (7)

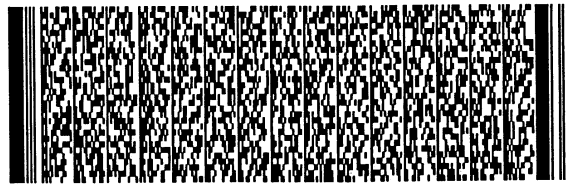
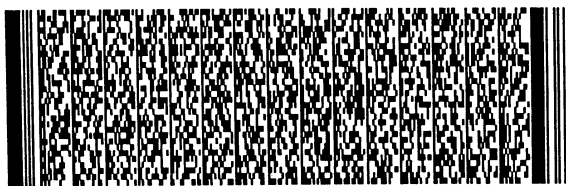
在將霧化的廢水在加熱室中加熱方面，常使用加熱器。廢水可以藉由在高溫和低壓下將其噴灑至密閉的容器而輕易地氣化。再者，霧化的廢水可以與在加熱室中加熱至一高溫的氣體彼此互相接觸而氣化。用於後續之催化氧化程序之氧化用的氧氣或空氣可做為廢水氣化的加熱氣體。亦可以使用在催化氧化程序之後排出之處理過的氣體，因為處理過的氣體有時會在氣化程序和氧化反應中發生放熱反應而造成溫度的提高。

此催化氧化程序的進行係藉由將廢氣與氧化劑（例如氧氣和空氣）一起輸送至與催化劑接觸。

催化氧化程序所使用的催化劑包括：包含二氧化鈦和/或二氧化鈦-二氧化矽之氧化物（此後稱為組成“A”）；選自由鈮、鎢、鉬、鈾和鐵所組成的族群中之至少一成分的氧化物（此後稱為組成“B”）；以及選自由鉑、鈀、銻、銻、鈦、錳、鉻和銅所組成的族群中之至少一成分或其氧化物（此後稱為組成“C”）。

較佳的催化劑之組成比例為：組成“A”的重量百分比為70%至99%，組成“B”的重量百分比為0.5%至30%，以及組成“C”的重量百分比為0.001%至20%，以催化劑為總重量做基礎。

催化劑中的組成“A”會改善催化劑的活性和耐久性。含量少於70 wt.%的成分“A”之催化劑，其活性和耐久性不足。另一方面，含量超過99 wt.%的成分“A”之催化劑，其活性不足，其原因在於組成“B”和“C”兩者的

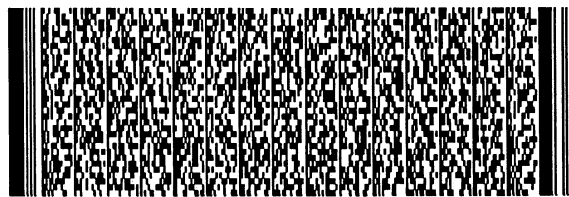
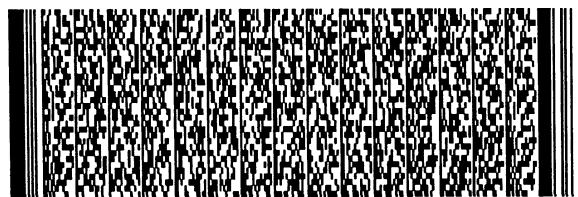


五、發明說明 (8)

含量相對地降低。組成“A”於催化劑中的形式較佳的是氧化物，例如二氧化鈦-二氧化矽，因為在活性和耐久性上二氧化鈦-二氧化矽的形態優於單一成分的二氧化鈦。舉例而言，Kozo Tanabe (CATALYST, 第17卷, 第3期, 第72頁, 1975年) 教導由Ti和Si所構成的氧化物(其為目前之固體酸眾所周知的氧化物組成)顯現了許多卓越的酸性質(與每一組成成分的單一氧化物相較)。再者，二氧化鈦-二氧化矽具非晶系或類似非晶系的純淨結構，因此具有較大的表面積和較大的細孔體積。此組成氧化物(二氧化鈦-二氧化矽)具有卓越的催化劑效能之原因尚未真正知道。然而，考慮的情況如下所述：基本氣體吸附效能的改善，組成“B”和“C”之高度分散，以及其他上述提及之特殊的性質，因此含有二氧化鈦-二氧化矽的催化劑之催化活性可以優於含二氧化鈦的催化劑。

組成“B”改善了催化劑的選擇性。含量低於0.5 wt.%的成分“B”之催化劑，其選擇性不足。此外，含量高於30 wt.%的成分“B”之催化劑，其活性不足。

組成“C”較佳的是含有至少一種選自由鉑、鈮、鈷、鎳、鈦、錳、鉻和銅所組成的族群中之金屬，或者是含量為0.001 wt.%至20 wt.%之其氧化物。再者，可將組成“C”概括地分成由鉑、鈮、鈷、鎳和鈦所組成的族群“C1”，以及由錳、鉻和銅所組成的族群“C2”。雖然屬於族群“C1”的成分之活性大於屬於族群“C2”的成分，但若不考慮其高價格的方面，成分“C1”含量大於10 wt.%。



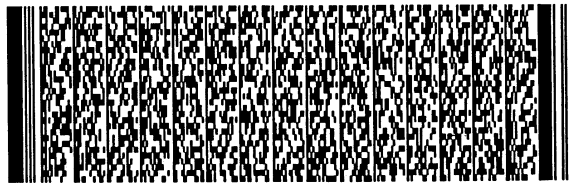
五、發明說明 (9)

%的催化劑不能如預期地改善其活性。因此，當僅使用成分“C1”做為組成“C”時，成分“C1”較佳的含量為0.001 wt.%至10 wt.%（以催化劑為總重量做基礎）。另一方面，成分“C2”的活性低於成分“C1”，因此成分“C1”較佳的含量大於1.0 wt.%以提供足夠的活性。因此，當僅使用成分“C2”做為組成“C”時，成分“C1”較佳的含量為1.0 wt.%至20 wt.%（以催化劑為總重量做基礎）。

這些催化劑可以用任何適合的形狀之形式，或可以媒介物做支撐。

催化氧化程序的進行係藉由將氣化的廢水（例如廢氣）與氧化劑（例如氧氣或空氣）一起輸送至含上述催化劑的反應區。反應區之進氣口的溫度較佳的是控制在100°C至400°C之間。進氣口溫度低於100°C的反應室（reaction space）無法提供足夠的氧化效率，而導致有一些未氧化的有機物殘留。另一方面，溫度高於400°C的反應室，含氮化合物會過度地氧化而容易產生氧化氮（NO_x），因此需要做NO_x的後處理。當然，當廢氣和氧化劑的混合物之溫度為100°C至400°C時，此混合物可被導入反應區，而當混合物的溫度低於反應區的溫度時，混合物應再加熱後再導入反應區中。

依據本發明的較佳實施例，在溫度100°C至400°C下，廢氣流動的空間速度（space velocity, SV）為每小時500~50,000。較佳的空間速度為每小時1,000~10,000。小



五、發明說明 (10)

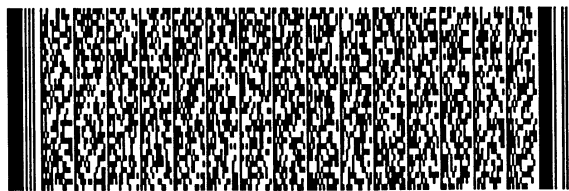
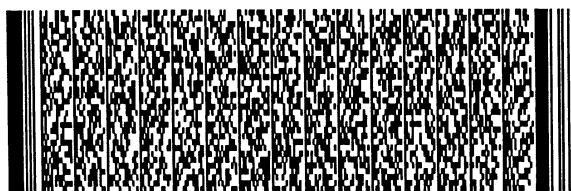
於每小時500的空間速度需要大量的催化劑和較大的裝置來處理廢水，否則無法有滿意的效能，當空間速度大於每小時50,000時，由於含氮有機化合物會分解，使得效能明顯地降低。

在氣化步驟之後排出的廢水，在上述的條件下於催化氧化程序中氧化和分解，而轉化成無毒的氣體，例如氮氣、二氧化碳和水蒸氣。這些無毒的氣體可排放至大氣中。

除了含氮有機化合物和碳氮化合物之外，待處理的廢水中有時會含有金屬元素（例如矽）、硫、和/或難分解的有機化合物（例如橡膠或熱固性的樹脂）。這些金屬元素、硫、和/或難分解的有機化合物不能在氣化步驟中氣化，而且會以固體形式殘留。這些固體物質可能使催化劑發生不希望得到的效果，且導致催化氧化程序的反應效能降低。因此，較佳的是在將廢氣自氣化步驟轉移至催化氧化程序時，先自廢氣中分離和移除這些有害的固體物質。

這些有害的固體物質較佳的是以預處理劑（pre-treating agent）將其移除。預處理劑的具體例子包括由鋁、矽、二氧化鈦和氧化鋯所組成的族群中選擇至少一種。此預處理劑可以顆粒狀物（pellet）的形狀來使用，但不限定於此。

依據本發明的處理廢水方法，含有含氮有機化合物的廢水會被選擇性地氧化和分解，以抑制 NO_x 和/或氨的生成，因此不需要準備 NO_x 和/或氨的後處理設備。當然，包



五、發明說明 (11)

含於廢水中的氮成分會轉化成無毒的氮氣，碳成分會轉化成二氧化碳，而這些氣體會排放至大氣中。

〔處理廢水的裝置〕

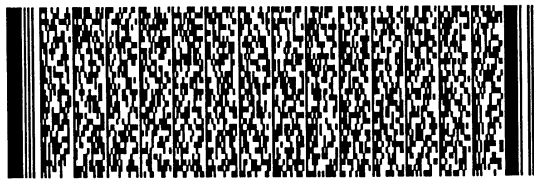
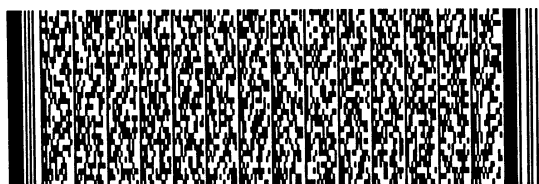
本發明的處理廢水裝置使用上述的處理廢水方法，其包括下列元件：廢水氣化裝置、氣化區、和反應區。其中，廢水氣化裝置包含一噴霧器用以將廢水霧化。將廢水導入氣化區中，且廢水會藉由氣化裝置而產生廢氣。反應區包括催化劑，用以將自氣化區排放出的廢氣氧化，且氧化的氣體亦從反應區排出。此裝置更包括預處理區，用以移除不會在氣化區中氣化的固體物質。

本發明的裝置將配合圖式做說明。順便一提的，在這些圖中，標示相同數字的元件是同一個或是彼此相似的，因此這些元件將不做重覆地解釋。

第一實施例

本發明第一實施例之處理廢水裝置如第1圖所示，其使用噴霧器7和加熱器5的結合做為一裝置，用以將所有廢水氣化。

封閉的容器1構成一氣化區10，而加熱器5裝設於封閉容器1的周圍。噴霧器7設置在封閉容器1內。廢水經由幫浦輸送至噴霧器7，而用於噴霧的空氣則經由風箱 (blower) 送至噴霧器7，廢水和空氣的混合物可以藉由噴霧器7噴灑而將廢水氣化成廢氣。



五、發明說明 (12)

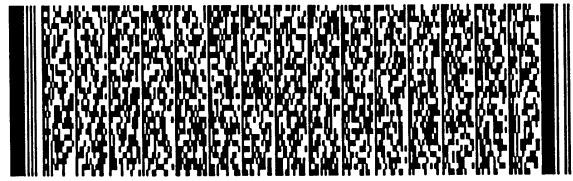
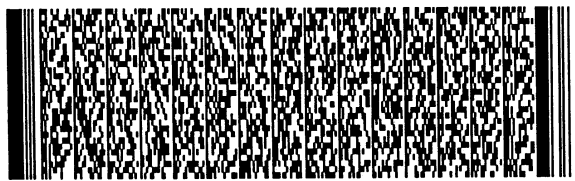
封閉容器1具有進氣口2和排氣口4，經由進氣口2將用以氧化廢氣的空氣導入，而經由排氣口4排放廢氣和空氣。於容器1的一邊提供進氣口2，另一相對邊提供排氣口4。利用溫度感測器監控封閉容器1的溫度，而藉由溫度控制器3控制加熱器5，以使封閉容器1內的溫度可以維持在足夠氣化廢水的溫度。

在與排氣口4相關之氣體流動方向之上游的一邊，設置預處理劑6做為一預處理區。

管線11連接氣化區10至反應區20。

反應區20包括封閉容器21，其中封閉容器21內含有氧化催化劑22，而廢氣由氣化區10釋放通過反應區20的進氣口21a，而且與氧化催化劑22接觸的氧化氣體從反應區20的排氣口21b排放。在排氣口4和進氣口21a之間的氣體供應管線11提供第二加熱器24（此後稱為“再熱器”），因此當自氣化區10釋放氣體的溫度過低時，可以使廢氣在導入反應區20之前再加熱。在靠近進氣口21a附近提供具有溫度感測器的溫度控制器23。溫度控制器23控制反應區20的溫度，因此當導入之氣體的溫度過低時，可以藉由打開再熱器24而將導入其中之氣體的溫度維持在適合催化氧化的溫度。

就預處理劑6而言，可以使用任何一種列舉於與本發明之處理廢水方法有關的預處理劑，也就是說，在由鋁、矽、二氧化鈦和氧化鋯所組成的族群中選擇至少一種。就催化劑22而言，可以使用任何一種列舉於與本發明之處理



五、發明說明 (13)

廢水方法有關的預處理劑，也就是說，在此催化劑包括：含二氧化鈦和/或二氧化鈦-二氧化矽之氧化物的組成“A”；選自由鈮、鎢、鉬、鈾和鐵所組成的族群中之至少一成分的氧化物的組成“B”；以及選自由鉑、鈮、銻、銻、鈦、錳、鉻和銅所組成的族群中之至少一成分或其氧化物的組成“C”。

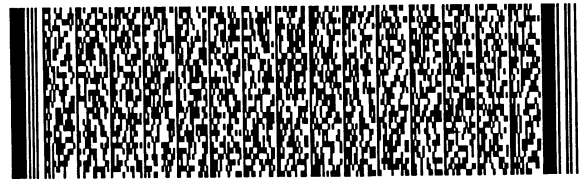
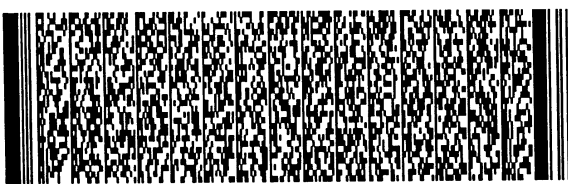
在本發明之處理廢水的裝置中，將廢水和空氣供應至氣化區10，且在其中噴灑和加熱，使所有的廢水氣化成廢氣。利用預處理劑將不能在氣化區10中氣化之非揮發性的成分，例如矽、硫和/或熱固性的樹脂，即固體物質，移除。然後，將在移除非揮發性成分之後所獲得的廢氣輸入至反應區20，在反應區20中此獲得廢氣會與催化劑接觸而被選擇性地氧化，以轉化成氮氣、二氧化碳和水蒸氣。氮氣、二氧化碳和水蒸氣這些氣體可以自反應區20排放至大氣中，因此這些氣體是無毒的。

當然，若待處理的廢氣含有少量的非揮發性成分，本發明的第一實施例之裝置可能未提供預處理劑。將用於氧化的氧氣或空氣輸入至反應區20和氣化區10

第二實施例

接著，將配合第2圖解釋本發明之處理廢水裝置的第二實施例。

封閉的容器1構成一氣化區10'，而做為氣化裝置的噴霧器7設置在封閉容器1內。待處理的廢水經由幫浦輸送至



五、發明說明 (14)

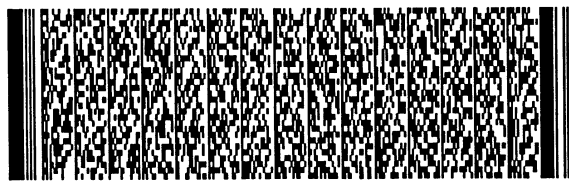
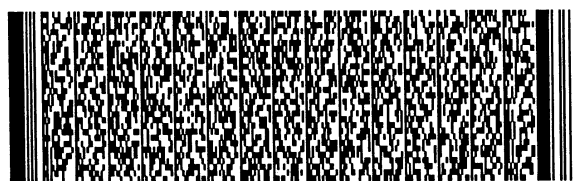
噴霧器7，而用於噴霧的空氣則經由風箱輸送至噴霧器7。廢水和噴霧用空氣可以噴灑至封閉容器1內，而將廢水氣化成廢氣。封閉容器1的一邊具有進氣口2。經由加熱器8加熱的空氣可以經由進氣口2導入至容器1內。

在靠近反應區20進氣口21a附近提供溫度感測器23，並藉由以此溫度感測器23監控反應區20的溫度以及控制加熱器8，而得以溫度控制器23控制反應區20的溫度，使廢氣的溫度足以進行催化氧化。

反應區20與第一實施例所描述的裝置相同。

在處理廢水裝置的第二實施例中，將待處理的廢水和用以噴霧的空氣供應至噴霧器7，且藉由噴霧器7噴灑於封閉容器1內，而將以加熱器8加熱的空氣供應至封閉容器1內。噴灑在封閉容器1內的廢水與此加熱的空氣混合，藉以使噴灑的廢水可以被加熱至足以氣化成廢氣。將在容器1內之廢氣和加熱的空氣之混合物導入反應區20，混合物與催化劑22接觸後會選擇性地氧化，因此存在於廢水中之含氮的有機化合物被轉化成氮氣、二氧化碳和水氣。氧化後的氣體可自反應區20排放。

依據本發之第二實施例的裝置，反應區20的溫度控制係由溫度控制器23和加熱器8來達成。在與氣化區10'的進氣口2相關之氣體流動方向之上游，設置加熱器8，以提供簡單且小型的裝置，以及提供簡單的溫度控制機制。因此，本發明第二實施例的裝置的優點多於第一實施例。



五、發明說明 (15)

第三實施例

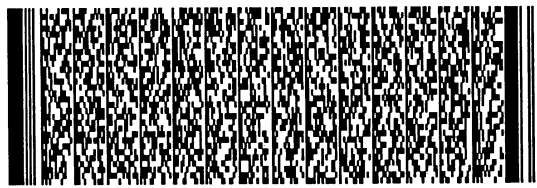
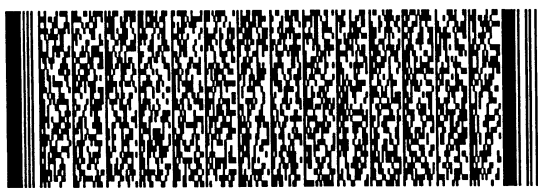
接著將配合第3圖解釋本發明第三實施例之處理廢水的裝置。

由於在第二實施例中自反應區20排放出之處理後的氣體之溫度高於平常的溫度，在本發明第三實施例之裝置中則利用此處理後的氣體來加熱用於氧化而導入氣化區10'的空氣。因此，在氧化用空氣之風箱和加熱器8之間的空氣供應管路提供熱交換器9。將自反應區20排放出之處理後的氣體和氧化劑空氣導入熱交換器9，其中氧化用空氣係藉由來自具有較高溫的處理後氣體之熱量而獲得加熱。將加熱的空氣自熱交換器9導入至加熱器8，而將此具有較低溫度之處理後的氣體排放至大氣中。

依據本發明第三實施例的裝置，自反應區20排出之處理後的氣體之熱能，可以被有效地利用，因此，可以節省用於加熱氧化用的空氣之加熱器8之能量。此為第三實施例的優點。

當然，在本發明的第二實施例和第三實施例中，如果需要，可以在氣化區10提供預處理劑。再者，第一至第三實施例中任何一者，為了改善擴散效能和/或導入氣化區10，10'中之混合氣體之目的，可在封閉容器1內設置金屬網(wire-netting)和/或在封閉容器1填滿大量環形基板。

如上所述，本發明之處理廢氣的裝置在建造上不需要大設備和高成本，因為此裝置包括兩個封閉容器，一個構



五、發明說明 (16)

成氣化區，另一個構成反應區。

【例子】

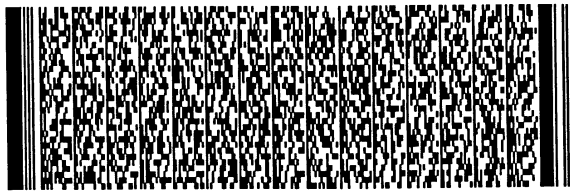
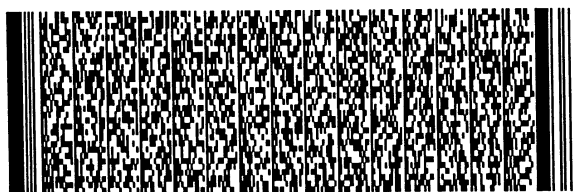
[催化劑的製備]

催化劑 "1" :

由二氧化鈦和二氧化矽所構成之A組成氧化物係根據下面程序來製備。將21.3 kg的SNOWTEC 20 (其為由Nissan Chemical Industries, Ltd.所製造的二氧化矽溶膠, SiO_2 的含量約為20 wt.%) 加至700L的10 wt.% 氨水中, 且將其攪拌和混合。將340L的硫酸鈦之硫酸溶液的慢慢地滴至上述經攪拌的混合物中, 以提供一溶膠物質。將此溶膠物質留置3小時, 之後將其過濾和水洗, 並在 150°C 下烘乾10小時, 然後在 500°C 下鍛燒6小時。獲得的粉末之組成的莫耳比為為 $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 4 : 1$, BET特殊表面積為 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

將12 kg的15% 乙醇胺 (monoethanolamine), 其內包含2.00 kg的偏釩酸銨 (ammonium metavanadate) 和0.77 kg的仲鎢酸銨 (ammonium paratungstate), 加至20 kg 上述的粉末中, 並將做為製模輔助劑 (molding assistant) 的澱粉將入其中, 並由揉捏器將其混合。使用射出成型器 (extruder) 將獲得的混合物做成蜂巢, 此蜂巢外側面積為 80 mm^2 , 巢室開口為2.8 mm, 厚度為0.5 mm, 長度為450 mm。

將此蜂巢基板在 80°C 下乾燥, 並在 450°C 下在空氣中



五、發明說明 (17)

鍛燒5小時。鍛燒的蜂巢基板之組成的重量比為Ti-Si組成氧化物： V_2O_5 ： WO_3 = 90：7：3。

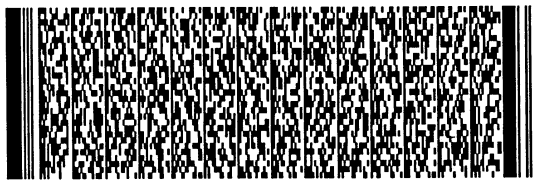
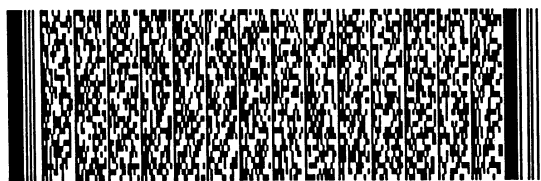
使此蜂巢基板充滿硝酸鈦水溶液，並在 150°C 乾燥3小時，在 450°C 下空氣中鍛燒3小時，以形成催化劑“1”。此催化劑“1”之組成的重量比為Ti-Si組成氧化物： V_2O_5 ： WO_3 ： Pd = 89.1：6.9：3：1，BET特殊表面積為 $120\text{ m}^2/\text{g}$ ，細孔體積為 $0.45\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

催化劑“2”：

催化劑“2”的製備方法與催化劑“1”相同，除了以商業用二氧化鈦粉末（BET特殊表面積為 $30\text{ m}^2/\text{g}$ ）取代二氧化鈦-二氧化矽粉末。獲得的催化劑“2”之組成的重量比為 TiO_2 ： V_2O_5 ： WO_3 ： Pd = 89.1：6.9：3：1，BET特殊表面積為 $22\text{ m}^2/\text{g}$ ，細孔體積為 $0.24\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

催化劑“3”：

將特殊表面積為 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 之粉末的 γ -氧化鋁加至草酸水溶液，並攪拌。以上述之漿狀物覆蓋在蜂巢型堇青石媒介物（cordierite carrier）（外側面積為 150 mm^2 ，巢室開口為 1.5 mm ，厚度為 0.35 mm ，長度為 50 mm ）上，並烘乾和鍛燒，以形成催化劑媒介物。 Al_2O_3 的含量為15wt.%（以催化劑媒介物的重量為基礎）。使此催化劑媒介物充滿硝酸鈦水溶液，並在 100°C 下在空氣中鍛燒3小時，以形成含鈦催化劑。鈦在此含鈦催化劑中所占的含量



五、發明說明 (18)

為0.1 wt. %。

〔廢水的處理〕

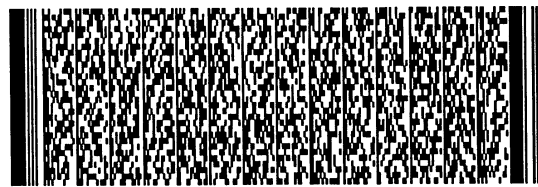
例1：

在如第1圖所示的裝置中，構成氣化區之封閉容器中充滿240 ml的由SUS所製成的環。每一個環的直徑為5 mm，長度為6 mm。反應區內有120 ml的催化劑“1”。將含有3 wt.% 氫氣化四甲基氨的水溶液，與廢水相近的溶液，依據下列的條件進行處理。

利用幫浦將此廢水以2.7 g/min的供應速度供應至氣化區，並經由噴霧器噴灑，其中噴霧用的空氣之流速為2.6 l/min。經由溫度控制器的控制利用加熱器將氣化區的溫度控制在300 °C。反應區之進氣口的溫度設定在275 °C，300 °C 和325 °C，並將廢水分別在這些條件下進行處理。分別在這些條件下處理後的廢氣自反應區排放，並分別分析這些廢氣的組成。順道一提，反應區的空間速度相當於每小時2980。

處理後的氣體之分析結果如表1所示，其中符號“ND”表示--未偵測出--；“THC”表示留在乾燥氣體中之所有碳氫化合物的濃度，並就甲烷來計算；而“AMMONIA”表示在濕式條件下之氨的濃度；每一欄表示乾燥條件下的濃度。

例2：



五、發明說明 (19)

例2的處理方法與例1相同，除了以催化劑“2”取代催化劑“1”。並分析處理後的氣體之組成，其結果列於表1。

比較例1：

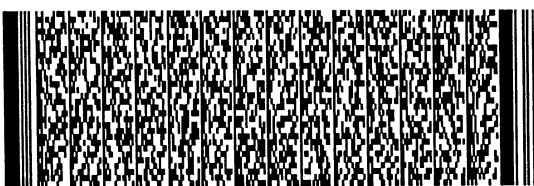
比較例1的處理方法與例1相同，除了反應器含有催化劑“3”，且催化劑“3”的量改為16 ml。順道一提，反應器的溫度設定在325℃。

處理後的氣體之分析結果列於表1中。

[表1]

溫度	催化劑 1			催化劑 2			催化劑 3
	275℃	300℃	325℃	275℃	300℃	325℃	325℃
三甲基胺 (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
甲醇 (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
THC (ppm)	4	3.5	3	4	4	3	15
TOC (mg/l)	11	13	18	17	14	15	12
AMMONIA (ppm)	210	90	ND	350	160	0.7	0.9
NO _x (ppm)	ND	0.2	20~30	ND	1	30~40	350
N ₂ O (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND	10	150
CO (ppm)	ND	ND	ND	2	ND	ND	15
CO ₂ (ppm)	3300	3400	3350	3350	3350	3400	3400

廢水中的氫氧化四甲基氨可在約130℃下分解成三甲基胺和甲醇。不論使用催化劑“1”、“2”和“3”任何一種，都未偵測到三甲基胺或甲醇，因此發現三甲基胺和



五、發明說明 (20)

甲醇會在反應區中氧化。

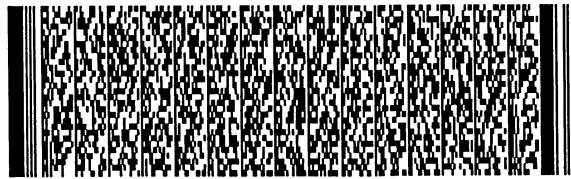
當使用催化劑“3”時， NO_x 和 N_2O 的濃度很高，因此發現含氮化合物會轉化成氧化氮。再者，從二氧化碳的濃度可以發現，大部份的有機碳會氧化成二氧化碳。另一方面，當使用催化劑“2”或“3”時，在任何一個溫度都沒偵測到一氧化碳。然而，當使用催化劑“3”時，偵測到 15 ppm 的一氧化碳。

再者，在與氮相關的成分方面，當使用催化劑“1”或“2”時，在 300°C 或更低的溫度下，會偵測到氮。然而，當使用催化劑“1”時，在 325°C 下並未偵測到氮，而當使用催化劑“2”時，偵測到 0.7 ppm 的氮。此外，當使用催化劑“1”或“2”時，偵測到少量的 NO_x ，因此大部份的氮成分會轉化成氮氣。

例3：

在如第1圖所示的裝置中，構成氣化區之封閉容器中充滿 60 ml 直徑為 5 mm 的球形 γ -氧化鋁顆粒狀物，以做為預處理劑，而反應區內有 28 ml 的催化劑“1”。使用從半導體製造廠排放出的廢水，其組成如表2所示。

利用幫浦將此廢水以 0.4 g/min 的供應速度供應至氣化區，並經由噴霧器噴灑，其中用於噴灑的空氣之流速為 2.0 l/min。經由溫度控制器的控制利用加熱器將氣化區的溫度控制在 300°C 。反應區的溫度設定在 300°C ， 325°C 和 350°C 。分別分析在這些條件下處理後的廢氣之組成。



五、發明說明 (21)

順道一提，反應區的空間速度相當於每小時5400。

處理前的廢水和自反應區排放之處理後的氣體之分析結果列於表2，其中符號“ND”表示--未偵測出--。

例4：

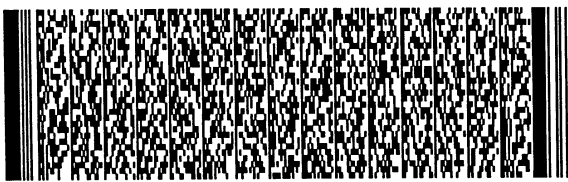
例4的處理方法與例3相同，除了以催化劑“2”取代催化劑“1”。並分析處理後的氣體之組成，其結果列於表2。

[表 2]

	廢水	處理後廢氣 (催化劑“1”)			處理後廢氣 (催化劑“2”)		
		300	325	350	300	325	350
溫度(°C)		300	325	350	300	325	350
氫氧化四甲基銨 (mg/l)	29100	-	-	-	-	-	-
TOC (mg/l)	19200	77	30	29	210	36	31
Si (mg/l)	40	-	-	-	-	-	-
S (mg/l)	8	-	-	-	-	-	-
Al (mg/l)	1	-	-	-	-	-	-
三甲基胺 (ppm)	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND
甲醇 (ppm)	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND
THC (ppm)	-	7.5	7	7.5	8	7	8
AMMONIA (ppm)	-	230	ND	ND	600	10	ND
NO _x (ppm)	-	0.5	6	5	0.5	15	23
NO ₂ (ppm)	-	ND	ND	ND	ND	ND	17
CO (ppm)	-	ND	ND	ND	2	ND	ND
CO ₂ (ppm)	-	7100	7400	7600	7100	7500	7600

即使當使用催化劑“1”和“2”任何一種時，都未偵測到由氫氧化四甲基銨分解形成的三甲基胺或甲醇。

由分析結果發現，不論處理的溫度為325°C或更高，



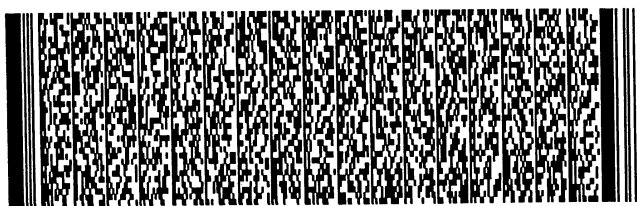
五、發明說明 (22)

TOC 會降低，未偵測到一氧化碳，且大部份的碳成分會轉化成二氧化碳。再者，在與氮相關的成分方面，氮的濃度降低，偵測到少量的 NO_x ，因此大部份都轉化成氮氣。

此外，廢水使用催化劑“1”在上述條件下處理6小時。發現處理的效能並未降低，且以預處理劑移除廢水中的Si、S和Al，因此反應器的催化劑之功能並未受損。

本申請案係以2000年4月14日於日本申請的日本申請案號2000-114086號為基礎，其內容並併入供做參考。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限制本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可做更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當事後附之申請專利範圍所界定者為準。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：含有含氮有機化合物廢水之處理方法與裝置)

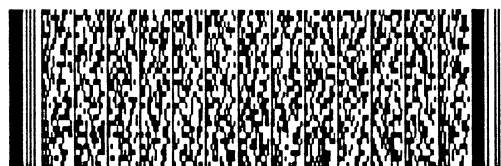
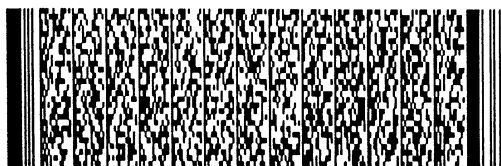
本發明提供一種處理廢水的方法，用以將含氮的有機化合物轉化成無毒氣體，而且不需要後處理。此方法包括在加熱區將廢水霧化，以將廢水氣化成廢氣，使其與催化劑接觸而將廢氣氧化，使此含氮的有機物轉變成無毒氣體。

本發明亦揭露藉此方法處理廢水之裝置。

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD OF TREATING NITROGEN-CONTAINING ORGANIC COMPOUND-INCLUDED WASTE WATER AND APPARATUS FOR TREATING WASTE WATER USING THE METHOD)

The present invention provides a method of treating waste water including nitrogen-containing organic compounds to convert harmless gases without post-treatment. The method comprises steps of spraying the waste water in a heated space to gasify the waste water to waste gas, and oxidizing the waste gas by contacting with a catalyst to convert the nitrogen-containing organic compound into harmless gases.

This application also discloses an apparatus



四、中文發明摘要 (發明之名稱：含有含氮有機化合物廢水之處理方法與裝置)

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD OF TREATING NITROGEN-CONTAINING ORGANIC COMPOUND-INCLUDED WASTE WATER AND APPARATUS FOR TREATING WASTE WATER USING THE METHOD)

for treating waste water using the method.



六、申請專利範圍

1. 一種處理廢水之方法，包括：

第一步驟將含有一含氮有機化合物的廢水噴灑至一加熱室，以將所有的該廢水氣化成廢氣；以及

第二步驟將該廢氣與一催化劑接觸而氧化，以將該含氮有機化合物轉化成氮氣、二氧化碳和水氣。

2. 如申請專利範圍第1項所述之處理廢水之方法，其中該第一步驟係在將該加熱室加熱至 100°C 或更高的溫度下實施。

3. 如申請專利範圍第1項所述之處理廢水之方法，其中該催化劑包括：

含二氧化鈦和/或二氧化鈦-二氧化矽之氧化物的組成“A”；

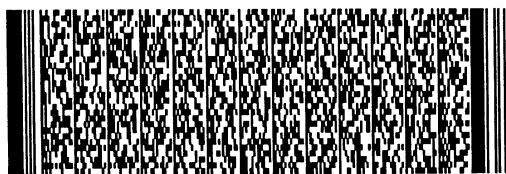
選自由鈮、鎢、鉬、鈾和鐵所組成的族群中之至少一成分的氧化物的組成“B”；以及

選自由鉑、鈮、銱、銻、鈦、錳、鉻和銅或其氧化物所組成的族群中之至少一成分的組成“C”。

4. 如申請專利範圍第1項所述之處理廢水之方法，其中該第二步驟係在使該廢氣在空間速度每小時500至50,000，溫度 100°C 至 400°C 下流動實施。

5. 如申請專利範圍第1項所述之處理廢水之方法，其中該第二步驟係在一固體物質於該第一步驟中未氣化而移除後實施。

6. 如申請專利範圍第1項所述之處理廢水之方法，其中該含氮有機化合物包括氮氧化四烷基銨。



六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第1項所述之處理廢水之方法，其中該廢水包含一光阻材質中一溶解的成分。

8. 一種處理廢水之裝置，包括：

一廢水氣化裝置，其中該廢水氣化裝置包含一噴霧器用以將廢水霧化；

一氣化區，將廢水導入該氣化區中，且該廢水會藉由該廢水氣化裝置而產生一廢氣；

一反應區，其中該反應區包含一催化劑，用以將自該氣化區排放出的該廢氣氧化，且一氧化的氣體從該反應區排出；以及

一管線，連接該氣化區至該反應區。

9. 如申請專利範圍第8項所述之處理廢水之裝置，更包括一預處理區，用以移除不會在該氣化區中氣化的一固體物質。

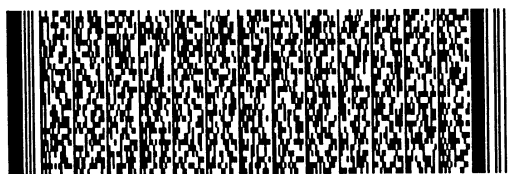
10. 如申請專利範圍第9項所述之處理廢水之裝置，其中該預處理區包含由氧化鋁、二氧化矽、二氧化鈦和氧化鋯所組成的族群中選擇至少一種。

11. 如申請專利範圍第8項所述之處理廢水之裝置，其中該催化劑包括：

含二氧化鈦和/或二氧化鈦-二氧化矽之氧化物的組成“A”；

選自由鈮、鎢、鉬、鈾和鐵所組成的族群中之至少一成分的氧化物的組成“B”；以及

選自由鉑、鈮、鉍、銻、鈦、錳、鉻和銅或其氧化物



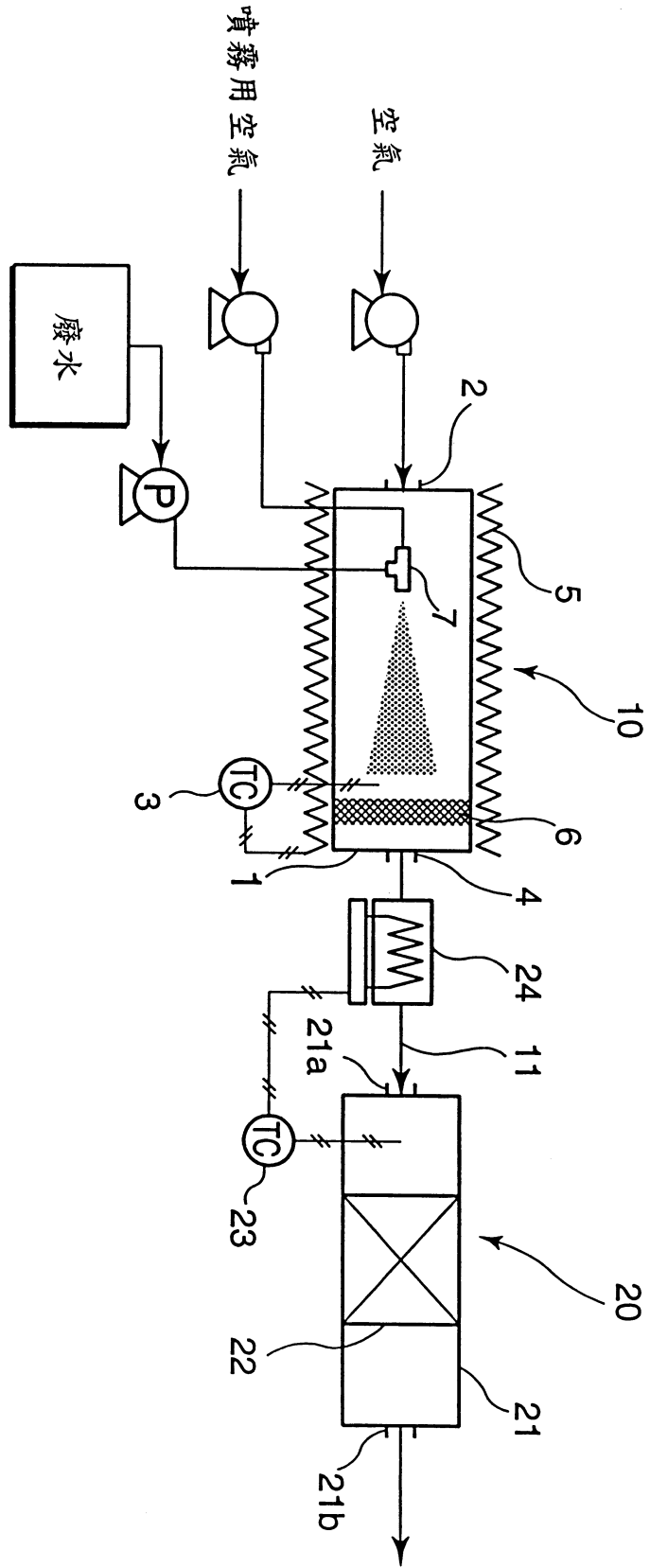
六、申請專利範圍

所組成的族群中之至少一成分的組成“C”。

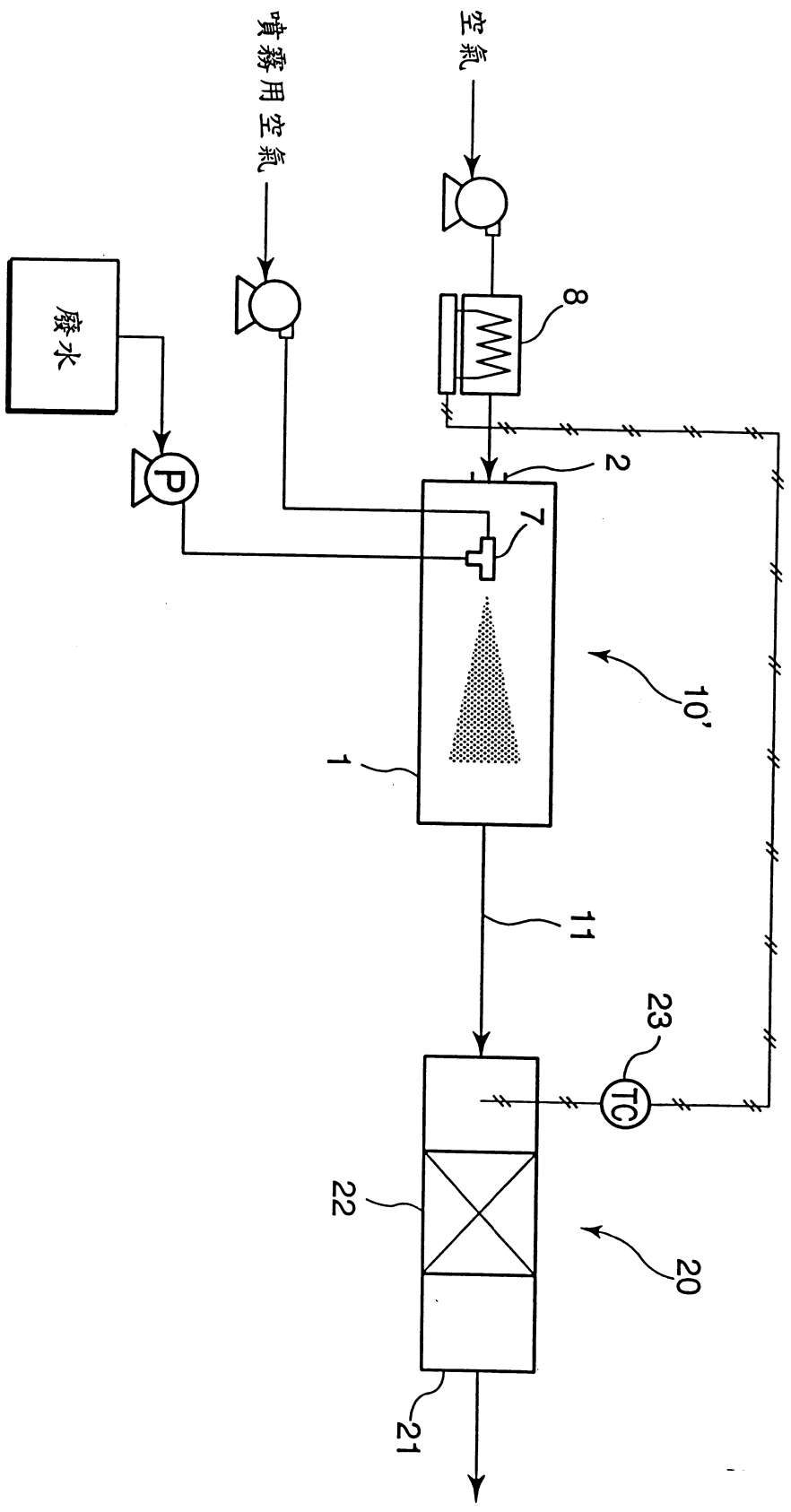
12. 如申請專利範圍第8項所述之處理廢水之裝置，其中該廢水氣化裝置包含一加熱器。

13. 如申請專利範圍第8項所述之處理廢水之裝置，其中該廢水氣化裝置利用該廢水和自該反應區排放之一氣體之間進行熱交換。

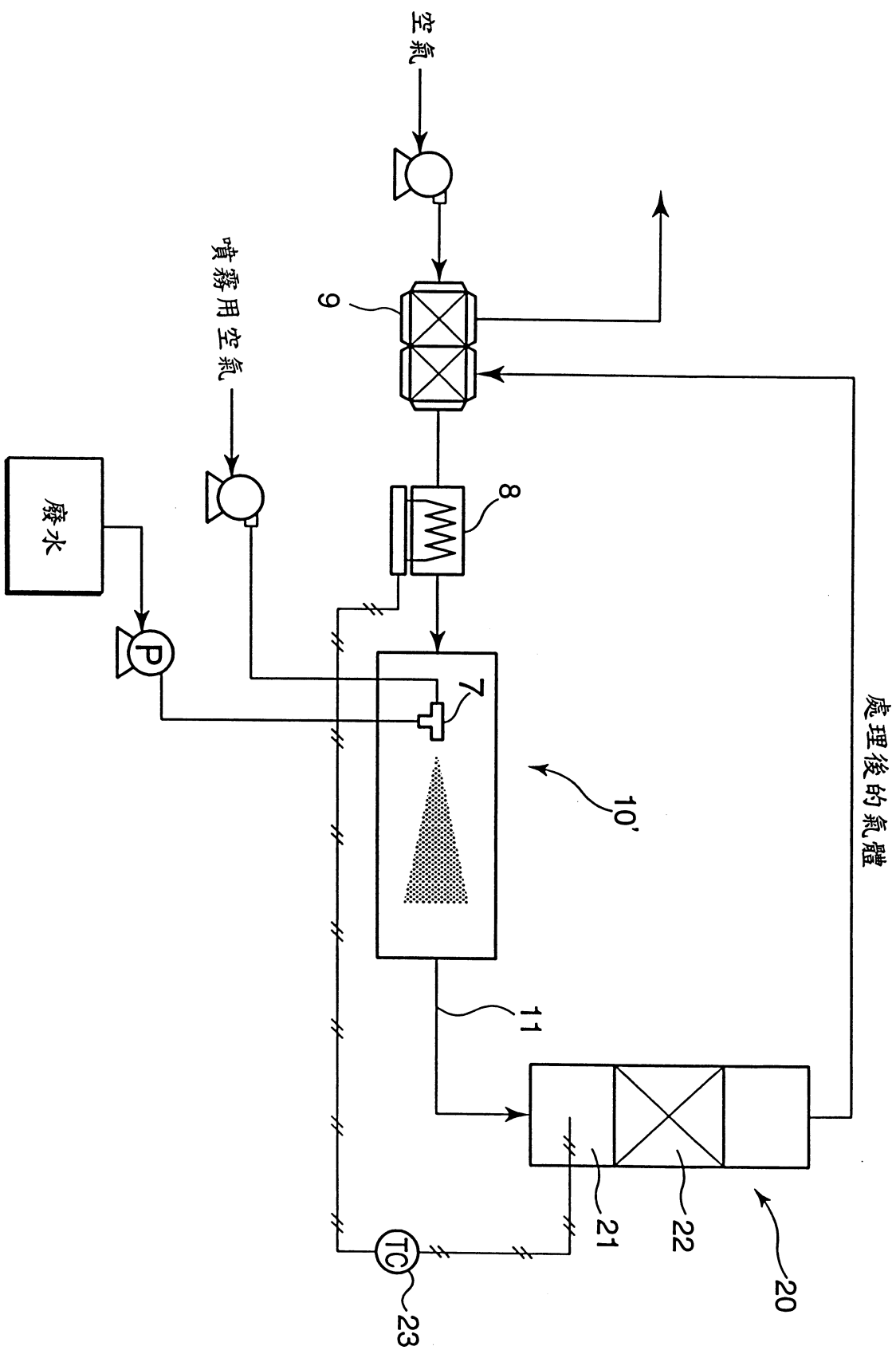




第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

申請日期: 90.4.15	案號: 90108824
類別: C02F/02	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

574145

一、 發明名稱	中文	含有含氮有機化合物廢水之處理方法與裝置
	英文	METHOD OF TREATING NITROGEN-CONTAINING ORGANIC COMPOUND-INCLUDED WASTE WATER AND APPARATUS FOR TREATING WASTE WATER USING THE METHOD
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 多以良務 2. 平野啟二 3. 岡村淳志 4. 池田光明
	姓名 (英文)	1. Tsutomu TAIRA 2. Keiji HIRANO 3. Junji OKAMURA 4. Mitsuaki IKEDA
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號 2. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號 3. 日本國兵庫縣姬路市飾磨區上野田3-24 4. 日本國兵庫縣姬路市大津區長松436
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 日本電氣股份有限公司 2. 日本觸媒股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. NEC CORPORATION(日本電氣株式会社) 2. NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.(株式会社日本觸媒)
	國籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都港區芝五丁目7番1號 2. 日本國大阪府大阪府中央區高麗橋4丁目1番1號
	代表人 姓名 (中文)	1. 西垣浩司 2. 柳田浩
代表人 姓名 (英文)	1. Koji NISHIGAKI 2. Hiroshi YANAGIDA	

