

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4004538号  
(P4004538)

(45) 発行日 平成19年11月7日(2007.11.7)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007.8.31)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>CO2F</b>	<b>1/70</b>	<b>(2006.01)</b>	CO2F	1/70 ZABZ
<b>BO1J</b>	<b>23/44</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J	23/44 M
<b>BO1J</b>	<b>23/89</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J	23/89 M
<b>CO2F</b>	<b>1/58</b>	<b>(2006.01)</b>	CO2F	1/58 L

請求項の数 18 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-509205	(73) 特許権者	507165822
(86) (22) 出願日	平成7年9月5日(1995.9.5)		ゾルファイ ウムヴェルトヒエミー ゲゼ
(65) 公表番号	特表平10-504999		ルシャフト ミット ベシュレンクテル
(43) 公表日	平成10年5月19日(1998.5.19)		ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP1995/003481		Solvay Umweltchemie
(87) 国際公開番号	W01996/007617		GmbH
(87) 国際公開日	平成8年3月14日(1996.3.14)		ドイツ連邦共和国 ハノーヴァー ハンス
審査請求日	平成14年8月30日(2002.8.30)		-ベックラー-アレー 20
(31) 優先権主張番号	P4431790.5		Hans-Boeckler-Allee
(32) 優先日	平成6年9月8日(1994.9.8)		20, D-30173 Hannov
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		er, Germany
(31) 優先権主張番号	P4431975.4	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成6年9月8日(1994.9.8)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水から接触的還元により塩素酸塩—および臭素酸塩化合物を除去する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水を、0 ~ 100 および 1 ~ 10 bar で、水素の存在で、活性成分として周期律第 8 亜族の金属または金属化合物、またはそれと銅族の金属の組合わせを含有する担体付き触媒を用いて処理することを特徴とする水から塩素酸塩化合物または臭素酸塩化合物を除去する方法。

## 【請求項 2】

周期律第 8 亜族の金属として、パラジウムを使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

担体材料として無機酸化物を使用することを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

担体材料として、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$  または  $TiO_2$  を単独かまたは相互に組合わせて使用することを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 5】

担体材料としてアルミノケイ酸塩、アルミノケイ酸マグネシウムまたは活性炭を使用することを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 6】

担体材料が  $ZrO_2$  およびアルミノケイ酸マグネシウムを含有することを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

10

20

**【請求項 7】**

担体材料がアルミノケイ酸マグネシウムを含有することを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 8】**

担体材料として - 酸化アルミニウムを使用することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 9】**

銅族の金属として銅または銀を使用することを特徴とする請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 10】**

銅を使用することを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

10

**【請求項 11】**

全触媒における金属成分の分量が 0.1 ~ 10 重量%の間であることを特徴とする請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 12】**

触媒が、触媒の全重量に対して 0.1 ~ 5 重量%のパラジウム含量を有することを特徴とする請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 13】**

触媒が、触媒の全重量に対して 0.2 ~ 2 重量%のパラジウム含量を有することを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

20

**【請求項 14】**

パラジウムおよび銅で含浸した触媒を使用することを特徴とする請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 15】**

接触処理を少なくとも 1 つの流動層 - 、固定層 - または渦流層反応器中で行うことを特徴とする請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 16】**

接触処理を二相 - または三相反応器中で行うことを特徴とする請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 17】**

水中への水素搬入を、水と触媒の接触と同時にを行うことを特徴とする請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

**【請求項 18】**

水中への水素搬入を接触反応前に行うことを特徴とする請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

本発明は、水内容物、殊に酸化処理の化合物および副生成物を除去する方法に関する。

浄水の公知方法は、屢々多段階方法であり、その際たとえば熱アルカリ処理、酸化処理、生物学的処理または吸着処理が種々に互いに結合することができる。

飲料水製造のため表面水をたとえば溢流濾過により利用することは公知である。衛生上の理由からおよび飲料水規定の限界値を維持するために、殊に病原菌および有機物を除去しなければならない。

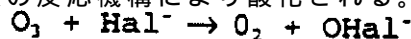
40

同様に、たとえば膜分離法または濾過方法のような物理的方法は公知であり、使用もされる。

酸化可能な物質の存在における、たとえば塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩素およびオゾンを用いる消毒による酸化的浄水においては、水を飲料水供給のため使用することができるようにするためまたは浄化された排水としてたとえば排水路に排出することができるかまたは工業用水として生産工程において使用することができるようにするために除去しなければならない副生成物、たとえばハロゲン酸素化合物または臭素酸塩、ハロゲン炭化水素、たとえばトリハロゲンメタンも生じる。

50

たとえばオゾンを用いる酸化処理により、ハロゲン化物、たとえば塩化物または臭化物が次の反応機構により酸化される。



この反応は、pH依存性、酸化剤量依存性ならびに時間依存性である。

臭素酸塩イオンは検出可能な発ガン作用を有するので、臭素酸塩イオンは水から除去しなければならない。世界保健機構(WHO)は、飲料水中の臭素酸塩含量は25 μg/lを上回ってはならず、その際将来3 μg/lの限界値を目指すことを要求する。

飲料水中の塩素酸塩イオンは望ましくないのに、該イオンは水から除去しなければならない。二酸化塩素を用いる消毒においても望ましくない副生成物、たとえば亜塩素酸塩および塩素酸塩が生じ、これらは明白に溶血性貧血症を惹起し、それで飲料水中に含有されてはならない。

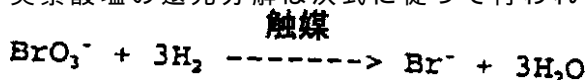
飲料水として利用すべきでない水からも、上記内容物は、その酸化電位が多くの場合に不利に作用するので、除去しなければならない。

本発明の課題は、ハロゲン・酸素化合物を用い経済的に除去するかないしはその残留物濃度を最小にすることができる水処理方法を提供することである。

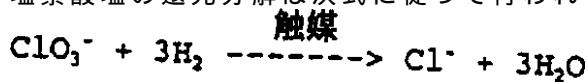
本発明の意味でのハロゲン・酸素化合物は、塩素酸塩・および臭素酸塩化合物である。

これらの化合物は、本発明によれば担体付き貴金属触媒を用い水素で還元される。

臭素酸塩の還元分解は次式に従って行われる：



塩素酸塩の還元分解は次式に従って行われる：



触媒としては、活性物質として周期律第8亜族の金属、たとえば白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、とくにパラジウムまたはそれと銅族の金属、とくに銅または銀、殊に銅との組合わせを含有する貴金属触媒が使用される。

本発明の好ましい実施形においては、パラジウム/銅・ないしはパラジウム担体付き触媒が使用される。

担体材料としては、無機酸化物、たとえばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、とくに - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MgOまたはTiO<sub>2</sub>が使用される。これらの材料の組合わせ、またはたとえばアルミノケイ酸塩、アルミノケイ酸マグネシウムまたは活性炭のような他の担体材料も同様に適当である。とくに、防水性および耐磨耗性であるような無機材料が使用される。

本発明によれば、処理すべき水中へ水素ガスを搬入し、水素を含有する水を触媒と接触させる。

好ましい実施形においては、金属成分としてとくにパラジウムおよび/またはロジウムまたはパラジウムおよび銅族の金属、殊に銅を含有する触媒が使用される。触媒担体材料は、公知のように金属成分で含浸される。

たとえば、表面範囲に濃厚部のある金属の不均一な分布を有する含浸された担体が使用可能である。

同様に、10 ~ 5000 μm、とくに50 ~ 600 μmの範囲内の粒径を有する材料が適当である。

本発明の範囲内で、公知のようにパラジウム・、ロジウム・または銅含有触媒に対する毒物として働くかまたは担体材料を攻撃する物質を有しない限り、水および任意出所の溶液を処理することができる。本発明において、表現“水”はこのような水および水溶液を表わす。

一方で本方法は、その純度が天然の濾過装置を流過した水に一致する水を処理するために使用することができる。このような水は水溶性物質、たとえば無機塩を、地下水に見出される程度、従ってたとえば数g/lまでの大きさで含有することができる。

10

20

30

40

50

このような水は、たとえば地下水、泉水、地表水または岸濾過水または既に相応に予備浄化した排水、たとえば煙道ガス洗浄からの工業廃水、またミネラルウォーター、レモネードおよび果汁のような飲料である。

それで本方法は、飲料水浄化ならびにたとえば食品工業または飲料工業用の用水浄化の範囲内での適用に相当である。

他方で、この方法は高度に汚染された排水中のハロゲン酸素化合物（たとえば塩素酸塩 - 臭素酸塩 - 濃度  $> 3 \text{ g / l}$ ）を還元するのに相当である。

本発明によれば、水中への水素搬入を、水素ガスの直接導入によるかまたは適当な飽和装置、たとえば静的ミキサ、泡鐘塔反応器を用いるかまたは膜を介して行うことができる。

他の公知方法も、同様に水素搬入に相当である。

本方法の好ましい実施形においては、水素での水の処理は自体公知の方法で、たとえばガス飽和器を用いて行われるが、その際水素はできるだけ小球状かつ気泡形成なしに導入され、水中に一樣に分配されることが重要である。その際、自体公知の透過ガス処理がとくに相当であることが判明した。その際、水中へのガス搬入は微細な膜、たとえば未補強または織物補強のシリコーンゴム膜または複合膜として  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  の薄いシリコーン膜を有する強固な支持膜を介して実施される。透過ガス処理の重要な特徴は、専ら拡散および過程に基づく細孔不含膜材料中での物質輸送に基づく気泡不含のガス搬入である。透過ガス処理のもう1つの利点は、ガス搬入を、膜系中のガス分圧を圧力に依存する水中での水素の飽和限界にまで簡単に増大するかまたは水の流動速度を高め、これにより膜 - 水の層界面において境界層の縮小を行なうことにより増加することができることである。これは、大量の水素が必要とされるときに有利であることが判明した。

水素搬入は、水と触媒との接触と同時にまたは別個に行われる。好ましい実施形においては、水素の搬入は本来の接触反応の前に行われる。

高いハロゲン・酸素イオン濃度の接触的分解のために、有利に水素を水と同時に三相反応器（たとえば漕流層反応器）中で触媒と接触させる。

水の処理を少なくとも除去すべき物質の当量に一致するような量の水素の存在で実施するのが有利であることが判明した。その際さらに還元可能な物質が存在する場合にはこれらの物質も同様に還元される。

本発明による方法は、常圧またはたとえば  $10$  気圧までの僅かな超過圧で作業することができる。水に対する水素ガスの溶解度は常圧および  $10 \sim 25$  の温度において  $2 \text{ mg / l}$  以下であり、圧力を倍加すればそのつど溶解度も倍加する。大量の酸素化合物を還元するために相応に大量の水素が必要とされるところでは、三相反応器の使用が有利であることが立証された。

水素での水の処理および触媒との接触を同時に行う限り、水を触媒と、本発明により除去すべき物質を還元するために必要であるような時間の間接触させる。触媒処理は、固定層 - ならびに渦流層 - または流動層反応器中で実施することができる。

処理は、連続的ならびに不連続的に行うことができる。

1 実施形においては、たとえば既に酸化処理工程を通過したが、なおハロゲン・酸素化合物ならびにたとえば残存痕跡量のオゾンが存在する、 $4 \sim 12$ 、とくに  $5 \sim 12$ 、殊に  $6.5 \sim 9.0$  の pH 値を有する水を  $q$ 、担体付き貴金属触媒が存在する少なくとも1つの反応器中へ導入し、 $0 \sim 100$ 、とくに  $5 \sim 40$ 、殊に  $10 \sim 25$  および  $1 \sim 10 \text{ bar}$  で水素で処理される。

塩素酸塩イオンないしは臭素酸塩イオンを含有する水を、酸化前処理することなしに、直接接触還元へ供給することも同様に本発明の対象である。

それでたとえば、 $3 \sim 14$  の pH 値およびたとえば  $4 \text{ g / l}$  の臭素酸塩濃度を有する排水を、 $5 \sim 90$  の温度および  $1 \sim 10 \text{ bar}$  の水素圧で、この方法により処理することも可能である。その際、 $90\%$  以上の臭素酸塩変換率を得ることができる。

所望の場合には、水をカスケード状に直列に接続された、その都度1個のガス処理装置および反応器を含有する幾つかの反応単位を順次に通過させることもできる。その際、1つの反応単位から次の反応単位に継送する場合の水の pH 値を場合により新たに制御するこ

10

20

30

40

50

とができる。他の方法実施形において、本発明により除去すべき物質の含量がガス処理装置および反応器を最初に通過する際に完全に除去されなかった水を、もう一度反応循環路に戻すこともできる。

本発明による方法には、金属成分で含浸された多孔性担体材料から形成される金属触媒が使用される。金属成分としては、パラジウムおよび/またはロジウムが使用される。パラジウムを銅族の金属と組合わせて使用することも同様に本発明の対象である。銅族の金属としては、殊に銅および銀が適当である。とくに、銅が使用される。

全触媒における金属成分の分量は、0.1~10重量%、とくに0.1~5重量%、殊に0.2~2.0重量%であってもよい。

触媒の全重量に対して、0.1~2.0重量%、殊に0.1~1.0重量%のパラジウム含量が有利であることが立証される。 10

好ましい実施形において、触媒の金属成分としてパラジウムと銅の組合わせが使用される。パラジウム対銅の重量比は、1:1と8:1の間、殊に1:1と4:1の間であってもよい。

本発明の1実施形においては、担体が2000の最低孔径を有するマクロ細孔の全細孔体積に対して少なくとも20%分量を有する二頂(bimodal)孔径分布を有する多孔性材料からなるか、または粒径に応じて、殊に50~1000 $\mu\text{m}$ の粒径で、20~100 $\mu\text{m}$ の層厚において表面範囲に濃厚部を有する金属の不均一分布を有するか、または50 $\mu\text{m}$ より小さい粒径を有する粉末として存在する触媒を使用することができる。

二頂細孔分布を有する多孔性担体材料として、約400まで、たとえば約50~350 20

の間の孔径を有する小さい細孔の範囲内に孔径分布の1つの最大を有しかつ少なくとも約2000の孔径を有するマクロ細孔の範囲内に孔径分布の第二の最大を有する材料が適当である。50~300、殊に50~200の孔径を有する小さい細孔の範囲内に孔径分布の最大を有する担体材料が有利であることが判明する。マクロ細孔範囲に対しては、約5000~20000の範囲内の孔径が有利である。二頂担体材料のマクロ細孔割合は、迅速な拡散を保証するためには十分に高くなければならず、担体材料の種類および大きさに応じて変化しうる。たとえば、全細孔体積に対して20~80%、たとえば20~60%、とくに40~60%、殊に40~50%のマクロ細孔割合を有する二頂担体材料が有利であることが判明する。均一な細孔分布を有する粒子では、大部分の細孔は30~100の孔径を有する。粉末状粒子には、原則的に同じことが当てはまる。 30

本方法を実施する場合、反応試剤は活性範囲から迅速に除去される。

触媒の接触活性範囲からの反応試剤の迅速な拡散は、担体上に表面範囲に濃厚部を有する金属の不均一分布が存在することにより促進することができる。たとえば、金属が表面に20~100 $\mu\text{m}$ の浸透深さで濃縮されている不均一分布が有利であることが判明する。

触媒からの反応試剤の迅速な拡散は、粉末状触媒、たとえば粒子が50 $\mu\text{m}$ 以下、殊に20 $\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する触媒粉末の使用によっても達成することができる。

上記の構造を有する担体材料ないしは触媒のBET比表面積は、約20~360 $\text{m}^2/\text{g}$ 、殊に60~300 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内で変化しうる。2頂細孔分布を有する担体材料のBET比表面積は、典型的に20~30から200 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内にあり、均一な金属分 40

布を有する粉末状触媒においては50~200 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内にある。多孔度が先に記載したものと明らかに異なる担体材料を使用することもできる。それで、たとえばアルミノケイ酸マグネシウムからなる実際に非多孔性の芯上に多孔性の酸化物層を設けると、適当な担体材料が生じることを見出した。同様に、アルミノケイ酸マグネシウムはこの多孔性層なしでも同様に適当であることを見出した。

これらの担体材料は、当然 $< 1 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲内のBET比表面積を有する。

極めて種々の形の担体粒子を使用することができる。それで担体は、たとえば粉末、顆粒、球、真珠、円柱、円筒または中空球の形で使用することができる。

流動層中の適用には、小さい粒度、たとえば粉末状触媒も適当である。

二頂孔径分布を有する担体材料は、自体公知の方法で製造することができる。たとえば、 50

二頂孔径分布を有する多孔性セラミック材料の製造のために、製造の間担体素材に製造方法の経過中に再び洗い流すかまたは焼尽することができ、その際マクロ細孔を形成する物質を添加することができる。いわゆる焼尽物質としては、たとえば木粉、デンプン、ショ糖のような燃焼可能な有機物または酢酸アンモニウムのような有機酸のアンモニウム塩、またはカーボンブラックを添加することができ、これらの物質は引き続き担体粒子の燃焼の際に材料から焼尽し、マクロ細孔を後に残す。この方法は、殊に二頂酸化アルミニウム担体の製造のために適当である。たとえば、球状の酸化アルミニウム担体はドイツ国特許( DE - OS ) 2 5 0 4 4 6 3 号および 2 5 4 6 3 1 8 号に記載された方法に従い、酸化アルミニウムヒドロゾルを熱時に加水分解可能な塩基、たとえばヘキサメチレンテトラミンと混合し、混合物に水に不溶の可燃性有機物またはカーボンブラックおよび場合によりなおアルミナおよび/またはアルミナ水和物を混入し、次いで混合物を水と混じらない液体中に高めた温度、たとえば 6 0 ~ 1 0 0 の温度で滴加または噴霧し、生成したゲル粒子を水と混じらない液体中で沈殿温度でエージングさせ、それから洗浄および乾燥し、引き続き焼することにより得ることができる。

10

2 頂孔径分布は、自体公知の方法で、後接された約 6 0 0 ~ 約 1 0 0 0 の範囲内の温度における目的とする担体材料の調質により得ることもできる。この方法は、殊に  $S i O_2$  担体における細孔を広げるのに適当である。それで、たとえば 5 0 ~ 3 5 0 の孔径を有する  $S i O_2$  担体材料を、後で調質することにより 2 頂担体に変えることができる。たとえば、約 2 1 5 の孔径を有する  $S i O_2$  真珠状球体中に、7 0 0 での調質処理および続く 8 0 0 で 1 時間の調質により 5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の範囲内にマクロ細孔の 2 0 % 割合を形成することができる。

20

金属成分での担体粒子の含浸は、それ自体触媒製造に通常の方法により行うことができる。たとえば、金属塩または錯金属化合物を含浸法、スプレー法または沈殿法で担体材料に設け、乾燥および次のか焼後、自体公知の方法で還元することができる。それで、たとえば担体粒子を水または有機溶剤、たとえばエタノールのような低級アルコール、またはケトン、またはそれらの混合物中の金属塩または錯金属化合物の溶液または懸濁液で含浸または噴霧し、場合により 6 0 0 までの温度、たとえば 5 0 0 ~ 6 0 0 で乾燥した後にか焼し、次いで金属不含還元剤、とくに水素を用いるかまたは場合により 5 5 0 までの範囲内の温度、たとえば約 2 0 0 ~ 5 5 0 での熱処理下に、または水相中ホウ水素化ナトリウムまたはギ酸ナトリウムを用い 1 0 ~ 5 0 の温度で還元することができる。

30

担体材料上の金属分布は、自体公知の方法で含浸の形式により変えることができる。それで、たとえば可溶性金属化合物の溶液で担体材料を含浸する場合、含浸時間をたとえば 1 ~ 3 0 分の間で変えかつ溶剤を変えることにより、たとえば水または迅速に蒸発する有機溶剤、たとえばエタノールのような低級アルコールまたはその混合物によるか、または含浸する金属化合物の種類によるか、または pH 値を変えることにより制御することができる。

金属の浸透深さは、時間、pH 値ならびに金属化合物に依存する。短い含浸時間により、金属を主として担体材料の表面範囲だけに分布することが達成される。担体材料の表面範囲における金属の十分な濃厚化は、沈殿法で、金属化合物の溶液または懸濁液を噴霧することによるかまたは金属化合物を含有する液体で担体材料を塗布することにより達成することもできる。表面範囲に金属の濃厚部を有する不均一な金属分布を有する触媒、いわゆるシャレ触媒 ( Schalenkatalysatoren ) の場合の反応経過は、均一な金属分布を有する触媒の場合よりも、拡散過程から根本的に独立である。

40

1 実施形においては、飲料水浄化方法は連続的に実施される。この好ましい実施形は、水を連続的に配量容器中へ導入し、該容器中で pH 値を調節し、必要な場合には酸の添加により最高 pH 1 2、とくに pH 4 と pH 1 1 の間、殊に pH 6 . 5 と pH 9 の間の値に調節し、その後可変搬送能率を有する貫流速度制御ポンプによりそれぞれ 1 個のガス処理単位および 1 個の反応器を含有する 1 個または数個の反応単位に導通し、該単位中で水は差し当たりガス処理単位に案内され、その中で場合により加圧下の水素ガスで処理され、引き続き金属触媒を有する触媒層を含有する反応器に案内され、その際水は合計、本発明に

50

より除去すべき物質の還元に必要な数の反応単位を通過することができる。

得られた水は、自体公知の方法でさらに処理することができる。水は、実際に酸素、塩素、塩素酸素化合物および臭素酸素化合物を有しない。水は、酸素不含水が必要とされるような目的のために、たとえば醸造水として直接使用することができる。所望の場合には、飲料水浄化の範囲内でも自体公知の方法で酸素の再吸収のために通気することができ、その際場合によりなお溶解している少量のガス残量も除去される。

三相反応器中でハロゲン酸素化合物の高濃度を有する水を処理する場合、事前のpH値調節は必要でない。

次の例は本発明を説明するが、制限するものではない。

例 1 :

攪拌反応器中に、 $\text{BrO}_3^-$  イオン  $2 \text{ mg/l}$  を含有する水  $360 \text{ ml}$  を装入した。攪拌反応器中には、Pd 触媒 (Pd 含量  $1\%$ )  $5 \text{ g}$  が存在していた。  $1 \text{ l/h}$  の水素搬入の場合、  $12$  分の滞留時間後に、臭素酸塩はもはや検出することができなかった。さらに、臭化物イオン  $1.2 \text{ mg}$  の量が反応生成物として生成した。

10

例 2 :

反応条件は例 1 類似 :

Pd/Cu 触媒 (Pd  $1\%$ 、Cu  $0.25\%$ ) を使用した。処理すべき水は  $\text{BrO}_3^-$  イオン  $2 \text{ mg/l}$  を含有していた。  $12$  分の滞留時間後に、臭素酸塩はもはや検出することができなかった。臭化物イオン  $1.25 \text{ mg/l}$  が反応生成物として生成した。

例 3 :

臭素酸塩の反応は、触媒流動層を用いて行った。Pd-Cu 担体付き触媒 (Pd  $1$  重量%、Cu  $0.25$  重量%)  $100 \text{ g}$  を使用した。

$0.5 \text{ mg/l}$  の  $\text{BrO}_3^-$  イオン含量および  $6.3$  の pH 値を有する水を、  $11 \text{ l/h}$  の貫流速度および  $5 \text{ bar}$  で流動層に導通した。水中に、水素ガス  $20 \text{ ml/l}$  が溶解していた。排出した水中の  $\text{BrO}_3^-$  イオン濃度は平均して  $0.01 \text{ mg/l}$  以下であり、 $\text{Br}^-$  イオン濃度は  $0.3 \sim 0.32 \text{ mg/l}$  と決定することができた。

20

例 4 :

攪拌反応器中に、 $\text{ClO}_3^-$  イオン  $5 \text{ mg/l}$  を含有する水  $360 \text{ ml}$  を装入した。攪拌反応器中には、Pd 触媒 (Pd 含量  $1\%$ )  $5 \text{ g}$  が存在していた ;  $1 \text{ l/h}$  の水素搬入の場合、  $15$  分の滞留時間後に  $\text{ClO}_3^-$  イオン濃度を  $0.1 \text{ mg/l}$  以下の値に下げることができた。さらに、塩化物イオン  $2.1 \text{ mg/l}$  の量が生成した。

30

例 5 ~ 8 :

渦流層反応器中で、異なる Pd 含有 Alu ゲル担体付き触媒を用い、完全脱塩水 (VE 水) ならびに水道水を水素の存在で処理した。

次の作業条件を調節した :

水貫流 :	$7 \text{ l/h}$
水素搬入 :	$0.3 \text{ l/h}$ ( $20$ 、 $1 \text{ bar}$ )
水の温度 :	$10$
pH 値 :	$7$
圧力 :	$5.8 \text{ bar}$ (絶対)

40

達成された臭素酸塩還元は表 1 に示す。

分析値は、臭化物に対し  $20 \mu\text{g/l}$  の検出限界および  $\pm 20 \mu\text{g/l}$  の標準偏差ないしは臭素酸塩に対し  $2 \mu\text{g/l}$  の検出限界および  $\pm 2 \mu\text{g/l}$  の標準偏差を考慮する。

例 9 :

攪拌反応器中に、塩素酸塩イオン  $972 \text{ mg/l}$  を含有する水  $300 \text{ ml}$  を装入した。攪拌反応器中には、Pd/Cu 担体付き触媒 (酸化アルミニウム上、Pd  $0.23\%$ 、Cu  $0.28\%$ )  $5 \text{ g}$  が存在していた。  $\text{H}_2$   $2 \text{ l/h}$  を搬入した。反応温度  $90$  で、  $3$  時間の反応時間後に塩素酸塩イオンわずか  $35 \text{ mg/l}$  しか検出することができなかったが、塩化物イオン  $406 \text{ mg/l}$  を検出することができた。

例 10 :

50

灌流層反応器（三相固定層反応器）中に、Pd触媒 [ZrO<sub>2</sub>/コーゼライト（ケイ酸マグネシウムアルミニウム）上、Pd 0.89%] 1021.6gが存在していた。この反応器に、水素に対して付加的に3000mg/lの臭素酸塩濃度を有する高度に汚染された排水（pH 11.7）3.7l/hの連続的容積流を供給した。反応温度は60であり；反応器中に4barの圧力が測定された。経過中に、50mg/l以下の臭素酸塩濃度が測定された、つまり98%以上の接触的臭素酸塩分解が達成された。

表 1:

例 番号	触媒 Pd-Gehalt [%]	触媒量 [g]	水のタイプ	時間 [d]	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [μg/l] 入 量 出 量	Br <sup>-</sup> [μg/l] 入 量 出 量
5	0,5	30	VE-水	1	80 1	10 50
				5	74 1	10 50
6	1,0	30	VE-水	1	110 1	10 79
				4	99 1	10 41
7	1,0	70	VE-水	1	105 1	10 33
				5	118 1	10 60
				10	189 1	10 24
				16	65 1	10 40
8	1,0	70	水道水	6	80 1	65 110
				10	65 5,7	70 100
				17	73 5,3	60 70
				19	25 6,9	70 75

10

20

30

40



## フロントページの続き

- (74)代理人 100099483  
弁理士 久野 琢也
- (72)発明者 アルネ ベッカー  
ドイツ連邦共和国 D - 3 0 5 1 9 ハノーヴァー アム シャフブリンケ 5 8
- (72)発明者 ヴェロニカ コッホ  
ドイツ連邦共和国 D - 3 0 9 8 9 ゲールデン ブルクフェルト 3
- (72)発明者 ミヒヤエル ゼル  
ドイツ連邦共和国 D - 3 1 2 2 8 パイネ ヴァイスドルンシュトラッセ 4 6
- (72)発明者 フーベルト シントラー  
ドイツ連邦共和国 D - 3 1 3 1 1 ユッツェ ヴィルヘルム - ブッシュ - シュトラッセ 1 6 ア  
ー
- (72)発明者 ゲルハルト ノイエンフェルト  
ドイツ連邦共和国 D - 3 1 6 2 9 エストルフ ツム フィンケンベルク 1 1

審査官 小久保 勝伊

- (56)参考文献 特開昭52 - 124497 (JP, A)  
米国特許第02735750 (US, A)  
特開昭56 - 007686 (JP, A)  
特開平2 - 111495 (JP, A)  
特開昭55 - 99382 (JP, A)  
特開平6 - 182357 (JP, A)  
国際公開第94 / 20423 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C02F 1/58,1/70