

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 320**

51 Int. Cl.:

C01B 3/38 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

C02F 1/04 (2006.01)

C02F 9/00 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2013 PCT/IT2013/000310**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14073014**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013 E 13829002 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2917150**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de aguas residuales de almazaras por medio de reacciones de reformado, y planta para ello**

30 Prioridad:

09.11.2012 IT RM20120548

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.08.2017

73 Titular/es:

**ENEA-AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE
TECNOLOGIE, L'ENERGIA E LO SVILUPPO
ECONOMICO SOSTENIBILE (100.0%)
Lungotevere G.A. Thaon di Revel 76
00196 Roma (RM), IT**

72 Inventor/es:

**TOSTI, SILVANO y
SANSOVINI, MIRKO**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 628 320 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de aguas residuales de almazaras por medio de reacciones de reformado, y planta para ello

5 BREVE RESUMEN DE LA INVENCIÓN

[0001] Lo que constituye el sujeto de la presente invención es un procedimiento, y una planta correspondiente para el tratamiento de las aguas residuales de almazaras por medio de reacciones de reformado con el fin de producir una corriente gaseosa rica en hidrógeno, CO₂, metano, CO, y otros gases. De esta manera, es posible evitar el coste de la eliminación de las aguas residuales de almazaras y además producir una corriente de gas que puede utilizarse con fines energéticos.

[0002] En una variante preferente, este procedimiento utiliza reactores de membrana que son capaces de producir hidrógeno ultrapuro a través del reformado de las aguas residuales.

[0003] El consumo energético del procedimiento, que afecta principalmente a los gastos corrientes, puede disminuirse o reducirse considerablemente a cero previendo la recuperación apropiada de calor, utilizando calor procedente de la combustión de alperujos y de la combustión de la corriente gaseosa producida por el reformador y, por último, utilizando energía eléctrica obtenida del uso de los gases producidos por el reformador.

[0004] Este procedimiento puede además ser integrado con otros procedimientos para el tratamiento de las aguas residuales de almazaras que producen residuos constituidos por agua con cantidades razonables de compuestos orgánicos.

25 TÉCNICA ANTERIOR

1. Aguas residuales de almazaras

[0005] Como es ampliamente conocido, los subproductos de la industria del aceite de oliva están constituidos principalmente por aguas residuales de almazaras, alperujo y orujo de oliva. A escala mundial, la producción anual de aceitunas es de aproximadamente 15 millones de toneladas, y la de aceite de oliva es de aproximadamente 2,5 millones de toneladas, a lo que corresponde una cantidad de aguas residuales procedentes de una almazara de 10-30 millones de metros cúbicos. En Italia, la superficie cultivada con olivos es de aproximadamente 1.141.000 hectáreas con una producción anual de 3,79 millones de toneladas de aceitunas (datos del Istat (Instituto Nacional de Estadística) en 1998) [1]. Las cantidades anuales de aceite producido oscilan entre 500 y 700 mil toneladas.

[0006] En la actualidad, los procedimientos para la recuperación y la valorización de los subproductos se derivan del procesamiento de las aceitunas respecto a todos los alperujos que se utilizan para la extracción de aceite de segundo grado por extracción con disolvente y destilación posterior. Dicho procedimiento se está generalizando menos tras las normas recientes, que hacen que la comercialización de aceite de orujo sea menos ventajosa económicamente. Los alperujos se utilizan así pues como combustible para la producción de calor (2.800 a 3.500 kcal/kg), para la producción de biocombustible (biogás), y, en menor medida, como fertilizante.

[0007] Las aguas residuales de almazaras presentan un alto contenido de sustancias orgánicas y son muy contaminantes. Su composición varía mucho de un caso a otro. Meramente a modo de ejemplo, lo que figura en la Tabla 1 es la composición de las aguas residuales de almazaras para sistemas de presión-extracción (tradicionales) y para el sistema continuo (del tipo centrifugación) [1]. El pH de las aguas residuales es ácido como consecuencia de la presencia de ácidos orgánicos. Entre los otros componentes de las sustancias orgánicas se encuentran azúcares, sustancias grasas, y sobre todo compuestos fenólicos, que, con su acción antimicrobiana, reducen notablemente la biodegradabilidad de las aguas residuales de almazaras (relación BOD/COD de 0,25-0,30). La cantidad de aguas residuales producidas depende del procedimiento de extracción adoptado (sistema de presión tradicional o, en caso contrario, sistema continuo) y, más en particular, depende de la cantidad de agua utilizada tanto por el procedimiento en sí mismo como por la separación centrífuga del aceite de las aguas residuales de almazaras. En el procedimiento de presión tradicional, durante la etapa de separación centrífuga, se añade agua en una cantidad que oscila de 10 a 40 litros por cien kilogramos de aceitunas: las aguas residuales constituyen aproximadamente el 45-50 % de la masa de aceitunas procesadas. En los procedimientos continuos, la cantidad de aguas residuales producida puede variar mucho de los valores elevados (por el procedimiento tradicional de tres etapas) a valores más bajos (en sistemas modernos de dos etapas).

[0008] En la Tabla 1, la parte orgánica es de aproximadamente 45 g/l y aproximadamente 25 g/l en el caso del procedimiento tradicional y en el caso del procedimiento continuo, respectivamente. La toxicidad de las aguas residuales de almazaras se debe también al contenido de sólidos y metales pesados [2, 3].

5 **Tabla 1 - Características químico-físicas de aguas residuales [1]**

	Sistema de extracción	
	Presión	Centrifugación
pH	5,27	5,23
Extracto seco (g l ⁻¹)	129,7	61,1
Peso específico	1,049	1,020
Aceite (g l ⁻¹)	2,26	5,78
Azúcares reductores (g l ⁻¹)	35,8	15,9
Polifenoles totales (g l ⁻¹)	6,2	2,7
Cenizas (g l ⁻¹)	20,1	6,4
COD (g O ₂ l ⁻¹)	146	85,7
BOD5 (g O ₂ l ⁻¹)	90,2	28,7

[0009] En general, los procedimientos de tratamiento de las aguas residuales de almazaras estudiadas actualmente consisten en los procedimientos químico-físicos (dilución, evaporación, sedimentación, filtración y centrifugación), procedimientos biológicos (digestión anaerobia, digestión aerobia, procedimientos biológicos combinados, producción de compost) y procedimientos de oxidación [4, 5]. Por ejemplo, algunas solicitudes recientes de aguas residuales de almazaras consideran el tratamiento en plantas de digestión anaerobia para la producción de biogás. En el procedimiento patentado por STC (Science Technology Consulting srl), con sede en Brindisi, las aguas residuales se tratan para extraer el biogás y la fracción fenólica, que se recupera y valoriza para usos en los sectores nutracéuticos y farmacéuticos.

15 **[0010]** Otro estudio ha considerado un procedimiento de digestión anaerobia a través de un biorreactor para la producción de metano [6]. El estudio ha puesto de relieve la mayor eficacia de los procedimientos con dilución de las aguas residuales sin la remoción de sólidos. No obstante, las solicitudes con biorreactores consideran plantas de pequeña escala y se limitan por los efectos tóxicos de los compuestos presentes en las aguas residuales en comparación con los tratamientos que utilizan microorganismos [7].

[0011] Una patente reciente depositada en nombre del presente solicitante, que considera el tratamiento de aguas residuales de almazaras, se basa en el uso de tecnologías de separación por medio de membranas. Se aplican procedimientos de filtración que permiten la recuperación de las moléculas polifenólicas, tales como el hidroxitirosol, con un elevado grado de pureza sin contaminación de disolventes orgánicos u otras sustancias químicas [8]. Además, el residuo concentrado presente en el material retenido de este procedimiento puede utilizarse para la producción de fertilizantes y, posiblemente biogás, mientras que también se obtiene como subproducto una corriente acuosa altamente purificada que puede utilizarse como base para bebidas. Ekin Kipçak y col. en The Journal of Supercritical Fluids volumen 57 (2011), páginas 50-57 y volumen 69 (2012), páginas 57-63 describen la gasificación de aguas residuales de almazaras como fuente de biomasa en agua supercrítica.

[0012] En la práctica, en Italia, en su mayor parte, las aguas residuales de almazaras se propagan sobre el terreno y sólo en parte son tratadas en plantas de depuración. La propagación en el terreno está regulada por la Legislación n.º 574 del 11 de noviembre de 1996, que contiene las normas respecto al uso agronómico de las almazaras y de los residuos de las almazaras, y por el Decreto Ministerial del 6 de julio de 2005, que establece los criterios y las normas técnicas generales para la utilización agronómica de aguas residuales y de los alperujos húmedos. Según esta ley, los alperujos húmedos y las aguas residuales resultantes del procesamiento mecánico de las aceitunas que no se han sometido a ningún tratamiento o recibido ningún aditivo pueden utilizarse para fines agronómicos a través de la propagación controlada en tierras agrícolas. Las cantidades de aguas residuales que pueden liberarse en el periodo de un año oscilan de 50 m³ha⁻¹ (para las aguas de almazaras tradicionales) a 80 m³ha⁻¹ (en el caso de almazaras de ciclo continuo). El costo de la propagación se ha estimado entre 3 y 5 €/m³ [9].

[0013] Para resumir, las principales ventajas de la propagación en el terreno se representan por el bajo costo (y por los costos evitados de la depuración y otros tratamientos) y por el efecto fertilizante (y herbicida), mientras que entre los aspectos negativos que puede destacarse la citotoxicidad, el riesgo de contaminación de los acuíferos (y/o erosión por regueros) y la dificultad de observación de las normas pertinentes [10].

2. Producción de hidrógeno por reacciones de reformado

[0014] A nivel mundial, la mayoría del hidrógeno se produce a partir de hidrocarburos a través de tres procedimientos principales: reformado con vapor, oxidación parcial, y reformado con vapor autotérmico.

[0015] La reacción general para el reformado con vapor de un hidrocarburo es notablemente endotérmica y se da por $C_nH_m + n H_2O \leftrightarrow n CO + (n+m/2) H_2$

$$\Delta H_{298K} > 0 \quad (1)$$

mientras que para la oxidación parcial, que es una reacción exotérmica, tenemos



$$\Delta H_{298K} < 0 \quad (2)$$

[0016] El reformado oxidativo resulta de una combinación de las dos reacciones previas (reformado con vapor y oxidación parcial) y tiene el fin de reducir la cantidad de calor necesario para mantener la reacción. Cuando el reformado oxidativo se lleva a cabo de manera tal que funciona con intercambio entálpico cercano a cero, se refiere como "autotérmico". Las reacciones de reformado pueden llevarse a cabo también con alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol) y otros compuestos orgánicos (por ejemplo, ácido acético): en estos casos, la estequiometría de las reacciones (1) y (2) ha de modificarse de manera apropiada.

[0017] Todos los procedimientos expuestos anteriormente se completan por la conversión de CO a CO₂ a través de la reacción del gas de agua que produce más hidrógeno



[0018] Básicamente, a través de una combinación de las reacciones expuestas anteriormente, uno o más hidrocarburos y/o alcoholes reaccionan con el vapor de agua para producir principalmente hidrógeno y dióxido de carbono. Otras reacciones secundarias pueden conducir a la formación de subproductos, tales como principalmente metano. Por último, estas reacciones prevén la purificación del hidrógeno producido a través de procedimientos de separación, tales como, por ejemplo, adsorción por variación de presión (AVP).

[0019] El reformado con vapor de metano es actualmente un procedimiento ampliamente utilizado y suministra aproximadamente el 70 % del hidrógeno producido a nivel mundial



[0020] También en este caso, la reacción del gas de agua se lleva a cabo para completar la conversión de CO a CO₂, obteniendo de este modo la reacción global



[0021] También en este caso, mediante la combinación con oxidación parcial, es posible operar con un $\Delta H_{298K} \approx 0$: un ejemplo de reacción que se aproxima a las condiciones autotérmicas es, por ejemplo,



[0022] En general, los procedimientos de reformado con vapor y reformado autotérmico se llevan a cabo con un exceso de agua con respecto a los valores estequiométricos con el fin de aumentar los rendimientos de la reacción y reducir la formación de carbono, que reduce la estabilidad de los catalizadores.

3. Reformadores de membrana

[0023] En los laboratorios en Frascati del solicitante, se ha desarrollado una tecnología de producción de membranas para la separación de hidrógeno ultrapuro. Estas membranas constituidas por tuberías fabricados de aleación Pd-Ag selectivamente permeables al hidrógeno se han caracterizado por los ensayos de larga duración que muestran flujos elevados de permeación y una excelente estabilidad [11-14]. Las mismas membranas se han utilizado para la producción de reactores de membrana, que son dispositivos capaces de llevar a cabo simultáneamente una reacción de deshidrogenación y la separación del hidrógeno producido. La resta simultánea de uno de los productos de reacción a través de la membrana permite el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la derecha y la obtención de las conversiones de reacción más altas que las de los reactores tradicionales (sin reactores de membrana) que funcionan en las mismas condiciones de presión y temperatura (el llamado "efecto de desplazamiento" de la membrana). En particular, en reactores de membrana, las conversiones de reacción pueden incluso superar los valores de equilibrio termodinámico. Numerosos procedimientos que utilizan membranas ENEA se han estudiado y desarrollado para la producción de hidrógeno ultrapuro por medio de reformado de metano, etanol, ácido acético, etc. [15-18].

[0024] A tenor de la técnica anterior y de la experiencia adquirida, el presente solicitante ha reconocido la necesidad de proporcionar una solución unitaria a dos problemas: evitar los costes de eliminación de las aguas residuales de almazaras; y producir una corriente gaseosa rica en hidrógeno, CO₂, metano, CO, y otros gases, que se puede utilizar con fines energéticos.

20 TAREA DE LA INVENCION

[0025] Tras la investigación llevada a cabo en los laboratorios en Frascati de ENEA, se ha descubierto sorprendentemente que las aguas residuales de almazaras, si se han pretratado adecuadamente, se pueden utilizar en reacciones de reformado, obteniendo la doble ventaja de reducir el impacto ambiental del procesamiento de aceitunas y producir una mezcla gaseosa rica en hidrógeno.

[0026] Se ha desarrollado además, como un caso particular, el uso de reformadores especiales que emplean membranas fabricadas de aleación de Pd, que son capaces de aumentar aún más los rendimientos de hidrógeno en comparación con los reactores tradicionales y obtener hidrógeno ultrapuro sin necesidad ninguna de tratamiento de depuración adicional.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

[0027] La presente invención describe un procedimiento y una planta de tratamiento de aguas residuales de almazaras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

[0028] Las características específicas del procedimiento se entenderán con más facilidad con referencia a las ilustraciones de los dibujos adjuntos, que ilustran, solamente a modo de ejemplo no limitativo, algunas realizaciones preferentes. En las ilustraciones:

la **Figura 1** es un diagrama de bloques general del procedimiento de eliminación de aguas residuales de almazaras con la producción de una corriente gaseosa rica en hidrógeno, según la invención;
la **Figura 2** es un diagrama de bloques del procedimiento de eliminación de aguas residuales de almazaras en el caso de reformado de metano;
la **Figura 3** es un diagrama de bloques general del procedimiento de eliminación de aguas residuales de almazaras con la producción de hidrógeno por medio de reacciones de reformado con el uso de un reactor de membrana;
la **Figura 4** es un diagrama de bloques del procedimiento de eliminación de aguas residuales de almazaras en el caso particular de reformado de metano con el uso de un reactor de membrana;
la **Figura 5** es una representación esquemática del reactor de membrana utilizado para los ensayos de reformado con vapor de las aguas residuales de almazaras; y
la **Figura 6** es un diagrama de bloques del procedimiento de eliminación de aguas residuales de almazaras por reformado con vapor, con el uso de una caldera para la combustión de los alperujos.

[0029] Como ya se ha señalado, las aguas residuales de almazaras contienen un componente orgánico constituido principalmente por aceites, azúcares y polifenoles. En la práctica, es una mezcla de agua con compuestos orgánicos, que, apropiadamente tratada con el fin de eliminar el residuo fijo y parte del agua, se puede utilizar para la alimentación a un reformador, con la doble ventaja de evitar la eliminación de las aguas residuales de almazaras y producir una mezcla gaseosa rica en hidrógeno.

[0030] El nuevo procedimiento, en la forma más general, se describe esquemáticamente en la Figura 1.

[0031] Las aguas residuales de almazaras se tratan en primer lugar con el fin de eliminar el residuo fijo (por ejemplo, por filtración F) y parte del agua (en una etapa de concentración C).

5

[0032] Según una característica de la invención, este procedimiento de concentración ha de tener en cuenta la cantidad de agua presente en las aguas residuales de almazaras (esta cantidad depende principalmente del procedimiento de molienda utilizado) y el valor de exceso de agua con respecto a los valores estequiométricos que se van a utilizar en el procedimiento de reformado (este valor depende de las características del catalizador utilizado, de los rendimientos de reacción necesarios, y de las otras condiciones de funcionamiento, tales como, por ejemplo, presión de reacción y la temperatura). En general, el exceso de agua con respecto a los valores estequiométricos tiene un efecto positivo tanto en la termodinámica como en la cinética de la reacción y así permite un aumento del rendimiento de hidrógeno del procedimiento de reformado. De hecho, el exceso de agua permite un aumento en la conversión de la reacción según el principio de Chatelier (exceso de uno de los reactivos) y una reducción, o incluso la prevención, de la formación de carbono sobre el catalizador (que afecta positivamente la velocidad de reacción). No obstante, el exceso de agua aumenta la cantidad de calor necesario para la vaporización de la corriente de alimentación en el reformado y, por tanto, podría reducir el rendimiento energético del procedimiento. Por consiguiente, el valor de exceso de agua aplicada en procedimientos de reformado se determina según la optimización de los criterios expuestos anteriormente (rendimiento de hidrógeno, producción energética, duración del catalizador y de sus posibles ciclos de regeneración, etc.) [19]. Por tanto, los reformadores pueden suministrarse con soluciones acuosas diluidas: esto significa que, en los procedimientos de reformado, no es necesario llevar a cabo una notable concentración de las aguas de residuos de almazaras. Por ejemplo, las aguas residuales de las almazaras de un tipo de presión presentan una cantidad de compuestos orgánicos de aproximadamente 50 g/l (véase la Tabla 1), mientras que el reformado con vapor puede llevarse a cabo eficazmente con corrientes de alimentación que tienen una fracción orgánica de aproximadamente 100 g/l, como se muestra en las actividades experimentales que se muestran en lo sucesivo en el EJEMPLO 1. En este caso, las aguas residuales utilizadas se han concentrado en aproximadamente un 50 %.

[0033] Por tanto, las aguas residuales así tratadas se calientan y vaporizan (para esta operación RV, se requiere una cantidad de calor Q_1) antes de enviarse en el reformador RE. Éste consiste preferentemente en un reactor con lecho catalítico y funciona para las reacciones de reformado con vapor o reformado oxidativo (autotérmico), junto con la reacción del gas de agua.

[0034] Las reacciones que tienen lugar en el reformador RE son las indicadas por las expresiones (1-3) en el caso de los hidrocarburos o bien las mismas expresiones modificadas apropiadamente para el caso del reformado de otros compuestos orgánicos.

[0035] En el caso de reformado con vapor (procedimiento endotérmico), es necesario suministrar el calor de reacción Q_2 , mientras que se hace necesario en el caso de reformado autotérmico sin intercambio térmico en el reformador. En el caso de reformado autotérmico, no obstante, se vuelve necesaria la adición de aire (u oxígeno) al reformador RE.

[0036] La corriente que sale del reformador se enfría, con recuperación del calor Q_3 (operación RT): de hecho, el reactor de reformado funciona a una temperatura elevada (500-800 °C). En su lugar, el posterior procedimiento de separación del agua (por ejemplo, por condensación) (operación SA) se produce a temperaturas más bajas. Junto con el agua, se pueden separar otros compuestos líquidos condensables procedentes de las reacciones de reformado.

[0037] La corriente gaseosa separada a partir del agua está constituida principalmente por hidrógeno y CO_2 , mientras que el metano (subproducto de reacciones paralelas) y CO pueden estar presentes en cantidades variables.

[0038] Finalmente, el hidrógeno puede separarse a partir de los otros compuestos (principalmente CO_2 , metano y CO) a través del procedimiento de adsorción por variación de presión (AVP) o procedimientos de membrana.

Reformado de metano

[0039] En una variante al procedimiento general descrito previamente, ilustrado en la Figura, las aguas

residuales de almazaras pueden utilizarse para llevar a cabo la operación de reformado de metano, como se muestra en el diagrama de bloques de la Figura 2.

[0040] Como se indica en la introducción, la mayoría del hidrógeno producido actualmente (aproximadamente, 70 %) se obtiene a partir de reacciones de reformado de metano.

[0041] Las principales reacciones que tienen lugar son las descritas por las expresiones (4-6): en este caso, no obstante, el agua de reacción está constituida por las propias aguas residuales, que también contienen una parte de los compuestos orgánicos que, a su vez, contribuyen a las reacciones de reformado según las expresiones (1-3) y sus modificaciones. De esta manera, en comparación con el caso de un procedimiento de reformado de metano llevado a cabo con agua pura, se produce una mayor cantidad de hidrógeno (que procede del reformado de la fracción orgánica contenida en las aguas residuales de almazaras). Además, en comparación con el caso general de la Figura 1, no es necesario concentrar las aguas residuales, que de este modo se enviarán al reformador inmediatamente después de la filtración. En detalle, el diagrama de bloques de la Figura 2 difiere del caso general descrito previamente en que el reformador RE se suministra con metano y con las aguas residuales de almazaras (además de, posiblemente, aire u oxígeno en el caso de reformado autotérmico), el procedimiento de concentración C no es necesario.

Utilización de membranas metálicas densas

[0042] El desarrollo tecnológico en el campo de las membranas ha generalizado el uso de estos dispositivos en los procedimientos de separación. Como se menciona en la introducción, en los laboratorios en Frascati de ENEA, se han desarrollado tecnologías para la producción de membranas metálicas densas que son capaces de separar selectivamente el hidrógeno a partir de mezclas en la fase gaseosa. Una aplicación importante de las membranas consiste en la construcción de reactores de membrana, dispositivos que integran una membrana con un reactor químico. Los reactores de membrana reducen el número de aparatos de procedimiento (un solo aparato reemplaza el reactor y el separador) y permiten el funcionamiento con rendimientos de reacción más altos que los de los reactores tradicionales: reduciendo de este modo los costes al aumentar la eficiencia y la fiabilidad.

[0043] En el caso de los procedimientos de reformado, se ha demostrado que los reactores de membrana que utilizan permeadores fabricados de aleación de paladio pueden funcionar a temperaturas significativamente más bajas que las de los reactores tradicionales, en cualquier caso, alcanzando rendimientos de reacción elevados.

[0044] En esta perspectiva, los dos procedimientos de tratamiento de aguas residuales descritos anteriormente (procedimiento general y procedimiento de reformado de metano) pueden ser modificados logrando el reformado en un reactor de membrana que lleva a cabo de forma simultánea las reacciones de reformado y separación del hidrógeno producido. El uso de un reactor de membrana REM para el tratamiento de aguas residuales a través del procedimiento general y por el procedimiento de reformado de metano se describe en los diagramas de bloques de las Figuras 3 y 4, respectivamente.

EJEMPLO 1

[0045] Se ilustran en lo sucesivo algunos resultados experimentales obtenidos en los laboratorios en Frascati de ENEA, en el que se han llevado a cabo ensayos de reformado de las aguas residuales de almazaras a través del uso de un reactor de membrana según el diagrama de bloques de la Figura 3.

[0046] Las aguas residuales utilizadas en este estudio provienen de una almazara de un tipo de presión tradicional presente en el municipio de Frascati y se recogieron en octubre de 2011.

1. Filtración

[0047] Antes de someterse al reformado, las aguas residuales de almazaras se filtraron en el laboratorio: después de esta operación, las aguas presentan un pH de 4,7 y una densidad de $1,005 \text{ g cm}^{-3}$.

2. Concentración por destilación

[0048] Después de la filtración, las aguas residuales de almazaras se concentraron por destilación llevada a cabo a presión atmosférica y en el intervalo de temperatura de 250-325 °C. La destilación permitió la separación de aproximadamente el 50 % como destilado, mientras que el 50 % restante estaba constituido por un residuo líquido

muy denso (aproximadamente 10 % del total) y por las pérdidas debido a la evaporación (aproximadamente el 40 % del total). Para una primera aproximación, se puede estimar que, en la muestra tratada en el laboratorio por medio de destilación, la concentración de la fracción orgánica pasó de aproximadamente 50 g/l (ya que las aguas residuales de almazaras en cuestión procedían de una planta de presión) a aproximadamente 100 g/l, a saber, 5 aproximadamente el 10 % en peso.

3. Reformado en el reactor de membrana

- 10 **[0049]** El destilado así obtenido se utilizó como corriente de alimentación al reactor de membrana descrito en el diagrama de bloques de la Figura 4. Este reactor de membrana estaba constituido por una tubería fabricada de aleación Pd-Ag (con 20-25 % en peso de plata) con un diámetro de 10 mm, una longitud de 143,7 mm, y un grosor de pared de 0,150 mm. La tubería permeadora se llenó con 10 g de catalizador BASF SP-01 T (1,5 mm x 1,5 mm) con una base Pt.
- 15 **[0050]** El destilado de las aguas residuales se vaporizó y luego suministró en el lumen de la tubería permeadora que albergaba el catalizador basado en Pt. Aquí, tienen lugar las reacciones de reformado que producen hidrógeno que permea selectivamente a través de la tubería permeadora y se recoge en la carcasa del reactor de membrana, en el que se recolecta por una corriente de purga de nitrógeno.
- 20 **[0051]** Las condiciones de funcionamiento de los ensayos realizados fueron las siguientes:
- temperatura de reacción: 450 °C,
 - temperatura de vaporización: 250 °C,
 - presión de reacción: 100-500 kPa,
 - 25 - presión en la carcasa del reactor: 100 kPa,
 - tasa de suministro constituida por 10 g/l de destilado obtenido como se describe anteriormente y por 50 Ncm³/min de nitrógeno utilizado como gas portador,
 - caudal de nitrógeno para la purga en la carcasa del reactor: 500 Ncm³/min.
- 30 **[0052]** Los ensayos llevados a cabo en los laboratorios en Frascati de ENEA destacaron que la cantidad de hidrógeno producido y recogido en la carcasa del reactor aumenta a medida que aumenta la presión de reacción. En particular, funcionando a una presión de 500 kPa, se producen aproximadamente 6 Ncm³/min de hidrógeno a una velocidad de suministro de 10 g/h.
- 35 **[0053]** En general, se puede afirmar que este procedimiento es capaz de extraer 36 Nm³ de hidrógeno ultrapuro a partir de 1 m³ de aguas residuales previamente destiladas, con un rendimiento de aproximadamente 50 %, como se describe anteriormente. En otras palabras, a partir de 1 m³ de aguas residuales es posible obtener aproximadamente 18 Nm³ de hidrógeno.
- 40 **[0054]** El procedimiento descrito se puede aplicar directamente a todas las almazaras, tanto a las fábricas de mediana a pequeña escala y a fábricas a escala industrial.

4. Planta de tratamiento de aguas residuales de almazaras con caldera para la combustión de alperujos

- 45 **[0055]** Según una característica adicional de la invención, como se ha dicho previamente, el consumo energético del procedimiento, que afecta principalmente a los gastos corrientes, puede disminuirse o reducirse considerablemente a cero mediante la previsión de recuperación apropiada de calor, utilizando, en particular, calor procedente de la combustión de los alperujos.
- 50 **[0056]** Con referencia a la Figura 6, se describe en adelante una planta de tratamiento de aguas residuales que está equipada con una caldera para la combustión de alperujos.
- [0057]** Tomado en consideración a modo de ilustración en esta invención resulta una planta de molido de aceitunas de tipo tradicional (presión) de dimensiones mediana a pequeña (es decir, capaz de tratar 2.000 kg/h de aceitunas). Se supone que aproximadamente 20 kg de aceite, 50 l de aguas residuales, y 30 kg de alperujos se producen por 100 kg de aceitunas molidas.
- [0058]** En este ejemplo, las aguas residuales se trataron por el reformado con vapor (etapa REVA), según el diagrama de bloques de la Figura 6. En este diagrama, en comparación con el diagrama general de la Figura 1, no

hay suministro de oxígeno (aire) en el reformador, ya que en este caso se trata de un procedimiento de reformado con vapor, y, además, se prevé que el calentamiento y la vaporización de las aguas residuales se lleven a cabo utilizando el calor procedente de la combustión de los alperujos en una caldera adecuada CD. De esta manera, el procedimiento propuesto no presenta niveles significativos de consumo energético.

5

[0059] La hipótesis de la utilización de la combustión de alperujos se puede verificar con un simple equilibrio térmico que se refiere al tratamiento de 100 kg de aceitunas. Para el calentamiento a partir de temperatura ambiente a 500 °C y posterior vaporización de 50 l de aguas residuales, son necesarias aproximadamente 54.000 kcal (Q_1). Suponiendo para 30 kg de alperujos un valor calorífico de 3.000 kcal/kg y una eficiencia en la combustión de ello de 80 %, es posible calcular una cantidad de calor obtenido de 72.000 kcal. El exceso de calor (18.000 kcal) se puede utilizar, por ejemplo, para suministrar una parte del calor (Q_2) necesario para la reacción de reformado con vapor (que es notablemente endotérmico), mientras que la recuperación de calor (Q_3) en la salida del reformador REVA se puede utilizar, también, en parte, por el procedimiento de concentración llevado a cabo por destilación (Q_4).

10

15 Integración con otros procedimientos y optimizaciones adicionales

[0060] Los procedimientos propuestos también se pueden utilizar para el tratamiento de aguas residuales de almazaras que ya han sido tratadas en otras plantas. Un ejemplo puede estar constituido por la integración con el procedimiento que constituye el sujeto de la patente n.º 1.351.673 (inventores: Pizzichini y Russo) [8], que utiliza sistemas de filtración de membrana para la recuperación de fenoles a partir de las aguas residuales de almazaras. Las corrientes de material retenido del procedimiento Pizzichini-Russo todavía contienen una fracción orgánica que puede ser tratada según los esquemas de procedimiento expuestos en la presente invención.

20

[0061] Un sistema integrado obtenido combinando el procedimiento Pizzichini-Russo con uno de los procedimientos descritos en esta solicitud de patente permitiría tanto la recuperación de los compuestos fenólicos valiosos como la reducción completa de las aguas residuales, con la producción de una mezcla de gases combustibles ricos en hidrógeno. Además, como optimización adicional de los esquemas de procedimiento ilustrados en las Figuras 1 y 2, se puede proponer el uso de la corriente de gases combustibles ricos en hidrógeno para suministrar (incluso parcialmente) calor necesario para el otro equipo de procedimiento, haciendo así que estos procedimientos sean completamente autosuficientes desde el punto de vista energético y, por tanto se reduzcan los gastos corrientes.

25

30

[0062] En el caso de uso de reactores de membrana (diagramas de la Figura 3 y 4), la fracción de los gases separados de hidrógeno (principalmente metano y CO) se puede utilizar para suministrar (incluso sólo en parte) el calor necesario para los otros aparatos de procedimiento.

35

[0063] Por último, la corriente gaseosa producida por las reacciones de reformado se puede utilizar para producir energía eléctrica a través de motores y alternadores térmicos o bien, en el caso de utilización de reformadores de membrana que producen hidrógeno ultrapuro, la energía eléctrica se puede producir con rendimientos elevados por medio de pilas de combustible de un tipo polimérico.

40

[0064] A partir de la descripción anterior y teniendo en cuenta que las cantidades de aguas residuales de almazaras que se producen anualmente a nivel mundial son del orden de 10-30 millones de metros cúbicos (el mercado italiano representa aproximadamente una cuarta parte del mercado mundial), se puede apreciar cómo el procedimiento según la invención es capaz de alcanzar los siguientes objetivos con éxito:

45

permite la reducción de las aguas residuales de almazaras que son muy contaminantes, y la producción de una corriente de gases combustibles que puede ser utilizada para la producción de calor o energía eléctrica; el rendimiento del procedimiento en términos de gases combustibles producidos o en términos de calor o energía eléctrica puestos a disposición depende de la calidad de las aguas residuales de almazaras disponibles (es decir, la concentración de agua y compuestos orgánicos), del tipo de procedimiento de reformado previsto (reformado con vapor o reformado oxidativo/autotérmico), y de la recuperación de calor previsto entre las diversas etapas del procedimiento en sí mismo; utiliza componentes y tecnologías que se aplican ampliamente y que presenta costos contenidos: por tanto, los costos de construcción pueden considerarse no demasiado elevados; en cualquier caso, ya que dichos gastos corrientes están vinculados sobre todo a los niveles de consumo energético, éstos pueden reducirse o eliminarse por completo previendo procedimientos de recuperación de calor apropiados, utilizando calor procedente de la combustión de alperujos y de la combustión de la corriente gaseosa producida por el reformador y, por último, utilizando energía eléctrica producida mediante el empleo de los gases

50

55

5 prodotti per el reformador en motores y alternadores térmicos;
 mediante la utilización de los reformadores de membrana que permiten la producción de hidrógeno ultrapuro,
 además de una corriente gaseosa rica en CO₂, metano, CO, y otros gases en menor medida, los ensayos de
 laboratorio han demostrado la posibilidad de producir aproximadamente 18 Nm³ de hidrógeno ultrapuro por metro
 10 cúbico de aguas residuales de almazaras; teniendo en cuenta el precio de hidrógeno de 3 €/kg, se obtiene un
 valor de hidrógeno producido de 4 € por metro cúbico de aguas residuales de almazaras, al que hay que añadir
 aproximadamente otros 4 € por metro cúbico de aguas de almazaras como costos evitados para propagarse en
 el terreno; globalmente, este procedimiento en su presente realización permite una ganancia de
 10 aproximadamente 8 € por metro cúbico de aguas residuales de almazaras, como suma de las ganancias
 derivadas del hidrógeno producido y los costos evitados; y

BIBLIOGRAFÍA

- 15 [1] E. Bonari; N. Silvestri, L. Ercoli, Acque di vegetazione dei frantoi oleari, Utilizzazione agronomica dei reflui
 agroalimentari (Waste waters of oil mills, Agronomic use of waste coming from the agricultural and foodstuff
 industry) - ETS, (2008), pp. 65-80 (2008)
- [2] C. Amaral, M.S. Lucas, J. Coutinho, A.L. Crespi, M.dR. Anjos, C. Pais, Microbiological and physicochemical
 characterization of olive mill wastewaters from a continuous olive mill in Northeastern Portugal, Bioresource
 Technology 99 (2008), pp. 7215-7223
- 20 [3] A. Coz, M. Villegas, A. Andres, J.R. Viguri, D. Mantzavinos and N.P. Xekoukoulotakis, Management scenarios
 for olive oil mill waste based on characterization and leaching tests, J. Chem. Technol. Biotechnol. (2011)
 (wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jctb.2677
- [4] P. Paraskeva and E. Diamadopoulos, Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review, J.
 Chem. Technol. Biotechnol. 81: 1475-1485 (2006) M. Hamdi, J. L. Garcia and R. Ellouz, Integrated biological
 25 process for olive mill wastewater treatment, Bioprocess Engineering 8 (1992), pp. 79-84
- [5] M. Taccari, Utilizzazione dei Reflui Oleari Bioconversioni mediante Fermentazione e Compostaggio di Acque
 di Vegetazione per la produzione di Bio-Fertilizzanti (Use of Oil Waste - Bioconversions by Fermentation and
 Composting of Waste Waters for the Production of Bio-Fertilizers), Doctorate Thesis (2008), Università
 Politecnica delle Marche
- 30 [6] P.S. Blika, K. Stamatelatos, M. Kornados, G. Lyberatos, Anaerobic digestion of olive mill wastewater, Global
 NEST Journal, Vol. 11, No. 3, pp. 364-372, 2009
- [7] C.C. Anastasiou, P. Christou, A. Michael; D. Nicolaides and T.P. Lambrou, Approaches to Olive Mill
 Wastewater Treatment and Disposal in Cyprus, Environmental Research Journal 5 (2): 49-58, 2011
- [8] M. Pizzichini, C. Russo, Procedimento di Recupero Integrato di Componenti Chimiche delle Acque di
 35 Vegetazione con Tecnologie di Membrana (*Process for Integral Recovery of Chemical Components of Waste
 Waters using Membrane Technologies*), Patent No. 1,351,673 - June 16, 2004 ccc
- [9] A. Chiesura, Verso la sostenibilità di filiera: recupero e valorizzazione dei reflui oleari (Towards supply-chain
 sustainability: recovery and valorization of oil wastes), L'Officina GBS Soc. Cooperativa, Study funded by Unasco,
 Reg. (CE) 1331/2004 - Settore 1: Sorveglianza e gestione amministrativa del settore e del mercato dell'olio d'oliva
 40 e delle olive da tavola - 1.b Studi di fattibilità (Sector 1: Surveillance and administrative management of the sector
 and market of olive oil and table olives - 1.b Feasibility studies)
- [10] L.R. N. 37/99: Usi economicamente sostenibili degli scarti e dei sottoprodotti della lavorazione delle olive -
 Seconda Relazione sull'attività svolta e risultati ottenuti l'anno di progetto (giugno 2007 / maggio 2008)
 (Economically sustainable uses of waste and by-products of olive processing - Second Report on activity carried
 45 out and results obtained - 1st year of project (June 2007 / May 2008)), Università Politecnica delle Marche
- [11] S. Tosti, L. Bettinali, D. Lecci, F. Marini, V. Violante, Method of bonding thin foils made of metal alloys
 selectively permeable to hydrogen, particularly providing membrane devices, and apparatus for carrying out the
 same, European Patent No. EP 1184125 (European patent application No. 01830465.9 of July 12, 2001, intention
 to grant March 22, 2012)
- 50 [12] S. Tosti, A. Basile, D. Lecci, C. Rizzello, Membrane process for hydrogen production from reforming of
 organic products, such as hydrocarbons or alcohols, European Patent No. EP1829821
- [13] S. Tosti, A. Basile, L. Bettinali, D. Lecci, C. Rizzello, Dispositivo a membrana a fascio tubiero per la
 produzione di idrogeno ultrapuro (*Tube-nest membrane device for the production of ultrapure hydrogen*), Patent
 application for industrial invention No. RM2005A000399 of July 26, 2005 - Patent certificate No. 00013359558 of
 55 March 24, 2009
- [14] S. Tosti, A. Basile, L. Bettinali, F. Borgognoni, F. Chiaravallotti, F. Gallucci, Long-term tests of Pd-Ag thin wall
 permeator tube, Journal of Membrane Science 284 (2006), pp. 393-397
- [15] S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, V. Capaldo, S. Cordiner, S. Di Cave, F. Gallucci, C. Rizzello, A. Santucci,
 E. Traversa, Low temperature ethanol steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor - Part 1: Ru-based catalyst,

Journal of Membrane Science 308 (2008), pp. 250-257

[16] S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, V. Capaldo, S. Cordiner, S. Di Cave, F. Gallucci, C. Rizzello, A. Santucci, E. Traversa, Low-temperature ethanol steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor - Part 2. Pt-based and Ni-based catalysts and general comparison, Journal of Membrane Science 308 (2008), pp. 258-263

5 [17] S. Tosti, A. Basile, L. Bettinali, F. Borgognoni, F. Gallucci, C. Rizzello, Design and process study of Pd membrane reactors, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008), pp. 5098-5105

[18] S. Tosti, Overview of Pd-based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010), pp. 12650-12659

10 [19] Diogo Mendes, Silvano Tosti, Fabio Borgognoni, Adélio Mendes, Luis M. Madeira, Integrated analysis of a membrane-based process for hydrogen production from ethanol steam reforming, Catalysis Today 156 (2010), pp. 107-117.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de tratamiento de aguas residuales de almazaras, **caracterizado porque** comprende las siguientes etapas:
5
 - filtrado de las aguas residuales para la remoción del residuo fijo;
 - concentración de las aguas residuales así tratadas para eliminar parte del agua presente;
 - calentamiento y evaporación de las aguas residuales así tratadas;
 - reformado en un reformador de lecho catalítico de dichas aguas residuales;
- 10
 - separación por condensación del agua a partir de la corriente que sale del reformador; y
 - recuperación de calor posible;

obteniendo en la salida una corriente gaseosa constituida por hidrógeno, CO₂, metano, CO, y otros compuestos.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las reacciones de reformado tienen lugar en un reformador de membrana que lleva a cabo simultáneamente las reacciones de reformado y la separación de hidrógeno producido, obteniendo de este modo, después de la separación por condensación del agua a partir de la corriente que sale del reformador, una corriente gaseosa exenta de hidrógeno.
- 20 3. El procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** dicho reactor de membrana utiliza membranas metálicas densas capaces de separar selectivamente el hidrógeno a partir de mezclas en la fase gaseosa.
4. El procedimiento de tratamiento de aguas residuales de almazaras según la reivindicación 1,
25 **caracterizado porque** las reacciones de reformado tienen lugar en un reformador suministrado con metano, en el que el agua de reacción está constituida por las mismas aguas residuales que se envían al reformador inmediatamente después de la filtración, la operación de concentración no es necesaria.
5. El procedimiento según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se prevé la utilización
30 de una caldera para la combustión de los alperujos producidos por la almazara con el fin de integrar el calor así producido en las etapas de recuperación de calor del procedimiento.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el calor producido por la combustión de los alperujos se utiliza para el calentamiento y la vaporización de las aguas residuales y también
35 parcialmente para mantener la reacción de reformado en el caso de reformado con vapor y para la etapa de concentración de las aguas residuales.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la corriente gaseosa constituida por hidrógeno, CO₂, metano, CO, y otros compuestos se utiliza para suministrar calor al equipo de procedimiento.
40
8. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la corriente gaseosa constituida por hidrógeno, CO₂, metano, CO, y otros compuestos se utiliza para producir energía eléctrica.
9. El procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la corriente gaseosa constituida por
45 CO₂, metano, CO, y otros compuestos se utiliza para suministrar calor al equipo de procedimiento.
10. El procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la corriente gaseosa constituida por CO₂, metano, CO, y otros compuestos se utiliza para producir energía eléctrica.
- 50 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las aguas residuales utilizables como corriente de alimentación están constituidas por aguas residuales ya tratadas según otros procedimientos.
12. Una planta de tratamiento de aguas residuales de almazaras, **caracterizada porque** comprende:
55
 - una estación para el filtrado de las aguas residuales para la remoción del residuo fijo;
 - un aparato para la concentración de las aguas residuales, una vez filtradas, con el fin de obtener una solución acuosa con una fracción orgánica concentrada utilizable como corriente de alimentación;
 - un dispositivo para el calentamiento y la vaporización de dicha corriente de alimentación;

un reactor con lecho catalítico que lleva a cabo las reacciones de reformado con vapor o reformado oxidativo junto con la reacción del gas de agua;
 un termointercambiador para la recuperación del calor de la corriente gaseosa que sale del reactor de lecho catalítico; y

5 un aparato de condensación para separar el agua de la corriente gaseosa que sale del termointercambiador.

13. La planta de tratamiento de aguas residuales de almazaras según la reivindicación 12, **caracterizada porque**, cuando el reactor de lecho catalítico se reemplaza con un reactor de membrana, dicha planta comprende:

- 10 una estación para el filtrado de las aguas residuales para la remoción del residuo fijo;
- un aparato para la concentración de las aguas residuales, una vez filtradas, con el fin de obtener una solución acuosa con una fracción orgánica concentrada utilizable como corriente de alimentación;
- un dispositivo para la vaporización de dicha corriente de alimentación;
- 15 dicho reactor de membrana que lleva a cabo simultáneamente las reacciones de reformado y la separación del hidrógeno producido;
- un termointercambiador para la recuperación del calor de la corriente gaseosa exenta de hidrógeno que sale del reactor de membrana; y
- un aparato de condensación para separar el agua de la corriente gaseosa que sale del termointercambiador.

20 14. La planta de tratamiento de aguas residuales de almazaras según la reivindicación 12, **caracterizada porque**, en el caso en el que el reformado de metano tiene lugar en el reactor de lecho catalítico, se proporcionan medios para enviar las aguas residuales directamente al reformador después de la estación de filtrado.

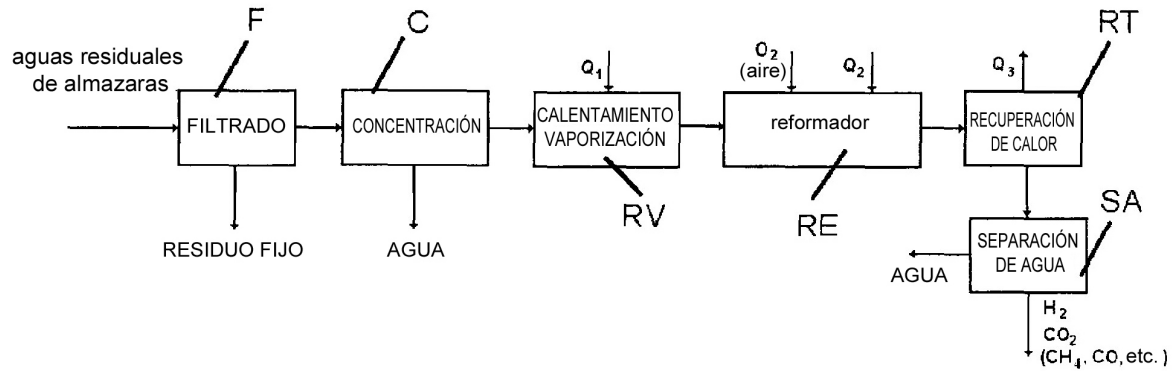


FIG. 1

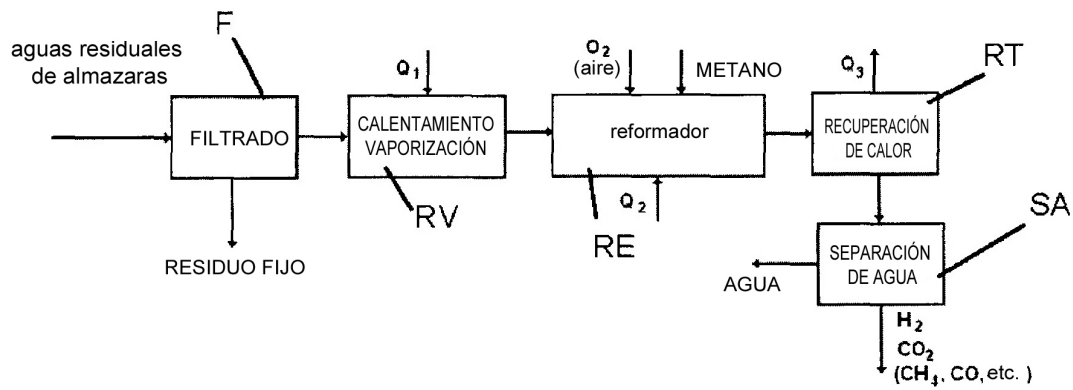


FIG. 2

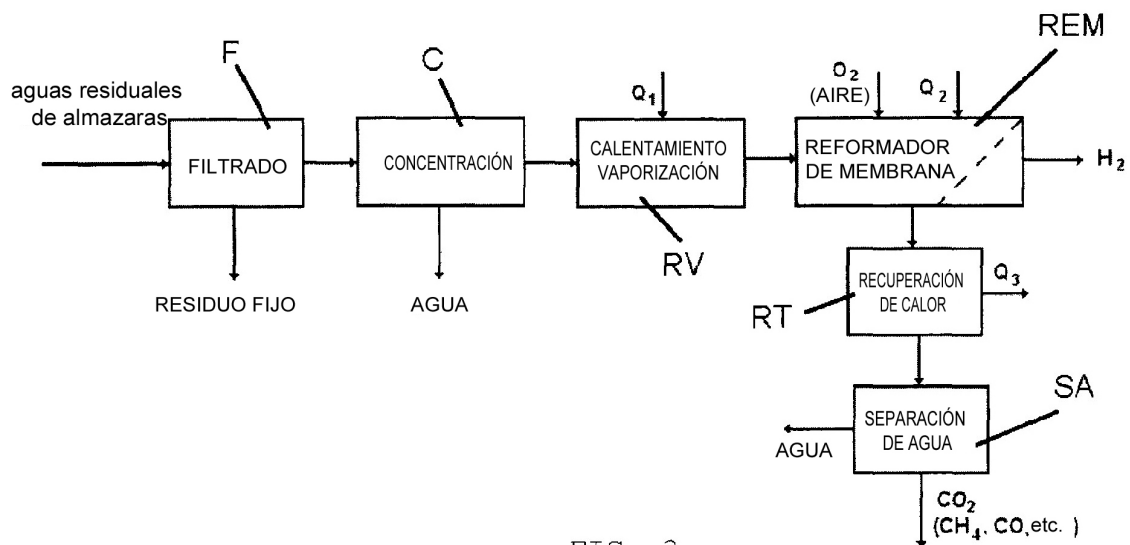


FIG. 3

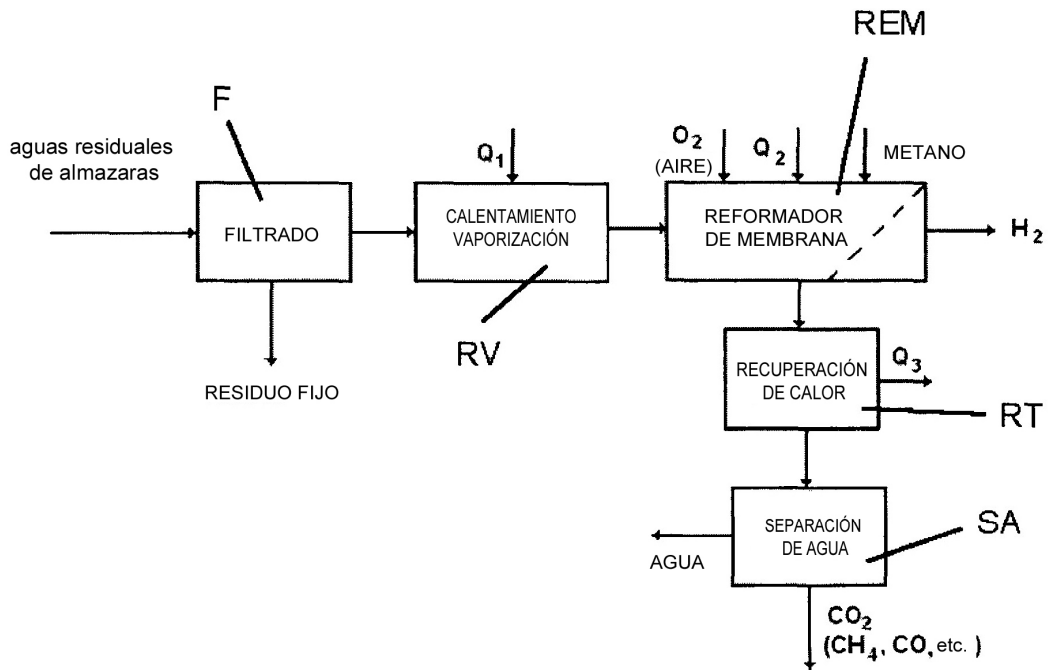


FIG. 4

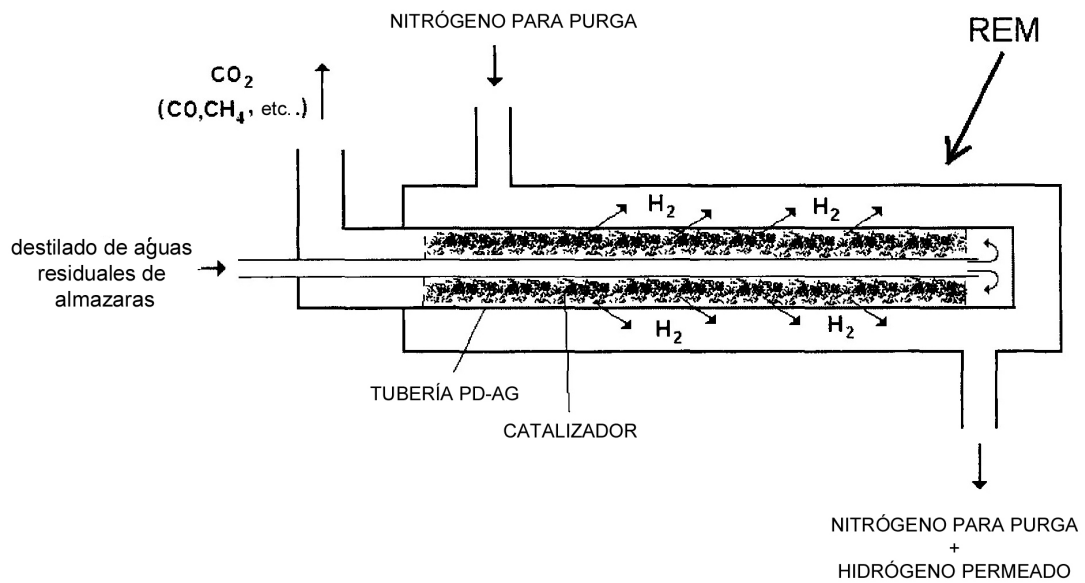


FIG. 5

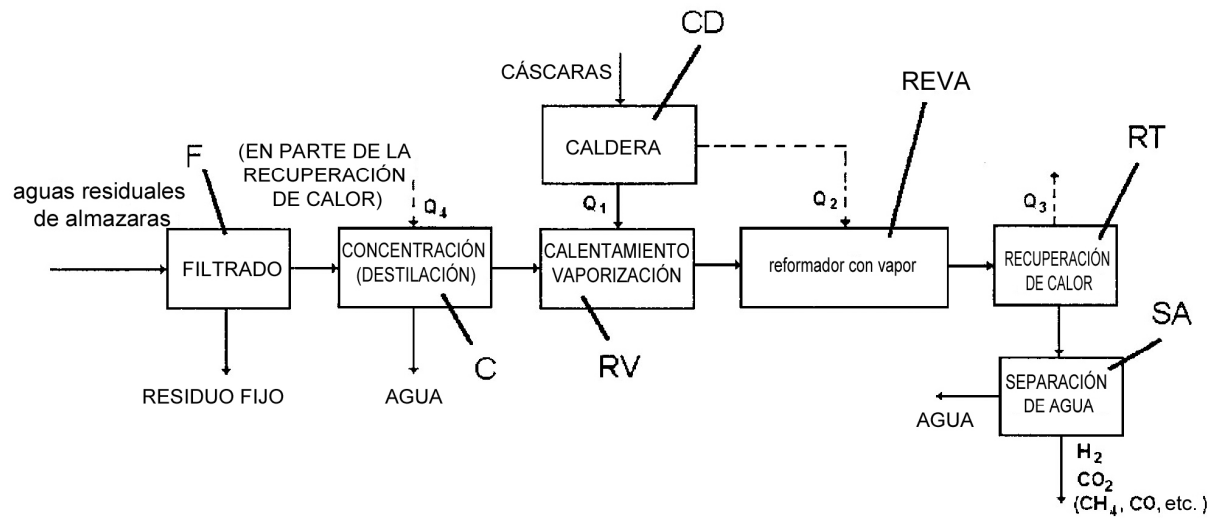


FIG. 6