



(12) SØKNAD

(19) NO

(21) 20111311

(13) A1

NORGE

(51) Int Cl.

C02F 1/04 (2006.01)

C02F 3/28 (2006.01)

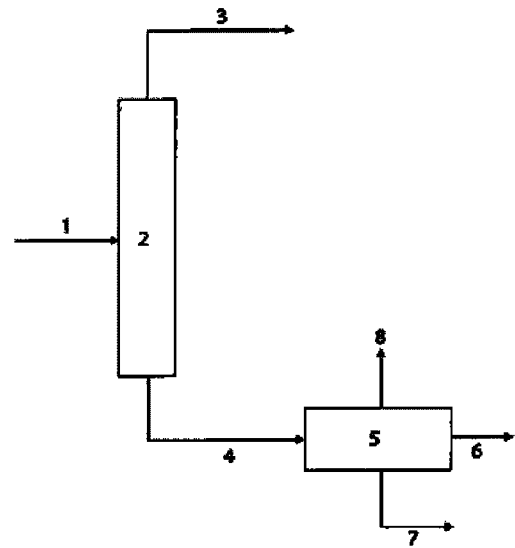
Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20111311	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2010.02.18 PCT/EP2010/001098
(22)	Inng.dag	2011.09.27	(85)	Videreføringsdag	2011.09.27
(24)	Løpedag	2010.02.18	(30)	Prioritet	2009.03.05, IT, MI2009A000326
(41)	Alm.tilgj	2011.09.27			
(73)	Innehaver	ENI SpA, Piazzale E. Mattei, IT-00144 ROMA, Italia			
(72)	Oppfinner	Giuliana Franzosi, Corso Risorgimento 20, IT-28100 NOVARA, Italia Pietro Cesti, Via Torino 51, IT-28069 TRECATE (NOVARA), Italia Roberto Paglino, Via Liberazione 5, IT-28069 TRECATE (NOVARA), Italia Lino Carnelli, Via Galilei 6, IT-22070 CARBONATE (COMO), Italia Roberta Miglio, Via Borzighella 3, IT-28047 OLEGGIO (NOVARA), Italia			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54) **Benevnelse** **Fremgangsmåte for rensing av en vandig strøm som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen**

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte for rensing av en vandig strøm som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen som omfatter: å mate nevnte vandige strøm inneholdende de organiske biprodukter av reaksjonen til en destillasjonskolonne, idet det oppnås to utgangsstrømmer: en vandig strøm (i) som kommer ut fra kolonnetoppen, anriket med alkoholer med fra 1 til 20 karbonatomer, foretrukket fra 1 til 9 karbonatomer, og andre eventuelle flyktige forbindelser; en vandig strøm (ii) som kommer ut fra kolonnebunnen, anriket med organiske syrer med fra 1 til 10 karbonatomer, foretrukket fra 2 til 6 karbonatomer; og utsette nevnte vandige strøm (ii) for en anaerob biologisk behandling idet det oppnås en rensed vandig strøm (iii); hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres med en hydraulisk retensjonstid lavere enn 15 timer, foretrukket i området fra 4 til 8 timer, mer foretrukket i området fra 5 timer til 8 timer.



Fremgangsmåte for rensing av en vandig strøm som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for rensing av en vandig strøm som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen.

5 Mer spesifikt vedrører den foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for rensing av en vandig strøm som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen som omfatter å utsette nevnte vandige strøm for en destillasjons- og/eller strippebehandling og for en anaerob biologisk behandling.

10 Fischer-Tropsch teknologien for fremstilling av hydrokarboner fra blandinger av gasser basert på hydrogen og karbonmonoksid, konvensjonelt kjent som syntesegass ("syngas"), er kjent i vitenskapelig litteratur. Et kompendium som oppsummerer hovedarbeidene vedrørende Fischer-Tropsch reaksjonen er inneholdt i the Bureau of Mines Bulletin, 544 (1955) med tittelen "Bibliography of the Fischer-Tropsch Synthesis and Related Processes" H.C. Anderson, J.L. Wiley and A. Newell.

15 Fischer-Tropsch reaksjonen produserer typisk en blanding av gassformede hydrokarboner, flytende hydrokarboner, og vokser, som har et antall karbonatomer som varierer fra 1 til 100 eller mer, og som har forskjellige molekylvekter. Avhengig av molekylvektfordelingen, er disse blandningene egnet for forskjellige
20 anvendelser. Blandinger inneholdende flytende hydrokarboner kan for eksempel utsettes for ytterligere behandling for å oppnå bensin, så vel som mellomdestillater. Voksene kan utsettes for en ytterligere behandling for å omdannes til flytende og/eller gassformede hydrokarboner. For å anvende Fischer-Tropsch reaksjonen for den etterfølgende produksjon av brennstoff er det
25 følgelig ønskelig å øke produksjonen av flytende hydrokarboner og/eller vokser, slik som hydrokarboner med minst 5 karbonatomer per molekyl (C_{5+} hydrokarboner).

I tillegg til blandinger av hydrokarboner frembringer Fischer-Tropsch reaksjonen også vann i samsvar med den følgende ligning:



Produksjonen av vann er nokså betydelig siden et mol vann produseres for hvert mol karbonmonoksid omdannet til hydrokarboner. Når ikke-skiftende katalysatorer anvendes, for eksempel kobolt og/eller ruthenium, er reaksjonen

kjent som "vann-gass-skift" typisk minimal slik at den totale produksjon av vann er nær den for den støkiometriske reaksjonen. For skiftende katalysatorer, for eksempel jern, er reaksjonen kjent som "vann-gass-skift" mer betydelig slik at den totale produksjon av vann alltid er betydelig men lavere enn den for den støkiometriske reaksjonen.

Før rensing utsettes vannet som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen (det vil si med-produsert vann) generelt for innledende separasjoner. Det passerer typisk gjennom en trefase-separator hvorfra et organisk kondensat, en dampfase og vandig fase, som fremdeles inneholder organiske forbindelser oppløst og i suspensjon, oppnås og det behandles foretrukket i et koalesensfilter.

Det således separerte vannet forblir forurenset av hydrokarbonforbindelser, typisk mindre enn 1.000 ppm, og oksygenerte forbindelser, oppløselige i vann. Mengden av forurensende stoffer avhenger av katalysatoren og av reaksjonsbetingelsene, særlig temperatur og trykk. Den totale mengden av oksygenerte forbindelser øker med en økning i reaksjonstemperaturen, gruppen av organiske syrer på en mer betydelig måte.

De hoved-oksygenerte forurensende stoffer er lette alkoholer slik som metanol og etanol, indikativt til stede i en mengde i området fra 0,5 vekt% til 5 vekt%. Tyngre alkoholer (f.eks. propanol, butanol, pentanol, etc.) og andre oksygenerte forbindelser, slik som aldehyder (f.eks. acetaldehyd, propionaldehyd, butylaldehyd, etc.), ketoner (aceton, metylpropylketon, etc.) og syrer (f.eks. maursyre, eddiksyre, propionsyre, smørsyre, isosmørsyre, valerinsyre, heksansyre, heptansyre, oktansyre, etc.), er også til stede i mindre mengder, de sistnevnte indikativt til stede i konsentrasjoner lavere enn 1,5 vekt%. Mengden av forbindelser som er til stede, innenfor hver gruppe, avtar med en økning i molekylvekten, og forbindelser med opptil 25 karbonatomer er inkludert. Vann kan også inneholde små mengder av nitrogenholdige og sulfurerte forbindelser som kommer fra det anvendte råstoffet, i tillegg til spor av metaller som kommer fra reaktoren. Metallene kan også være til stede i form av suspenderte faststoffer. Vannet som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen har følgelig ikke en kommersiell verdi og kan ikke avhendes som sådan på grunn av de organiske forbindelsene som er til stede i dette som kan skape ulike ulemper. Oksygenerte

forbindelser (syrer) overfører for eksempel korrosive egenskaper, hydrokarboner tendensen til å danne skum (skumming).

Videre kan regnvann eller annet bruksvann til stede på produksjonsstedet tilføres til vannet som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen.

5 Et behandlingsanlegg for vannet som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen (dvs. med-produsert vann) er derfor nødvendig for både gjenbruken av det samme innenfor Fischer-Tropsch prosessen (for eksempel som prosessvann, særlig i produksjonsanlegget for syntesegass ("syngas"), eller som kjølevann i reaksjonsseksjonen), og også for avhending av dette utenfor eller for andre
10 ytterligere anvendelser (for eksempel som vann for irrigasjon, eller drikkevann).

Behandlingen av kombinasjonen av behandlinger av vannet som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen bestemmes av de restriksjoner som pålegges ved dets sluttbruk og ved de organiske forbindelser som er til stede deri.

15 United States Patent US 7 147 775 beskriver for eksempel en prosess for å oppnå rensset vann fra vann som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen som omfatter minst de følgende trinn:

- a) et første trinn omfattende en biologisk behandling for å fjerne minst en del av de organiske forbindelser som er oppløst i nevnte vann idet det oppnås en første vandig strøm anrikt med hensyn på vann;
- 20 b) et andre trinn omfattende en faststoff-væske-separasjon for å fjerne minst noe av de faste forbindelsene fra minst en del av nevnte første vandige strøm anrikt med hensyn på vann.

Disse oppløste organiske forbindelsene er typisk valgt fra gruppen omfattende aldehyder, ketoner, alkoholer og organiske syrer.

25 Uttrykket "renset vann" refererer til en vandig strøm med en COD ("chemical oxygen demand") i området fra 20 mg/l til 600 mg/l, en pH i området fra 6 til 9, et innhold av suspenderte faste forbindelser lavere enn 250 mg/l og et totalinnhold av oppløste faste forbindelser lavere enn 600 mg/l.

30 Den biologiske behandlingen kan omfatte en anaerob behandling. Hvis denne anaerobe behandlingen ikke er tilstrekkelig for fjerning av nevnte oppløste organiske forbindelser fra nevnte første vandige strøm anrikt med hensyn på vann, kan der være et ytterligere aerobisk biologisk behandlingstrinn.

For å oppnå høyrenset vann omfatter den ovennevnte prosessen et tredje trinn omfattende en fjerningsbehandling for å fjerne minste en del av oppløste salter og av organiske forbindelser fra minst en del av nevnte andre vandige strøm anrikt med hensyn på vann. Nevnte fjerningsbehandling kan velges fra gruppen
5 omfattende: kjemisk oksidasjon ved anvendelse av midler slik som ozon og hydrogenperoksid, frie radikaler frembrakt ved hjelp av ultrafiolett lys, adsorpsjons/absorpsjons prosesser inkluderende behandlinger på aktivert karbon og organiske renseharpikser.

Utrykket "høyrenset vann" refererer til en vandig strøm med en COD
10 ("chemical oxygen demand") lavere enn 50 mg/l, en pH i området fra 6 til 9, et innhold av suspenderte faste forbindelser lavere enn 50 mg/l og et totalinnhold av oppløste faste forbindelser lavere enn 100 mg/l.

United States Patent US 7 150 831 beskriver en prosess for å oppnå rensset vann fra vannet som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen som omfatter minst
15 de følgende trinn:

- a) et første trinn omfattende en separasjonsbehandling for å fjerne minste en del av de ikke-syre-oksygenerte hydrokarboner som er til stede i nevnte vann idet det oppnås en første vandig strøm anrikt med hensyn på vann;
- b) et andre trinn omfattende en væske-væske-ekstraksjon for å fjerne minste en
20 del av organiske syrer fra minst en del av nevnte første vandige strøm anrikt med hensyn på vann idet det oppnås en andre vandig strøm anrikt med hensyn på vann;
- c) et tredje trinn omfattende en biologisk behandling for å fjerne minste en del av de syre-oksygenerte hydrokarboner fra minst en del av nevnte andre vandige
25 strøm anrikt med hensyn på vann idet det oppnås en tredje vandig strøm anrikt med hensyn på vann;
- d) et fjerde trinn omfattende en faststoff-væske-separasjon for å fjerne minste noe av de faste forbindelsene fra minst en del av nevnte tredje vandige strøm anrikt med hensyn på vann.

30 Nevnte ikke-syre-oksygenerte hydrokarboner er typisk valgt fra gruppen omfattende alkoholer, ketoner, aldehyder.

Det første trinnet a) kan utføres for eksempel ved hjelp av destillasjon, eller ved hjelp av ekstraksjon med et løsningsmiddel.

Uttrykket "renset vann" refererer til en vandig strøm med en COD ("chemical oxygen demand") i området fra 20 mg/l til 500 mg/l, en pH i området fra 6 til 9, et innhold av suspenderte faste forbindelser lavere enn 250 mg/l og et totalinnhold av oppløste faste forbindelser lavere enn 600 mg/l.

5 Den biologiske behandlingen kan omfatte en anaerob eller aerob behandling, eller begge.

For å oppnå høyrenset vann, erstattes trinn d) i den ovennevnte prosess med et sluttrinn omfattende en fjerningsbehandling for å fjerne minst en del av oppløste salter og av organiske forbindelser fra minst en del av nevnte tredje vandige strøm anrikt med hensyn på vann. Nevnte fjerningsbehandling kan velges fra gruppen omfattende: kjemisk oksidasjon ved anvendelse av midler slik som ozon og hydrogenperoksid, fritt radikal frembrakt ved hjelp av ultrafiolett lys, adsorpsjons/absorpsjons prosesser inkluderende behandlinger på aktivert karbon og organiske reneharpikser.

15 Uttrykket "høyrenset vann" refererer til en vandig strøm med en COD ("chemical oxygen demand") lavere enn 50 mg/l, en pH i området fra 6 til 9, et innhold av suspenderte faste forbindelser lavere enn 50 mg/l og et totalinnhold av oppløste faste forbindelser lavere enn 100 mg/l.

20 United States Patent US 7 166 219 beskriver en prosess for å oppnå renset vann fra vannet som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen som omfatter minst de følgende trinn:

- a) et første trinn omfattende en separasjonsbehandling for å fjerne minst en del av de ikke-syre-oksygenerte hydrokarboner som er til stede i nevnte vann idet det oppnås en første vandig strøm anrikt med hensyn på vann;
- 25 b) et andre trinn omfattende en biologisk behandling for å fjerne minst en del av de syre-oksygenerte hydrokarboner fra minst en del av nevnte første vandige strøm anrikt med hensyn på vann idet det oppnås en andre vandig strøm anrikt med hensyn på vann;
- c) et tredje trinn omfattende en faststoff-væske-separasjon for å fjerne minst 30 noe av de faste forbindelsene fra minst en del av nevnte andre vandige strøm anrikt med hensyn på vann.

Nevnte ikke-syre-oksygenerte hydrokarboner er typisk valgt fra gruppen inkluderende alkoholer, ketoner, aldehyder.

Det første trinnet a) kan utføres for eksempel ved hjelp av destillasjon, eller ved hjelp av ekstraksjon med et løsningsmiddel.

Uttrykket "renset vann" refererer til en vandig strøm med en COD ("chemical oxygen demand") i området fra 20 mg/l til 500 mg/l, en pH i området fra 6 til 9, et innhold av suspenderte faste forbindelser lavere enn 250 mg/l og et totalinnhold av oppløste faste forbindelser lavere enn 600 mg/l.

Den biologiske behandlingen kan omfatte en anaerob eller aerob behandling, eller begge.

For å oppnå høyrenset vann, omfatter den ovennevnte prosessen et sluttrinn omfattende en fjerningsbehandling for å fjerne minst en del av oppløste salter og av organiske forbindelser fra minst en del av nevnte tredje vandige strøm anriket med hensyn på vann. Nevnte fjerningsbehandling kan velges fra gruppen omfattende: kjemisk oksidasjon ved anvendelse av midler slik som ozon og hydrogenperoksid, fritt radikal frembrakt ved hjelp av ultrafiolett lys, adsorpsjons/absorpsjons prosesser inkluderende behandlinger på aktivert karbon og organiske skavenger-harpikser.

Uttrykket "høyrenset vann" refererer til en vandig strøm med en COD ("chemical oxygen demand" - for enkelhets skyld i det etterfølgende kun indikert som COD) lavere enn 50 mg/l, en pH i området fra 6 til 9, et innhold av suspenderte faste forbindelser lavere enn 50 mg/l og et totalinnhold av oppløste faste forbindelser lavere enn 100 mg/l.

Den biologiske behandlingen beskrevet i de ovenfor rapporterte prosesser kan imidlertid ha enkelte ulemper, slik som for eksempel:

- en høy hydraulisk retensjonstid, eller HRT, typisk i området fra 20 timer til 50 timer, under den anaerobe biologiske behandling;
- nødvendigheten av å utsette den vandige strømmen som kommer fra nevnte biologiske behandling for ytterligere behandlinger for å oppnå høyrenset vann (dvs. vann med en COD lavere enn 50 mg/l);
- den lave mengden av last av organisk substrat som kan behandles daglig, dvs. en last av organisk substrat ikke høyere enn 16 kgCOD/m³/dag.

Søkeren vurderte problemet med å oppnå høyrenset vann (dvs. vann med en COD lavere enn eller lik 50 mg/l) ved rensingen av den vandige strømmen som

kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen ved hjelp av en anaerob biologisk behandling.

5 Søkeren har nå funnet at det er mulig å overvinne ulempene beskrevet ovenfor ved hjelp av en renseprosess for den vandige strømmen som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen som omfatter en destillasjons- og/eller
strippebehandling og en anaerob biologisk behandling, idet nevnte anaerobe biologiske behandling utføres med en lav hydraulisk retensjonstid (dvs. lavere enn eller lik 15 timer).

10 Søkeren har også funnet at denne prosessen tillater at en høy last av organisk substrat behandles daglig (dvs. en last av organisk substrat høyere enn eller lik 17 kgCOD/m³/dag).

Et formål for den foreliggende oppfinnelse vedrører derfor en fremgangsmåte for rensing av en vandig strøm som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen som omfatter:

- 15 - å mate nevnte vandige strøm inneholdende de organiske biprodukter av reaksjonen til en destillasjonskolonne, idet det oppnås to utgangsstrømmer:
- en vandig strøm (i) som kommer ut fra kolonnetoppen, anrikt med alkoholer med fra 1 til 20 karbonatomer, foretrukket fra 1 til 9 karbonatomer, og andre eventuelle flyktige forbindelser;
 - 20 - en vandig strøm (ii) som kommer ut fra kolonnebunnen, anrikt med organiske syrer med fra 1 til 10 karbonatomer, foretrukket fra 2 til 6 karbonatomer,
- å utsette nevnte vandige strøm (ii) for en anaerob biologisk behandling idet det oppnås en rensset vandig strøm (iii);
- 25 hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres med en hydraulisk retensjonstid lavere enn eller lik 1 til 15 timer, foretrukket i området fra 4 timer til 10 timer, mer foretrukket fra 5 timer til 8 timer.

30 For formålet for den foreliggende oppfinnelse og de etterfølgende krav omfatter definisjonene av tallområde alltid ytterpunktene med mindre annet er spesifisert.

Fischer-Tropsch reaksjonen kan utføres ved en lav temperatur (LTFT), generelt i nærvær av katalysatorer basert på kobolt eller jern; eller ved en høy temperatur (HTFT), generelt i nærvær av katalysatorer basert på jern.

For den foreliggende oppfinnelses formål, kan Fischer-Tropsch reaksjonen fordelaktig utføres som beskrevet i US patent 6 348 510 hvis innhold anses innlemmet heri som referanse.

5 Den vandige strømmen (i) har en konsentrasjon av alkoholer foretrukket høyere enn eller lik 20 vekt%, mer foretrukket i området fra 25 vekt% til 70 vekt%, med hensyn til totalvekten av nevnte vandige strøm (i).

Nevnte vandige strøm (i) kan eventuelt inneholde organiske syrer i en mengde lavere enn eller lik 20 vekt% med hensyn til totalvekten av de organiske syrer som er til stede i den vandige strømmen matet til destillasjonskolonnen.
10 Nevnte vandige strøm (i) kan eventuelt omfatte spor av salter av nevnte organiske syrer i en mengde lavere enn eller lik 2 vekt% med hensyn til totalvekten av de organiske syrer som er til stede i den vandige strømmen matet til destillasjonskolonnen.

Den vandige strømmen (ii) har en konsentrasjon av organiske syrer
15 foretrukket høyere enn eller lik 0,05 vekt%, mer foretrukket i området fra 0,1 vekt% til 10 vekt%, med hensyn til totalvekten av nevnte vandige strøm (ii).

Nevnte vandige strøm (ii) omfatter foretrukket en mengde av organiske syrer høyere enn eller lik 40 vekt%, mer foretrukket i området fra 60 vekt% til 98 vekt%, med hensyn til totalvekten av de organiske syrer som er til stede i den
20 vandige strømmen matet til destillasjonskolonnen.

Nevnte vandige strøm (ii) kan eventuelt inneholde salter av de organiske syrer inneholdt deri, i en mengde lavere enn eller lik 80 vekt%, foretrukket lavere enn eller lik 50 vekt%, med hensyn til totalvekten av de organiske syrer som er til stede i nevnte vandige strøm (ii). Nevnte vandige strøm (ii) kan eventuelt omfatte
25 spor av alkoholer i en mengde lavere enn eller lik 20 vekt%, foretrukket lavere enn eller lik 10 vekt%, med hensyn til totalvekten av alkoholene som er til stede i den vandige strømmen matet til destillasjonskolonnen.

Den rensede vandige strømmen (iii) har foretrukket de følgende egenskaper:

- 30
- COD: lavere enn eller lik 50 mg/l, mer foretrukket i området fra 20 mg/l til 40 mg/l;
 - pH lavere enn eller lik 9, mer foretrukket mellom 6 og 8;

- en mengde av suspenderte faststoffer (SS) lavere enn eller lik 250 mg/l, mer foretrukket i området fra 50 mg/l til 200 mg/l;
- en totalmengde av oppløste faststoffer lavere enn eller lik 600 mg/l, mer foretrukket i området fra 300 mg/l til 550 mg/l.

5 For formålet for den foreliggende oppfinnelse og for de etterfølgende krav, refererer uttrykket "andre flyktige forbindelser", eventuelt til stede i nevnte vandige strøm (i), til forbindelser slik som for eksempel hydrokarboner, aldehyder, ketoner, eller blandinger derav.

Alternativt kan nevnte destillasjonskolonne være en strippekolonne.

10 Alternativt kan nevnte destillasjonskolonne være en destillasjons- og strippekolonne.

Destillasjons- og/eller strippekolonnen består av en kondensator ved toppen/hodet, en koker ved bunnen, anrikingstrinn lokalisert over mate- og tømme-trinn lokalisert under matingen. Nevnte anrikings- og tømme-trinn kan 15 oppnås med plater for destillasjons- og/eller strippekolonner, eller med intervaller av struktur- eller ikke-strukturert type.

For formålet for den foreliggende oppfinnelse kan det anvendes destillasjons- og/eller strippekolonner med en konfigurasjon av den "asymmetriske" type, dvs. med et antall plater som danner de teoretiske 20 anrikingstrinn lik omtrent halvparten av antallet plater som danner de teoretiske tømme-trinn. Alternativt kan det anvendes destillasjons- og/eller strippekolonner uten plater som danner de teoretiske anrikingstrinn.

For formålet for den foreliggende oppfinnelse og for de etterfølgende krav, refererer uttrykket "vandig strøm (i) som kommer ut fra kolonnetoppen" til 25 strømmen som kommer ut fra kondensatoren ved toppen som danner en del av nevnte kolonne. Nevnte kondensator er foretrukket en total-kondensator.

For formålet for den foreliggende oppfinnelse og for de etterfølgende krav, refererer uttrykket "vandig strøm (ii) som kommer ut fra kolonnebunnen" til 30 strømmen som kommer ut fra kokeren ved bunnen som danner en del av nevnte kolonne.

Destillasjons- og/eller strippekolonnen opererer foretrukket ved atmosfærisk trykk selv om nevnte kolonne er i stand til å funksjonere like bra ved trykk høyere

eller lavere enn atmosfærisk trykk slik som for eksempel trykk i området fra 0,5 ata (atmosfære absolutt) til 4 ata (atmosfære absolutt).

5 Temperaturene bestemmes generelt ved trykket og ved sammensetningen av den vandige strømmen som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen. Ved driftstrykk i området fra 0,5 ata (atmosfære absolutt) til 4 ata (atmosfære absolutt) opprettholdes temperaturen ved toppen av kolonnen generelt innenfor området fra 70 °C til 125 °C, den ved bunnen innenfor området fra 90 °C til 160 °C.

10 I nevnte destillasjons- og/eller strippekolonne er der, i tillegg til dannelsen av de ovennevnte vandige strømmer (i) og (ii) indikert ovenfor, også eliminering av de ukondenserbare forbindelser som er til stede i den vandige strømmen som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen.

15 For formålet for den foreliggende beskrivelse og for de etterfølgende krav, refererer uttrykket "ukondenserbare forbindelser" til spor av syntesegass (for eksempel hydrogen og/eller karbonmonoksid) som eventuelt er til stede i den vandige strømmer som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen matet til toppen av kolonnen.

20 I samsvar med en foretrukket utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse, kan nevnte anaerobe biologiske behandling utføres ved anvendelse av en organisk substratlast høyere enn eller lik 17 kgCOD/m³/dag, foretrukket i området fra 18 kgCOD/m³/dag til 25 kgCOD/m³/dag.

I samsvar med en foretrukket utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse, kan nevnte anaerobe biologiske behandling utføres ved en temperatur i området fra 20 °C til 45 °C, foretrukket i området fra 25°C til 40 °C.

25 I samsvar med en foretrukket utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse, kan nevnte anaerobe biologiske behandling utføres ved en pH i området fra 5,5 til 8,5, foretrukket i området fra 6 til 8.

30 For å opprettholde pH innenfor de ovennevnte verdier kan en uorganisk base eventuelt tilsettes til nevnte vandige strøm (ii), som kan velges fra hydroksider, oksider, karbonater, bikarbonater av alkali- eller jordalkalimetaller, eller blandinger derav slik som for eksempel natriumhydroksid, kaliumhydroksid, kalsiumhydroksid, kalsiumkarbonat, magnesiumoksid, magnesiumkarbonat, natriumbikarbonat, eller blandinger derav.

For å regulere og å understøtte den anaerobe metabolisme og å akselerere den mikrobiologiske nedbrytning av de organiske syrer som er til stede i nevnte vandige strøm (ii) kan næringsstoffer tilsettes til nevnte vandige strøm (ii), som kan velges fra nitrogen-inneholdende forbindelser slik som for eksempel urea, ammoniakk, ammoniumsalter, eller blandinger derav; eller fosfor-inneholdende forbindelser slik som fosfater; eller blandinger derav.

Nevnte næringsstoffer kan tilsettes til nevnte vandige strøm (ii) i samsvar med mengder som er kjent i teknikken. Nevnte næringsstoffer tilsettes foretrukket til nevnte vandige strøm (ii) i en slik mengde av vektforholdet COD av nevnte vandige strøm (ii):nitrogen (N):fosfor (P), dvs. COD:N:P vektforholdet, er i området fra 200:5:1 til 600:5:1. Mer foretrukket er nevnte COD:N:P vektforhold lik 500:5:1.

Videre kan mikroelementer tilsettes til nevnte vandige strøm (ii), slik som for eksempel kobber, jern, mangan, molybden, bor, selen, kobolt, eller blandinger derav. Nevnte mikroelementer tilsettes foretrukket til nevnte vandige strøm (ii) i en mengde lavere enn eller lik 1 ppm.

Den anaerobe biologiske behandling kan utføres i reaktorer som er kjent i teknikken.

I samsvar med en foretrukket utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse, kan nevnte anaerobe biologiske behandling utføres i en reaktor valgt fra: UASB reaktorer (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket reaktorer), Fixed Bed reaktorer, Fluidized Bed reaktorer, Expanded Bed reaktorer, Stirred Tank reaktorer, Membrane Bioreactors, Baffled reaktorer. UASB reaktorer (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket reaktorer) er foretrukne.

Ved slutten av nevnte anaerobe biologiske behandling oppnås, i tillegg til nevnte rensede vandige strøm (iii), også biogass, dvs. en blanding av metan og karbondioksid, foretrukket en blanding omfattende fra 65 volum% til 95 volum%, foretrukket fra 75 volum% til 85 volum%, metan, og fra 5 volum% til 35 volum%, foretrukket fra 15 volum% til 25 volum%, karbondioksid, med hensyn til totalvolumet av nevnte blanding. Nevnte blanding kan eventuelt omfatte spor av hydrogen og/eller hydrogensulfid, typisk i mengder lavere enn 10 ppm. Den oppnådde biogass kan anvendes som brennstoff, eller den anvendes i produksjonsanlegget for syntesegass ("syngas") som deretter vil sendes til Fischer-Tropsch anlegget for produksjonen av hydrokarboner. Det skal anføres at

fremgangsmåten som er gjenstand for den foreliggende oppfinnelse tillater oppnåelse av høye mengder av metan (dvs. høyere enn eller lik 75 volum%).

Ved slutten av den ovennevnte fremgangsmåte oppnås også slam, som kan sendes for endelig avhending (for eksempel til et kontrollert avfallsavhendingssted eller til forbrenning), eller det kan gjenbrukes (for eksempel som gjødsel for landbruk).

For å ytterligere rense den vandige strømmen (iii), særlig for å redusere mengden av suspenderte faststoffer (SS) og/eller oppløste faststoffer, mer spesielt for å redusere mengden av oppløste salter (for eksempel salter som kan dannes fra den valgfrie tilsetning av baser for pH-kontroll og/eller fra tilsetningen av næringsstoffer, beskrevet ovenfor), kan nevnte vandige strøm (iii) utsettes for ytterligere behandlinger slik som for eksempel ultrafiltrering, mikrofiltrering, nanofiltrering, omvendt osmose.

I samsvar med et foretrukket aspekt av den foreliggende oppfinnelse, omfatter nevnte fremgangsmåte også å utsette den vandige strømmen (iii) for en ultrafiltrerings- eller mikrofiltreringsbehandling og for en etterfølgende omvendt osmose-behandling, foretrukket for en ultrafiltreringsbehandling og for en etterfølgende omvendt osmose-behandling idet det oppnås to utgangsstrømmer:

- en rensed vandig strøm (iiia) (retentat) omfattende en konsentrasjon av næringsstoffer høyere enn eller lik 90 % med hensyn til totalmengden av næringsstoffer til stede i den vandige strømmen (iii);
- en ultraren vandig strøm (iiib) (permeat) med en konduktivitet lavere enn 10 mikroS/cm, hovedsakelig fri for salter.

Nevnte strøm (iiib) har foretrukket de følgende egenskaper:

- COD: lavere enn eller lik 20 mg/l, mer foretrukket lavere enn eller lik 15 mg/l;
- en mengde av suspendert faststoff (SS) lavere enn eller lik 5 mg/l, mer foretrukket lavere enn eller lik 2 mg/l;
- en konduktivitet lavere enn 10 mikroS/cm, mer foretrukket lavere enn eller lik 5 mikroS/cm.

Det skal påpekes at nevnte rensede vandige strøm (iiia), anrikt med hensyn på næringsstoffer, fordelaktig kan resirkuleres til nevnte anaerobe behandling som på denne måten tillater at det spesifikke forbruk av nevnte næringsstoffer reduseres.

Den ultrarene vandige strømmen (iiib) kan på den annen side anvendes som prosessvann, foretrukket i produksjonsanlegget for syntesegass ("syngas") som deretter sendes til Fischer-Tropsch anlegget for produksjonen av hydrokarboner.

5 De ovennevnte ultrafiltrerings-, mikrofiltrerings-, nanofiltrerings-, omvendt omsmose-behandlinger kan utføres ved anvendelse av membraner og driftsbetingelser som er kjent i teknikken.

Den foreliggende oppfinnelse vil nå illustreres mer detaljert gjennom en illustrerende utførelsesform med referanse til figur 1 tilveiebrakt nedenfor.

10 Fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelse kan utføres som representert for eksempel i figur 1.

I dette tilfellet mates den vandige strømmen som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen (1) til en destillasjonskolonne (2).

15 En vandig strøm rik på alkoholer (3) kommer ut fra toppen av destillasjonskolonnen.

Den vandige strømmen som kommer ut fra bunnen av destillasjonskolonnen (4), rik på organiske syrer, utsettes deretter for en anaerob biologisk behandling (5), og mates foretrukket til en UASB reaktor ("Up-flow Anaerobic Sludge Blanket reaktor"), idet det oppnås en rensert vandig strøm (6), et 20 slam (7), og en biogass (8) (dvs. en blanding av metan og karbondioksid).

Den rensede vandige strømmen (6) kan utsettes for de ytterligere rensbehandlinger beskrevet ovenfor, dvs. ultrafiltrering, mikrofiltrering, nanofiltrering, omvendt osmose (ikke representert i figur 1).

25 Enkelte illustrerende og ikke-begrensede eksempler er gitt for en bedre forståelse av den foreliggende oppfinnelse og for dens utførelsesform.

Eksempel 1

Etter å ha utført Fischer-Tropsch reaksjonen (LTFT - katalysator kobolt) som beskrevet i United States Patent US 6 348 510 (IFP-ENI) og med referanse 30 med figur 1, mates den vandige strømmen (1) som er separert ved dekantering fra reaksjonseffluenten til en destillasjonskolonne (2). Sammensetningen av den vandige strømmen (1), oppnådd ved hjelp av gasskromatografi (for å bestemme mengden av alkoholer) og ved hjelp av ionekromatografi (for å bestemme

mengden av organiske syrer), er indikert i tabell 1. En vandig strøm (3) rik på alkoholer separeres fra toppen av destillasjonskolonnen sammen med en vandig strøm (4) som kommer ut fra bunnen av destillasjonskolonnen anrikt med hensyn på organiske syrer. Sammensetninger av den vandige strømmen (4), oppnådd ved gasskromatografi (for å bestemme mengden av alkoholer) og ved ionekromatografi (for å bestemme mengden av organiske syrer), er angitt i tabell 1.

Tabell 1

KOMPONENT	STRØM (1) (vekt%)*	STRØM (4) (vekt%)**
Vann	94,3	99,4
Alkoholer	4,8	0,01
Syrer	0,9	0,6
Hydrokarboner	0,01	<0,01
COD (mg/l)	>50000	6250

*: Vekt% med hensyn til totalvekten av strøm 1;

** : Vekt% med hensyn til totalvekten av strøm 4.

Den ovennevnte vandige strømmen (4) ble matet til en BIOPAQUES* UASB reaktor ("Up- flow Anaerobic Sludge Blanket reaktor") fra Paques for å utføre den anaerobe biologiske behandling.

Nevnte reaktor ble utsatt for de følgende driftsbetingelser:

- temperatur: 31 °C til 38 °C;
- hydraulisk retensjonstid (HRT): 6 timer til 7 timer;
- pH: 7,5 til 7,7;
- organisk substratlast: 19 kgCOD/m³/dag til 21 kgCOD/m³/dag.

NaOH i en vandig oppløsning ved 5 % ble også tilsatt til nevnte reaktor, i en slik mengde at pH opprettholdes i den vandige strømmen (2) ved verdiene indikert ovenfor; næringsstoffer, dvs. forbindelser omfattende nitrogen og forbindelsene omfattende fosfor beskrevet ovenfor, i en slik mengde at man har det følgende vektforhold: COD av nevnte vandige strøm (2):M:P = 500:5:1; kalsiumklorid i en mengde lik 50 mg/l.

Ved slutten av den ovennevnte biologiske behandling ble en biogass (8) oppnådd, dvs. en blanding av metan og karbondioksid, omfattende 80 volum% metan og 20 volum% karbondioksid, med hensyn til totalvolumet av nevnte blanding og en renset vandig strøm (6) med de følgende egenskaper:

- 5 - COD: < 30 mg/l (reduksjon % > 99 %);
- pH: 7,5;
- en mengde av suspenderte faststoffer (SS) lik 100 mg/l;
- en totalmengde av oppløste faststoffer lik 520 mg/l.

P A T E N T K R A V

5 1. Fremgangsmåte for rensing av en vandig strøm som kommer fra Fischer-Tropsch reaksjonen som omfatter:

- å mate nevnte vandige strøm inneholdende de organiske biprodukter av reaksjonen til en destillasjonskolonne, idet det oppnås to utgangsstrømmer:
- en vandig strøm (i) som kommer ut fra kolonnetoppen, anrikt med alkoholer med 1 til 20 karbonatomer, og andre eventuelle flyktige forbindelser;
- 10 - en vandig strøm (ii) som kommer ut fra kolonnebunnen, anrikt med organiske syrer med fra 1 til 10 karbonatomer;
- å utsette nevnte vandige strøm (ii) for en anaerob biologisk behandling idet det oppnås en renset vandig strøm (iii);
- hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres med en hydraulisk retensjonstid lavere enn eller lik 15 timer.

15 2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres med en hydraulisk retensjonstid i området fra 4 timer til 10 timer.

20 3. Fremgangsmåte som angitt i krav 2, hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres med en hydraulisk retensjonstid i området fra 5 timer til 8 timer.

4. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori nevnte vandige strøm (i) har en konsentrasjon av alkoholer høyere enn eller lik 20 vekt% med hensyn til totalvekten av nevnte vandige strøm (i).

25 5. Fremgangsmåte som angitt i krav 4, hvori nevnte vandige strøm (i) har en konsentrasjon av alkoholer i området fra 25 vekt% til 70 vekt% med hensyn til totalvekten av nevnte vandige strøm (i).

6. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori nevnte vandige strøm (ii) har en konsentrasjon av organiske syrer høyere enn eller lik 0,05 vekt% med hensyn til totalvekten av nevnte vandige strøm (ii).

30 7. Fremgangsmåte som angitt i krav 6, hvori nevnte vandige strøm (ii) har en konsentrasjon av organiske syrer i området fra 0,1 vekt% til 10 vekt% med hensyn til totalvekten av nevnte vandige strøm (ii).

8. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori nevnte rensede vandige strøm (iii) har de følgende egenskaper:

- COD: lavere enn eller lik 50 mg/l;
- pH lavere enn eller lik 9;
- 5 - en mengde av suspenderte faststoffer (SS) lavere enn eller lik 250 mg/l;
- en totalmengde av oppløste faststoffer lavere enn eller lik 600 mg/l.

9. Fremgangsmåte som angitt i krav 8, hvori nevnte rensede vandige strøm (iii) har de følgende egenskaper:

- COD: i området fra 20 mg/l til 40 mg/l;
- 10 - pH: i området fra 6 til 8;
- en mengde av suspenderte faststoffer (SS) i området fra 50 mg/l til 200 mg/l;
- en totalmengde av oppløste faststoffer i området fra 300 mg/l til 550 mg/l.

10. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres ved anvendelse av en organisk substratlast høyere enn eller lik 17 kgCOD/m³/dag.

11. Fremgangsmåte som angitt i krav 10, hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres ved anvendelse av en organisk substratlast i området fra 18 kgCOD/m³/dag til 25 kgCOD/m³/dag.

12. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres ved en temperatur i området fra 20 °C til 45 °C.

13. Fremgangsmåte som angitt i krav 12, hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres ved en temperatur i området fra 25 °C til 40 °C.

14. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres ved en pH i området fra 5,5 til 8,5.

15. Fremgangsmåte som angitt i krav 14, hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres ved en pH i området fra 6 til 8.

16. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori det til nevnte vandige strøm (ii) tilsettes en uorganisk base som kan velges fra hydroksider, oksider, karbonater, bikarbonater av alkali- eller jordalkalimetaller, eller blandinger derav slik som natriumhydroksid, kaliumhydroksid, kalsiumhydroksid, kalsiumkarbonat, magnesiumoksid, magnesiumkarbonat, natriumbikarbonat, eller blandinger derav.

17. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori det til nevnte vandige strøm (ii) tilsettes næringsstoffer som velges fra nitrogen-inneholdende forbindelser slik som urea, ammoniakk, ammoniumsalter, eller blandinger derav; eller fosfor-inneholdende forbindelser slik som fosfater; eller blandinger derav.

18. Fremgangsmåte som angitt i krav 17, hvori nevnte næringsstoffer tilsettes til nevnte vandige strøm (ii) i en slik mengde av vektforholdet COD av den nevnte vandige strøm (ii):nitrogen (N):fosfor (P), dvs. COD:N:P vektforholdet, er i området fra 200:5:1 til 600:5:1.

19. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres i en reaktor valgt fra: UASB reaktorer (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket reaktorer), Fixed Bed reaktorer, Fluidized Bed reaktorer, Expanded Bed reaktorer, Stirred Tank reaktorer, Membrane Bioreactors, Baffled reaktorer.

20. Fremgangsmåte som angitt i krav 19, hvori nevnte anaerobe biologiske behandling utføres i en reaktor valgt fra UASB reaktorer (Up-flow Anaerobic Sludge Blanket reaktorer).

21. Fremgangsmåte som angitt i ett av de foregående krav, hvori nevnte fremgangsmåte omfatter å utsette den vandige strømmen (iii) for en ultrafiltrerings- eller mikrofiltreringsbehandling og for en etterfølgende omvendt osmosebehandling idet det oppnås to utgangsstrømmer:

- en rensset vandig strøm (iiia) (retentat) omfattende en konsentrasjon av næringsstoffer høyere enn eller lik 90 % med hensyn til totalmengden av næringsstoffer til stede i den vandige strømmen (iii);
- en ultraren vandig strøm (iiib) (permeat) med en konduktivitet lavere enn 10 mikroS/cm, hovedsakelig fri for salter.

22. Fremgangsmåte som angitt i krav 21, hvori nevnte strøm (iiib) har de følgende egenskaper:

- COD: lavere enn eller lik 20 mg/l;
- en mengde av suspendert faststoff (SS) lavere enn eller lik 5 mg/l;
- en konduktivitet lavere enn 10 mikroS/cm.

23. Fremgangsmåte som angitt i krav 21 eller 22, hvori nevnte rensede næringsstoff-anrikede vandige strøm (iiia) resirkuleres til nevnte anaerobe behandling.

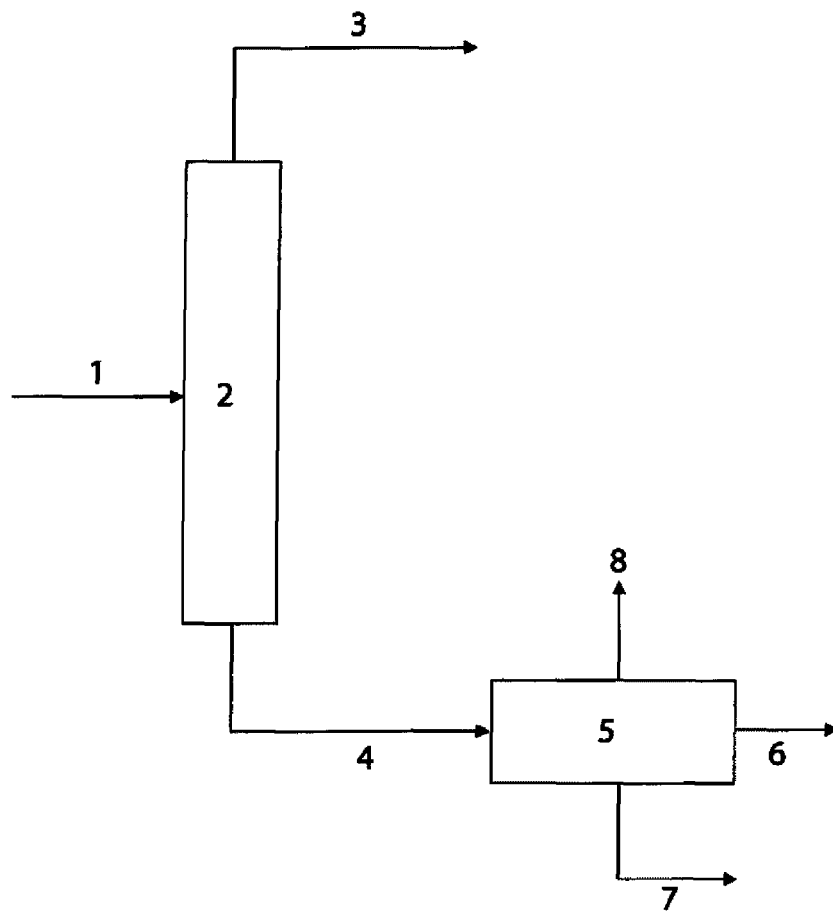


Fig. 1