

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4499557号
(P4499557)

(45) 発行日 平成22年7月7日 (2010.7.7)

(24) 登録日 平成22年4月23日 (2010.4.23)

(51) Int. Cl.

F I

C O 2 F 9/00 (2006.01)

B O 1 D 3/14 (2006.01)

B O 1 D 11/04 (2006.01)

B O 1 D 61/14 (2006.01)

C O 2 F 1/20 (2006.01)

C O 2 F 9/00 5 O 4 E

C O 2 F 9/00 5 O 1 B

C O 2 F 9/00 5 O 1 C

C O 2 F 9/00 5 O 1 D

C O 2 F 9/00 5 O 1 F

請求項の数 22 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-513191 (P2004-513191)
 (86) (22) 出願日 平成15年6月18日 (2003.6.18)
 (65) 公表番号 特表2005-534469 (P2005-534469A)
 (43) 公表日 平成17年11月17日 (2005.11.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/ZA2003/000081
 (87) 国際公開番号 W02003/106354
 (87) 国際公開日 平成15年12月24日 (2003.12.24)
 審査請求日 平成18年6月1日 (2006.6.1)
 (31) 優先権主張番号 60/390,684
 (32) 優先日 平成14年6月18日 (2002.6.18)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 2002/4848
 (32) 優先日 平成14年6月18日 (2002.6.18)
 (33) 優先権主張国 南アフリカ (ZA)

(73) 特許権者 500159211
 サソール テクノロジー (プロプライエタ
 リー) リミテッド
 南アフリカ国 ヨハネスブルグ, ローズバ
 ンク, スターデイ アベニュー 1
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順
 (74) 代理人 100122437
 弁理士 大宅 一宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィッシャー-トロブシュ法由来水の精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素含有炭化水素、脂肪族、芳香族及び環状炭化水素並びに無機化合物を含むフィッシャー-トロブシュ反応水から精製水を製造する方法であって、前記精製水が 20 ~ 500 mg / l の COD、6.0 ~ 9.0 の pH、250 mg / l 未満の浮遊固形分及び 600 mg / l 未満の総溶存固形分を有する水系流であり、前記方法が、

a) 前記フィッシャー-トロブシュ反応水から非常に低い沸点を有する化合物及び溶存ガスを除去するための脱気と、その後の、前記フィッシャー-トロブシュ反応水から少なくともある割合の非酸性酸素含有炭化水素を除去して一次水富化流を生成させるための蒸留とを含む、一次処理段階、

b) 前記一次水富化流の少なくとも一部から、少なくともある割合の酸性酸素含有炭化水素を除去して二次水富化流を生成させるための生物学的処理を含む、二次処理段階、及び

c) 前記二次水富化流の少なくとも一部から、少なくともいくらかの固形分を除去するための固-液分離を含む、三次処理段階の工程を少なくとも含む前記方法。

【請求項 2】

前記非酸性酸素含有炭化水素が、アルコール、アルデヒド及びケトンを含む群より選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記酸性酸素含有炭化水素が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸及びオクタン酸を含む群より選択される請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記生物学的処理が、嫌気性処理及び好気性処理のいずれか又は両方を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記好気性処理法が、活性汚泥法、生物学的エアレーションフィルター、散水ろ床処理装置、接触回転板処理装置、高速小型反応器、膜型バイオリアクタ及び流動床反応器を含む群より選択される請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記嫌気性処理法が、上向流式嫌気性汚泥ブランケット (UASB) 法、固定床系、流動床反応器、攪拌槽型反応器、膜型バイオリアクタ及び邪魔板付き反応器を含む群より選択される請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記三次処理段階が、生物学的処理中に生成した前記二次水富化流から浮遊物質を除去する請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記浮遊物質の除去が、砂濾過、膜分離、凝集剤の使用ありでの沈降、凝集剤の使用なしでの沈降、凝集剤の使用ありでの気泡浮上分離法、凝集剤の使用なしでの気泡浮上分離法及び遠心分離を含む群より選択される一つ以上の方法により達成される請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記膜分離法が、精密濾過及び限外濾過のいずれか又は両方を含む請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

酸素含有炭化水素、脂肪族、芳香族及び環状炭化水素並びに無機化合物を含むフィッシャー - トロプシュ反応水から高精製水を製造する方法であって、前記高精製水が 50 mg / l 未満の COD、6.0 ~ 9.0 の pH、50 mg / l 未満の浮遊固形分及び 100 mg / l 未満の総溶存固形分を有する水系流であり、前記方法が、

a) 前記フィッシャー - トロプシュ反応水から非常に低い沸点を有する化合物及び溶存ガスを除去するための脱気と、その後の、前記フィッシャー - トロプシュ反応水から少なくともある割合の非酸性酸素含有炭化水素を除去して一次水富化流を生成させるための蒸留とを含む、一次処理段階、

b) 前記一次水富化流の少なくとも一部から、少なくともある割合の酸性酸素含有炭化水素を除去して二次水富化流を生成させるための生物学的処理を含む、二次処理段階、

c) 前記二次水富化流の少なくとも一部から、少なくともいくらかの固形分を除去して三次水富化流を生成させるための固 - 液分離を含む、三次処理段階、及び

d) 前記三次水富化流の少なくとも一部から、少なくともいくらかの溶存塩及び有機成分を除去するための溶存塩及び有機物除去段階を含む、最終処理段階の工程を少なくとも含む前記方法。

【請求項 11】

前記非酸性酸素含有炭化水素が、アルコール、ケトン及びアルデヒドを含む群より選択される請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記酸性酸素含有炭化水素が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸及びオクタン酸を含む群より選択される請求項 10 又は 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記生物学的処理が、嫌気性処理及び好気性処理のいずれか又は両方を含む請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記好気性処理法が、活性汚泥法、生物学的エアレーションフィルター、散水ろ床処理装置、接触回転板処理装置、高速小型反応器、膜型バイオリアクタ及び流動床反応器を含む群より選択される請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記嫌気性処理法が、上向流式嫌気性汚泥ブランケット (U A S B) 法、固定床系、流動床反応器、攪拌槽型反応器、膜型バイオリアクタ及び邪魔板付き反応器を含む群より選択される請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記三次処理段階が、生物学的処理中に生成した前記二次水富化流から浮遊物質を除去する請求項 1 0 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 1 7】

前記浮遊物質の除去が、砂濾過、膜分離、凝集剤の使用ありでの沈降、凝集剤の使用なしでの沈降、凝集剤の使用ありでの気泡浮上分離法、凝集剤の使用なしでの気泡浮上分離法及び遠心分離を含む群より選択される一つ以上の方法により達成される請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記膜分離法が、精密濾過及び限外濾過のいずれか又は両方を含む請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

残留有機種が、前記最終処理段階において、化学的酸化、紫外線光により発生させたフリーラジカル、吸着及び / 又は吸収法を含む群より選択される一つ以上の方法により除去される請求項 1 0 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 2 0】

前記吸着及び / 又は吸収法が、活性炭処理及び有機系スカベンジャー樹脂の使用のいずれか又は両方を含む請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

二次処理及び / 又は他の工業汚水の同時処理に由来する溶存塩が、前記最終処理段階において、イオン交換、逆浸透、ナノ濾過及び化学的沈殿法を含む群より選択される一つ以上の方法により低減される請求項 1 0 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 2】

30

前記化学的沈殿法が、高温石灰軟化及び低温石灰軟化のいずれか又は両方により選択される請求項 2 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

[発明の分野]

本発明は、種々の炭素質物質を供給原料として使用するフィッシャー - トロプシュ合成中に生成する水の精製に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

40

[発明の背景]

本出願人は、天然ガス及び石炭などの炭素質供給原料から水を合成する方法を知得し、該方法によりまた、炭化水素を生成させる。

【0 0 0 3】

かかる方法の 1 つはフィッシャー - トロプシュ法であり、その主生成物は水と、これよりは少ない、オレフィン、パラフィン、ワックス及び酸素含有体 (oxygenate) などの炭化水素である。この方法に関し、例えば、マーク・ドライ (Mark Dry) による「フィッシャー - トロプシュ法の技術 (Technology of the Fischer-Tropsch process)」(Catal. Rev. Sci. Eng., Volume 23 (1&2), 1981) の第 2 6 5 ~ 2 7 8 頁など、数多くの参考文献がある。

50

【 0 0 0 4 】

フィッシャー - トロブシュ法の生成物は、例えば、水素化処理によりさらに処理され、合成石油、オレフィン、溶剤、潤滑油、工業用油又は鉱油、ワックス状炭化水素、窒素及び酸素含有化合物、自動車用ガソリン、ディーゼル燃料、ジェット燃料及び灯油などの製品が製造され得る。潤滑油としては、自動車油、ジェット油、タービン油及び金属加工用油が挙げられる。工業用油としては、削井用液(well drilling fluid)、農業用油及び熱伝導流体が挙げられる。

【 0 0 0 5 】

炭素質供給原料が見出されるある特定の地域では、水は供給不足であり、比較的高価な産物である。また、環境上の懸念により、フィッシャー - トロブシュ法由来の汚染水を自然水路や海洋に廃棄することができず、それにより炭素質供給原料の供給源地で、使用可能な水を製造及び回収することに対し、賛成論が唱えられている。

10

【 0 0 0 6 】

炭素質供給原料としては、石炭及び天然ガスが典型的に挙げられ、これらは、フィッシャー - トロブシュ合成中に炭化水素、水及び二酸化炭素に変換される。当然、例えば、海洋堆積物(mineral deposit)中に見出されるメタンハイドレートなどの他の炭素質供給原料もまた使用することができる。

【 0 0 0 7 】

フィッシャー - トロブシュ法中に生成する水は、本発明に従って精製する前に、フィッシャー - トロブシュ生成物から水富化流(water enriched stream)を単離することを目的とする予備分離に典型的に供される。

20

【 0 0 0 8 】

予備分離プロセスには、フィッシャー - トロブシュ反応器からのガス状生成物を凝縮すること、及びこれを典型的な三相セパレーター内で分離することが含まれる。セパレーターから出る3種類の流れは、排ガスと、主にC₅ ~ C₂₀の範囲の炭化水素を含む炭化水素凝縮物と、溶存酸素含有炭化水素及び浮遊炭化水素(suspended hydrocarbon)を含む反応水流とである。

【 0 0 0 9 】

次いで、この反応水流を炭化水素懸濁物と水富化流とに分離するコアレッサーを用いて、反応水流を分離する。

30

【 0 0 1 0 】

コアレッサーは、反応水流から炭化水素を、10 ppm ~ 1000 ppm、典型的には50 ppmの濃度まで除去することができる。

【 0 0 1 1 】

このようにして得られた水富化流は、本発明による方法のための供給原料を構成し、本明細書中では、「フィッシャー - トロブシュ反応水」という用語で示す。

【 0 0 1 2 】

水富化流又は反応水の組成は、フィッシャー - トロブシュ反応器に使用された触媒金属及び用いる反応条件(例えば、温度、圧力)に大きく依存する。フィッシャー - トロブシュ反応水は、脂肪族、芳香族及び環状アルコール、アルデヒド、ケトン及び酸などの酸素含有炭化水素、並びにこれよりは少ない、オレフィン及びパラフィンなどの脂肪族、芳香族及び環状炭化水素を含み得る。

40

【 0 0 1 3 】

フィッシャー - トロブシュ反応水はまた、フィッシャー - トロブシュ反応器由来の金属、及び供給原料に由来する窒素含有種及び硫黄含有種などの無機化合物を少量含んでいることもある。

【 0 0 1 4 】

使用するフィッシャー - トロブシュ合成の種類が、フィッシャー - トロブシュ反応水の特性に与える影響を、3種類の異なる合成操作様式、すなわち

・ 低温フィッシャー - トロブシュ L T F T コバルト又は鉄触媒

50

・ 高温フィッシャー - トロプシュ H T F T 鉄触媒
で生じたフィッシャー - トロプシュ反応水の典型的な有機分析（テーブル 1）にて示す。
【 0 0 1 5 】
【 表 1 】

テーブル1:異なるフィッシャー-トロプシュ合成操作様式による
フィッシャー-トロプシュ反応水の典型的な有機組成

成分(質量%)	LTFT(コバルト触媒)	LTFT(鉄触媒)	HTFT(鉄触媒)
水	98.89	95.70	94.11
非酸性酸素含有炭化水素	1.00	3.57	4.47
酸性酸素含有炭化水素	0.09	0.71	1.40
他の炭化水素	0.02	0.02	0.02
無機成分	<0.005	<0.005	<0.005

10

【 0 0 1 6 】

異なる起源のフィッシャー - トロプシュ反応水の典型的な分析（テーブル 1）から、これらの水、特に H T フィッシャー - トロプシュ反応水は、比較的高濃度の有機化合物を含有し、これらの水の直接適用又は処分は、好ましくない成分を除去するためのさらなる処理なしでは一般的に実現可能ではないことが明白である。フィッシャー - トロプシュ反応水の処理の程度は適用目的に大きく依存し、ボイラー用水から、自然環境への廃棄に適し得る部分処理水までの範囲の広範囲の水質を得ることが可能である。

20

【 0 0 1 7 】

また、フィッシャー - トロプシュ反応水を、他の典型的な工業廃水及び雨水とともに同時処理することも可能である。

【 0 0 1 8 】

また、本発明に記載される水精製法は、若干の改良(adaptation)を行なった後、フィッシャー - トロプシュ合成中に使用される触媒と同様の金属系触媒を用いる一般的な合成ガス変換法に由来する水系流(aqueous stream)の処理に使用してもよい。

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

30

【 0 0 1 9 】

[発明の概要]

本発明の第 1 態様によれば、

a) フィッシャー - トロプシュ反応水から非常に低い沸点を有する化合物及び溶存ガスを除去するための脱気と、その後の、フィッシャー - トロプシュ反応水から少なくともある割合(fraction)の非酸性酸素含有炭化水素を除去して一次水富化流を生成させるための蒸留とを含む、一次処理段階、

b) 前記一次水富化流の少なくとも一部から、少なくともある割合の酸性酸素含有炭化水素を除去して二次水富化流を生成させるための生物学的処理を含む、二次処理段階、及び

c) 前記二次水富化流の少なくとも一部から、少なくともいくらかの固形分を除去するための固 - 液分離を含む、三次処理段階

40

の工程を少なくとも含む、フィッシャー - トロプシュ反応水から精製水を製造する方法が提供される。

【 0 0 2 0 】

用語「精製水」は、20 ~ 500 mg / l の COD、6 . 0 ~ 9 . 0 の pH、250 mg / l 未満の浮遊固形分及び 600 mg / l 未満の総溶存固形分を有する水系流を意味すると解釈されたい。

【 0 0 2 1 】

非酸性酸素含有炭化水素は、典型的には、アルコール、アルデヒド及びケトンを含む群、より具体的にはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アセト

50

ン、メチルプロピルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール及びヘプタノールを含む群より選択される化合物からなる。

【 0 0 2 2 】

酸性酸素含有炭化水素は、典型的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸及びオクタン酸を含む群より選択される。

【 0 0 2 3 】

複数回の蒸留が、一次処理段階における使用に好適である。かかる蒸留としては、精錬及び石油化学工業において典型的に使用される従来の蒸留法を用いることができる。

【 0 0 2 4 】

一次処理段階として蒸留を使用する場合、フィッシャー - トロプシュ反応水中に含まれる非酸性酸素含有炭化水素の大部分を除去すると、主にモノカルボン酸（例えば、酢酸、プロピオン酸）と、場合によっては(optionally)、微量の非酸性化合物が残る。有機酸が存在する結果、一次水富化流は、フィッシャー - トロプシュ酸性水として知られる。

【 0 0 2 5 】

蒸留による塔頂留出物(overhead)は、回収して製品に加工(work-up)してもよく、或いは燃料に、又はエネルギー源として使用してもよい。

【 0 0 2 6 】

一次処理段階では、フィッシャー - トロプシュ反応水から非常に低い沸点を有する化合物及び溶存ガスを除去するため、蒸留の前に、フィッシャー - トロプシュ反応水を脱気する。

【 0 0 2 7 】

典型的には、一次処理を受けた H T F T 鉄触媒法により生じるフィッシャー - トロプシュ反応水は、比較的高濃度（ > 1 質量 % ）の有機酸がフィッシャー - トロプシュ酸性水中に残留するため、適用用途が限定的であり、水のさらなる処理が必要とされる。対照的に、一次処理を受けたコバルト系 L T F T 法により生じるフィッシャー - トロプシュ反応水は、有意に低濃度（ < 0 . 1 質量 % ）の有機酸を含み、したがって、十分な希釈が実施可能であり、かつ廃棄基準を満たせば、中和後に自然環境に放出することができる。この一次水富化流もまた、工業用水としての適用用途は限定的であり得る。

【 0 0 2 8 】

生物学的処理には、嫌気性処理若しくは好気性処理、又は嫌気性処理と好気性処理との組み合わせが含まれ得る。嫌気性及び / 又は好気性処理法は、生活廃水及び工業廃水の処理に従来使用されているものと同じであってもよい。

【 0 0 2 9 】

嫌気性及び / 又は好気性処理には、窒素の形態の栄養物（例えば、尿素、アンモニア又はアンモニウム塩）及びリン（例えば、リン酸塩）含有化合物を添加して有機成分の微生物学的分解を促進することが含まれ得る。また、水の酸性度のため、石灰、苛性ソーダ及びソーダ灰などのアルカリ塩を用いた p H 調節が必要となり得る。

【 0 0 3 0 】

H T F T 法及び L T F T 法の両方で生じるフィッシャー - トロプシュ酸性水は、これらが、主に、酢酸、プロピオン酸、酪酸及び吉草酸などの容易に消化可能な短鎖モノカルボン酸を含むため、嫌気性消化に適したものになる。良好に評価されている嫌気性技術には、上向流式嫌気性汚泥プランケット（ U A S B ）法、固定床系、流動床反応器、攪拌槽型反応器、膜型バイオリアクタ及び邪魔板付き反応器(baffled reactor)が含まれる。

【 0 0 3 1 】

水富化流、すなわち二次水富化流から、嫌気性消化により、典型的には、メタン、二酸化炭素、及び副生成物としての汚泥が生成する。

【 0 0 3 2 】

メタンは、承認されたシステムにより自然環境に放出されてもよく、又は好ましくは回収されるのがよい。回収されたメタンは、燃料若しくはエネルギー源として使用してもよく、又は改質のために戻してもよく（この場合、フィッシャー - トロプシュ合成法には供

10

20

30

40

50

給原料として天然ガスを使用する)、或いは化学的又は生物学的に変換して製品にしてもよい。

【0033】

汚泥は、焼却処分してもよく、埋め立て用又は肥料もしくは土壌改良剤として使用してもよい。

【0034】

工程a)で生じる水の好気性処理には、広範囲の技術が使用され得る。かかる技術は、活性汚泥法、高速小型反応器、生物学的エアレーションフィルター(aerated filter)、散水床処理装置、接触回転板処理装置、膜型バイオリアクタ及び流動床反応器を含む群より選択され得る。また、単細胞蛋白質(SCP)の好気性産生も首尾よく開発されている。

10

【0035】

水富化流、すなわち二次水富化流から、好気性処理により、典型的には、二酸化炭素、及び副生成物としての汚泥が生成する。二酸化炭素は、自然環境に放出してもよい。汚泥は、焼却処分してもよく、埋め立て用、肥料、土壌改良剤として、又はSCPの供給源として使用してもよい。

【0036】

LFTT法により生じるフィッシャー-トロプシュ酸性水からの有機物質の大部分の除去は、1回の生物学的処理工程で行なってもよい。

【0037】

20

HFTT法により生じる酸性水からの有機物質の大部分の除去は、大量(bulk)有機物炭素除去工程(嫌気性消化)、続いて残留有機物質を除去するための第2の生物学的ポリッシング(polishing)工程(好気性消化)を必要とし得る(以下の実施例2も参照)。

【0038】

三次処理段階は、生物学的処理中に生成した二次水富化流から浮遊物質を除去することを目的とし得る。

【0039】

浮遊物質の除去は、砂濾過、膜分離(例えば、精密濾過、限外濾過)、沈降(凝集剤の使用あり、又はなしで)、気泡浮上分離法(凝集剤の使用あり、又はなしで)及び遠心分離を含む群より選択される方法により達成され得る。

30

【0040】

地方自治体の廃棄基準又は目的とする適用用途により、必要とされる三次処理のレベル及びタイプが決定される。

【0041】

上記の方法により製造される精製水の適用用途には、冷却水、灌漑用水又は一般工業用水としての使用が含まれ得る。

【0042】

精製水は、典型的には、以下の特徴を有する。

【0043】

【表2】

40

特性		
化学的酸素要求量(COD)	mg/l	20-500
pH		6.0-9.0
浮遊固形分(SS)	mg/l	<250
総溶存固形分(TDS)	mg/l	<600

【0044】

フィッシャー-トロプシュ反応水が生じるフィッシャー-トロプシュ反応では、他のフィッシャー-トロプシュ生成物もまた生成し得る。このようなフィッシャー-トロプシュ

50

生成物は、例えば、水素化処理によりさらに処理し、合成石油、オレフィン、溶剤、潤滑油、工業用油又は鉱油、ワックス状炭化水素、窒素及び酸素含有化合物、自動車用ガソリン、ディーゼル燃料、ジェット燃料及び灯油などの製品を製造してもよい。潤滑油としては、自動車油、ジェット油、タービン油及び金属加工用油が挙げられる。工業用油としては、削井用液、農業用油及び熱伝導流体が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

本発明の第 2 態様によれば、

a) フィッシャー - トロプシュ反応水から非常に低い沸点を有する化合物及び溶存ガスを除去するための脱気と、その後の、フィッシャー - トロプシュ反応水から少なくともある割合の非酸性酸素含有炭化水素を除去して一次水富化流を生成させるための蒸留とを含む、一次処理段階、

10

b) 前記一次水富化流の少なくとも一部から、少なくともある割合の酸性酸素含有炭化水素を除去して二次水富化流を生成させるための生物学的処理を含む、二次処理段階、

c) 前記二次水富化流の少なくとも一部から、少なくともいくらかの固形分を除去して三次水富化流を生成させるための固 - 液分離を含む、三次処理段階、及び

d) 前記三次水富化流の少なくとも一部から、少なくともいくらかの溶存塩及び有機成分を除去するための溶存塩 / 有機物除去段階を含む、最終処理段階

の工程を少なくとも含む、フィッシャー - トロプシュ反応水から高精製水を製造する方法が提供される。

【 0 0 4 6 】

20

用語「高精製水」は、50 mg / l 未満の COD、6.0 ~ 9.0 の pH、50 mg / l 未満の浮遊固形分及び 100 mg / l 未満の総溶存固形分を有する水系流を意味すると解釈されたい。

【 0 0 4 7 】

非酸性酸素含有炭化水素は、典型的には、アルコール、ケトン及びアルデヒドを含む群、より具体的にはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、アセトン、メチルプロピルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール及びヘプタノールを含む群より選択される化合物からなる。

【 0 0 4 8 】

酸性酸素含有炭化水素は、典型的には、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸及びオクタン酸を含む群より選択される。

30

【 0 0 4 9 】

複数回の蒸留が、一次処理段階における使用に好適である。かかる蒸留としては、精鍊及び石油化学工業において典型的に使用される従来の蒸留法を用いることができる。

【 0 0 5 0 】

一次処理段階として蒸留を使用する場合、フィッシャー - トロプシュ反応水に含まれる非酸性酸素含有炭化水素の大部分を除去すると、主にモノカルボン酸（例えば、酢酸、プロピオン酸）と、場合によっては、微量の非酸性化合物が残る。有機酸が存在する結果、一次水富化流は、フィッシャー - トロプシュ酸性水として知られる。

【 0 0 5 1 】

40

蒸留による塔頂留出物は、回収して製品に加工してもよく、或いは燃料に、又はエネルギー源として使用してもよい。

【 0 0 5 2 】

一次処理段階では、フィッシャー - トロプシュ反応水から非常に低い沸点を有する化合物及び溶存ガスを除去するため、蒸留の前に、フィッシャー - トロプシュ反応水を脱気する。

【 0 0 5 3 】

典型的には、一次処理を受けた H T F T 鉄触媒法により生じるフィッシャー - トロプシュ反応水は、比較的高濃度（> 1 質量 %）の有機酸が F T 酸性水中に残留するため、適用用途が限定的であり、水のさらなる処理が必要とされる。対照的に、一次処理を受けたコ

50

バルト系 L T F T 法により生じるフィッシャー - トロブシュ反応水は、有意に低濃度（＜ 0 . 1 質量 % ）の有機酸を含み、したがって、十分な希釈が実施可能であり、かつ廃棄基準を満たせば、中和後に自然環境に放出することができる。この水もまた、工業用水としての適用用途は限定的であり得る。

【 0 0 5 4 】

生物学的処理には、嫌気性処理若しくは好気性処理、又は嫌気性処理と好気性処理との組み合わせが含まれ得る。嫌気性及び / 又は好気性処理法は、生活廃水及び工業廃水の処理に従来使用されているものと同じであってもよい。

【 0 0 5 5 】

嫌気性及び / 又は好気性処理には、窒素の形態の栄養物（例えば、尿素、アンモニア又はアンモニウム塩）及びリン（例えば、リン酸塩）含有化合物を添加して有機成分の微生物学的分解を促進することが含まれ得る。また、水の酸性度のため、石灰、苛性ソーダ及びソーダ灰などのアルカリ塩を用いた pH 調節が必要となり得る。

10

【 0 0 5 6 】

H T F T 法及び L T F T 法の両方で生じるフィッシャー - トロブシュ酸性水は、これらが、主に、酢酸、プロピオン酸、酪酸及び吉草酸などの容易に消化可能な短鎖モノカルボン酸を含むため、嫌気性消化に適したものになる。良好に評価されている嫌気性技術には、上向流式嫌気性汚泥ブランケット（U A S B）法、固定床系、流動床反応器、攪拌槽型反応器、膜型バイオリアクタ及び邪魔板付き反応器が含まれる。

【 0 0 5 7 】

20

水富化流、すなわち二次水富化流から、嫌気性消化により、典型的には、メタン、二酸化炭素、及び副生成物としての汚泥が生成する。

【 0 0 5 8 】

メタンは、承認されたシステムにより自然環境に放出されてもよく、又は好ましくは回収されるのがよい。回収されたメタンは、燃料若しくはエネルギー源として使用してもよく、又は改質のために戻してもよく（この場合、フィッシャー - トロブシュ合成法には供給原料として天然ガスを使用する）、或いは化学的又は生物学的に変換して製品にしてもよい。

【 0 0 5 9 】

汚泥は、焼却処分してもよく、埋め立て用又は肥料もしくは土壌改良剤として使用してもよい。

30

【 0 0 6 0 】

工程 a) で生じる水の好気性処理には、広範囲の技術が使用され得る。かかる技術は、活性汚泥法、高速小型反応器、生物学的エアレーションフィルター、散水ろ床処理装置、膜型バイオリアクタ及び流動床反応器を含む群より選択され得る。また、単細胞蛋白質（S C P）の好気性産生も首尾よく開発されている。

【 0 0 6 1 】

水富化流、すなわち二次水富化流から、好気性処理により、典型的には、二酸化炭素、及び副生成物としての汚泥が生成する。二酸化炭素は、自然環境に放出してもよい。汚泥は、焼却処分してもよく、埋め立て用、肥料、土壌改良剤として、又は S C P の供給源として使用してもよい。

40

【 0 0 6 2 】

L T F T 法により生じるフィッシャー - トロブシュ酸性水からの有機物質の大部分の除去は、1 回の生物学的処理工程で行なってもよい。

【 0 0 6 3 】

H T F T 法により生じる酸性水からの有機物質の大部分の除去は、大量有機物炭素除去工程（嫌気性消化）、続いて残留有機物質を除去するための第 2 の生物学的ポリッシング工程（好気性消化）を必要とし得る（以下の実施例 2 も参照）。

【 0 0 6 4 】

三次処理段階は、生物学的処理中に生成した二次水富化流から浮遊物質を除去すること

50

を目的とし得る。

【 0 0 6 5 】

浮遊物質の除去は、砂濾過、膜分離（例えば、精密濾過、限外濾過）、沈降（凝集剤の使用あり、又はなしで）、気泡浮上分離法（凝集剤の使用あり、又はなしで）及び遠心分離を含む群より選択される方法により達成され得る。

【 0 0 6 6 】

生物学的処理及び固形物除去中に除去されなかった残留有機種は、オゾン及び過酸化水素などの薬剤を使用する化学的酸化、紫外線光により発生させたフリーラジカル、並びに活性炭処理及び有機系スカベンジャー樹脂(scavenging resin)などの吸着及び/又は吸収法を含む群より選択される方法により除去し得る。

10

【 0 0 6 7 】

二次処理（すなわち、化学物質でのpH調節、栄養物の添加）及び/又は他の工業汚水の同時処理に由来する溶存塩は、イオン交換、逆浸透、ナノ濾過、並びに高温石灰軟化及び低温石灰軟化などの化学的沈殿法を含む群より選択される方法により、さらに低減させることができる。

【 0 0 6 8 】

上記の方法によって製造される高精製水の適用用途には、ボイラー用水又は飲用水としての使用が含まれ得る。

【 0 0 6 9 】

高精製水は、典型的には、以下の特徴を有する。

20

【 0 0 7 0 】

【表 3】

特性		
化学的酸素要求量(COD)	mg/l	<50
pH		6.0-9.0
浮遊固形分(SS)	mg/l	<50
総溶存固形分(TDS)	mg/l	<10

【 0 0 7 1 】

本発明の方法により製造される精製水及び高精製水に固有の利点は、フィッシャー-トロプシュ反応水が、本質的に、溶存固形物無含有流(dissolved solids-free stream)であるため、これらの水は溶存固形物を少量しか含まないことである。一連の(sequence)精製プロセス及び/又は他の溶存固形物含有汚水の同時処理の際に使用する化学物質の添加を制御する結果として、精製水中の残留塩が低レベルになる。残留塩としては、Ca、Mg、Na、K、Cl、SO₄、HCO₃及びCO₃の化合物が挙げられよう。フィッシャー-トロプシュ反応水中の溶存固形物の濃度が低いことにより、精製プロセスを簡素化でき、かつコストを低減できる。

30

【 0 0 7 2 】

フィッシャー-トロプシュ反応水が生じるフィッシャー-トロプシュ反応では、他のフィッシャー-トロプシュ生成物もまた生成し得る。このようなフィッシャー-トロプシュ生成物を、例えば、水素化処理によりさらに処理し、合成石油、オレフィン、溶剤、潤滑油、工業用油又は鉱油、ワックス状炭化水素、窒素及び酸素含有化合物、自動車用ガソリン、ディーゼル燃料、ジェット燃料及び灯油などの製品を製造してもよい。潤滑油としては、自動車油、ジェット油、タービン油及び金属加工用油が挙げられる。工業用油としては、削井用液、農業用油及び熱伝導流体が挙げられる。

40

【 0 0 7 3 】

[発明の詳細な説明]

次に、本発明を、以下の限定されない実施例により、添付の図面を参照しながら説明する。

50

【 0 0 7 4 】

図 1 は、種々の処理オプションを含む、本発明による方法の簡略化したブロック図を示す。

【 0 0 7 5 】

フィッシャー - トロプシュ反応水 1 2 を、一次処理のために蒸留カラム 1 4 に供給する。

【 0 0 7 6 】

2 つの流れ 1 6 及び 1 8 は蒸留カラム 1 4 から出る。流れ 1 6 は主に有機成分を含み、一方、流れ 1 8 は主に水富化流である。

【 0 0 7 7 】

次いで、流れ 1 8 を生物学的処理に供する。これは、嫌気性処理 2 0 及び / 又は好気性処理 2 2 の形態をとり得る。二次水富化流 3 6 から、すべての 3 つの生物学的処理オプション 2 0 又は 2 2、及び 2 0 と 2 2 の組み合わせにより、汚泥 2 8 が生成し、嫌気性処理 2 0 によりさらにメタンと二酸化炭素 3 0 が生成し、一方、好気性処理では、二酸化炭素 3 8 が生成する。

【 0 0 7 8 】

次の処理段階は、固形分 3 4 及び精製水 4 6 が生成する固 - 液分離 3 2 を含む。

【 0 0 7 9 】

固 - 液分離の後、溶存塩及び有機成分 4 0 の除去を含むさらなる工程を行なってもよく、該工程では、凝縮物 4 2 及び高精製水 4 4 が生成する。

【 0 0 8 0 】

精製水 4 6 又は高精製水 4 4 の最終目的用途に応じた最低水質要件は、以下のテーブル 2 に示すとおりであり、本方法で使用する装置の作動条件及び好適な処理オプションは、これに応じて選択され得る。

【 0 0 8 1 】

【表 4】

テーブル2:水質—典型的な要件

	工業用水	農業用水	冷却水	ボイラー用水	飲用水
COD mg/ml	0-75		0-30	0-10	
pH	5-10	6.5-8.4	6.5-8	7-8	6-9
TDS mg/ml	0-1600	<40	0-450	0-100	0-450
SS mg/ml	0-25	0-50	0-5	0-3	<20

【実施例】

【 0 0 8 2 】

実施例 1 : コバルト触媒 L T F T 法によるフィッシャー - トロプシュ反応水の処理

副生成物の分離後 L T F T 法で得た水富化流を、大気圧で脱気した。水富化流中の遊離炭化水素を、コアレッサーを用いて 0 . 0 1 % (質量 %) まで低減させた。このようにして得られたフィッシャー - トロプシュ反応水の組成を上記のテーブル 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

フィッシャー - トロプシュ反応水の一次処理を、蒸留を用いて行なった。蒸留カラム底部のフィッシャー - トロプシュ酸性水の分析を、以下のテーブル 3 に詳しく示す。微量のメタノールを除き、他の非酸性酸素含有炭化水素のほとんどが、一次蒸留中に F T 反応水から除去され、p H 値が 3 . 5 である有機酸富化流、すなわち一次水富化流 (すなわち 0 . 0 7 4 質量 % の有機酸) が得られた。一次水富化流の化学的酸素要求量 (C O D) の測定値は、8 0 0 m g O ₂ / l 程度であった。

【 0 0 8 4 】

一次水富化流を、プレート型熱交換器を用いて 7 0 から 3 5 まで冷却し、8 ~ 1 2 時間の流体 (hydraulic) 滞留時間 (H R T) で、開放型平衡槽内に供給した。

【 0 0 8 5 】

一次水富化流に活性汚泥処理（好気性処理）を行ない、有機成分を除去した。

【 0 0 8 6 】

活性汚泥システムを、以下の条件下で作動させた。

- ・ pH : 7 . 2 ~ 7 . 5
- ・ ボウル(basin)中の溶存酸素濃度 : > 2 m g / l
- ・ 温度 : 3 3 ~ 3 5
- ・ H R T : ± 3 0 時間
- ・ C O D 負荷速度 : 0 . 5 ~ 1 k g O₂ / m³ . d
- ・ F / M 率 : 0 . 2 ~ 0 . 4 k g C O D / k g M L S S . d
- ・ セル保持時間（汚泥齢） : 2 0 日
- ・ 供給と再利用の比 : 1 : 2 . 5
- ・ プロセスを持続するため、窒素含有化合物及びリン含有化合物の形態の栄養物を添加した。

10

【 0 0 8 7 】

活性汚泥処理中、9 2 % (± 2 %) の平均有機成分除去効率が達成され、0 . 0 0 6 % (質量 %) の残留有機物を含み、C O D 濃度が 6 4 m g O₂ / l の汚水が得られた。C O D 1 k g あたり汚泥 0 . 1 5 k g の汚泥量が得られた。

【 0 0 8 8 】

活性汚泥処理により二次水富化流を得、これを砂濾過に供して S S 濃度を 2 5 m g / l に低下させた。このようにして得られた精製水の T D S は約 5 0 m g / l であった。この精製水は、灌漑用水及び工業用冷却水の両方の適用用途を有する。このプロセスで生成した汚泥を焼却処分した。

20

【 0 0 8 9 】

高精製水流を製造するため、砂濾過器からの精製水の一部を、0 . 2 μ m ポリプロピレン精密濾過膜を取り付けた直交流型膜ユニットに回した。このユニットの安定な作動中、7 0 ~ 8 0 l / m² . h の透過液流速を得、ユニットでの水回収率は 7 5 ~ 8 5 % で変動した。精密濾過ユニットからの透過液について得られた S S 濃度及び C O D 濃度は、それぞれ < 5 S S m g / l 及び 5 0 m g O₂ / l であった。

【 0 0 9 0 】

精密濾過ユニットからの精製水の pH を、水酸化ナトリウムを用いて pH 8 . 5 に調節し、精製水を、海水高排除ポリアミド膜 (high rejection sea water polyamide membrane) を取り付けた逆浸透ユニットにポンプ輸送した。このユニットの安定な作動中、1 5 ~ 2 5 l / m² . h の透過液流速を得、ユニットでの水回収率は 8 5 ~ 9 0 % で変動した。逆浸透ユニットにより、< 1 5 m g O₂ / l 及び < 1 0 m g T D S / l の濃度の C O D 及び T D S を含む高精製水流が得られた。

30

【 0 0 9 1 】

【表 5】

テーブル3: LT フィッシャー トロブシュ 反応水供給物及び一次処理(蒸留)後の
カラム底部の酸性水の典型的な組成

40

成分	一次蒸留カラムに 供給した反応水 (質量%)	酸性水— 一次蒸留カラムの底部 (質量%)
水	98. 830	99. 920
総NAC	1. 096	0. 001
総酸	0. 073	0. 074
他の炭化水素	0. 010	<0. 010

【 0 0 9 2 】

50

実施例 2：鉄触媒 H T F T 法によるフィッシャー - トロプシュ反応水の処理

副生成物の分離後、H T F T 法で得た水富化流を、大気圧で 30 分間、開放型容器内で脱気した。水富化流中の遊離炭化水素を、コアレッサーを用いて 0.01% (質量%) まで低減させた。このようにして得られたフィッシャー - トロプシュ反応水の組成を以下のテーブル 4 に示す。

【0093】

H T フィッシャー - トロプシュ反応水の一次処理を、蒸留を用いて行なった。蒸留カラム底部の酸性水の分析を、以下のテーブル 5 に詳しく示す。この分析から、非酸性成分のほとんどが、一次蒸留中に F T 反応水から除去され、主に酢酸からなる 1.2% の有機酸を含有する有機酸富化流すなわち一次水富化流が得られたことが明白である。この流れの C O D の測定値は、16000 mg O₂ / l 程度であった。

10

【0094】

一次水富化流を、60 から 35 まで冷却し、8 ~ 12 時間の H R T で、開放型平衡槽に供給した。一次水富化流を、プラスチック製充填材料を含んだ下降流型 (down-flow) 充填床 (D P B) 嫌気性消化装置に供給した。p H を p H 3 ~ p H 4.5 に調節するため、石灰 (C a (O H)₂) を供給物に 500 mg / l の濃度まで加えた。また、このプロセスを持続するため、栄養物も添加した。

【0095】

D B P 嫌気性消化装置を、以下の条件下で作動させた。

- ・ 温度：35 ~ 38
- ・ p H：6.8 ~ 7.0
- ・ H R T：25 ~ 30 時間
- ・ C O D 負荷速度：12 ~ 16 k g O₂ / m³ . d
- ・ 供給と再利用の比：1 : 4

20

【0096】

嫌気性消化で得られた水富化流の C O D 濃度及び S S 濃度は、それぞれ、約 1400 mg O₂ / l 及び約 500 mg S S / l であった。反応器での C O D 消費率は 90% を超えていた。

【0097】

C O D 量をさらに低下させるため、嫌気性消化で得られた水富化流を、さらに活性汚泥ポウル内での好気性処理に供した。

30

【0098】

さらに栄養物及び石灰を加える必要はなく、活性汚泥処理を、以下の条件下で行なった。

- ・ p H：7.2 ~ 7.5
- ・ ポウル中の溶存酸素濃度：± 2 mg / l
- ・ 温度：33 ~ 35
- ・ H R T：± 30 時間
- ・ C O D 負荷速度：0.8 ~ 1.2 k g O₂ / m³ . d
- ・ F / M 率：0.2 ~ 0.4 k g C O D / k g M L S S . d
- ・ セル保持時間 (汚泥齢)：20 日
- ・ 供給と再利用の比：1 : 2.5

40

【0099】

C O D 1 k g あたり汚泥 0.15 k g の汚泥量が得られ、生成した汚泥は焼却処分した。活性汚泥処理汚水は、それぞれ 100 mg O₂ / l 及び 70 mg S S / l の濃度の C O D 及び S S を含んでいた。

【0100】

活性汚泥処理により二次水富化流を得、これを砂濾過に供して S S 濃度を 15 mg / l に低下させた。

【0101】

50

このようにして得られた三次水富化流中のカルシウム濃度は約 230 mg/l であり、低温石灰軟化を用いてカルシウムの濃度を約 30 mg/l まで低下させ、最終 TDS 濃度を 95 mg/l とした。上記の処理工程中、COD 濃度を 450 mg/l までさらに低下させ、高精製水流を得た。

【0102】

【表6】

テーブル4: HTフィッシャー-トロプシュ反応水供給物及び一次蒸留後の
カラム底部の酸性水の組成

成分	一次蒸留カラムに 供給した反応水 (質量%)	酸性水- 一次蒸留カラムの底部 (質量%)
水	94.00	98.799
総NAC	4.80	0.001
総酸	1.20	1.20
他の炭化水素	0.01	<0.01
COD(mg/l)	78000	16000

10

【0103】

本発明は、先に一般的に記載又は説明した特定の実施態様又は構成になんら限定されるものではないことを理解されたい。例えば、雨水又はフィッシャー-トロプシュ合成以外の方法で得られる水富化流が、上記の方法に従って精製され得る。

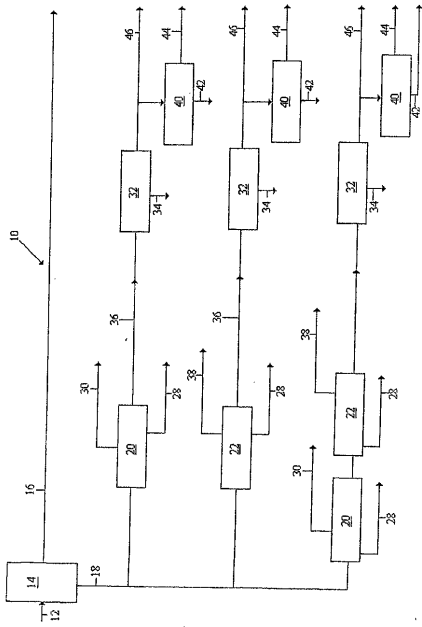
20

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】図1は、種々の処理オプションを含む、本発明による方法の簡略化したブロック図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 2 F 1/32 (2006.01)	C 0 2 F 9/00	5 0 2 B
C 0 2 F 3/04 (2006.01)	C 0 2 F 9/00	5 0 2 D
C 0 2 F 3/08 (2006.01)	C 0 2 F 9/00	5 0 2 E
C 0 2 F 3/12 (2006.01)	C 0 2 F 9/00	5 0 2 F
	C 0 2 F 9/00	5 0 2 G
	C 0 2 F 9/00	5 0 2 N
	C 0 2 F 9/00	5 0 2 P
	C 0 2 F 9/00	5 0 3 C
	C 0 2 F 9/00	5 0 4 A
	B 0 1 D 3/14	A
	B 0 1 D 11/04	A
	B 0 1 D 61/14	5 0 0
	C 0 2 F 1/20	A
	C 0 2 F 1/32	
	C 0 2 F 3/04	
	C 0 2 F 3/08	A
	C 0 2 F 3/08	B
	C 0 2 F 3/12	V

- (72)発明者 ダンクアル・ケーラー、ルイス・パブロ・フィデル
南アフリカ共和国、1 9 4 7 ヴァールパーク、ロンバード・ストリート 2 0
- (72)発明者 ドゥ・ブレシス、ゲルト・ヘンドリック
南アフリカ共和国、2 3 0 2 セカンダ、ヴァーミール・ストリート 1 5
- (72)発明者 ドゥ・トイット、フランソワ・ヤコブス
南アフリカ共和国、1 9 4 7 サソールバーグ、クレムボルグ・ストリート 1 1
- (72)発明者 コベル、エドワード・ルドヴィカス
南アフリカ共和国、2 3 0 2 セカンダ、ダグラス・ストリート 1 1
- (72)発明者 フィリップス、トレヴォル・ダヴィド
南アフリカ共和国、1 9 1 1 ヴァンダービルパーク、マコウェン・ストリート・エスイー2 5
3
- (72)発明者 ヴァン・デル・ワルト、ジャネット
南アフリカ共和国、1 9 4 7 ヴァールパーク、コンスタンティア・アヴェニュー、グレンデン
3 9

審査官 富永 正史

- (56)参考文献 米国再発行特許発明第0 0 0 3 7 0 4 6 (U S , E)
特表平7 - 5 0 5 0 4 8 (J P , A)
特表2 0 0 3 - 5 1 2 9 3 0 (J P , A)
特開昭5 1 - 4 9 5 5 9 (J P , A)
特公昭4 9 - 3 7 5 6 1 (J P , B 1)
特開平9 - 3 0 9 8 5 1 (J P , A)
オーストラリア国特許出願公開第2 0 0 1 3 1 4 0 2 号明細書
水処理管理便覧編集委員会編、水処理管理便覧、日本、丸善、1 9 9 8 年 9 月3 0 日、6 8 0
頁 - 6 8 3 頁
用水廃水便覧編集委員会、改訂二版用水廃水便覧、日本、丸善、1 9 8 1 年1 0 月3 0 日、8 8
2 頁 - 8 8 5 頁

Process Condensate Purification in Ammonia Plants , AMMONIA PLANT AND RELATED FACILITIES SAFETY , 米国 , American Institute of Chemical Engineers , 1991年 , Vol.31 , pp227-240

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C02F 1/00- 9/00

B01D 3/14

B01D 11/04

B01D 61/14