

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3875552号
(P3875552)

(45) 発行日 平成19年1月31日(2007. 1. 31)

(24) 登録日 平成18年11月2日(2006. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/42 (2006. 01)

B O 1 J 23/42 M

B O 1 J 23/44 (2006. 01)

B O 1 J 23/44 M

B O 1 J 23/46 (2006. 01)

B O 1 J 23/46 3 O 1 M

B O 1 J 23/62 (2006. 01)

B O 1 J 23/62 M

B O 1 J 23/656 (2006. 01)

B O 1 J 23/64 1 O 4 M

請求項の数 6 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-392465 (P2001-392465)
 (22) 出願日 平成13年12月25日(2001. 12. 25)
 (65) 公開番号 特開2002-253966 (P2002-253966A)
 (43) 公開日 平成14年9月10日(2002. 9. 10)
 審査請求日 平成16年1月15日(2004. 1. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-402511 (P2000-402511)
 (32) 優先日 平成12年12月28日(2000. 12. 28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 100075409
 弁理士 植木 久一
 (74) 代理人 100067828
 弁理士 小谷 悦司
 (72) 発明者 塩田 祐介
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
 の1 株式会社日本触媒内
 (72) 発明者 宮崎 邦典
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
 の1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】排水処理用触媒およびその製造方法並びに排水の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

排水中に含まれる有機および/または無機の被酸化性物質を触媒湿式酸化法によって酸化および/または分解処理する際に用いる固体触媒であって、活性炭を含有すると共に、該活性炭に下記(a)成分を担持させた後、下記(b)成分を担持させることによって、下記(a)成分および(b)成分を触媒成分として含有することを特徴とする排水処理用触媒。

(a) 成分: T i , Z r , C e , P r , S n , および B i よりなる群から選択される1種以上の元素

(b) 成分: P t , P d および R u よりなる群から選択される1種以上の元素

10

【請求項2】

前記(a)成分を含有させたときにおける0.1~10 μ mの細孔径を有する細孔容積が、原料の活性炭の細孔容積と比べて0.01~0.5ml/g減少したものである請求項1に記載の排水処理用触媒。

【請求項3】

前記(a)成分を含有させたときにおける比表面積が、原料の活性炭の比表面積と比べて50~800m²/g減少したものである請求項1または2に記載の排水処理用触媒。

【請求項4】

排水中に含まれる有機および/または無機の被酸化性物質を触媒湿式酸化法によって酸化および/または分解処理する際に用いる固体触媒の製造方法であって、活性炭を含有す

20

ると共に、該活性炭に下記 (a) 成分を担持させた後、下記 (b) 成分を担持させること
によって、下記 (a) 成分および (b) 成分を触媒成分として含有することを特徴とする
排水処理用触媒の製造方法。

(a) 成分 : T i , Z r , C e , P r , S n , および B i よりなる群から選択される 1 種
以上の元素

(b) 成分 : P t , P d および R u よりなる群から選択される 1 種以上の元素

【請求項 5】

排水中に含まれる有機および / または無機の被酸化性物質を触媒湿式酸化法によって酸化
および / または分解処理して排水を処理するに当たり、50 以上 180 以下の処理
温度、該排水が液相を保持する圧力で、酸素含有ガスを供給すると共に、請求項 1 ~ 3
のいずれかに記載の排水処理用触媒を用いて排水を処理することを特徴とする排水の処理
方法。

10

【請求項 6】

排水を処理した後の排気ガス中の酸素濃度を 0 ~ 5 v o l % の範囲に維持して操業する
請求項 5 に記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機および / または無機の被酸化性物質を含む排水を触媒湿式酸化法によって
処理する際に、これらの物質を効果的に酸化分解できる排水処理用触媒、およびこうした
触媒の製造方法、並びに比較的低温・低圧で効率良く、長期間安定的に排水を処理する
ことができる触媒湿式酸化法による排水の処理方法等に関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

有機や無機の被酸化性物質を含有する排水を処理する方法としては、例えば生物学的処理
法や湿式酸化法などが知られている。このうち生物学的処理法では、排水中の被酸化性物
質を分解するのに長時間を要し、しかも低濃度のものしか処理できないので、排水が高濃
度の場合、適切な濃度に希釈する必要などがあり、これらの為に処理施設の設備面積が広
大になるという欠点がある。また、使用する微生物は気温等の影響を大きく受けるため、
安定した運転を続けることは困難であった。

30

【0003】

一方、湿式酸化法は、高温、高圧下で、しかも酸素の存在下で排水を処理し、排水中の被
酸化性物質を酸化および / または分解処理する方法である。この方法において、反応速度
を速め且つ反応条件を緩和する手段として、例えば酸化物を用いた触媒やこれら酸化物と
貴金属元素等を組み合わせた触媒を使用する触媒湿式酸化法等が提案されている。

【0004】

しかしながら、この方法で排水中に含有する種々の被酸化性物質を酸化および / または分
解処理して排水を浄化するには、170 以上の処理温度で処理する必要があり、このた
め処理圧力も 1 M P a (G a u g e) を越える圧力が必要であることが多かった。例えば
、特開平 11 - 347574 号には、チタニアに白金を担持した触媒を用い、170 の
処理温度下で酢酸を湿式酸化処理する方法が提案されているが、この技術では依然として
比較的高温の処理条件が必要であり、さらに排水の高度処理が可能で、且つ低温・低圧の
処理条件である排水の処理方法が望まれていた。

40

【0005】

こうしたことから本発明者らは、新規触媒の開発および新規処理方法について従来から検
討してきた。その結果、より反応条件を緩和できる手段の 1 つとして、活性炭を含有した
固体触媒を用いた場合には、170 未満の低温で且低圧の処理条件下で、有機や無機の
被酸化性物質に対して特異的に高活性であることが確認できた。

【0006】

ところで、従来の活性炭を含有した固体触媒を用いた場合には、従来の湿式酸化条件下で

50

は活性炭自身が燃焼する問題が存在し、このため活性炭を湿式酸化用触媒として実用化することは不可能であった。即ち、従来の活性炭を含有した触媒を用いた場合は、170以上の処理温度の下で使用したときに、触媒の耐熱性に問題が多く、初期には高活性の触媒性能を示しても、わずか100時間にも満たない程度で劣化していたのである。このため、このような触媒の実用化は不可能であった。一方、170未満の処理温度においても、その使用方法を十分考慮しなかった場合には、従来の活性炭を含有した触媒では供給した酸素含有ガスによって活性炭自身が燃焼し、わずか100～数百時間程度の使用でも触媒が劣化した。このため、実際に排水を処理する湿式酸化処理装置において、この活性炭を含有した触媒の使用は不可能であった。

【0007】

10

また特開平11-179378号には、貴金属を担持した活性炭触媒を用いて炭素数が1つに限定された含酸素有機化合物を100以下の温度で酸化分解させる方法が記載されているが、炭素数が2つ以上の有機化合物や無機化合物の処理に対しては適用することができない。また貴金属担持活性炭触媒の耐久性（耐熱性）に対しても十分検討されているものではなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであって、その目的は、有機および/または無機の被酸化性物質を含む排水を触媒湿式酸化法によって処理する際に、これらの物質を効果的且つ安定的に酸化分解できる排水処理用触媒、およびこうした触媒の製造方法、並びに比較的低温・低圧で効率良く、長期間安定的に排水を処理することができる触媒湿式酸化法による排水の処理方法等を提供することにある。

20

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成し得た本発明の排水処理用触媒とは、排水中に含まれる有機および/または無機の被酸化性物質を触媒湿式酸化法によって酸化および/または分解処理する際に用いる固体触媒であって、活性炭を含有すると共に、下記(a)成分および/または(b)成分を触媒成分として含有する点に要旨を有するものである。

(a)成分：Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Fe, Co, Mn, Al, Si, Ga, Ge, Sc, Y, La, Ce, Pr, Mg, Ca, Sr, Ba, In, Sn, SbおよびBiよりなる群から選択される1種以上の元素

30

(b)成分：Pt, Pd, Rh, Ru, IrおよびAuよりなる群から選択される1種以上の元素

【0010】

本発明の排水処理用触媒において、上記(a)成分を含有させたとき、0.1～10μmの細孔径を有する細孔容積や比表面積等の物性値は原料の活性炭の物性値と比べて減少したものとなり、前記細孔容積は、原料の活性炭の細孔容積と比べて0.01～0.5ml/g減少したものであることや、前記比表面積は、原料の活性炭の比表面積と比べて50～800m²/g減少したものであることが好ましい。

【0011】

40

本発明の排水処理用触媒を製造するに当たっては、活性炭に前記(a)成分および/または(b)成分を担持して含有させる様にすれば良いが、(a)成分および(b)の両成分を含有させるときには、活性炭に前記(a)成分を担持させた後、前記(b)成分を担持させて製造することが好ましい。これによって、上記(a)、(b)成分による添加効果を最大限に発揮できる触媒形態となる。

【0012】

一方、上記目的を達成することのできた本発明の排水処理方法とは、排水中に含まれる有機および/または無機の被酸化性物質を触媒湿式酸化法によって酸化および/または分解処理して排水を処理するに当たり、50以上180以下の処理温度、該排水が液相を保持する圧力下で、酸素含有ガスを供給すると共に、上記の様な本発明の排水処理用触媒

50

を用いて排水を処理する点に要旨を有するものである。

【 0 0 1 3 】

本発明の排水処理方法においては、触媒を用いて排水を処理した後の排気ガス中の酸素濃度が 0 ~ 5 v o l % の範囲に維持して操業することが好ましい。また、この酸素濃度を上記の様な範囲に維持するためには、上記排気ガス中の酸素濃度を酸素濃度計によって監視し、その変動に応じて酸素含有ガスの供給量を調節もしくは制御することが望ましい。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、湿式酸化法で用いる触媒として最適なものを実現するべく、様々な角度から検討した。その結果、活性炭に上記 (a) 成分および / または (b) を触媒成分として含有する固体触媒であれば、被酸化性物質を酸化・分解処理するのに十分な触媒活性を示すものとなることを見出し、本発明を完成した。

10

【 0 0 1 5 】

本発明の触媒は、上記 (a) 成分や (b) 成分を触媒成分として含有させたものであるが、この様な触媒では活性炭のみからなる触媒に比べて耐熱性が向上したものとなる。こうした効果は、活性炭に上記 (a) 成分または (b) 成分のいずれか一方を含有させるだけでも発揮されるが、好ましくは両成分を含有させることによって耐熱性が格段に向上したものとなる。

【 0 0 1 6 】

こうした本発明の触媒によって、排水処理後における触媒強度の低下が防止されると共に、活性炭が燃焼若しくは粉化することによる触媒量の減少も生じにくくなる。また、触媒表面 (活性炭表面) の耐酸化性が向上し、特に酸化による触媒劣化を防止することができる。そして、これらの相乗効果によって、本発明の排水処理用触媒は、排水中に含まれる被酸化性物質への高い酸化・分解処理効率を長期に亘って維持できるものとなる。

20

【 0 0 1 7 】

本発明の触媒では、上記の様に活性炭に (a) 成分および / または (b) 成分を触媒成分として含有させたものであるが、このうち (a) 成分は、触媒 (活性炭) の耐酸化性を向上させ、酸化による触媒劣化を防止する効果を発揮する。これにより、従来の (a) 成分を含有しない触媒と比較してより高温で排水を処理することが可能となる。また酸素含有ガス量のより多い条件でも排水を処理することが可能となる。従って、排水の処理性能を向上し、より浄化性高く排水を処理できるだけでなく、触媒の耐久性も向上し、排水処理コストの低減効果も有するものである。また、後述する (b) 成分を同時に含有させる場合には、 (b) 成分の触媒活性を向上し、 (b) 成分量が少量でも高い触媒活性を發揮させることができる。具体的には、 (b) 成分をより触媒表面に多く担持することができる。また (b) 成分をより高分散に担持し、 (b) 成分の再凝集および移動などを防止することができる。即ち、触媒活性の向上および耐久性の向上などの作用を持つ助触媒としての効果を発揮する。

30

【 0 0 1 8 】

(a) 成分の含有量 (触媒全体に対する含有量) は、特に限定されないが、固体触媒中に好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 質量 %、より好ましくは 0 . 3 ~ 7 質量 %、更に好ましくは 0 . 5 ~ 5 質量 % 程度とするのが良い。上記触媒 (a) 成分の含有量が、 0 . 1 質量 % 未満になると、これらの元素を含有させる上記効果が発揮されにくく、 1 0 質量 % を超えると担体である活性炭の表面を覆ってしまい比表面積や細孔容積が減少する。また (b) 成分の再凝集および移動などを防止することが困難となる。これらのため、被酸化性物質や酸素などの吸着性能が低下したり、 (b) 成分が (a) 成分中に取り込まれたりし、却って触媒の活性が低下する。

40

【 0 0 1 9 】

尚、これら (a) 成分のうち、特性面で好ましいのは、 T i , Z r , F e , M n , C e および P r であり、より好ましい元素は T i , Z r および F e であり、更に好ましいのは T i および Z r である。また、これらの元素の触媒中に含有される形態については、金属お

50

よび／またはその金属の化合物であれば特に限定されるものではないが、好ましくは水に不溶性若しくは難溶性の金属や化合物であり、より好ましくは水に不溶性若しくは難溶性の金属、酸化物または複合酸化物である。

【0020】

一方、(b)成分は、触媒の主活性成分として、被酸化性物質を酸化・分解するための主たる触媒活性を発現する効果を発揮する。これらの元素の含有量(触媒全体に対する含有量)は、特に限定されないが、固体触媒中に好ましくは0.05～2質量%、より好ましくは0.1～1質量%程度とするのが良い。上記(b)成分の含有量が、0.05質量%未満になると、これらの元素を含有させる効果が発揮されにくく、2質量%を超えるとコスト高となって触媒のコストが高騰するため好ましくない。

10

【0021】

尚、これら(b)成分のうち、特性面で好ましいのは、Pt、PdおよびRuであり、より好ましい元素はPtおよびPdであり、更に好ましいのはPtである。また、これらの元素の触媒中に含有される形態については、金属および／またはその金属の化合物であれば特に限定されるものではないが、好ましくは金属および／または酸化物であり、更に好ましくは金属である。

【0022】

本発明の固体触媒では、上記(a)成分および／または(b)成分の他に活性炭を主体として含有するものである。そして、この活性炭の種類については、特に限定されるものではなく、例えば、木炭、ヤシガラ炭、石炭、コークス、ピート、リグナイト、ピッチなどを原料とするものが挙げられ、またアクリロニトリル系活性炭素繊維やフェノール系活性炭素繊維、セルロース系活性炭素繊維、ピッチ系活性炭素繊維などの炭素繊維系の活性炭であっても良い。このうち、好ましい活性炭は、木炭、ヤシガラ、ピートを原料とするものであり、より好ましくはヤシガラ若しくはピートを原料とするものである。

20

【0023】

また、固体触媒の形状についても、球状、ペレット状、リング状、破碎状、ハニカム状等、様々な形状のものが使用可能であるが、好ましくは球状、ペレット状に成形したものである。

【0024】

本発明の触媒の物性値は、特に限定されるものではないが、好ましくは0.1～10 μ mの細孔径を有する該細孔容積の総和が0.1～0.8ml/gで、且つ比表面積が100～2500m²/gのものが良い。また、0.1～10 μ mの細孔径を有する該細孔容積の総和が0.15～0.6ml/gのものがより望ましく、更に望ましくは0.2～0.5ml/gのものである。また比表面積が、400～1600m²/gのものがより望ましく、更に望ましくは600～1200m²/gのものであり、最も望ましくは700～1100m²/gのものである。これらの規定理由は、下記の通りである。

30

【0025】

排水の湿式酸化処理では、マクロ孔である0.1～10 μ mの触媒細孔径が、排水中に含有される被酸化性物質や酸素の拡散に大きく影響する。このため、0.1～10 μ mの細孔径が多い触媒では、被酸化性物質や酸素の拡散が容易になるので、反応が進行し易くなる。即ち、低温・低圧での処理効率が向上する。これに対して、0.1～10 μ mの細孔径が少ない触媒では、被酸化性物質や酸素の拡散が悪い。このため、被酸化性物質の触媒活性点への吸着が生じ難くなり、効率良く反応が進まなくなるばかりか、酸素が被酸化性物質の分解に効率良く使用されず、余剰酸素で活性炭自身が燃焼し易くなる。一方、0.1～10 μ mの細孔径が非常に多い触媒では、触媒の機械的強度が低下する問題が生じる。このため、0.1～10 μ mの細孔径を有する該細孔容積の総和が、上記範囲の細孔容積である触媒が望ましいものである。

40

【0026】

また触媒の比表面積は、大きいものほど排水中に含有される被酸化性物質の吸着が増加し、これに伴って排水の処理効率が向上する傾向がある。このため、比表面積が小さい触媒

50

は望ましくないものである。但し、触媒の比表面積が非常に大きい触媒では、触媒の機械的強度が低下する問題を生じる。こうしたことから、触媒の比表面積が、上記の範囲の値を有する触媒が望ましいものである。

【0027】

上記物性値は主に活性炭の物性値に左右されるものであるが、活性炭に上記(a)成分を含有させたときには、活性炭が有する物性値よりも若干減少した値となる。従って、触媒自体に上記物性値を満足させる為には、この様な減少も考慮して本発明で用いる活性炭を適切に選択する必要がある。また、この減少量は、熱処理条件等にも影響されるので、適切な減少量となる様に熱処理条件を選ぶ必要がある。

【0028】

活性炭に上記(a)成分を含有させたとき、物性値の減少量は、具体的には0.1~10 μm の細孔径を有する細孔容積では0.01~0.5 ml/g 減少した値となるのが好ましく、より好ましくは0.05~0.4 ml/gの減少した値であり、更には0.1~0.3 ml/gの減少した値となるのが好ましい。また比表面積では、50~800 m^2/g 減少した値となるのが好ましく、より好ましくは100~700 m^2/g 減少した値であり、更には200~600 m^2/g 減少した値となるのが好ましい。

【0029】

上記の様に減少量に好ましい範囲がある理由は、この値(減少量)が被酸化性物質の酸化・分解反応に寄与し難い活性炭の細孔部分を、(a)成分で効果的に蓋できたことを示す値であり、また上述した触媒の物性値とこの値(減少量)とから考慮される物性値を持つ活性炭が触媒に適していることによるものである。細孔容積の減少量が0.01 ml/g より少ない場合および比表面積が50 m^2/g より少ない場合には、被酸化性物質の酸化・分解反応に寄与し難い活性炭の細孔部分が多く存在することになる。このため、触媒の活性や耐久性が低下することになる。また、細孔容積の減少量が0.5 ml/g より多い場合および比表面積の減少量が800 m^2/g より多い場合には、被酸化性物質の酸化・分解反応に寄与し易い活性炭の細孔部分まで減少していることになり、その結果として触媒の活性が低下することになる。

【0030】

本発明の排水処理用触媒の製造は、触媒が活性炭と(a)成分および/または(b)成分を含有する様に製造するならば、特に限定されるものではない。例えば、活性炭に(a)成分および/または(b)成分を担持させても良く、活性炭に(a)成分および/または(b)成分を混合後、成型しても良く、更にはその後(a)成分および/または(b)成分を担持して含有させても良い。しかしながら、製造方法としては、活性炭に(a)成分および(b)成分を担持して含有させる製造方法が好ましい。

【0031】

この活性炭に(a)成分および(b)成分を担持させる方法には、例えば(a)成分を担持させた後、(b)成分を担持させる方法、(b)成分を担持させた後、(a)成分を担持させる方法、或は両成分(a),(b)を同時に担持させる方法等があるが、好ましくは活性炭に(a)成分を担持させた後、(b)成分を担持させて触媒を製造する方法である。これによって上記(a)成分および(b)成分による添加効果を最大限に発揮でき、優れた触媒特性を発揮するものとなる。こうした手順で触媒を製造することによって、触媒特性が優れたものとなる理由については、その全てを説明し得た訳ではないが、おそらく次の様に考えることができる。

【0032】

活性炭に前記(a)成分を担持させた後、前記(b)成分を担持させた場合には、触媒の形態が活性炭の表面や活性炭の細孔の内部に(a)成分が担持され、(b)成分が(a)成分よりも更に外表面近傍および細孔の表面近傍や(a)成分の表面に担持されるものとなる。即ち、(b)成分が触媒の最も外表面近傍に有効に存在することによって、触媒の活性を大きく向上できるものである。即ち、(a)成分の作用によって、被酸化性物質の酸化・分解反応に寄与し難い細孔の奥深くに(b)成分が担持されることを防止できる。

10

20

30

40

50

また (a) 成分が活性炭の表面に分布することにより、(b) 成分が凝集や移動するのを防止する塀としての分散効果の機能を発揮する形態にもなっている。また、(a) 成分が酸素を効果的に (b) 成分に送り、被酸化性物質の酸化・分解反応を促進し、酸素によって活性炭が酸化・劣化されることを防止する形態ともなっている。こうした形態によって、各触媒成分の性能が有効に発揮されることになる。

【0033】

これに対して、(b) 成分を担持してから (a) 成分を担持させた場合、或は両成分 (a)、(b) を同時に担持させた場合には、上記の (a) 成分を担持してから (b) 成分を担持した場合と比較して、(b) 成分が有効に触媒表面に存在せず、触媒の活性が若干低下することになる。

10

【0034】

本発明の触媒の製造方法においては、まず活性炭に (a) 成分を担持させるものであるが、その際 (a) 成分の安定化を図る処理を行なうことが有効である。こうした安定化処理としては、含浸担持法や吸着担持法、或はスプレー法等によって活性炭に (a) 成分を担持させた後、この触媒前駆体を熱処理（乾燥や焼成）することが有効である。この熱処理のときの雰囲気としては、酸化雰囲気（例えば、空気等）であっても不活性ガス雰囲気（例えば窒素等）であっても良いが、活性炭が酸化・劣化されるのを防止できるという観点からして、不活性ガスで焼成することが好ましい。空気中等の酸化性雰囲気では焼成する場合には、その温度は 80 ~ 500 程度であることが好ましく、より好ましくは 150 ~ 400 程度であり、更に好ましくは 200 ~ 300 程度である。また窒素等の不活性ガスで焼成する場合には、その温度は 80 ~ 600 程度が好ましく、より好ましくは 150 ~ 500 程度であり、更に好ましくは 200 ~ 450 程度である。

20

【0035】

一方、(b) 成分を担持した後においても、熱処理等の処理を施してこの成分の安定化を図ることが有効である。この熱処理のときの雰囲気としては、空気中等の酸化雰囲気、不活性ガス雰囲気（例えば窒素等）、或は還元性雰囲気（例えば、水素含有ガス等）であっても良いが、(b) 成分の形態が金属であることがその触媒活性が高くなる傾向があること、および活性炭の水酸基やカルボニル基などの極性基を除去し、疎水性を高くする方が触媒活性が高くなる傾向があるという観点からして、水素含有ガスを用いて還元性雰囲気では焼成することが好ましい。酸化性雰囲気や不活性ガスで焼成する場合には、その温度は 80 ~ 400 程度であることが好ましく、より好ましくは 150 ~ 300 程度である。また水素含有ガスを用いて還元性で焼成する場合には、その温度は 150 ~ 600 程度が好ましく、より好ましくは 200 ~ 500 程度であり、更に好ましくは 250 ~ 450 程度である。尚、上記 (b) 成分を安定化させるには、上記の様な熱処理を施すことが有効であるが、例えば水素化硼素ナトリウム等の還元剤を用いて安定化させることもできる。

30

【0036】

また活性炭に (a) 成分や (b) 成分を担持させる際、(a) 成分や (b) 成分を含有する化合物の形態としては、(a) 成分や (b) 成分を含有する化合物であるならば特に限定されるものではないが、好ましくは水溶性の化合物であり、また好ましくは無機の化合物である。更に、エマルジョン、スラリー或はコロイド状の化合物であっても良く、単体を用いることもでき、適宜適した物質を用いることができる。

40

【0037】

本発明における活性炭を含有する触媒では、処理対象成分（被酸化性物質）に対する吸着性能に優れた触媒が、触媒活性の高い触媒となる傾向がある。このため、本発明における活性炭を含有する触媒の物性値として、処理対象成分（被酸化性物質）に対する吸着性能を上げることが出来る。例えば、排水中の処理対象成分（被酸化性物質）が有機物の場合には、その有機物自身の吸着性能は勿論、その有機物が酸化・分解処理されて生成する被酸化性物質の吸着性能を挙げることが出来る。更に、炭素数 2 以上の有機物が処理対象成分である場合、特に限定されるものではないが、一般に酢酸が湿式酸化処理後に処理液中

50

に残留し易い。このため、酢酸の吸着性能に優れた活性炭を用いて作成した触媒が、有機物に対する触媒活性の高い触媒となる傾向がある。逆に処理対象成分（被酸化性物質）がアンモニアやヒドラジンのようなカチオン性の無機物の場合には、アンモニアの吸着性能に優れた活性炭を用いて作成した触媒が、これらに対して触媒活性の高い触媒となる傾向がある。また、特に限定されるものではないが、処理対象成分に対する吸着性能の優れた触媒に使用した活性炭は、処理対象成分に対する吸着性能の優れた活性炭である傾向がある。このため、本発明に係る触媒を製造するにあたり、使用する活性炭には、処理対象成分に対する吸着性能の優れた活性炭を使用することが望ましい。

【0038】

本発明において、「吸着性能に優れる」とは、例えばある特定の条件下、活性炭の単位量当たりの対象成分の飽和吸着量で表したときに、この量が多いものほど吸着性能に優れるものである。また、ある特定の条件下、活性炭の単位量当たりの対象成分の吸着速度で表し、この速度が早いものほど吸着性能に優れるものである。この吸着速度には初期の吸着速度で表すこともできれば、任意後の吸着速度で表すこともでき、特に限定されるものではない。しかしながら好ましくは、初期の吸着速度で表すことであり、特にこの初期の吸着速度が速い活性炭を使用した場合、触媒の活性が高く、また触媒化した際に吸着性能に優れる触媒となる傾向がある。

【0039】

本発明における活性炭を含有する触媒は、上記のような種々の物性値によって規定することができる。しかし、上記に記載しなかったその他の各種物性値で、本発明に係る活性炭を含有する触媒の範囲が限定されるものではない。この他の各種物性値としては、例えば、各種官能基量、灰分や不純物の量、炭素の構造形態、酸性度、マクロ孔以外（メソ孔、ミクロ孔、サブミクロ孔）の細孔容積量やその比率、また外部比表面積や内部比表面積の値やその比率に関するものなどがある。

【0040】

本発明で対象とする「被酸化性物質」とは、酸化・分解処理によって浄化処理できる有機および/または無機の化合物を意味し、また有機化合物、硫黄化合物、窒素化合物などとも表現することができ、更には特に限定されるものではないが有機ハロゲン化合物や有機燐化合物などであっても良い。具体的には、例えばメタノール、エタノール、アセトアルデヒド、ギ酸、アセトン、酢酸、プロピオン酸、テトラヒドロフラン（THF）、フェノールなどの有機化合物；アンモニア、ヒドラジン、亜硝酸イオン、ジメチルホルムアミド（DMF）、ピリジンなどの窒素化合物；チオ硫酸イオン、硫化ナトリウム、ジメチルスルホキシド、アルキルベンゼンスルホン酸塩などの硫黄化合物、等を挙げることができる。これらは、水中に溶解していても、また懸濁物質として存在していてもよい。

【0041】

次に、本発明の排水処理方法は上記の様な触媒を用いて排水を効率良く処理するものであるが、この方法を図面を用いて説明する。図1は本発明方法を実施する為の処理装置の一構成例を示す概略説明図であるが、本発明方法を実施する為の装置はこうした構成に限定する趣旨ではない。

【0042】

図1において、排水供給源（図示せず）から送られてきた排水は、排水ライン6を通じて排水供給ポンプ5により加熱器3に送られる。また、酸素含有ガス（例えば空気）を酸素含有ガス供給ライン8から導入し、コンプレッサー7で昇圧した後、この酸素含有ガスが酸素含有ガス流量調節弁9によって供給量が調整されつつ、前記加熱器3の手前で排水に供給される様に構成されている。加熱器3によって加熱された排水は、反応塔1への気液入口側の圧力計PIで圧力が測定されつつ酸素含有ガスと共に反応塔1の上部に供給される。

【0043】

反応塔1には、電気ヒーター2が備えられており、この電気ヒーター2によって反応塔1内が所定の温度に保温される様に構成されている。また、反応塔1内には、本発明の固体

10

20

30

40

50

触媒層（図示せず）が充填されており、反応塔１内に供給された排水中に含まれる被酸化性物質が、この固体触媒層を通過する際に酸化および／または分解処理されることになる。この固体触媒層での空間速度は、特に限定されるものではないが、通常、触媒層あたりの空間速度を $0.1 \text{ hr}^{-1} \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ 、より好ましくは $0.2 \text{ hr}^{-1} \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ より更に好ましくは $0.3 \text{ hr}^{-1} \sim 3 \text{ hr}^{-1}$ となるようにすれば良い。空間速度が 0.1 hr^{-1} 未満の場合、排水の処理量が低下し、過大な設備が必要となり、逆に 10 hr^{-1} を超える場合には、排水の酸化・分解処理を十分に発揮することができない。尚、この反応塔１は、反応塔１の上部から酸素含有ガスと共に排水を供給して処理した後、反応塔１の底部から排出するものであり、触媒層における気液の流通方式が気液下向並流のものである。

【００４４】

10

排水が酸化・分解処理された後の処理液は、反応塔１の底部から排出された後処理ライン１０を経て冷却器４で冷却され、圧力制御弁１２から解圧されて排出される。尚、圧力制御弁１２は、圧力コントローラーＰＣで検出された圧力に基づき、反応塔１内が所定の圧力となる様に制御するものである。その後、処理液は気液分離器１１に送られて気液分離される。

【００４５】

気液分離器１１内では、送られてきた処理液を気体（排気ガス）と液体（処理液）に分離され、該排気ガスはガス排出ライン１３から排出されると共に、処理液は処理液排出ポンプ１４によって処理液排出ライン１５を介して排出される。尚、気液分離器１１では、排気ガス中の酸素濃度が酸素濃度計１６によって測定される。また、気液分離器１１内の処理液は、液面コントローラーＬＣによって液面が検出され、一定の液面高さとなる様に前記処理液排出ポンプ１４が制御される。

20

【００４６】

本発明を実施する為の装置において、その反応塔の数、種類、形状等は特に限定されるものではなく、通常の湿式酸化処理に用いられる単管式の反応塔や多管式の反応塔などを用いることができる。しかしながら、排水濃度が高い場合、反応による発熱量が多くなるため、好ましくは多管式で除熱型の反応器とし、発生する熱を除去しながら処理することが望ましい。また逆に排水濃度が薄い場合にも、好ましくは多管式で除熱型の反応器とし、熱を供給しながら処理することが望ましい。更に、複数の反応塔を設置する場合、目的に応じて種々の形状の反応塔を直列または並列にするなど任意の反応塔を任意に配置することが

30

【００４７】

本発明方法は、 50 以上 180 以下の温度範囲で処理を行なうものである。この処理温度が 50 未満であると、有機および／または無機の被酸化性物質の酸化・分解処理を効率的に行うことが困難になる。この処理温度は、好ましくは 80 を超える温度とするのが良く、より好ましくは 100 を超える温度であり、更に好ましくは 110 を超える温度とするのが良い。尚、処理温度が 100 以下であっても、メタノール、ギ酸、ホルムアルデヒド等の炭素数１の有機化合物の高度処理は可能であるが、炭素数２以上の有機化合物の高度処理の為には、 100 を超える反応温度が必要であることが多い。この処理温度が 180 を超えると、活性炭自身の燃焼が生じやすくなるため実用的でなくなる。こうしたことから、処理温度は好ましくは 170 以下とするのが良く、より好ましくは 160 以下、更に好ましくは 150 以下、最も好ましくは 140 以下である。

40

【００４８】

一方、処理圧力は、上記処理温度において排水が液相を保持する圧力であれば良いが、通常は大気圧から 1 MPa (Gauge) 程度である。例えば処理温度が $50 \sim 95$ 以下の場合、排水は大気圧下においても液相状態であることが多いため、経済性の観点から大気圧下でも良いが、処理効率を向上させるためには加圧することが好ましい。また処理温度が 95 を越える場合、大気圧下では排水が気化することが多いため、 $0.2 \sim 1 \text{ MPa (Gauge)}$ 程度に加圧することが好ましい。但し、 1 MPa (Gauge) を越える圧力は、経済性の観点から好ましくない。また処理圧力を過大に上げた場合、処理温度

50

を上げた場合と同じく、活性炭自身の燃焼の問題も生じやすくなる。また触媒の活性低下を生じることもある。このため、加圧する際には前記図 1 に示した様に湿式酸化処理装置（反応塔 1）の出口側に圧力制御弁 12 を設け、反応塔 1 内で排水が液相を保持できるように、処理条件に応じて所定の圧力となる様に適宜調節することが望ましい。また、処理性能および触媒の耐久性を向上するためには、この処理圧力の変動を、 $\pm 20\%$ 以内、より好ましくは $\pm 10\%$ 以内、更に好ましくは $\pm 5\%$ 以内に制御するのが良い。

【0049】

本発明方法においては、排水を処理した後の排気ガス中の酸素濃度を、 $0 \sim 5 \text{ vol} \%$ の範囲に維持することが望ましい。即ち、湿式酸化処理後の排気ガス中の酸素濃度が、 $0 \sim 5 \text{ vol} \%$ の範囲に維持することで排水を高効率で処理することができ、且つ長期間効率よく排水中の被酸化性物質が分解できる。排気ガス中の酸素濃度が $5 \text{ vol} \%$ を超えると、過剰酸素による活性炭の燃焼を生じ、安定的な処理が困難となる。従って、好ましくは排水中の被酸化性物質を酸化・分解処理できる酸素が不足しない状態で処理することが効果的である。このためには、排気ガス中の酸素濃度が $0 \text{ vol} \%$ に近く、且つ酸素の不足しない条件が望ましい。供給する酸素量が不足した場合、その不足量に比例して排水の処理効率が低下することになる。しかしながら、供給される酸素量が若干不足した場合には、活性炭を含有する触媒の活性が却って上昇し、排水の処理効率が更に向上することもある。この場合、触媒の耐久性も最も向上し、長期間の安定した処理が可能となる。このため、湿式酸化処理後の排気ガス中の酸素濃度は、好ましくは $0 \sim 4 \text{ vol} \%$ 、より好ましくは $0 \sim 2 \text{ vol} \%$ 、更に好ましくは $0 \sim 1 \text{ vol} \%$ であることが望ましい。

【0050】

本発明においては、供給する酸素量が若干不足した場合、活性炭を含有する固体触媒の活性が却って上昇し、排水の処理効率の向上することが多い。この要因としては、触媒表面の活性点、例えば活性炭自身の活性点や該活性炭に含有される Pt, Pd, Rh, Ru, Ir および Au などの元素〔前記 (b) 成分〕が還元状態になるために活性の向上することが考えられる。また、酸素の少ない状態では、活性炭が還元されて表面の疎水性が高まり、特に被酸化性物質が有機物の場合、被酸化性物質の活性炭への吸着性能が向上することで排水の処理活性が高くなることなどが考えられる。

【0051】

本発明において、排気ガス中の酸素濃度を $0 \sim 5 \text{ vol} \%$ の範囲に維持するには、前記図 1 に示した様に排気ガス中の酸素濃度を、酸素濃度計 16 を用いて測定し、この測定値に基づき酸素含有ガスの供給量を酸素含有ガス流量調節弁 9 によって調節もしくは制御する様にすれば良い。排気ガス中の酸素濃度を測定する酸素濃度計は、通常酸素の測定に使用できるものであればいずれでも良く、市販の酸素濃度計を用いることができる。この様な酸素濃度計としては、例えばジルコニアの酸素センサーを用いた酸素濃度計、酸素ダンベル式酸素濃度計、ガスクロマトグラフ等が挙げられ、これらはその使用方法により特に限定されるものではない。また酸素含有ガスの供給量を調節もしくは制御する方法も特に限定されるものではなく、例えば前記した酸素含有ガス流量調節弁 9 によって調節もしくは制御することができるが、他の手段であっても良いことは勿論である。

【0052】

また、排水の処理を開始するに際して、初期の酸素含有ガスの供給量は最も適切な供給量よりも少なく供給し、酸素量の若干不足した状態で処理することが望ましい。この場合の排気ガス中の酸素濃度は、 $0 \text{ vol} \%$ になることが予想される。その後、徐々に酸素含有ガスの供給量を最も適切な量に設定することが望ましい。この際、排気ガス中の酸素濃度を測定し、その結果に基づいて酸素含有ガスの供給量を調節もしくは制御することが望ましい。また、排水を処理した後の処理液も分析し、その結果を参考にすることも望ましい。これにより、排水の処理を開始する際に、酸素の供給過剰で触媒が劣化することを防止できる。更に、排水の処理を行なうに際して、触媒の還元処理を少し実施することで、触媒の活性が向上することもある。また実際に排水を処理するに際して、排水の濃度や成分は変化することが多いが、この変化にも容易に対応できるものである。尚、酸素含有ガス

の供給量が少ないことが原因で、排水の処理効率が低い場合などには、排水を処理した後の処理液に対して再度本発明の処理を実施するようにリサイクルすることもでき、その処理液の処理方法が特に限定されるものではない。

【0053】

尚、本発明において「湿式酸化処理後の排気ガス中の酸素濃度」とは、活性炭を含有する固体触媒で排水を処理した直後における気相中の酸素濃度のことを意味し、通常は前記図1に示した様に排水を処理した後の処理液を気液分離処理した際に発生する排気ガス中の酸素濃度のことである。

【0054】

本発明においては、排水中に含まれる有機および/または無機の被酸化性物質を効果的に酸化・分解処理する為には、実際の処理効率に合わせて所定量の酸素含有ガスを供給する必要がある。

10

【0055】

本発明方法においては、排気ガス中の酸素濃度が0～5vol%の範囲に維持して操作することが好ましいが、その為の好ましい具体的制御条件としては、[供給酸素含有ガス中の酸素量]/[排水の処理効率が最大になるときの排水の酸素要求量]（以下、この比の値を「D値」と呼ぶことがある）＝0.8～1.3倍の範囲となるように設定することが挙げられる。即ち、上記の比で示されるD値が0.8～1.3の範囲となる様に、酸素含有ガスの供給量（以下、「酸素供給量」と呼ぶことがある）を調節もしくは制御することにより、処理性能および触媒の耐久性を飛躍的に向上させることができるものである。

20

【0056】

本発明における、この[排水の処理効率が最大になるときの排水の酸素要求量]とは、処理温度、処理圧力、LHSV、気流の流通方式、使用する触媒などの湿式酸化処理条件を一定にした状態で、酸素供給量のみを変化させた場合、排水の排水の処理効率が最大となるときの排水の酸素要求量のことである。従って、このD値は、排水の処理を行なうにあたり、酸素供給量の過不足を示す指標となる。具体的に例示するならば、ある任意の湿式酸化処理条件下、酸素供給量を変化させて排水を処理したときの化学的酸素要求量(COD(Cr))処理効率が最大で90%であった場合、酸素含有ガスが $O_2/COD = 0.9$ の割合で供給されたならば、[供給酸素含有ガス中の酸素量]/[排水の処理効率が最大となるときの排水の酸素要求量]の値(D値)は、1.0である。また、酸素含有ガスが $O_2/COD = 1.0$ の割合で供給されたならば、D値は1.11である。但し、このD値の分母である「排水の処理効率が最大となるときの排水の酸素要求量」は、「排水の処理効率が最大となるときの酸素供給量」と、同量とは限らない。先に例示した酸素供給量が $O_2/COD(Cr) = 0.9$ のときに、COD(Cr)の処理効率が90%で最大であったならば、酸素供給量と「D値の分母」は同量である。しかし、酸素供給量が $O_2/COD(Cr) = 2.0$ のときに、COD(Cr)処理効率が90%で最大の場合もある。このときのD値は、2.22である。

30

【0057】

上記D値が1.3を超えると、酸素供給量が、実際の酸素・分解処理に要する酸素量よりも多くなるため、過剰酸素による活性炭自身の燃焼が生じ易くなる。また、このD値が0.8よりも小さくなると、被酸化性物質の酸化・分解処理に要する酸素量よりも酸素供給量が少なくなり、処理性能が低下するため実用的でない。このD値の好ましい範囲は、0.9～1.2程度であり、より好ましくは0.95～1.1程度である。

40

【0058】

本発明に係る[排水の処理効率が最大となるときの排水の酸素要求量]で記載される「排水の処理効率」とは、例えば排水のCOD処理効率、TOC処理効率、窒素処理効率、BOD処理効率、TOD処理効率もしくは特定物質の処理効率など、排水の浄化目標に応じて種々の処理効率を採用することができ、特に限定されるものではない。

【0059】

本発明で用いることのできる酸素含有ガスとしては、酸素分子を含有するガスであるなら

50

ば特に限定されるものではなく、純酸素ガス、酸素富化ガス、空気等でよいが、価格の安価な空気を使用することが好ましい。また、場合によってはこれらを不活性ガスで希釈して用いることもできる。また、これらのガス以外にも他のプラント等から生じる酸素含有の排ガスも適宜用いることができる。尚、純酸素ガスや酸素濃度 50 vol % 以上の酸素富化ガスは、本発明において活性炭の燃焼を生じ易くなり、また触媒の活性も低下することが多い。しかし、酸素濃度 40 vol % 未満の酸素富化ガス、より好ましくは 35 vol % 未満の酸素富化ガスは、本発明において活性炭の燃焼を生じ難く、なおかつ酸素の排水への溶解性が向上することから、より排水の処理性能が向上することの多いものである。この様な酸素富化ガスの製造方法は特に限定されるものではなく、深冷法や P S A による酸素富化ガスの製造などが挙げられる。また、好ましくは酸素富化膜を用いた製造方法が、コスト的に安価で、操作上も簡便で、なおかつ必要以上に酸素濃度が高濃度にならないことから、安全上からも望ましい。また酸素含有ガスに変えて、過酸化水素水なども使用することができるものである。

10

【0060】

本発明において、触媒を充填した触媒層における気液の流通方法は、特に限定されるものではなく、処理後の排気ガス中の酸素濃度が 0 ~ 5 vol % の範囲となるようにすれば、安定的に効率よく処理することができるが、より好ましい方法としては、前記図 1 に示した様な気液下向並流で流す方法が挙げられる。気液を下向きに下向並流で流すことで、気液の接触効率が向上して酸素の溶解量が増加すること、および液と触媒の接触効率が向上するため、処理効率が向上するものと考えられる。また、気液を並流に流すと、触媒層入口部分で被酸化性物質を多量に含有する液と酸素濃度の高いガスが接触するため、活性炭自身の燃焼を抑制するものと考えられる。これに対し、気液を向流で流す方法では、逆に被酸化性物質の量が減少した液の触媒層出口付近で酸素濃度の高いガスが触媒と接触するため、活性炭の燃焼を生じ易くなり、また触媒の活性も低下することが多い。

20

【0061】

また気液を上向きに上向並流で流す方法では、湿式酸化処理を大気圧から 1 MPa (Gauge) の処理圧力範囲で処理する多くの場合、供給酸素量が理論酸素要求量の 1 . 5 倍以上、より好ましくは 2 . 0 倍以上であると処理性能が向上して望ましい。このため、本発明にかかる活性炭を含有する触媒を用いて排水の処理を行った場合、排気ガス中の酸素濃度が 0 ~ 5 vol % の範囲となるように酸素供給量を抑えたのでは、処理性能のあまり向上しないことがある。尚、上記「理論酸素要求量」とは、排水中の被酸化性物質を酸化・分解処理によって水、炭酸ガス、窒素ガスやその他無機塩のような灰分などまで酸化・分解するのに必要な酸素量のことである。

30

【0062】

本発明において、酸素含有ガスの供給方法は、特に限定されるものではなく、例えば触媒層の手前から全ての酸素含有ガスを供給してもよいが、好ましくは酸素含有ガスを分割して供給する方法が挙げられる。酸素含有ガスを分割して供給した場合、触媒層入口部での酸素量が触媒層の前から酸素含有ガスを全量供給した場合と比較して少なくすることができる。このため、活性炭自身の燃焼をより抑制することができ、なおかつ触媒の活性もより向上することがある。これにより、触媒をより長期間にわたって安定して使用することができ、排水の処理効率が高く維持することができる。また、分割して酸素含有ガスを供給する場合の供給位置は、触媒層の前および触媒層の途中の 1 カ所以上であればよい。この場合、触媒層途中の酸素含有ガス供給口手前での酸素濃度は、特に限定されるものではないが、好ましくは 0 ~ 5 vol %、より好ましくは 0 ~ 3 vol % であることが望ましい。このように酸素濃度を抑えることで、より触媒を安定して使用することができる。

40

【0063】

尚、酸素含有ガスを分割供給する場合には、触媒層の途中で酸素含有ガスを供給するのに予め酸素濃度を測定しておき、この結果に基づいて供給酸素含有ガス量を決定してもよい。また分割供給する酸素含有ガスの酸素濃度が異なってもよく、特に限定されるものではない。

50

【0064】

本発明において「酸化・分解処理」とは、酢酸を二酸化炭素と水にする酸化分解処理、酢酸を二酸化炭素とメタンにする脱炭酸分解処理、尿素をアンモニアと二酸化炭素にする加水分解処理、アンモニアやヒドラジンを窒素ガスと水にする酸化分解処理、ジメチルスルホキシドを二酸化炭素、水、硫酸イオンなどの灰分にする酸化および酸化分解処理、ジメチルスルホキシドをジメチルスルホンやメタンスルホン酸にする酸化処理などが例示され、要するに易分解性の被酸化性物質を窒素ガス、二酸化炭素、水、灰分などにまで分解する処理や、難分解性の有機物や窒素化合物を低分子量化する分解処理、もしくは酸化する酸化処理など種々の酸化および／または分解を含む意味である。

【0065】

10

本発明では、酸素含有ガス供給下で50以上の水を触媒層に通過させることは、活性炭自身の燃焼を生じるため、触媒の耐久面から好ましくない。また、触媒の活性面からも、酸素含有ガス供給下、50以上で水運転を実施すると、排水に切り替えたときの処理活性が大きく低下する。このため、装置のスタートアップ時、及び停止時において、装置内温度が50以上では、触媒の耐久性および活性を向上させるために、被酸化性物質を含有した液を供給もしくは循環させる必要がある。従って、50以下で、被酸化性物質を含有した液と水を置換することが望ましい。

【0066】

本発明ではスタートアップ時に、まず易分解性の被酸化性物質を含有する液、例えばメタノール含有液を触媒層に導入し、その後、50以上、好ましくは80以上に加熱した後、処理対象排水に切り替えて排水の処理を行うことで触媒活性を高く維持することができる。尚、処理対象排水が易分解性の被酸化性物質を含有する場合には、始めから排水を触媒に導入することができる。

20

【0067】

また、酸化・分解処理性能の低下した触媒を賦活する方法として、短時間熱処理を実施することで触媒に吸着した物質が脱着したり、また酸化・分解処理されるため、触媒の活性を再活性化することが可能である。このときの熱処理温度としては、通常の排水処理条件よりも5～100ほど高い温度が適宜選択され、好ましくは10～60、より好ましくは15～40ほど昇温することが望ましい。但し、200未満で実施する必要がある、200以上の場合には、逆に活性炭自身の燃焼により、触媒活性の低下することが多い。また熱処理の時間も特に限定されるものではないが、1～100時間程度で適宜選択され、好ましくは3～50時間、より好ましくは5～24時間程度である。

30

【0068】

また、酸化・分解処理性能の低下した触媒を賦活する方法として、触媒の還元処理を実施する方法もある。具体的には、酸素含有ガスの不供給下もしくは酸素含有ガスの供給不足条件下で、排水もしくは易分解性の被酸化性物質含有液を、活性炭を含有する触媒に供給し、熱処理することで、触媒の活性を再活性化することが可能である。このときの処理温度としては、通常の排水処理温度と同じ、もしくは適度に高くても良く、特に限定されるものではないが、液中の被酸化性物質が酸素存在下であれば酸化・分解処理される温度であることが必要であり、300未満で実施することが望ましい。また処理時間も特に限定されるものではないが、1～100時間程度で適宜選択され、好ましくは3～50時間、より好ましくは5～24時間程度である。

40

【0069】

更に、本発明では、触媒湿式酸化処理後の処理水に含まれる有機酸（酢酸等）やアンモニア等の被酸化性物質を、ポリアミド系複合膜などの高脱塩率を有する逆浸透膜を用いて処理することができる。このとき、逆浸透膜を透過した液は、被酸化性物質をほとんど含まない排水であり、高度処理が可能となる。一方、逆浸透膜の非透過液は、有機酸やアンモニア等の被酸化性物質を濃縮して含有するため、再度湿式酸化処理等の排水を実施することで排水の高度処理が可能となるものである。

【0070】

50

本発明では、触媒湿式酸化処理後の処理水を生物学的処理することもできる。上記本発明を実施した後においては、排水中の有害物質の多くは分解され、COD成分等もかなり低減されている。しかも、本発明に係る処理後の処理液中のCOD成分および窒素化合物等は、生物学的処理によって非常に分解処理され易い物質であるため、生物学的処理した際の負担が非常に小さいものとなる。

【0071】

本発明において、触媒の耐久性を更に高める方法として、活性炭を含有する触媒を複数の容器に分割して、反応塔に充填し、なおかつこれらを抜き出す場合にも、該容器にこれらを充填した状態で反応塔から抜き出す方法が挙げられる。固体触媒を使用した排水の処理方法において、触媒層の出口部に比べ入口部では、触媒反応が過剰に生じ易くなる。このため、特に入口部付近において局部的に過剰加熱（ホットスポット）などが生じて、触媒の機械的強度や活性の低下が多くなる。従って、触媒を容器に充填した状態で反応塔に設置する方法を採用することで、触媒を交換する際に反応塔内の触媒を全量交換する必要はなくなり、触媒交換や触媒充填の作業性を上げることができ、またより長期間触媒を使用することも可能となる。

10

【0072】

本発明に係る排水の処理方法では、排水処理装置の固体触媒層の形式を流動層式（流動床式）とすることもできる。固体触媒を用いた湿式酸化処理において、本発明に係る活性炭を含有する触媒を用いた場合、従来の固体触媒を使用した場合と比較して、より容易に流動層式の排水処理装置を採用することができる。流動層式の排水処理装置では、反応によるホットスポットを生じ難いことから、固定層式（固定床式）の装置と比較してより高濃度の排水処理が可能である。また活性炭を含有する触媒の劣化を生じ易い排水においても、その装置の特性から処理が容易となる。これは、流動層式の排水処理装置では、劣化した廃触媒を抜き出しつつ、新触媒もしくはリサイクルした触媒を追加することが可能となるためである。従来、固体触媒を用いた湿式酸化処理では、触媒劣化の原因として、固体触媒中の活性成分が固定床の後方に移動する問題があった。この問題に関しても流動層式の装置では、固体触媒自身が移動することから解決できるものである。また流動層式とした場合、固定層式で通常採用する固体触媒よりも粒径の小さなものを採用することができ、より気液との接触効率も向上できることから、処理性能も向上できる。また流動層式とした場合、固定層式では処理困難であった若干の固形物を含有する排水においても、反応塔が閉塞する問題を生じ難いことから処理可能になり、処理可能な対象排水の範囲をより広げることができるものである。

20

30

【0073】

この流動層式の装置とした場合、特に限定されるものではないが、反応塔は1塔であっても良いし、複数塔であっても良く、操作性および設備費の面からは1塔の方が望ましい。また、特に限定されるものではないが、反応塔内部は1室であっても良いが、バッフル板等で複数室（多段）に分割されている方がより処理性能が向上し、また運転の制御面からも望ましい。

【0074】

本発明で処理される排水の種類は特に限定されず、例えば化学プラント、電子部品製造設備、食品加工設備、金属加工設備、金属メッキ設備、印刷製版設備、写真設備などの各種産業プラントからの排水や、更に火力発電や原子力発電などの発電設備などからの排水でもよい。具体的にはEOG製造設備、メタノール、エタノール、高級アルコールなどのアルコール製造設備からの排水、特にアクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステルなどの脂肪族カルボン酸やそのエステル、あるいはテレフタル酸、テレフタル酸エステルなどの芳香族カルボン酸もしくは芳香族カルボン酸エステルの製造プロセスから排出される有機物含有排水が例示される。また、アミン、イミン、アンモニア、ヒドラジン等の窒素化合物を含有している排水でも良い。またチオ硫酸イオンや硫化物イオン、ジメチルスルホキシド等のイオウ化合物を含有している排水でもよい。また下水やし尿などの生活排水であっても良い。或は、ダイオキシン類やフロン類、フタル酸ジエ

40

50

チルヘキシル、ノニルフェノールなどの有機ハロゲン化合物や環境ホルモン化合物などの有害物質を含有している排水でも良い。また、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類を含有する排水でも良い。このときのホルムアルデヒドの含有量としては、0.1～5質量％程度であることが好ましい。

【0075】

以下、実施例によって本発明の作用効果をより具体的に示すが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更することはいずれも本発明の技術範囲に含まれるものである。

【0076】

【実施例】

（触媒調製例1）

触媒調製には、平均直径4mm、平均長さ5.5mmL、比表面積がBET法で1200m²/g、0.1～10μmの細孔径を有する該細孔の容積の総和（以下、「細孔容積」と略称する）が水銀圧入法で0.63ml/gのペレット状成形活性炭担体を用いた。該担体には、硫酸チタニルの水溶液を含浸調製法で担持し、窒素雰囲気下90℃で乾燥後、更に窒素雰囲気下400℃で3時間焼成を行なった。

【0077】

得られた担体には、更に硝酸白金水溶液を含浸調製法で担持し、窒素雰囲気下90℃で乾燥後、水素含有ガスを用いて300℃で3時間還元焼成処理を行なって触媒を調製した。得られた触媒（以下、この触媒を「A-1」と表記することがある）の主成分および質量比は下記表1に示した。尚、チタンおよび白金は、金属に換算した組成および含有量として表記した。また、触媒「A-1」の平均ペレット強度は、6.4kg/粒であり、且つBET比表面積は900m²/g、細孔容積は0.48ml/gに減少していた。

【0078】

（触媒調製例2～8）

上記触媒調製例1で使用したのと同じ活性炭のペレット状成形担体を用い、該担体に硫酸チタニルに代えて、硝酸ジルコニルの水溶液（触媒調製例2）、硝酸鉄（触媒調製例3）、硝酸マンガン（触媒調製例4）、硝酸セリウム（触媒調製例5）、硝酸プラセオジウム（触媒調製例6）、硫酸錫（触媒調製例7）、硝酸ビスマス（触媒調製例8）の夫々を含浸調製法で担持した以外は、触媒調製例1で使用したのと同じ硝酸白金水溶液を用い、同じ方法で各触媒を調製した。

【0079】

得られた触媒（以下、これらの触媒を夫々「A-2」～「A-8」と表記することがある）の主成分および質量比は下記表1に示した。尚、触媒A-2～A-8の平均ペレット強度は、A-1とほぼ同じで、且つBET比表面積および細孔容積もほぼ同程度に減少していた。

【0080】

（触媒調製例9）

触媒調製例1で使用したのと同じ活性炭のペレット状成形担体を用い、該担体に硫酸チタニルの水溶液を担持せず、触媒調製例1で使用したのと同じ硝酸白金水溶液だけを担持した以外は、触媒調製例1で使用したのと同じ方法で比較用触媒を調製した。

【0081】

得られた触媒（以下、この触媒を「A-9」と表記することがある）の主成分および質量比は下記表1に示した。尚、触媒A-9の平均ペレット強度は、A-1とほぼ同じであり、且つBET比表面積および細孔容積は活性炭の担体とほぼ同じであった。

【0082】

（触媒調製例10）

触媒調製例1で使用したのと同じ活性炭のペレット状成形担体を用い、該担体に触媒調製例1で使用したのと同じ硫酸チタニルの水溶液を同じ方法で担持し、硝酸白金水溶液を担持しなかった以外は、触媒調製例1で使用したのと同じ方法で比較用触媒を調製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

得られた触媒（以下、この触媒を「A - 1 0」と表記することがある）の主成分および質量比は下記表 1 に示した。尚、触媒 A - 1 0 の平均ペレット強度は、A - 1 とほぼ同じであり、且つ B E T 比表面積および細孔容積も A - 1 とほぼ同じ程度に減少していた。

【 0 0 8 4 】

（触媒調製例 1 1 および 1 2）

触媒調製例 1 で使用したのと同じ活性炭のペレット状成形担体を用い、該担体に触媒調製例 1 で使用したのと同じ硫酸チタニルの水溶液を同じ方法で担持し、更に硝酸白金水溶液に代えて、硝酸パラジウム水溶液（触媒調製例 1 1）、または硝酸ルテニウム（触媒調製例 1 2）を、触媒調製例 1 と同じ方法で担持して各触媒を調製した。

10

【 0 0 8 5 】

得られた触媒（以下、これらの触媒を夫々「B - 1」、「B - 2」と表記することがある）の主成分および質量比は下記表 1 に示した。尚、触媒 B - 1 および B - 2 の平均ペレット強度は、A - 1 とほぼ同じであり、且つ B E T 比表面積および細孔容積も A - 1 とほぼ同じ程度に減少していた。

【 0 0 8 6 】

（触媒調製例 1 3 および 1 4）

触媒調製例 1 で使用したのと同じ活性炭のペレット状成形担体を用い、該担体に硫酸チタニルの水溶液を担持せず、触媒調製例 1 3 では硝酸白金水溶液に代えて硝酸パラジウム水溶液を触媒調製例 1 と同じ方法で担持し、また触媒調製例 1 4 では硝酸白金水溶液に代えて硝酸ルテニウム水溶液を触媒調製例 1 と同じ方法で担持して比較用触媒を調製した。

20

【 0 0 8 7 】

得られた触媒（以下、これらの触媒を夫々「B - 3」、「B - 4」と表記することがある）の主成分および質量比は下記表 1 に示した。尚、触媒 B - 3 および B - 4 の平均ペレット強度は、A - 1 とほぼ同じであり、且つ B E T 比表面積および細孔容積は、活性炭の担体とほぼ同じであった。

【 0 0 8 8 】

（触媒調製例 1 5 および 1 6）

触媒調製例 1 で使用したのと同じ活性炭のペレット状成形担体を用い、該担体に触媒調製例 1 で使用したのと同じ硫酸チタニルの水溶液を用いて該担体への担持量を変えて同じ方法で担持し、更に触媒調製例 1 で使用したのと同じ硝酸白金水溶液を同じ方法で担持して触媒を調製した。

30

【 0 0 8 9 】

得られた触媒（以下、これらの触媒を夫々「C - 1」、「C - 2」と表記することがある）の主成分および質量比は下記表 1 に示した。尚、触媒 C - 1 および C - 2 の平均ペレット強度は、A - 1 とほぼ同じであった。また、触媒 C - 1 の B E T 比表面積は $1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は $0.55 \text{ ml} / \text{g}$ に減少し、触媒 C - 2 の B E T 比表面積は $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は $0.43 \text{ ml} / \text{g}$ に減少していた。

【 0 0 9 0 】

（触媒調製例 1 7 および 1 8）

触媒調製例 1 で使用したのと同じ活性炭のペレット状成形担体を用い、該担体に触媒調製例 2 で使用したのと同じ硝酸ジルコニルの水溶液を用いて該担体への担持量を変えて同じ方法で担持し、更に触媒調製例 1 で使用したのと同じ硝酸白金水溶液を同じ方法で担持して触媒を調製した。

40

【 0 0 9 1 】

得られた触媒（以下、これらの触媒を夫々「C - 3」、「C - 4」と表記することがある）の主成分および質量比は下記表 1 に示した。尚、触媒 C - 3 および C - 4 の平均ペレット強度は、A - 1 とほぼ同じであった。また、触媒 C - 3 の B E T 比表面積は $1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は $0.54 \text{ ml} / \text{g}$ に減少し、触媒 C - 4 の B E T 比表面積は $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は $0.45 \text{ ml} / \text{g}$ に減少していた。

50

【 0 0 9 2 】

(触媒調製例 1 9)

触媒調製例 1 で使用したのと同じ硫酸チタニル水溶液および硝酸白金水溶液を混合し、この混合液を触媒調製例 1 で使用したのと同じ活性炭のペレット状成形担体に含浸調製法で担持し、窒素雰囲気下 9 0 で乾燥後、更に水素含有ガスを用いて 3 0 0 で 3 時間還元焼成処理を行なって触媒を調製した。

【 0 0 9 3 】

得られた触媒 (以下、この触媒を「 D - 1 」と表記することがある) の主成分および質量比は下記表 1 に示した。尚、触媒 D - 1 の平均ペレット強度は、 A - 1 とほぼ同じで、且つ B E T 比表面積および細孔容積もほぼ同程度に減少していた。

10

【 0 0 9 4 】

実施例 1

前記図 1 に示した装置を使用し、下記の条件で 5 0 0 時間処理を行った。このとき反応塔 1 は直径 2 6 m m 、長さ 3 0 0 0 m m の円筒状のものを使用し、その内部に触媒調製例 1 で調製した触媒 A - 1 を 1 . 0 リットル (4 1 0 g) 充填した。また、処理に供した排水は、化学プラントから排出された排水で、酢酸やプロピオン酸などの有機化合物を多く含有し、C O D (C r) 濃度が、2 5 g / リットルであった。

【 0 0 9 5 】

処理の方法は、排水供給ライン 6 を通して供給された上記排水を排水供給ポンプ 5 で 1 リットル / h の流量で昇圧フィードした後、加熱器 3 で 1 3 0 に加熱して反応塔 1 の上部より供給し、気液下向並流で処理した。また、空気を酸素含有ガス供給ライン 8 より導入し、コンプレッサー 7 で昇圧した後、排気ガスの酸素濃度が 0 . 1 ~ 0 . 5 % となる様に酸素含有ガス流量調節弁 9 で流量を制御して加熱器 3 の手前で該排水に混入した。

20

【 0 0 9 6 】

反応塔 1 では、電気ヒーター 2 を用いて 1 3 0 に保温し、酸化・分解処理を実施した。処理液は、冷却器 4 で冷却した後、圧力制御弁 1 2 から解圧排出し、気液分離器 1 1 で気液分離した。このとき圧力制御弁 1 2 は、圧力コントローラー P C で圧力を検出し、反応塔 1 内が 0 . 4 M P a (G a u g e) の圧力を保持するように制御した。また、気液分離器 1 1 中の排気ガスの酸素濃度は、酸素濃度計 1 6 を用いて測定し、気液分離器 1 1 中の処理液の C O D (C r) 濃度も測定した。尚、反応塔 1 の昇温時には、酸素不足条件下で該排水を反応塔 1 に供給して触媒の劣化を抑制し、反応塔 1 が設定温度に昇温した後、徐々に供給空気量を増加した。

30

【 0 0 9 7 】

得られた排水の処理結果は、下記表 1 に示す通りであり、また排水処理後の触媒の比表面積、細孔容積、細孔径分布、触媒ペレットの強度等は、処理使用前の触媒と特に大きな差は観察されなかった。

【 0 0 9 8 】

実施例 2 ~ 1 9

実施例 1 に記載した触媒調製例 1 で作製した触媒 A - 1 に代えて、触媒調製例 2 ~ 1 9 で作製した触媒 A - 2 ~ A - 1 0 、 B - 1 ~ B - 4 、 C - 1 ~ C - 4 および D - 1 を各々使い、実施例 1 と同じ方法で同じ排水の処理を行った。得られた排水の処理結果は、下記表 1 に示す通りであり、また排水処理後の触媒の比表面積、細孔容積、細孔径分布、触媒ペレットの強度等は、処理使用前の触媒と特に大きな差は観察されなかった。

40

【 0 1 0 0 】

実施例 2 1

前記図 1 に示した装置を使用し、下記の条件で実施例 1 と同様の操作方法で排水の処理を行った。このとき反応塔 1 には、触媒調製例 1 で調製した触媒 A - 1 を 1 . 0 リットル充填した。また、処理に供した排水は、主に蟻酸を含有し、C O D (C r) 濃度が、8 0 0 0 m g / リットルのものであった。そして、処理温度を 9 5 、処理圧力を大気圧下とし、排気ガスの酸素濃度が 0 . 1 ~ 0 . 5 % となる様に空気の供給量を制御した。また排水

50

の供給量は、0.75リットル/ｈとした。得られた排水のCOD(Cr)処理効率は98%であった。また、排水処理後の触媒の比表面積、細孔容積、細孔径分布、触媒ペレットの強度等は、処理使用前の触媒と特に大きな差は観察されなかった。

【0101】

実施例22

実施例21に記載した触媒A-1に代えて、触媒A-9を用いた以外は、実施例21と同様の処理を行なった。この結果、得られた排水のCOD(Cr)処理効率72%であった。また排水処理後の触媒の比表面積、細孔容積、細孔径分布、触媒ペレットの強度等は、処理使用前の触媒と特に大きな差は観察されなかった。

【0102】

10

実施例23

下記の条件で実施例1と同様の操作方法で同じ排水の処理を行なった。反応塔1には、触媒調製例1で調製した触媒A-1を1.0リットル充填した。そして、処理温度を190、処理圧力を2.5MPa(Gauge)とし、排気ガスの酸素濃度が0.1~0.5%となる様に空気の供給量を制御した。また排水の供給量は、2.0リットル/ｈとした。得られた排水のCOD(Cr)処理効率は100%であった。

【0103】

そして500時間経過後、処理温度を130、処理圧力を0.4MPa(Gauge)、排水の供給量を1.5リットル/ｈに変更し、排気ガスの酸素濃度が0.1~0.5%となる様に空気の供給量を制御して実施例1と同じ条件で100時間処理を行なった。

20

【0104】

この結果、得られた排水のCOD(Cr)処理効率は89%であった。また、排水処理後の触媒の比表面積、細孔容積、細孔径分布、触媒ペレットの強度等は、処理使用前の触媒と特に大きな差は観察されなかった。更に、触媒形状の崩壊や触媒量の減少も観察されなかった。

【0105】

実施例24

実施例23に記載した触媒A-1に代えて、触媒C-2とした以外は、実施例23と同じ処理を行なった。この結果、処理温度190時の排水のCOD(Cr)処理効率は100%であった。一方、処理温度130時(100時間)のCOD(Cr)処理効率は93%と、実施例16と同じ処理効率であった。また、排水処理後の触媒の比表面積、細孔容積、細孔径分布、触媒ペレットの強度等は、処理使用前の触媒と特に大きな差は観察されなかった。更に、触媒形状の崩壊や触媒量の減少も観察されなかった。

30

【0106】

実施例25

実施例23に記載した触媒A-1に代えて、触媒A-9を用いた以外は、実施例23と同様の処理を行なった。この結果、処理温度190時の排水のCOD(Cr)処理効率は100%であった。しかし約400時間後、湿式酸化処理装置の液排出口から処理液と共に触媒の粉末の流出が徐々に観察された。また、反応塔1への気液入口側の圧力計PIでの圧力上昇も徐々に観察された。

40

【0107】

そして、500時間経過後、実施例23と同様に処理条件を処理温度130、処理圧力0.4MPa(Gauge)、排水の供給量を1.5リットル/ｈとし、排気ガスの酸素濃度が0.1~0.5となる様に空気の供給量を制御した。即ち、実施例23と同じ条件で処理を行なった。

【0108】

この結果、得られた排水のCOD(Cr)処理効率は37%と実施例23よりも低下していた。また、触媒を抜き出したところ、触媒形状の崩壊や触媒量の減少が観察され、排水処理後の触媒の比表面積は700m²/g、細孔容積は0.41ml/gに減少し、触媒の平均ペレット強度も5.1kg/粒に減少していた。

50

【 0 1 0 9 】

実施例 2 6

下記条件で実施例 1 と同様の操作方法で同じ排水の処理を 5 0 0 時間行なった。このとき反応塔 1 には、触媒調製例 2 で調製した触媒 A - 2 を 1 . 0 リットル充填した。そして、排気ガスの酸素濃度が 1 0 ~ 1 1 % となるように空気の供給量を増加した。即ち、空気供給量を代えた以外は実施例 2 と同じ条件で処理を行なった。

【 0 1 1 0 】

得られた排水の C O D (C r) 処理効率は、1 0 0 時間経過後も 5 0 0 時間経過後も共に 8 7 % であり、安定した処理が可能であった。排水処理後の触媒の比表面積、細孔容積、細孔径分布、触媒ペレットの強度等は、処理使用前の触媒と特に大きな差は観察されなかつた。更に、触媒形状の崩壊や触媒量の減少も観察されなかつた。

10

【 0 1 1 1 】

実施例 2 7

実施例 2 6 に記載した触媒 A - 2 に代えて、触媒 A - 9 を用いた以外は、実施例 2 6 と同様の処理を行なった。この結果、5 0 0 時間経過後、排水の C O D (C r) 処理効率は 2 1 % と実施例 2 6 よりも大きく低下した。

【 0 1 1 2 】

また、約 4 5 0 時間後、湿式酸化処理装置の液排出口から処理液と共に触媒の粉末の流出が徐々に観察され、反応塔 1 への気液入口側の圧力計 P I での圧力上昇も徐々に観察された。また、触媒を抜き出したところ、触媒形状の崩壊や触媒量の減少が観察され、排水処理後の触媒の比表面積は $8 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積は $0 . 4 3 \text{ m l} / \text{g}$ に減少し、触媒の平均ペレット強度も $5 . 5 \text{ k g} / \text{粒}$ に減少していた。

20

【 0 1 1 3 】

実施例 2 8

前記図 1 に示した装置を使用し、下記の条件で実施例 1 と同様の操作方法で排水の処理を行った。このとき反応塔 1 には、触媒調製例 1 で調製した触媒 A - 1 を 1 . 0 リットル充填した。また、処理に供した排水は、ホルムアルデヒドおよびメタノールを含有し、C O D (C r) 濃度が、 $1 0 0 0 0 \text{ m g} / \text{リットル}$ のものであった。そして、処理温度を 7 0 、処理圧力を大気圧下とし、排気ガスの酸素濃度が 1 % 以下となる様に空気の供給量を制御した。また排水の供給量は、1 . 0 リットル / h とした。得られた排水の C O D (C r) 処理効率は 9 3 % であった。また、排水処理後の触媒の比表面積、細孔容積、細孔径分布、触媒ペレットの強度等は、処理使用前の触媒と特に大きな差は観察されなかつた。

30

【 0 1 1 4 】

【表 1】

	触媒名	組成(質量比)	COD (Cr) 処理効率(%)	備考
触媒調製例1	A-1	活性炭/Ti/Pt=98.7/1.0/0.3	92	実施例1
触媒調製例2	A-2	活性炭/Zr/Pt=98.7/1.0/0.3	94	実施例2
触媒調製例3	A-3	活性炭/Fe/Pt=98.7/1.0/0.3	89	実施例3
触媒調製例4	A-4	活性炭/Mn/Pt=98.7/1.0/0.3	71	実施例4
触媒調製例5	A-5	活性炭/Ce/Pt=98.7/1.0/0.3	88	実施例5
触媒調製例6	A-6	活性炭/Pr/Pt=98.7/1.0/0.3	86	実施例6
触媒調製例7	A-7	活性炭/Sn/Pt=98.7/1.0/0.3	62	実施例7
触媒調製例8	A-8	活性炭/Bi/Pt=98.7/1.0/0.3	66	実施例8
触媒調製例9	A-9	活性炭/Pt=99.7/0.3	50	実施例9
触媒調製例10	A-10	活性炭/Ti=99.7/0.3	4	実施例10
触媒調製例11	B-1	活性炭/Ti/Pd=98.7/1.0/0.3	81	実施例11
触媒調製例12	B-2	活性炭/Ti/Ru=98.5/1.0/0.5	67	実施例12
触媒調製例13	B-3	活性炭/Pd=98.7/0.3	47	実施例13
触媒調製例14	B-4	活性炭/Ru=98.5/0.5	38	実施例14
触媒調製例15	C-1	活性炭/Ti/Pt=99.2/0.5/0.3	76	実施例15
触媒調製例16	C-2	活性炭/Ti/Pt=96.7/3.0/0.3	93	実施例16
触媒調製例17	C-3	活性炭/Zr/Pt=99.2/0.5/0.3	80	実施例17
触媒調製例18	C-4	活性炭/Zr/Pt=96.7/3.0/0.3	96	実施例18
触媒調製例19	D-1	活性炭/Ti/Pt=98.7/1.0/0.3	60	実施例19

【0115】

【発明の効果】

本発明は、以上の様に構成されており、有機および/または無機の被酸化性物質を含む排水を処理する際に、これらの物質を効果的に酸化分解できる排水処理用触媒が実現でき、この触媒を用いて適切な条件下で排水を処理することによって、比較的低温・低圧で効率良く、長期間安定的に排水を処理することができる。

【図面の簡単な説明】

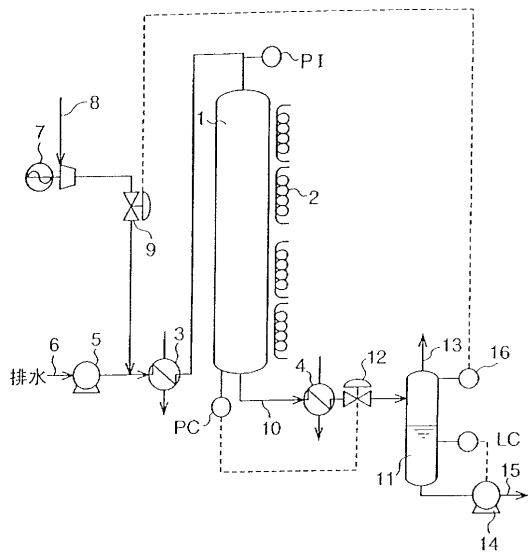
【図1】本発明方法を実施する為の処理装置の一構成例を示す概略説明図である。

【符号の説明】

- 1 反応塔
- 2 電気ヒーター
- 3 加熱器
- 4 冷却器
- 5 排水供給ポンプ
- 6 排水供給ライン
- 7 コンプレッサー

- 8 酸素含有ガス供給ライン
- 9 酸素含有ガス流量調節弁
- 10 処理液ライン
- 11 気液分離器
- 12 圧力制御弁
- 13 ガス排出ライン
- 14 処理液排出ポンプ
- 15 処理液排出ライン
- 16 酸素濃度計

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

B 0 1 J	23/63	(2006.01)	B 0 1 J	23/56	3 0 1 M
B 0 1 J	23/644	(2006.01)	B 0 1 J	23/64	1 0 1 M
B 0 1 J	23/89	(2006.01)	B 0 1 J	23/89	M
B 0 1 J	35/10	(2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 G
B 0 1 J	37/02	(2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 H
C 0 2 F	1/74	(2006.01)	B 0 1 J	37/02	1 0 1 D
			C 0 2 F	1/74	1 0 1
			C 0 2 F	1/74	Z A B

(72)発明者 橋本 高明

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 7 1 5 8 0 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 3 9 7 9 6 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 7 9 3 7 8 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 7 7 6 8 0 (J P , A)

特開平 0 2 - 2 6 5 6 4 7 (J P , A)

特開平 0 2 - 1 1 1 4 9 5 (J P , A)

特開平 0 4 - 0 7 1 6 4 1 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 4 7 5 7 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01J 21/00-38/74

C02F 1/70 -1/78