

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96106818 E01J23/16 (2006.01)

※申請日期： 96.2.27 27/28 (2006.01)

※IPC 分類： 23/70 (2006.01)

21/66 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於廢水處理之觸媒及使用該觸媒之廢水處理方法

CATALYST FOR WASTEWATER TREATMENT AND METHOD FOR WASTEWATER TREATMENT USING SAID CATALYST

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本觸媒股份有限公司 / Nippon Shokubai Co., Ltd.

代表人：(中文/英文) 近藤 忠夫 / Tadao KONDO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府大阪市中央區高麗橋 4 丁目 1 番 1 號

1-1, Koraihashi 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0043, Japan

國籍：(中文/英文) 1)-2)日本 / Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1) 三宅 純一 / MIYAKE, JUNICHI

2) 石井 徹 / ISHII, TOHRU

國籍：(中文/英文) 1)-2)日本 / Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2006/03/10；2006-065517

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係有關一種用於廢水處理之觸媒及一種使用該觸媒之廢水的溼式氧化處理方法，特別是，本發明的觸媒可在高溫及高壓的條件下，適當地用於廢水之溼式氧化處理。本發明提供一種用於廢水處理之觸媒，該觸媒包含含有至少一種選自由錳、鈷、鎳、鈾、鎢、銅、銀、金、鉑、鈮、銻、鈦及鈷所組成的群組之元素或其化合物的催化活性組成分，及含有至少一種選自由鐵、鈦、矽、鋁及鋯所組成的群組之元素或其化合物的載體組成分，其特徵為該載體組成分的固態酸含量係等於或大於0.2 毫莫耳/克。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a catalyst for wastewater treatment and a method for wet oxidation treatment of wastewater using the catalyst, in particular, the catalyst of the present invention can suitably be used in wet oxidation treatment of wastewater, under high temperature and high pressure conditions. The present invention provides a catalyst for wastewater treatment containing a catalytic active constituent containing at least one kind of an element selected from the group consisting of manganese, cobalt, nickel, cerium, tungsten, copper, silver, gold, platinum, palladium, rhodium, ruthenium and iridium, or a compound thereof, and a carrier constituent containing at least one kind of an element selected from the group consisting of iron, titanium, silicon, aluminum and zirconium, or a compound thereof, characterized in that solid acid amount of the carrier constituent is equal to or more than 0.20 mmol/g.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

LC 液位控制器	PC 壓力控制器
1 反應塔	2 加熱單元
3 加熱單元	4 冷卻單元
5 廢水供應幫浦	6 廢水供應管線
7 壓縮機	8 含氧氣體供應管線
9 含氧氣體流量控制閥	10 液體管線
11 氣-液分離單元	12 壓力控制閥
13 液位控制閥	14 氣體排放管線
15 經處理的液體排放管線	

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

發明所屬之技術領域

本發明係有關一種用於廢水處理之觸媒及一種使用該觸媒之廢水的溼式氧化處理方法。特別是，本發明的觸媒可在高溫及高壓的條件下，適當地用於廢水之溼式氧化處理。

先前技術

習慣上，有關用於廢水處理之方法，已知生物處理、燃燒處理及 Timmerman 法。

有關用於生物處理的方法，習慣上已使用活化污泥法、例如生物薄膜法等之喜氧性處理法、例如甲烷發酵法等之厭氧性處理法及喜氧性處理法與厭氧性處理法的組合法。特別是，使用微生物的喜氧性處理法已廣泛地採用當作廢水處理法，然而，在對含有高濃度有機物質或氮化合物的廢水進行喜氧性微生物處理法的情況中，該喜氧性微生物處理法，其中細菌、藻類及原生動物等相互發揮複雜的交互作用，具有複雜的裝置或操作問題，因為要供給用於微生物生長的適當環境需需要廢水的稀釋或 pH 調整，而且當剩餘污泥產生時的也需要進一步處理所產生的剩餘污泥，因此具有高總處理成本的問題。

在處理大量廢水的情況中，該燃燒處理法具有燃料成本等所引起的相當高處理成本的問題。此外，此方法將會產生燃燒排出的廢氣所引起的二次污染。

在該 Timmerman 法中，在含氧氣體存在下，在高溫及高壓條件下處理廢水，然而，其處理效率一般係低的，而且需要進一步的二次處理設備。

最近，特別是，關於要處理的廢水所含有的多變化污染物，及關於獲得具有高品質水準的經處理水的要求，上述傳統方法將不再能達到充分的回應。

因此，頃提出廢水處理的不同方法，目標高效率廢水處理及獲得具有高品質水準之經處理的水。舉例來說，使用固態觸媒的溼式氧化方法(後文縮寫成「催化性溼式氧化處理方法」)由於能提供具有高品質水準之經處理的水而引起注目，而且也具有優異的經濟效能。頃已提出不同觸媒以增進用於此催化性溼式氧化處理方法的處理效率及處理能力。舉例來說，JP-A-49-44556 已提出在例如氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、矽膠或活性碳等的載體上承載例如鈹及鉑等的貴重金屬之觸媒。此外，JP-A-49-94157 已提出含有氧化銅或氧化鎳的觸媒。

無論如何，廢水中所含的組成分一般並非單一物質，而且在許多情況中，含有氮化合物、硫化合物或有機鹵化物等以及有機物質：即使使用用於含有此等不同污染物的廢水處理之觸媒也無法達到這些組成分的充分處理。此外，該觸媒的強度隨時間的減弱將產生該觸媒的壓碎及粉碎，其招致持久性的問題，因此無法提供充分的益處。

有關改良觸媒強度的技術，舉例來說，JP-A-58-54188 已提出在例如球形或圓柱形氧化鈦或氧化鋯等的載體上承

載例如鈮或鉑等的貴重金屬或例如鐵或鈷等的重金屬之觸媒。然而，任何該等觸媒的催化活性組及持久性都不夠充分。

因此，本發明的目的在於提供一種能在廢水的溼式氧化處理中長時間維持催化活性及持久性，而且也具有高機械強度的觸媒，而且在於提供使用該觸媒之廢水的溼式氧化處理方法。

本發明發明人等人已發現，經深入研究之後，上述問題可藉由觸媒載體及催化活性組成分含有指定組成分，還有，該載體的固態酸含量係等於或大於指定值的觸媒而達到，並且藉此完成本發明。

發明內容

本發明的第一個形態係一種用於廢水處理之觸媒，該觸媒包含含有至少一種選自由錳、鈷、鎳、鈾、鎢、銅、銀、金、鉑、鈮、銻、鈦及鉍所組成的群組之元素或其化合物的催化活性組成分，及含有至少一種選自由鐵、鈦、矽、鋁及鋇所組成的群組之元素或其化合物的載體組成分，其特徵為該載體組成分的固態酸含量係等於或大於 0.2 毫莫耳/克。

該載體組成分的固態酸含量較佳為 0.2 至 1.0 毫莫耳/克。此外，該觸媒的比表面積係 20 至 70 平方米/克。

本發明的第二個形態係一種用於廢水處理之方法，其特徵為使用上述觸媒來處理該廢水。較佳地，用於該廢水

之處理方法係溼式氧化處理方法。

本發明的觸媒係優於機械強度、持久性及催化活性中之任何者，特別是，本發明的觸媒能在廢水的溼式氧化處理中長時間維持優異的催化活性及持久性。再者，使用本發明的觸媒之廢水的溼式氧化處理能提供經高度純化之處理水。

實施方式

與本發明相關的催化活性組成分表示具有增進廢水中所含的例如有機化合物、氮化合物及硫化合物等要被氧化的物質之氧化/分解反應速率的作用(後文中可稱之為「活化作用」)之組成分，而且此催化活性組成分包括至少一種選自由錳、鈷、鎳、鈰、鎢、銅、銀、金、鉑、鈮、銻、釩及鉍所組成的群組之元素或其化合物。

有關上述的催化活性組成分，包括至少一種選自由錳、鈷、鎳、鈰、鎢、銅、銀、金、鉑、鈮、銻、釩及鉍所組成的群組之元素或其化合物；而且較佳地至少一種選自由錳、鈰、金、鉑、鈮、銻、釩及鉍所組成的群組之元素或其化合物；而且又更佳的催化活性組成分包括至少一種選自由錳、鉑、鈮及釩所組成的群組之元素及其化合物。含有這些催化活性組成分的觸媒由於在廢水的溼式氧化時可發揮特別優異的活化作用而較佳。

該催化活性組成分並沒有特別限定，只要是選自上述催化活性組成分即使，但是，較佳地包括水溶性化合物，

舉例來說，例如鹵化物、硝酸鹽、亞硝酸鹽、氧化物、氫氧化物、銨鹽或碳酸鹽等的無機化合物；或例如醋酸鹽或草酸鹽等的有機化合物；而且更佳地包括水溶性無機化合物。此外，該催化活性組成分也可為乳化型、漿液或膠質狀化合物，而且適合的化合物都可使用，適當的話，取決於觸媒的製備方法或載體種類。

舉例來說，在使用鉑作為催化活性組成分的情況中，鉑黑、氧化鉑、二氯化鉑、四氯化鉑、氯鉑氫酸、氯鉑氫酸鈉、亞硝酸鉑鉀、二硝基二胺鉑、六胺鉑、六氫鉑酸、順-二氯二胺鉑、二氯化四胺鉑、氫氧化四胺鉑、氫氧化六胺鉑或四氯鉑酸鉀等都可使用。

此外，在使用鈀作為催化活性組成分的情況中，舉例來說，氯化鈀、硝酸鈀、二硝基二胺鈀、二氯二胺鈀、二氯化四胺鈀、順-二氯二胺鈀、鈀黑、氧化鈀或氫氧化四胺鈀等都可使用。此外，在使用鈀作為催化活性組成分的情況中，舉例來說，氯化鈀、硝酸鈀、六羰基- μ -氯二氯二鈀、氧化鈀、十二脛三鈀、醋酸鈀或鈀酸鉀等都可使用。

再者，在使用錳作為催化活性組成分的情況中，舉例來說，硝酸錳、醋酸錳、高錳酸鉀、二氧化錳、氯化錳或碳酸錳等都可使用。此外，在使用金作為催化活性組成分的情況中，舉例來說，氯金酸、四氯金(III)酸鉀或二氯亞金(I)酸鉀等都可使用。

在本發明中，承載該催化活性組成分的載體係含有至少一種選自由鐵、鈦、矽、鋁及鋯所組成的群組之元素的

化合物，而且理想上該載體具有將在後文中作說明的指定固態酸含量。有關該載體，可例示含有至少一種選自由鐵、鈦、矽、鋁及銻所組成的群組者之氧化物，或含有至少兩種之錯合氧化物。特別是，該載體組成分係氧化鈦，或氧化鈦與至少一種選自由銻、鐵、矽及鋁所組成的群組之金屬的氧化物之間的混合物或錯合氧化物，較佳地，氧化鈦，或氧化鈦與至少一種選自由銻及鐵所組成的群組之金屬的氧化物之間的混合物或錯合氧化物。特別是，建議該載體含有至少鈦或銻；而且有關更佳的載體，就該觸媒的機械強度及持久性來看，氧化鈦或包含含有氧化鈦的混合氧化物或錯合氧化物者(舉例來說， $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 或 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等)亦係理想的。

有關該催化活性組成分及該載體的組合，可例示 Pt-TiO_2 、 Pd-TiO_2 、 Ru-TiO_2 、 Pt-Pd-TiO_2 、 Pt-Rh-TiO_2 、 Pt-Ir-TiO_2 、 Pt-Au-TiO_2 、 Pt-Ru-TiO_2 、 Pd-Rh-TiO_2 、 Pd-Ir-TiO_2 、 Pd-Au-TiO_2 、 Pd-Ru-TiO_2 、 $\text{MnO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pt-MnO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pd-MnO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pt-Pd-MnO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pt-MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pt-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pd-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Ru-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pt-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pd-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Ru-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pt-Pd-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pt-Rh-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pt-Ir-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pt-Au-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pt-Ru-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pd-Rh-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pd-Ir-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pd-Au-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pd-Ru-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{MnO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pt-MnO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pd-MnO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pt-Pd-MnO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、

$\text{Pt-MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pd-MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、
 $\text{Pt-CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pd-CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、
 $\text{Ru-CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Pt-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pd-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、
 $\text{Ru-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pt-Pd-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pt-Ir-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、
 $\text{Pt-Au-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pt-Ru-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pd-Rh-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、
 $\text{Pt-Ir-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pd-Au-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pd-Ru-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、
 $\text{MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pt-MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、
 $\text{Pd-MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pt-Pd-MnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、
 $\text{Pt-MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pd-MnO}_2\text{-CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、
 $\text{Pt-CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Pd-CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 及
 $\text{Ru-CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 等，然而，這些組合例僅供當作貴重金屬以外的元素及當作貴重金屬的金屬之大體上安定的氧化物之例示目的，因此本發明的催化活性組成分組合決不會受限於彼。

構成本發明的觸媒之催化活性組成分及承載該催化活性組成分的載體之含量比並沒有特別的限制，然而，在該催化活性組成分為貴重金屬(舉例來說，鉑、鈀、銻、鈦、銻、金及銀)的情況中，就該觸媒的催化活性及持久性來看，相對於該載體，理想上該等活性組成分較佳地含有等於或大於 0.01 質量%的量，更佳地等於或大於 0.05 質量%，進一步較佳地等於或大於 0.1 質量%；較佳地等於或小於 3 質量%，更佳地等於或小於 2 質量%，進一步較佳地等於或小於 1 質量%。

此外，在該催化活性組成分為貴重金屬以外之物(過渡

金屬)(舉例來說，錳、鈷、鎳、鈾、鎢及銅)的情況中，就該觸媒的催化活性及持久性來看，相對於該載體，較佳為該活性組成分較佳地含有等於或大於 0.1 質量%的量，更佳地等於或大於 0.5 質量%，進一步較佳地等於或大於 1 質量%；較佳地等於或小於 30 質量%，更佳地等於或小於 20 質量%，進一步較佳地等於或小於 10 質量%。

舉例來說，在該觸媒為 Pt-TiO₂ 的情況中，鉑的比例理想上係等於或大於 0.01 質量%及等於或小於 3 質量%。此外，在該觸媒為 MnO₂-TiO₂ 的情況中，MnO₂ 的比例理想上係等於或大於 0.1 質量%及等於或小於 30 質量%。

此外，在使用貴重金屬作為該催化活性組成分的情況中，該貴重金屬較佳地以金屬的形式來計算其含量比。另外，在該催化活性組成分為貴重金屬以外之物的情況中，使用大體上安定的氧化物作為該催化活性組成分，而且較佳地計算該氧化物的含量比。再者，在含有多種催化活性組成分的情況中，該觸媒較佳地含有在上述比例範圍以內的各自催化活性組成分。

本發明的觸媒組成分並不限於上述的例子，而且在組合中可任意地為其他元素或化合物，舉例來說，也可含有鹼金屬、鹼土金屬及其他過渡金屬。

本發明的載體必需具有等於或大於 0.20 毫莫耳/克的固態酸含量，此載體將造成具有優異的催化活性及持久性。低於 0.20 毫莫耳/克的量之固態酸有時候可能無法提供充分的催化活性。本發明的載體之固態酸含量較佳地係等

於或大於 0.22 毫莫耳/克，更佳地等於或大於 0.25 毫莫耳/克，進一步較佳地等於或大於 0.27 毫莫耳/克，而且特佳地等於或大於 0.30 毫莫耳/克。

該催化活性係隨著該載體的固態酸含量的增加而提高，然而，太多的固態酸含量可能反過來降低該催化活性。因此，該固態酸含量較佳地係等於或小於 1.0 毫莫耳/克，更佳地等於或小於 0.8 毫莫耳/克，進一步較佳地等於或小於 0.6 毫莫耳/克，而且特佳地等於或小於 0.5 毫莫耳/克。

依此方式，在該觸媒表面存在更多酸基的情況下，廢水中的污染物的化學吸附變得容易，再者經吸附的污染物可藉由電子交互作用予以活化，其大舉地促成該等污染物的分解反應。

此外，有關本發明的載體固態酸含量之測量方法，採用程序控制氮吸附溫度而脫附的方法。此方法係熟於此藝者的一般技巧，而且係進行，舉例來說，如下：預先乾燥載體以測量其重量，接著使氮通過該載體並且提高溫度以測量排出的氮；明確地說包括，舉例來說，藉由 TPD (程序控制溫度的脫附方法)，在 50 至 120°C 的氮圍下通過並且使氮氣吸附至預先在 120 至 300°C 下乾燥 1 至 4 小時的載體上直到飽和，接著將溫度提高至 500 至 700°C 以測量從該載體脫附的氮量的方法等。

該觸媒的較佳比表面積係等於或大於 20 平方米/克。低於 20 平方米/克的觸媒的比表面積可能提供不足的催化活性；更佳地等於或大於 25 平方米/克，而且最佳地等於

或大於 30 平方米/克。另外，超過 70 平方米/克的觸媒的比表面積可提供該觸媒輕易的塌陷而且也可能降低催化活性。因此，較佳的比表面積係等於或小於 70 平方米/克，更佳地等於或小於 60 平方米/克，而且最佳地等於或小於 55 平方米/克。

在本發明中，有關比表面積的測量方法，採用 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法來分析氮吸附。

有關與本發明有關的觸媒，無論如何，可根據廢水中的組成分，舉例來說，廢水中的處理組成分或 pH 等的差異而使用單一組成分觸媒，同樣地也可組合使用多種觸媒。舉例來說，下列具體例也可以；使用可藉著將不同催化活性組成分承載在該載體組成分上而獲得的多種觸媒來處理廢水；使用可藉著將該催化活性組成分承載在不同載體上而獲得的多種觸媒來處理廢水；使用可藉著將不同催化活性組成分承載在不同載體上而獲得的多種觸媒來處理廢水。

特別是，在廢水的 pH 係低的情況中，在先利用耐酸的觸媒處理之後，該廢水可利用具有高處理效率的觸媒來處理；或在該廢水的 pH 係高的情況中，在利用耐鹼的觸媒處理之後，該廢水可利用具有高處理效率的觸媒來處理，等等。

該載體的觸媒結構並沒有特別的限制，而且該觸媒可具有任何銳鈦礦型晶體結構或銳鈦礦型晶體結構以外的晶體結構，然而，較佳為具有銳鈦礦型晶體結構的載體。

本發明的觸媒(載體)外形可根據目的適當地選自例如柱狀、粒狀、球狀、環狀或蜂窩狀，而且沒有特別地限制。

該載體的孔隙體積並沒有特別的限制，但是，較佳地等於或大於 0.2 毫升/克，而且更佳地等於或大於 0.25 毫升/克；較佳地等於或小於 0.50 毫升/克，而且更佳地等於或小於 0.45 毫升/克。低於 0.2 毫升/克的孔隙體積無法使該催化活性組成分充分地承載於該載體上，其將會降低活化作用。另外，當該觸媒用於溼式氧化處理時，該孔隙體積超過 0.50 毫升/克有時候可能降該觸媒的持久性，造成該觸媒在早先階段崩塌。該孔隙直徑可使用水銀注射法藉由市售裝置來測量。

觸媒尺寸並沒有特別的限制，但是，舉例來說，在該觸媒係微粒(後文中可稱為「粒狀觸媒」)的情況中，平均粒徑較佳地係等於或大於 1 毫米，更佳地等於或大於 2 毫米。在反應塔中利用平均粒徑低於 1 毫米的粒狀觸媒來填充將增加壓損並且觸媒層可能被廢水中所含的懸浮物質阻塞。另外，該粒狀觸媒的平均粒徑較佳地係等於或小於 10 毫米，更佳地等於或小於 7 毫米。超過 10 毫米的平均粒徑將抑制該粒狀觸媒無法具有充分的幾何表面積，其可能降低要處理的廢水之接觸效率，因此在某些情況中可能無法提供充分的處理能力。

另外，舉例來說，在該觸媒係柱狀(後文中可稱為「柱狀觸媒」)的情況中，平均直徑較佳地係等於或大於 1 毫米，更佳地等於或大於 2 毫米；較佳地係等於或小於 10 毫米，

更佳地等於或小於 6 毫米。另外，呈縱向的柱狀觸媒長度較佳地係等於或長於 2 毫米，更佳地等於或長於 3 毫米；較佳地係等於或短於 15 毫米，更佳地等於或短於 10 毫米。在反應塔中利用平均粒徑低於 1 毫米或縱向長度低於 2 毫米的丸粒狀觸媒來填充將增加壓損，然而利用平均粒徑超過 10 毫米或縱向長度超過 15 毫米的丸粒狀觸媒將抑制該柱狀觸媒無法具有充分的幾何表面積，其可能降低要處理的廢水之接觸效率，因此在某些情況中可能無法提供充分的處理能力。

再者，在該觸媒係蜂窩狀(後文中可稱為「蜂窩狀觸媒」)的情況中，貫通孔的等效直徑較佳地係等於或大於 1.5 毫米，更佳地等於或大於 2.5 毫米；較佳地係等於或小於 10 毫米，更佳地等於或小於 6 毫米。此外，相鄰貫通孔之間的厚度較佳地係等於或大於 0.1 毫米，更佳地等於或大於 0.5 毫米；較佳地係等於或小於 3 毫米，更佳地等於或小於 2.5 毫米。再者，相對於總表面積，該觸媒表面的開孔率較佳地係等於或大於 50%，更佳地等於或大於 55%；較佳地係等於或小於 90%，更佳地等於或小於 85%。在反應塔中利用等效直徑低於 1.5 毫米的貫通孔來填充將增加壓損，然而填充等效直徑超過 10 毫米的蜂窩狀觸媒可能降低要處理的廢水之接觸效率，因此可能降低催化活性，但是壓損將會變小。貫通孔之間的厚度低於 0.1 毫米的蜂窩狀觸媒有時候可能降低該觸媒的機械強度，但是提供能降低該觸媒的重量之優點。另外，超過 3 毫米的厚度，儘管該蜂

窩狀觸媒具有充分的機械強度，但是將提高觸媒原料的用量，因此提高隨之而來的成本。就該觸媒的機械強度及催化活性來看，該觸媒表面的開孔率理想上亦調整在上述範圍內。

此外，在對含有懸浮物質的廢水進行溼式氧化處理的情況中，上述觸媒當中特別建議藉著將該觸媒填入反應塔中而使用該蜂窩狀觸媒，因為觸媒可能會被廢水中的固態物質或懸浮物質等的沈積阻塞。

與本發明有關的觸媒之製備方法並沒有特別的限制，而且該觸媒可輕易地藉由眾所皆知的方法製備而成。用於將該觸媒活性組成分承載在載體上的方法包括，舉例來說，捏合法、浸漬法、吸附法、噴霧法或離子交換法等。

具有上述結構的觸媒能長時間維持該觸媒的催化活性及持久性，再者，可提供高機械強度。另外，使用如上述之本發明的觸媒，藉由溼式氧化處理法來處理廢水能提供經高度純化的處理水。

使用本發明的觸媒之廢水的溼式氧化處理方法將在底下詳細地說明。藉由本發明的溼式氧化處理方法來處理的廢水種類並沒有特別的限制，只要是含有有機化合物及/或氮化合物的廢水即可。此廢水舉例如由包括化學設備、電子零件生產設備、食物加工設備、金屬加工設備、金屬電鍍設備、印刷板製造設備及攝影設備等的不同設備；及例如熱能產生或原子能產生等的電力產生設備所排放的廢水；明確地說，由 EOG 生產設備及例如甲醇、乙醇、高級

醇類等的醇類生產設備所排放的廢水；特別是，含有由例如丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯等的脂肪酸及其酯；或例如對-苯二甲酸或對-苯二甲酸酯等的芳香族羧酸或芳香族羧酸酯的生產過程所排放的有機物質之廢水。另外，含有例如胺或亞胺、氫或聯氫等的氮化合物之廢水也可包括在內。另外，含有由例如紙漿/紙、纖維、鋼、乙烯/BTX、煤氣化、肉及化學藥品等的廣大範圍工業場所中的設備所排放的硫化合物之廢水也可包括在內。在此硫化合物可列舉無機硫化合物，例如硫化氫、硫化鈉、硫化鉀、氫硫化鈉、硫代硫酸鹽及亞硫酸鹽等；或有機硫化合物，例如硫醇及磺酸等。另外，舉例來說，例如污水或人類排泄物等的家庭廢水也可包括在內。或者，含有例如有機鹵素化合物等的毒性物質及例如戴奧辛、氟利昂、苯二甲酸二乙基己酯及壬酚等的內分泌干擾化合物之廢水也可包括在內。

此外，本發明的「廢水」並不限於上述不同工業設備所排放的所謂工業廢水，而是基本上所有含有有機化合物及/或氮化合物的液體都包括在內，而且此液體的供應來源並沒有特別的限制。

另外，本發明的觸媒係用於溼式氧化處理中，而且建議用於催化性溼式氧化處理中，特別是，藉由加熱廢水並且加壓以維持該廢水呈液相。

用於廢水處理之方法將在底下使用第 1 圖所示的處理裝置來解釋。第 1 圖係顯示處理裝置之一具體例的概略

圖，無論如何，在採用溼式氧化處理當作一氧化處理步驟的情況中，本發明所用的裝置並不限於彼。

由廢水供應來源供應的廢水經由該廢水供應管線 6 供應至該廢水供應幫浦 5，並且進一步輸送至該加熱單元 3。在此情況中，空間速度並沒有特別的限制，而且可根據觸媒的處理能力適當地決定。

在使用本發明的觸媒的情況中，可任意在含有分子氧的氣體(後文中可簡稱為含氧氣體)存在或不存在下進行溼式氧化處理，然而，含氧氣體混入廢水中係理想的，因為提高廢水中的氧濃度將改良廢水中所含之要被氧化的物質之氧化性分解效率。

在含氧氣體存在下進行溼式氧化處理的情況中，舉例來說，理想上該含氧氣體係從該含氧氣體供應管線 8 導入，等藉由該壓縮機 7 提高壓力之後，在廢水供應至該加熱單元 3 之前將含氧氣體混入廢水中。

本發明的含氧氣體代表含氧分子及/或臭氧的氣體，而且，只要其屬於此等氣體即可，該來源可為純氧、富含氧的氣體、空氣、過氧化氫水溶液及其他設備產生的含氧氣體之中任一者，而且此種含氧氣體並沒有特別的限制，但是從經濟的觀點來看建議使用空氣。

在將含有分子氧的氣體供應至廢水的情況中供應量並沒有特別的限制，只要供應一有效量以增進廢水中要被氧化的物質的氧化性分解能力即可。含有分子氧的氣體加至廢水的供應量可，舉例來說，在該含氧氣體供應管線 8 上

提供含氧氣體流量控制閥 9 而適當地調整即可。據建議含氧氣體的供應量較佳地係等於或高於廢水中要被氧化的物質的理論需氧量的 0.5 倍，更佳地等於或高於 0.7 倍；較佳地等於或低於 5.0 倍，更佳地等於或高於 3.0 倍。低於 0.5 倍的含氧氣體的供應量可能使經由溼式氧化處理所得之經處理的液體中留下較大量要被氧化的物質，而沒有充分的氧化性分解處理。此外，甚至超過 5.0 倍的氧供應量可提供氧化性分解處理的飽和能力。

此外，本發明中的「理論需氧量」代表氧化及/或分解廢水中要被氧化的物質變成氮、一氧化碳、水或渣滓所需的氧量，而且在本發明中，理論需氧量係藉由化學需氧量 (COD(Cr)) 來表示。COD(Cr) 的測量方法係根據 JIS K 0102, 20，以二鉻酸鉀的氧消耗量為基準。

預熱輸送至該加熱單元 3 的廢水，接著供應至配備加熱單元 2 (舉例來說，電熱器) 的反應塔 1。加熱至太高溫度的廢水在該反應塔中變成氣態，那可能招致有機物質黏附在該觸媒表面，而且可能使觸媒活性變差。因此，建議在該反應塔內加壓，使廢水即使在高溫下仍能維持液相。另外，在該反應塔中超過 370°C 的廢水溫度必需施加高壓以維持廢水呈液相，但是根據其他條件，那可能需要大規模的設備而且可能拉高運轉成本；因此，理想上該反應塔中的廢水溫度更佳地係等於或低於 270°C，進一步較佳地等於或低於 230°C，而且進一步更佳地等於或低於 170°C。另一方面，低於 80°C 的廢水溫度使廢水中要被氧化的物質之

有效氧化性分解處理變得困難；因此，該反應塔中的廢水溫度較佳地係等於或高於 80°C ，更佳地等於或高於 100°C ，而且進一步較佳地不低於 110°C 。

此外，廢水的加熱時間並沒有特別的限制，而且如上述，經預熱的廢水可供入該反應塔中，或廢水可在被供入該反應塔之後再加熱。另外，用於廢水之加熱方法並沒有特別的限制，而且可使用加熱單元或熱交換器，或廢水可藉著在該反應塔內設立加熱器而加熱。再者，可將類似物流等的熱源供應至廢水。

此外，如後文中將作說明的，理想上壓力係藉著在溼式氧化處理裝置的廢氣出口側設立壓力控制閥 12 根據處理溫度而適當地予以控制，使廢水能在該反應塔 1 中維持液相。舉例來說，在處理溫度係等於或高於 80°C 且低於 95°C 的情況中，廢水即使在大氣壓力下也能維持液相，因此從經濟的觀點處理可在大氣壓力下進行，但是，較佳為加壓以改良處理效率。另外，在處理溫度係等於或高於 95°C 的情況中，有許多例子中廢水係於大氣壓力下蒸發，因此，較佳為如後文的方式加壓以控制壓力使廢水能維持液相：就處理溫度係等於或高於 95°C 且低於 170°C 的情況而言約 0.2 至 1 百萬帕(壓力表)的壓力；就處理溫度係等於或高於 170°C 且低於 230°C 的情況而言約 1 至 5 百萬帕(壓力表)的壓力；或就處理溫度係等於或高於 230°C 的情況而言超過 5 百萬帕(壓力表)的壓力。

此外，在用於本發明的溼式氧化處理中，該反應塔的

數目、種類或外形等並沒有特別的限制，而且平常用於溼式氧化處理的反應塔可單獨或以多個反應塔的組合使用；舉例來說，可使用單管型反應塔或多管型反應塔。另外，在使用多個反應塔的情況中，該等反應塔可根據目的以例如串聯或並聯等的任意方式排列。

有關用於將廢水供應至該反應塔的方法，可使用不同的具體例，包括氣-液上行同向流動、氣-液下行同向流動及氣-液反向流動等；另外，在設立多個反應塔的情況中，可結合這些供應方法中之 2 或多個。

就反應塔中的溼式氧化處理而言，使用上述的固態觸媒不僅能改良例如廢水所包括的有機化合物及/或氮化合物等要被氧化的物質之氧化性分解處理效率，而且也能長時間維持催化活性及觸媒持久性，藉此以高度純化之經處理的水的方式轉化廢水。

被填入該反應塔的觸媒量並沒有特別的限制，而且可根據目的而決定；通常，建議調整該觸媒的填充量，使每個觸媒層的空間速度變成 0.1 至 10/小時，更佳地 0.2 至 5/小時，而且進一步較佳地 0.3 至 3/小時。低於 0.1/小時的空間速度將降低該觸媒的處理量而且因此需要大型裝置，然而超過 10/小時的空間速度可提供該反應塔中的廢水不足的氧化性分解處理。

在使用多個反應塔的情況中，各塔可使用不同觸媒，或也可結合填充該觸媒的塔及未填充該觸媒的塔，因此用於本發明的觸媒之使用方法並沒有特別的限制。

要填充的觸媒外形並沒有特別的限制，但是，使用蜂窩狀觸媒係理想的。

另外，可在該反應塔中加入不同填充物質及內部產物等，目的在於氣-液的攪拌、接觸效率的改良或氣-液漂流物的減少等。

在廢水中要被氧化的物質係於該反應塔中進行氧化性分解處理，而且本發明中的「氧化性分解處理」可例舉將醋酸分解成二氧化碳及水的氧化性分解處理；將醋酸分解成二氧化碳及甲烷的去羧基化分解處理；將二甲基亞碲分解成二氧化碳、水、渣滓狀硫酸根離子的氧化或氧化性分解處理；將尿素分解成氨及二氧化碳的水解處理；將氨或聯氨分解成氮氣及水的氧化性分解處理；將二甲基亞碲分解成二甲基碲或甲基磺酸等的氧化處理；換言之，其代表例如易於分解之要被氧化的物質變成氮氣、二氧化碳、水或渣滓等的分解處理之不同氧化及/或分解；及難以分解之有機化合物或氮化合物變成低分子量之分解處理。

此外，在轉變成低分子量物質時將留下要被氧化的物質當中難以分解之有機化合物，有許多情況在經由溼式氧化處理所得之經處理的液體中，以及當有機化合物轉變成低分子量物質時，有許多情況中將留下低分子量有機酸類，特別是醋酸。

對該反應塔 1 中對廢水進行氧化性分解處理，接著從該經處理的液體管線 10 取出經處理的液體，而且必要時藉由冷卻單元 4 適當地冷卻，並且後繼地輸送至該氣-液分離

單元 11，而被分離成氣體及液體。在此情況中，理想上藉由液位控制器 LC 來偵測液面狀態，並且藉由液位控制閥 13 來控制該氣-液分離單元中的液位，以便維持不變。另外，理想上使用壓力控制器 PC 來偵測壓力狀態，並且藉由壓力控制閥 12 來控制該氣-液分離單元中的壓力，以便維持不變。

在此，該氣-液分離單元中的溫度並沒有特別的限制，但是，理想上因為在該反應塔中藉由氧化性分解處理所得的液體中含有二氧化碳，所以舉例來說，藉由提高該氣-液分離單元中的溫度而排出廢水中的二氧化碳；或在使用該氣-液分離單元分離之後，利用類似空氣等的氣體對液體進行起泡而排放液體中的二氧化碳。

經處理的液體溫度可在經由熱交換器(未顯示)或冷卻單元 4 等供應至該氣-液分離單元 11 之前任意藉由冷卻該經處理的液體；或在藉由例如熱交換器(未顯示)或冷卻單元(未顯示)等的冷卻單元之設立而氣-液分離之後藉由冷卻該經處理的液體而控制。

使用該氣-液分離單元 11 分離所得到的液體(經處理的液體)係從該經處理的液體排放管線 15 排放。有關進一步的純化處理，所排放的液體可進一步進行例如生物處理或膜分離處理等不同之眾所皆知的步驟。再者，一部分經由溼式氧化處理所獲得之經處理的液體可在進行溼式氧化處理之前直接返回廢水；或從該經處理的液體排放管線的任意位置供應至廢水而進行溼式氧化處理。舉例來說，廢水

的 TOD 濃度或 COD 濃度可藉由使用經由溼式氧化處理之經處理的液體作為稀釋水而降低。

另外，使用該氣-液分離單元 11 的分離所獲得的氣體係從該氣體排放管線 14 排到外面。此外，所排放的氣體可進一步進行其他的步驟。

此外，在進行用於本發明的溼式氧化處理時，也可使用熱交換器作為加熱單元或冷卻單元，而且這些單元可適當地組合使用。

第 2 圖係用於與本發明有關的溼式氧化處理之處理裝置的另一具體例。在第 2 圖中，在第 1 圖所示的類似處理裝置中，必要時，經由該廢水供應管線 36 將混合含氧氣體的廢水供應至該反應塔 31 的頂部，與填入該反應塔 31 中的觸媒(未顯示)接著，然後經由該經處理的液體管線 40、該冷卻單元 34 及該壓力控制閥 42 從該塔底部輸送至該氣-液分餾塔 41，其中該廢水也可被分成氣體及液體。此外，在第 2 圖中，如第 1 圖的相同參考編號，但是增加 30，代表相同的零件。

本發明將在底下參照實施例進一步詳細地觸釋，但是，下列該等實施例不應限制本發明，而且可進行許多修飾而不會悖離上述或後文說明的精神。

本發明將參照觸媒製備實施例、比較性製備實施例、實施例及比較例在底下更明確地解釋，但是，本發明並不限於彼。底下將顯示用於測量製備實施例及比較性製備實施例中的固態酸含量的方法。

<固態酸含量的測量>

藉由氣態基材吸附法來測定固態酸含量。使用氮作為該氣態基材。

分析裝置：BEL-CAT，由 BEL JAPAN 股份有限公司製造的觸媒分析裝置

分析方法：TPD 方法(溫度程序控制脫附方法)

載體氣體：氮

偵測器：TCD (熱傳導型偵測器)

預處理溫度/時間：200°C x 2 小時

氮吸附溫度：100°C

溫度提升範圍：100°C → 700°C

溫度提升速度：10°C / 分鐘

(觸媒製備實施例 1)

在觸媒製備時，使用形成柱狀的氧化鈦載體。該載體具有 5 毫米的平均直徑、7.5 毫米的平均長度、3.4 公斤/粒子的平均壓縮強度(將一負荷加至該載體(觸媒)上，該載體(觸媒)破裂時的平均負荷值)、44 平方米/克的 BET 法比表面積、0.32 毫莫耳/克的固態酸含量；所形成的載體之氧化鈦晶體結構為銳鈦礦型。該觸媒(A-1)係藉由將該催化活性組成分的水溶液含浸至該載體中的方法獲得(該水溶液係藉由添加硝酸鉑的水溶液而吸收，然後在 150°C 下乾燥，而且使用含氮的氣體在 300°C 下進一步進行燒焙處理)。所

得觸媒(A-1)的主要成分及其質量比如表 1 所示。此外，該觸媒的比表面積、平均壓縮強度、固態酸含量及氧化鈦晶體結構幾乎都與所用的載體相同。

(實施例 2 至 7 的觸媒製備實施例)

在實施例 2 至 7 的觸媒製備實施例任何者中，使用觸媒製備實施例 1 所用的載體。在用於將該催化活性組成分的水溶液含浸至該載體中的方法中，藉由觸媒製備實施例 1 中的相同方法製備表 1 中列示的觸媒(A-2 至 A-7)，但是變更一部分原料。

觸媒製備實施例 2 (A-2)：使用硝酸鈣的水溶液作為催化活性組成分。

觸媒製備實施例 3 (A-3)：使用硝酸鈹的水溶液作為催化活性組成分。

觸媒製備實施例 4 (A-4)：使用硝酸鉑的水溶液及氯化銻的水溶液作為催化活性組成分。

觸媒製備實施例 5 (A-5)：使用硝酸鉑的水溶液及硝酸銻的水溶液作為催化活性組成分。

觸媒製備實施例 6 (A-6)：使用氯金酸的水溶液及硝酸鉑的水溶液作為催化活性組成分。

觸媒製備實施例 7 (A-7)：使用硝酸錳的水溶液作為催化活性組成分以便在空氣氛圍下進行燒焙處理。

所得的觸媒(A-2 至 A-7)之主要成分及其質量比係示於表 1 中。此外，該等觸媒的比表面積、平均壓縮強度、

固態酸含量及氧化鈦晶體結構幾乎都與所用的載體相同。

(比較性製備實施例 1)

在比較性製備實施例 1 中，使用形成柱狀的氧化鈦載體。該載體具有 5 毫米的平均直徑、7.5 毫米的平均長度、3.1 公斤/粒子的平均壓縮強度、210 平方米/克的 BET 法比表面積、0.16 毫莫耳/克的固態酸含量；而且所形成的載體之氧化鈦晶體結構為銳鈦礦型。該比較性製備實施例 1 (A-8) 係類似於觸媒製備實施例 1，藉由將該催化活性組成分的水溶液含浸至該載體中的方法獲得(此外，使用硝酸鉑的水溶液作為該催化活性組成分)。所得觸媒的主要成分及其質量比如表 1 所示。此外，該觸媒的比表面積、平均壓縮強度、固態酸含量及氧化鈦晶體結構幾乎都與所用的載體相同。

(比較性製備實施例 2)

在比較性製備實施例 2 中，使用形成柱狀的氧化鈦載體。該載體具有 5 毫米的平均直徑、7.5 毫米的平均長度、8.9 公斤/粒子的平均壓縮強度、0.54 平方米/克的 BET 法比表面積、0.19 毫莫耳/克的固態酸含量；所形成的載體之氧化鈦晶體結構主要為金紅石型，含有某部分的銳鈦礦型。該比較性製備實施例 2 (A-9) 係類似於觸媒製備實施例 1，藉由將該催化活性組成分的水溶液含浸至該載體中的方法獲得(使用硝酸鉑的水溶液作為該催化活性組成分)。所得

觸媒的主要成分及其質量比如表 1 所示。此外，該觸媒的比表面積、平均壓縮強度、固態酸含量及氧化鈦晶體結構幾乎都與所用的載體相同。

(比較性製備實施例 3)

在比較性製備實施例 3 中，使用形成柱狀的氧化鈦載體。該載體具有 5 毫米的平均直徑、7.5 毫米的平均長度、1.1 公斤/粒子的平均壓縮強度、12 平方米/克的 BET 法比表面積、0.17 毫莫耳/克的固態酸含量；所形成的載體之氧化鈦晶體結構主要為銳鈦礦型，含有某部分的金紅石型。該比較性製備實施例 3 (A-10) 係類似於觸媒製備實施例 1，藉由將該催化活性組成分的水溶液含浸至該載體中的方法獲得(此外，使用硝酸鈦的水溶液作為該催化活性組成分)。所得觸媒的主要成分及其質量比如表 1 所示。此外，該觸媒的比表面積、平均壓縮強度、固態酸含量及氧化鈦晶體結構幾乎都與所用的載體相同。

表 1

	觸媒名稱	主要成分及質量比
觸媒製備實施例 1	A-1	TiO ₂ :Pt=100:0.2
觸媒製備實施例 2	A-2	TiO ₂ :Ru=100:1
觸媒製備實施例 3	A-3	TiO ₂ :Pd=100:0.5
觸媒製備實施例 4	A-4	TiO ₂ :Pt:Ir=100:0.2:0.3
觸媒製備實施例 5	A-5	TiO ₂ :Pt:Rh=100:0.2:0.4
觸媒製備實施例 6	A-6	TiO ₂ :Au:Pt=100:0.2:0.2
觸媒製備實施例 7	A-7	TiO ₂ :MnO ₂ =100:2.5
比較性製備實施例 1	A-8	TiO ₂ :Pd=100:0.5
比較性製備實施例 2	A-9	TiO ₂ :Pt=100:0.2
比較性製備實施例 3	A-10	TiO ₂ :Ru=100:1

(觸媒製備實施例 8 至 11)

在比較性製備實施例 8 至 11 中，使用形成柱狀的載體，該載體含有氧化鈦及鈦與鋇的錯合氧化物。該載體具有 4 毫米的平均直徑、5 毫米的平均長度、3.9 公斤/粒子的平均壓縮強度、47 平方米/克的 BET 法比表面積、0.34 毫莫耳/克的固態酸含量；所形成的載體所含之氧化鈦晶體結構為銳鈦礦型。該觸媒製備實施例 8 (B-1)、觸媒製備實施例 9 (B-2)、觸媒製備實施例 10 (B-3)及觸媒製備實施例 11 (B-5)係類似於觸媒製備實施例 1，各自藉由將該催化活性組成分的水溶液含浸至該載體中的方法獲得(此外，使用硝酸鉑的水溶液作為觸媒製備實施例 8 中的催化活性組成

分，硝酸鈳的水溶液作為觸媒製備實施例 9 中的催化活性組成分，硝酸鈹的水溶液作為觸媒製備實施例 10 中的催化活性組成分，及硝酸錳的水溶液作為觸媒製備實施例 11 中的催化活性組成分)。所得觸媒(B-1 至 B-4)的主要成分及其質量比如表 2 所示。此外，該觸媒的比表面積、平均壓縮強度、固態酸含量及氧化鈦晶體結構幾乎都與所用的載體相同。

(比較性製備實施例 4)

在比較性製備實施例 4 中，使用形成柱狀的載體，該載體含有氧化鈦及鈦與鋯的錯合氧化物。該載體具有 4 毫米的平均直徑、5 毫米的平均長度、6.5 公斤/粒子的平均壓縮強度、13 平方米/克的 BET 法比表面積、0.10 毫莫耳/克的固態酸含量；所形成的載體之氧化鈦晶體結構為金紅石型與銳鈦礦型的混合物。該比較性製備實施例 4 (B-5)係藉由將該催化活性組成分的水溶液含浸至該載體中的方法，如觸媒製備實施例 1 的類似方法，獲得(此外，使用硝酸鈹的水溶液作為該催化活性組成分)。所得觸媒的主要成分及其質量比如表 2 所示。此外，該觸媒的比表面積、平均壓縮強度、固態酸含量及氧化鈦晶體結構幾乎都與所用的載體相同。

表 2

	觸媒名稱	主要成分及質量比
觸媒製備實施例 8	B-1	TiO ₂ :ZrO ₂ :Pt=80:20:0.2
觸媒製備實施例 9	B-2	TiO ₂ :ZrO ₂ :Ru=80:20:0.8
觸媒製備實施例 10	B-3	TiO ₂ :ZrO ₂ :Pd=80:20:0.4
觸媒製備實施例 11	B-4	TiO ₂ :ZrO ₂ :MnO ₂ =80:20:4
比較性製備實施例 4	B-5	TiO ₂ :ZrO ₂ :Pt=80:20:0.2

(觸媒製備實施例 12 至 15)

在比較性製備實施例 12 至 15 中，使用形成柱狀的載體，該載體含有氧化鈦、氧化鐵及鈦與鐵的錯合氧化物。該載體具有 3 毫米的平均直徑、4 毫米的平均長度、3.1 公斤/粒子的平均壓縮強度、52 平方米/克的 BET 法比表面積、0.32 毫莫耳/克的固態酸含量；所形成的載體所含之氧化鈦晶體結構為銳鈦礦型。該觸媒製備實施例 12 (C-1)、觸媒製備實施例 13 (C-2)、觸媒製備實施例 14 (C-3) 及觸媒製備實施例 15 (C-4) 係類似於觸媒製備實施例 1，各自藉由將該催化活性組成分的水溶液含浸至該載體中的方法獲得 (此外，使用氫氧化六胺鉑的水溶液作為觸媒製備實施例 12 中的催化活性組成分，鈳酸鉀的水溶液作為觸媒製備實施例 13 中的催化活性組成分，硝酸鈮的水溶液作為觸媒製備實施例 14 中的催化活性組成分，及硝酸錳的水溶液作為觸媒製備實施例 15 中的催化活性組成分)。所得觸媒 (C-1 至 C-4) 的主要成分及其質量比如表 3 所示。此外，該觸媒的

比表面積、平均壓縮強度、固態酸含量及氧化鈦晶體結構幾乎都與所用的載體相同。

(比較性製備實施例 5)

在比較性製備實施例 5 中，使用形成柱狀的載體，該載體含有氧化鈦、氧化鐵及鈦與鐵的錯合氧化物。該載體具有 3 毫米的平均直徑、4 毫米的平均長度、3.0 公斤/粒子的平均壓縮強度、97 平方米/克的 BET 法比表面積、0.12 毫莫耳/克的固態酸含量；所形成的載體之氧化鈦晶體結構為銳鈦礦型。該比較性製備實施例 5 (C-5) 類似於觸媒製備實施例 1，係藉由將該催化活性組成分的水溶液含浸至該載體中的方法獲得(此外，使用硝酸鈮的水溶液作為該催化活性組成分)。所得觸媒的主要成分及其質量比如表 3 所示。此外，該觸媒的比表面積、平均壓縮強度、固態酸含量及氧化鈦晶體結構幾乎都與所用的載體相同。

表 3

	觸媒名稱	主要成分及質量比
觸媒製備實施例 12	C-1	TiO ₂ :Fe ₂ O ₃ :Pt=50:50:0.2
觸媒製備實施例 13	C-2	TiO ₂ :Fe ₂ O ₃ :Ru=80:20:0.9
觸媒製備實施例 14	C-3	TiO ₂ :Fe ₂ O ₃ :Pd=80:20:0.5
觸媒製備實施例 15	C-4	TiO ₂ :Fe ₂ O ₃ :MnO ₂ =80:20:3
比較性製備實施例 5	C-5	TiO ₂ :Fe ₂ O ₃ :Pd=80:20:0.5

(實施例 1)

在具有內部容積 1000-毫升之鈦製的壓力釜，配備攪拌器，中裝填 20 毫升的觸媒(A-1)及 200 毫升的廢水，並且導入空氣使壓力變成 2.4 百萬帕(壓力表)。接著，將溫度提高至 160°C，同時在 200 轉/分的攪拌速度下攪拌；等該溫度達到 160°C 之後，進行處理 1.5 小時。此外，將處理壓力調整成 4.1 百萬帕(壓力表)。完成該處理之後，將該壓力釜淬冷以取出經處理的液體。該處理中所用的廢水係從含有例如甲酸、甲醛及醋酸等的脂肪族羧酸類及脂肪族羧酸酯類的製程排放出來者，而且 COD (Cr)濃度為 22 克/公升。所得的廢水處理結果係示於表 4 中。

(實施例 2 至 7)

藉由實施例 1 之相同方法來處理該廢水，但是該等觸媒各自變更為 A-2 至 A-7。結果係示於表 4 中。

(比較實施例 1 至 3)

藉由實施例 1 之相同方法來處理該廢水，但是該等觸媒各自變更為 A-8 至 A-10。結果係示於表 4 中。

表 4

	所用的觸媒	COD(Cr)處理效率
實施例 1	A-1	98%
實施例 2	A-2	90%
實施例 3	A-3	93%
實施例 4	A-4	98%
實施例 5	A-5	98%
實施例 6	A-6	98%
實施例 7	A-7	90%
比較實施例 1	A-8	83%
比較實施例 2	A-9	67%
比較實施例 3	A-10	50%

(實施例 8)

使用第 1 圖所示的裝置，在下述條件下進行處理 200 小時。在該反應塔 1 (具有 26 毫米的直徑及 3000 毫米的長度之圓柱形者)內，填充 1.0 公升的觸媒(B-1)。經施行該處理的廢水係從化學設備排放出來者，而且含有溶劑型有機化合物。此外，該廢水的 COD (Cr)為 14 克/公升。

經由該廢水供應管線 6 將該廢水供應至該廢水供應幫浦 5，以 2.0 公升/小時的流速在提高的壓力下填充之後，藉由該加熱單元 3 加熱至 230℃，並且從其底部供應至該反應塔 1。另外，從該含氧氣體供應管線 8 供應空氣，而且等經由該壓縮機 7 提升壓力之後，在該含氧氣體流量控

制閥 9 的流速控制下，在該加熱單元 3 之前的位置將空氣混入該廢水中，使 $O_2/COD(Cr)$ (供應氣體中的氧含量/廢水的化學需氧量)變成 2.0。此外，在該反應塔 1 中，以氣-液上行同向流進行該處理。在該反應塔 1 中，使用該電熱器 2 將該廢水的溫度維持在 $230^{\circ}C$ 下，以進行氧化性分解處理。為達氣-液分離，經由該經處理的液體管線 10 將所得之經處理的液體輸送至該氣-液分離單元 11。在此情況中，藉由該氣-液分離單元 11 中的液位控制器 LC 來偵測液位，而且從該液位控制閥 13 排放經處理的液體，使該液位維持不變。另外，該壓力控制閥 12 使用壓力控制器 PC 來偵測壓力，並且控制該壓力以便維持在 5 百萬帕(壓力表)。所得的廢水處理結果係示於表 5 中。

(實施例 9 至 11 及比較實施例 4)

藉由實施例 8 的相同方法來處理該廢水，但是將該等觸媒各自變更成 B-2 至 B-5。結果係示於表 5 中。

表 5

	所用的觸媒	COD(Cr)處理效率
實施例 8	B-1	97%
實施例 9	B-2	91%
實施例 10	B-3	94%
實施例 11	B-4	90%
比較實施例 4	B-5	64%

(實施例 12)

使用第 2 圖所示的裝置，在下述條件下進行處理 200 小時。在該反應塔 31 (具有 26 毫米的直徑及 3000 毫米的長度之圓柱形者)內，填充 1.0 公升的觸媒(C-1)。有關進行該處理的廢水，使用含有非離子型聚合物、羧酸及醇類者。另外，該廢水的 COD (Cr)為 16 克/公升。

經由該廢水供應管線 36 將該廢水供應至該廢水供應幫浦 35，以 1.0 公升/小時的流速在提高的壓力下填充之後，藉由該加熱單元 33 加熱至 165°C，並且從其底部供應至該反應塔 31。另外，從該含氧氣體供應管線 38 供應空氣，而且等經由該壓縮機 37 提升壓力之後，在該含氧氣體流量控制閥 39 的流速控制下，在該加熱單元 33 之前的位置將空氣混入該廢水中，使 O_2 /COD (Cr) (供應氣體中的氧含量/廢水的化學需氧量)變成 0.9。此外，在該反應塔 31 中，以氣-液下行同向流進行該處理。在該反應塔 31 中，使用該電熱器 32 將該廢水的溫度維持在 165°C 下，以進行氧化性分解處理。經由該經處理的液體管線 40 以該冷卻單元 34 將所得之經處理的液體冷卻至 80°C，接著從該壓力控制閥 42 卸壓並且排出來。此外，該壓力控制閥 42 使用壓力控制器 PC 來偵測壓力，並且控制該壓力以便維持在 0.9 百萬帕(壓力表)。將所排放的氣體及液體輸送至用於氣體與液體分離的氣-液分離單元 41。所得的廢水處理結果係示於表 6 中。

(實施例 13 至 15 及比較實施例 5)

藉由實施例 12 的相同方法來處理該廢水，但是將該等觸媒各自變更成 C-2 至 C-5。結果係示於表 6 中。

表 6

	所用的觸媒	COD(Cr)處理效率
實施例 12	C-1	86%
實施例 13	C-2	80%
實施例 14	C-3	81%
實施例 15	C-4	78%
比較實施例 5	C-5	66%

(實施例 16)

使用第 1 圖所示的裝置，在下述條件下進行處理 200 小時。在該反應塔 1 (具有 26 毫米的直徑及 3000 毫米的長度之圓柱形者)內，填充 0.5 公升的觸媒(C-2)。經施行該處理的廢水係從化學設備排放出來者，而且含有硫化鈉或硫代硫酸鈉等。此外，該廢水的 COD (Cr)為 20 克/公升。

經由該廢水供應管線 6 將該廢水供應至該廢水供應幫浦 5，以 0.75 公升/小時的流速在提高的壓力下填充之後，藉由該加熱單元 3 加熱至 165°C，並且從其底部供應至該反應塔 1。另外，從該含氧氣體供應管線 8 供應空氣，而且等經由該壓縮機 7 提升壓力之後，在該含氧氣體流量控制閥 9 的流速控制下，在該加熱單元 3 之前的位置將空氣混入該廢水中，使 $O_2/COD(Cr)$ (供應氣體中的氧含量/廢水

的化學需氧量)變成 2.0。此外，在該反應塔 1 中，以氣-液上行同向流進行該處理。在該反應塔 1 中，使用該電熱器 2 將該廢水的溫度維持在 165°C 下，以進行氧化性分解處理。經由該經處理的液體管線 10 以該冷卻單元 4 將所得之經處理的液體冷卻至 50°C，接著從該壓力控制閥 12 卸壓並且排出來。此外，該壓力控制閥 12 使用壓力控制器 PC 來偵測壓力，並且控制該壓力以便維持在 0.9 百萬帕(壓力表)。將所排放的氣體及液體輸送至用於氣體與液體分離的氣-液分離單元 11。所得的廢水處理結果係示於表 7 中。

(實施例 17 及比較實施例 6)

藉由實施例 16 的相同方法來處理該廢水，但是將該等觸媒各自變更成 C-4 及 C-5。結果係示於表 7 中。

表 5

	所用的觸媒	COD(Cr)處理效率
實施例 16	C-2	88%
實施例 17	C-4	79%
比較實施例 6	C-5	51%

將 2006 年，3 月 10 日提出的日本專利申請案編號 2006-065517 的全部揭示內容，包括說明書、申請專利範圍、圖式及說明內容，以其全文併入本文中以供參考。

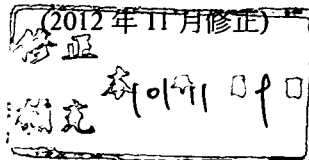
圖式簡單說明

第 1 圖係用於與本發明有關的溼式氧化處理的處理裝置之一具體例；及

第 2 圖係用於與本發明有關的溼式氧化處理的處理裝置之另一具體例。

主要元件符號說明

LC	液位控制器	PC	壓力控制器
1	反應塔	2	加熱單元
3	加熱單元	4	冷卻單元
5	廢水供應幫浦	6	廢水供應管線
7	壓縮機	8	含氧氣體供應管線
9	含氧氣體流量控制閥	10	液體管線
11	氣-液分離單元	12	壓力控制閥
13	液位控制閥	14	氣體排放管線
15	經處理的液體排放管線	31	反應塔電熱器
32	加熱器	33	加熱單元
34	冷卻單元	35	廢水供應幫浦
36	廢水供應管線	37	壓縮機
38	含氧氣體供應管線	39	含氧氣體流量控制閥
40	經處理的液體管線	41	氣-液分餾塔
42	壓力控制閥	44	氣體排放管線
45	經處理的液體排放管線		



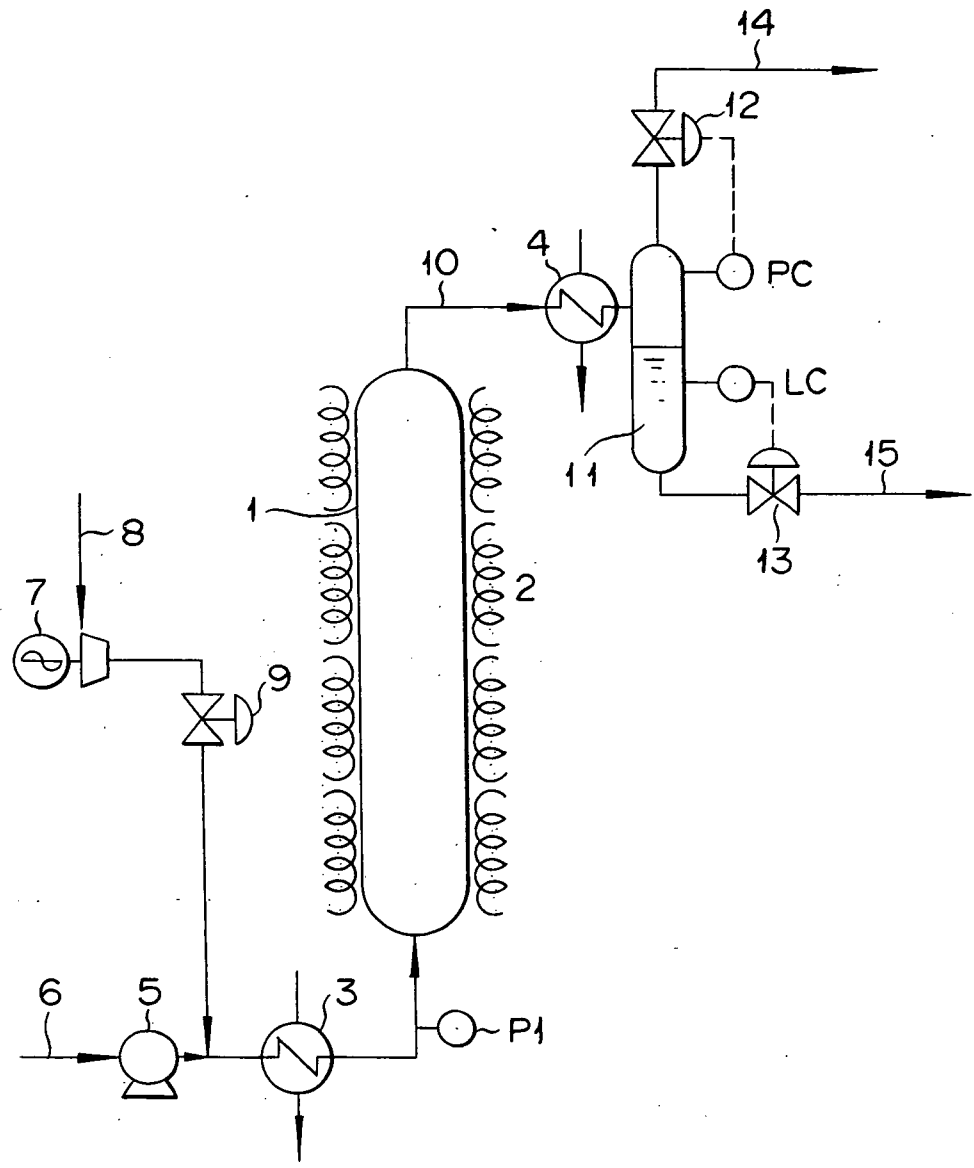
十、申請專利範圍：

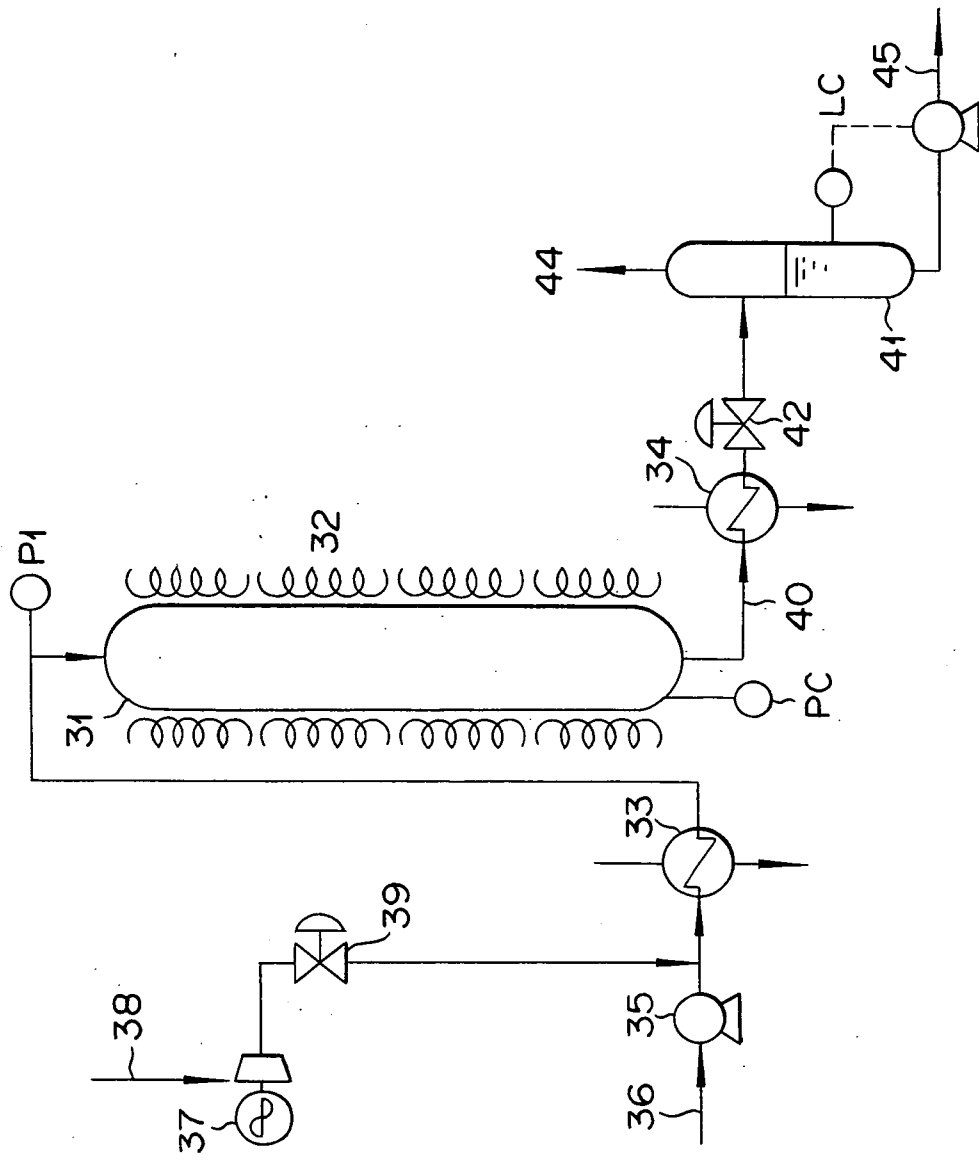
1. 一種用於廢水處理之觸媒，其包含(A)催化活性組成分，該催化活性組成分含有至少一種選自由(a)錳或鈾的化合物及(b)一種貴重金屬所組成的群組，該貴重金屬選自金、鉑、鈮、銻、鈦及鈷所組成的群組，及(B)載體組成分，該載體組成分含有至少一種選自由鈦氧化物及鈦氧化物與選自鋅及鐵所組成的群組之一金屬的氧化物之間的一種混合氧化物或複合氧化物，其特徵為該載體組成分的固態酸含量以氮氣吸附法測量為0.22-0.80毫莫耳/克。
2. 如申請專利範圍第1項之觸媒，其中該觸媒的比表面積係20至70平方米/克。
3. 如申請專利範圍第1項之觸媒，其中相對於該載體，以貴重金屬為底的催化活性組成分含量係0.01至3質量%。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之觸媒，其中相對於該載體，以錳或鈾為底的催化活性組成分含量係0.1至30質量%。
5. 如申請專利範圍第1項之觸媒，其中該載體組成分的固態酸含量係0.25至0.6毫莫耳/克。
6. 如申請專利範圍第5項之觸媒，其中該載體組成分的固態酸含量係0.27至0.5毫莫耳/克。
7. 如申請專利範圍第2項之觸媒，其中該觸媒的比表面積係25至60平方米/克。
8. 如申請專利範圍第1項之觸媒，其中該載體組成分是鈦

氧化物。

9. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中該載體組成分是鈦氧化物、鋯氧化物和鐵氧化物的一混合物。
10. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒，其中該催化活性組成分是该貴重金屬或錳化合物。
11. 一種如申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之觸媒於廢水處理的用途。
12. 如申請專利範圍第 11 項之用途，其中該廢水處理方法係藉由溼式氧化作用來進行。

第 1 圖





第 2 圖