



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 648**

51 Int. Cl.:  
**C11B 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08783478 .4**

96 Fecha de presentación : **11.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2205710**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de ceras.**

30 Prioridad: **13.09.2007 US 993685 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.06.2011**

73 Titular/es: **Givaudan SA**  
**chemin de la Parfumerie 5**  
**1214 Vernier, CH**

72 Inventor/es: **Finn, Andrew y**  
**Gabelman, Alan**

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 361 648 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 para la eliminación de ceras

5 La invención se refiere a la eliminación de ceras de aceites de cítricos y a un procedimiento para su realización.

Es deseable eliminar ceras de aceites naturales a efectos de evitar la formación de precipitados en productos terminados basados en cítricos y se han descrito una serie de procedimientos para la eliminación de las ceras en aceites vegetales. Éstos incluyen el filtrado a través de una serie de membranas porosas disponibles en el mercado, de manera típica membranas cerámicas porosas o membranas de polímeros, y estos procedimientos han proporcionado buenos resultados.

Una prueba que se lleva a cabo en la industria para comprobar la eficacia de la eliminación de ceras es la prueba de enfriamiento, en la que una muestra del material en el que se ha eliminado la cera se deja reposar a 4°C durante un periodo de tiempo prolongado. No hay periodo de tiempo estándar, pero un periodo de tiempo habitual es 48 horas. En el caso de aceites de cítricos, se consiguen frecuentemente buenos resultados pero, no en todos los casos. En algunos casos, se produce una solución visiblemente turbia o precipitados al final del periodo de 48 horas, indicando que sigue existiendo una cantidad sustancial de ceras. Además, las muestras pueden superar la prueba de las 48 horas inmediatamente después de la producción, pero cuando se someten a prueba unas pocas semanas más tarde pueden fallar. Esto significa de manera general que se requiere un proceso adicional que aumenta el coste del proceso. Además, el hecho de que no se pueda garantizar un buen resultado con aceites de cítricos introduce incertidumbres en el conjunto del proceso.

Se ha descubierto que este problema puede ser superado parcial o totalmente mediante un procedimiento específico. Por lo tanto, se ha dado a conocer un procedimiento para la eliminación de ceras de aceites de cítricos sometiendo el aceite a un proceso de filtrado, en el que el aceite se hace fluir paralelamente a una membrana porosa durante cuyo proceso de mantiene a una temperatura menor de 11°C, teniendo dicha membrana un tamaño promedio de poros de 0,05-5 micras.

30 Se ha previsto además un aceite de cítricos sustancialmente libre de ceras, preparado por un procedimiento, tal como se ha descrito anteriormente.

Por "aceites de cítricos" se designa cualquier aceite derivado de cualquiera de los frutos de la familia de los cítricos, tales como naranjas, limones, limas, mandarinas, pomelos y bergamota.

35 El proceso de filtrado comporta provocar que el aceite fluya (sin limitación, por ejemplo mediante bombeo) paralelamente a la superficie de una membrana porosa, en oposición al método más habitual que se llama filtrado de "extremo cerrado" ("dead end") en el que el flujo es perpendicular a la superficie de filtrado.

40 Con el término "aproximadamente 11°C" se indica que esta temperatura no representa un límite brusco entre lo que funciona y lo que no funciona. Los aceites de cítricos son mezclas complejas de materiales cuyas naturalezas y proporciones son frecuentemente distintas, dependiendo de la fuente de procedencia. Así por ejemplo, si bien pueden haber aceites que proporcionarán buenos resultados por encima de 11°C, la incidencia de fallos aumenta de manera marcada al aproximarse a 11°C y la mayor parte de aceites de cítricos fallan antes de los 11°C. La elección de 11°C representa, por lo tanto, los resultados de la observación práctica y una variación ligera de temperatura por encima de 11°C se considera, a los efectos de la presente invención, que se encuentra dentro de su alcance.

50 Membranas apropiadas que son capaces de resistir los esfuerzos físicos y químicos de la aplicación, son bien conocidas en la técnica y se encuentran fácilmente a disposición. Algunos ejemplos típicos incluyen membranas de metal, cerámica, grafito o materiales polímeros que pueden ser auto-soportantes o pueden estar depositados sobre un soporte. Se incluyen entre los ejemplos de estos últimos los metales, cerámicas y polímeros sobre soportes de cerámica, óxido de circonio sobre un soporte de grafito, dióxido de titanio sobre un soporte de acero inoxidable o polímero sobre un soporte del mismo o distinto polímero. Entre los productos comerciales bien conocidos se incluyen el filtro FICL de Doulton USA y las membranas Membralox™ de Pall Corp., USA.

55 Todas estas membranas y cualesquiera aparatos de soporte asociado se encuentran en general a disposición en forma modular para su fácil montaje y sustitución.

60 Las bombas a utilizar con este tipo de filtro son bien conocidas en la técnica, y una bomba adecuada puede fácilmente ser seleccionada entre cualesquiera de las bombas comercialmente disponibles que son conocidas en esta técnica.

La presión que provoca que el aceite fluya a través del filtro se puede conseguir mediante la bomba. Esto crea una presión en el lado de alimentación o lado de "retención" de la membrana y si éste es superior a la presión en el producto o en el lado del "permeado", el aceite fluirá a través de la membrana. Las presiones apropiadas para conseguir un flujo óptimo se pueden determinar en cada caso por simple experimentación.

El tamaño promedio de los poros puede encontrarse entre 0,05 y 5 micras. Ejemplos específicos tienen tamaños promedios de poros comprendidos entre 0,2 y 3 micras y entre 0,2 y 1,4 micras. La disposición de un grado de porosidad adecuado en cualquier material de membrana seleccionado se encuentra dentro de las habilidades de esta técnica.

El aceite se hace pasar paralelamente a la membrana a una velocidad lineal relativamente elevada. Los técnicos en la materia podrán determinar la velocidad lineal adecuada por simple experimentación, pero como norma general (sin que ello sea rígidamente vinculante), una velocidad lineal típica es la comprendida entre 1 y 7 M/segundo. Por lo tanto, la velocidad lineal para membranas de polímero está comprendida de manera típica entre 1 y 2 M/segundo y las membranas cerámicas funcionan de manera típica entre 4 y 7 M/segundo.

El método que se ha descrito permite la recuperación de aceite de cítricos en el que se han eliminado las ceras, que no solamente supera la prueba de 48 horas que se ha mencionado anteriormente inmediatamente después de la producción, sino que pasa también la misma prueba si se deja durante días o incluso meses.

El procedimiento se describe a continuación de manera adicional con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos que describen realizaciones específicas.

#### Ejemplo 1

##### Filtración de aceite de naranja de diez pasadas "ten fold"

El aceite es un aceite de naranja de diez pasadas producido por destilación a partir de un aceite Valencia de pasada única (single fold). El aceite de naranjas de "pasado" ("folded") es el producto concentrado obtenido a partir de la eliminación de los terpenos a granel del aceite de la piel mediante destilación, que concentra los compuestos de sabor deseados.

El elemento de la membrana utilizada era tubular y contenía una membrana de cerámica (alúmina  $\alpha$ ) aplicado como recubrimiento sobre un soporte de alúmina  $\alpha$ . El diámetro de los poros era de 0,2  $\mu\text{m}$ . El elemento tenía un diámetro interno de 7 mm, diámetro externo de 10 mm y longitud de 25 cm. Este elemento de la membrana se acopló a un cuerpo envolvente formando un módulo de filtrado que a su vez fue acoplado en una unidad de microfiltrado de flujo cruzado de banco Pall T1-70 (Pall, East Hills, NY, USA). La membrana utilizada era una membrana Membralox® (ex Pall, East Hills, NY, USA).

La unidad de filtrado comprendía un depósito de un galón con alimentación por camisa/producto de retención ("retentate"), bomba de circulación con accionamiento de frecuencia variable teniendo el módulo de la membrana aberturas de entrada y salida, medidores de presión de entrada y salida de tipo módulo y un medidor de la temperatura de salida de tipo módulo. La conducción de permeado fue equipada con una válvula para el permeado que puede cerrar el flujo. El aparato fue dotado también de un dispositivo de impulsos inversos que dirige periódicamente un impulso de permeado a través de la membrana en oposición a la dirección normal de flujo para minimizar el ensuciamiento de la membrana.

Se añadieron 2.500 gramos de aceite de naranjas de diez pasadas (ten fold) al depósito de alimentación y, a continuación, el aceite fue enfriado a  $-10^{\circ}\text{C}$  haciendo circular polietileno glicol/agua a  $-16^{\circ}\text{C}$  por la camisa del depósito. La válvula del producto de permeación o permeado fue cerrada, el depósito fue sometido a presión con aire y se puso en marcha la bomba de circulación. La presión de aire se ajustó para obtener una presión de entrada en el módulo de 0,90 bar y una presión de salida de 0,70 bar. La válvula de permeación fue abierta a continuación para empezar la recogida de aceite de naranjas libre de cera. La temperatura de salida del módulo se mantuvo entre  $5^{\circ}\text{C}$  y  $11^{\circ}\text{C}$  y el aceite filtrado recogido fue sometido a una prueba de cera con enfriamiento durante 48 horas, que superó.

Esta prueba fue llevada a cabo de la manera siguiente. Una muestra de aceite filtrado fue incubada en un refrigerador a  $4^{\circ}\text{C}$  durante 48 horas. La mezcla fue inspeccionada a continuación visualmente para observar la presencia de precipitados. El aceite se consideró que había superado la prueba cuando permanecía transparente sin sólidos presentes.

Durante el filtrado, el flujo promedio de aceite a través de la membrana era de 8 litros/ $\text{m}^2$ -hora y el rendimiento resultante era de 84,5% (peso/peso) de aceite filtrado por aceite alimentado cargado en el sistema.

Ejemplo 2

Filtrado de aceite de naranja de diez pasadas dependiendo de la temperatura.

5 El filtrado fue llevado a cabo utilizando el aparato que se ha descrito en el ejemplo 1, con algunas modificaciones en el procedimiento que se detalla a continuación. En este caso, para determinar la temperatura a la que el aceite filtrado no supera la prueba de ceras de 48 horas debido a la eliminación incompleta de la cera, se dejó aumentar la temperatura por encima de 11°C al incrementar la temperatura del aceite el calor procedente de la bomba.

10 2190 g de aceite de naranjas de diez pasadas fue cargado en el depósito de alimentación y enfriado a 0°C utilizando propilen glicol/agua a -13°C. La presión de entrada al módulo de la membrana era de 0,85 bar y la presente salida en el módulo de la membrana era de 0,65 bar.

15 La temperatura de salida del módulo fue controlada y se inició la recogida del aceite producido por filtrado cuando la temperatura de salida del módulo fue de 8,7°C y se interrumpió cuando alcanzó 12°C. Durante el filtrado, se observó un flujo promedio de 9 litros/M<sup>2</sup>-hora junto con un rendimiento de 87% (peso/peso) de aceite filtrado por carga de aceite en el sistema.

20 Se recogieron muestras de aceite filtradas en la totalidad del transcurso del filtrado a temperaturas variables del módulo de salida y las muestras fueron sometidas a la prueba de ceras de 48 horas con enfriamiento. Los resultados obtenidos se indican en la siguiente tabla:

25

Temperatura de salida del módulo	Prueba de ceras 48 h
8,7°C	superada
9,5°C	superada
10°C	superada
10,4°C	superada
10,6°C	superada
11°C	fallo
11,2°C	fallo
11,7°C	fallo

30

35

Tal como se puede apreciar en la tabla, todas las muestras filtradas recogidas por debajo de 11°C superaron la prueba por el hecho de que todas ellas eran transparentes (sin precipitado). Las muestras restantes fallaron porque se observó precipitado.

40 Se comprenderá que las realizaciones anteriormente descritas son realizaciones específicas y que en modo alguno se tienen que considerar limitativas en modo alguno del alcance de la invención. Los técnicos en la materia serán fácilmente capaces de concebir modificaciones, incluyendo la combinación de realizaciones o elementos de la invención que se encuentran dentro del alcance de la misma.

45

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la eliminación de ceras de un aceite de cítricos, sometiendo al aceite a un proceso de filtrado, en el que el aceite se hace pasar paralelamente a la superficie de una membrana porosa durante cuyo proceso se mantiene una temperatura menor de 11°C, teniendo dicha membrana un tamaño promedio de poros comprendido entre 0,05 y 5 micras.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la membrana porosa es una membrana de filtro transversal que comprenden un material de, como mínimo, una cerámica, metal, grafito o polímero.
- 15 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el tamaño promedio de poros de la membrana está comprendido entre 0,2 y 3 micras.
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que el tamaño promedio de los poros de la membrana está comprendido entre 0,2 y 1,4 micras.
- 20 5. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el flujo de aceite paralelo a la superficie de la membrana tiene una velocidad lineal de 1 a 7 M/segundo.
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la membrana es polímera y la velocidad lineal está comprendida entre 1 y 2 M/segundo.
- 25 7. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la membrana es cerámica y la velocidad lineal está comprendida entre 4 y 7 M/segundo.