

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 438**

51 Int. Cl.:

**B08B 3/08** (2006.01)

**B08B 9/00** (2006.01)

**B01D 41/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2008 PCT/NL2008/050488**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2009 WO09017401**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008 E 08779035 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2176007**

54 Título: **Procedimiento de limpieza de equipos de tratamiento, tales como filtros**

30 Prioridad:

**31.07.2007 NL 2000791**  
**31.07.2007 NL 2000790**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.08.2017**

73 Titular/es:

**X-FLOW B.V. (100.0%)**  
**MARSSTEDEN 50**  
**7547 TC ENSCHEDE, NL**

72 Inventor/es:

**BESEMER, ARIE CORNELIS;**  
**VAN MASTRIGT, ELMAR y**  
**MEPSCHEN, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 629 438 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 limpieza de equipos de tratamiento, tales como filtros

La invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1. La invención se refiere a un procedimiento de limpieza de equipos de tratamiento, en particular, filtros, tales como filtros de membrana, que se utilizan para la producción de productos alimentarios líquidos tales como leche (o productos lácteos), zumos de frutas, cerveza, refrescos (como limonadas), sidra, vino, jerez, oporto, bebidas destiladas y similares.

En las plantas de la industria alimentaria y de purificación de aguas residuales, se están utilizando en una medida cada vez mayor los filtros de membrana, en particular, membranas poliméricas, tales como, polisulfona, polietersulfona (con o sin polivinilpirrolidona) y ciertos tipos de poliamidas, y membranas cerámicas para eliminar la materia insoluble de las bebidas y otros líquidos. Tales membranas aseguran una eliminación conveniente de los constituyentes indeseables, en particular microorganismos tales como algas, hongos, levaduras, y bacterias (exudados).

Sin embargo, la permeabilidad de tales filtros de membrana, también expresada como fundente, decrece con el transcurso del tiempo y las membranas se pueden bloquear incluso después de un tiempo relativamente corto, es decir, a veces incluso en menos de una hora, porque los componentes del material que se va a tratar son adsorbidos o absorbidos o precipitados en las superficies del aparato, lo que es indeseable. La consecuencia es que el procedimiento se tiene detener con el fin de limpiar las membranas. Los filtros bloqueados se pueden restaurar, por ejemplo, lavándolos en la dirección opuesta, un procedimiento conocido como retrolavado. Esto se puede ver como una solución mecánica. Sin embargo, es un procedimiento complicado y es solamente una solución temporal y no es satisfactoria, puesto que después de cada etapa el flujo inicial (a la misma presión de transmembra) es menor que antes y a largo plazo la contaminación se acumula hasta el punto de que el filtro se bloquea completamente. Más aún, es difícil eliminar algunos contaminantes orgánicos persistentes de esta manera.

La invención se refiere, sin limitación, a la limpieza de filtros que se utilizan en procedimientos generalmente conocidos, como la filtración de bebidas no alcohólicas, leche (productos), vino, jerez, oporto, bebidas destiladas, jugos de frutas, limonadas, cerveza, tal como cerveza asentada, cerveza residual, sino también en la separación del mosto/grano pasado, la separación de turbios en caliente y la separación de turbios en frío.

En el caso de la elaboración de cerveza, la invención se refiere a, entre otras cosas, el aparato utilizado durante la preparación de la malta, la conversión de la malta y/o grano sin maltear en mosto y el tratamiento posterior del mosto, con o sin adición de componentes adicionales, tales como el lúpulo, mediante la fermentación de la cerveza, así como todo el aparato auxiliar utilizado con la misma y que entra en contacto con las corrientes principal o secundarias de estos procedimientos.

Por tanto, existe la necesidad de un sistema de limpieza eficaz para aparatos de limpieza para la producción, como se ha definido anteriormente, de los productos alimentarios líquidos, sistema que es capaz de proporcionar una limpieza adecuada, que preferentemente debe realizarse dentro de un tiempo relativamente corto (preferentemente en menos de 120 minutos) y durante el que se eliminan sustancialmente todos los contaminantes.

Un examen más detenido ha revelado que el aparato, y más en particular, los filtros, durante la producción se contaminan por una combinación de todas las clases de compuestos, de los que polisacáridos, oligosacáridos, proteínas,  $\beta$ -glucanos, grasas y polifenoles son componentes importantes.

Se han propuesto procedimientos enzimáticos para la limpieza de las membranas. Por lo tanto, la solicitud de patente internacional WO 98/45029 describe el uso de celulasas y amilasas para la limpieza de membranas de filtración de cerveza, después del pretratamiento alcalino de la membrana. Del mismo modo, la solicitud de patente japonesa JP-A 4-267933 describe el uso de proteasas y celulasas para la limpieza de membranas de separación.

Sin embargo estos procedimientos no oxidativos no son por lo general completamente satisfactorios porque tiempos de reacción apreciables parecen ser necesarios para lograr una eliminación eficaz de dichos componentes.

La solicitud de patente internacional WO 97/45523 describe el uso de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo (TEMPO) como compuesto de nitroxilo e hipoclorito o hipobromito como un agente reoxidante para la limpieza de los módulos de sedimentación de cerveza. Sin embargo, la presencia de residuos de halógenos, especialmente residuos de bromo, es altamente indeseada en el equipo debido a su carácter corrosivo.

La solicitud de patente internacional WO 03/060052 describe un procedimiento en el que los filtros se pueden limpiar en un procedimiento libre de bromo mediante el uso de un compuesto de nitroxilo cíclico, tal como TEMPO o su derivado 4-acetamido o 4-acetoxi y un sistema oxidante libre de halógenos. El compuesto de nitroxilo se puede oxidar con el ion correspondiente por medios enzimáticos con peróxido de oxígeno o de hidrógeno como co-sustrato o por la oxidación catalizada de metal en combinación con los perácidos, tales como ácido peracético, ácido persulfúrico (ácido de Caro), ácido permangánico o hidroperóxido.

También, se describen otros procedimientos oxidativos. La solicitud de patente internacional WO 2006/012691

describe la generación de radicales hidroxilo para limpiar las membranas. Este procedimiento es adecuado, en particular, cuando las membranas son de tipo polímero fluorado y, por tanto, son muy inertes frente a los reactivos químicos.

5 La solicitud de patente internacional WO 03/095078 describe un procedimiento que también se basa en la oxidación, que parece ser muy eficaz cuando se aplica el retrolavado, con el objetivo de convertir los polifenoles. Este procedimiento se basa en la suposición de que los polifenoles se adhieren, en primer lugar, a la superficie de la membrana y son responsables de la iniciación de la capa de suciedad. Sin embargo, a partir de los datos presentados, parece que de los productos químicos de oxidación reivindicados, solo el peróxido de hidrógeno con un catalizador de manganeso es eficaz.

10 El documento GB-A-2169308 se refiere a una composición de retirada del molde que comprende un peróxido y una sílice amorfa o una sílice coloidal.

El documento US-A-5. 441. 665 se refiere a un procedimiento de limpieza del aparato fotográfico que comprende poner en contacto el aparato con una composición acuosa que contiene un compuesto peroxo.

15 El documento EP-A-0456272 desvela un agente de limpieza que tiene un contenido de ácido cítrico para instalaciones de agua potable en el que el agente de limpieza comprende además un compuesto peroxo.

El documento DE-A1-19503060 se refiere un procedimiento para la limpieza de membranas de filtro de cerveza que comprende tratar la membrana con una solución que contiene enzima acuosa; limpiar con una solución ácida de limpieza; limpiar con un peróxido que contiene la solución de limpieza alcalina.

20 El documento US-A1-2006/0237038 desvela un procedimiento de limpieza de un filtro que contiene los residuos de filtración de bebidas con una solución que contiene un compuesto de peróxido o un ácido hipohaloso en presencia de un metal de transición por retrolavado.

25 De acuerdo con la presente invención, el procedimiento se realiza mediante el uso de una solución salina peroxidisulfato. En su aspecto más amplio, la invención se refiere a un procedimiento para la limpieza de equipos de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de poner en contacto el equipo con una solución de una solución salina de peroxidisulfato. La invención se basa en el efecto sorprendente de que es posible limpiar adecuadamente equipos de tratamiento, por ejemplo, las membranas de filtración utilizadas durante la producción de alimentos y agua limpia mediante la exposición del aparato sucio a una solución que contiene peroxidisulfato. El material preferido es peroxidisulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

Otras realizaciones preferidas se deducen de la divulgación y de las reivindicaciones restantes.

30 El peroxidisulfato es conocido para generar radicales y, por lo tanto, se espera que la oxidación de sustratos orgánicos sea un procedimiento no selectivo.

Los principales constituyentes de la cerveza son poli- y oligosacáridos, proteínas y polifenoles.

35 Una condición típica es una temperatura elevada que hace que sea posible realizar una etapa de limpieza en un tiempo relativamente corto (< 60 minutos). La concentración de peroxidisulfato de sodio que se va a utilizar es preferentemente entre 0,00084 mol/l (200 ppm) y 0,0126 mol/l (3. 000 ppm), normalmente entre 0,00021 mol/l (500 ppm) y 0,0105 mol/l (2. 500 ppm), más preferentemente entre 0,0021 mol/l (500 ppm) y 0,0084 mol/l (2. 000 ppm). El consumo del reactivo se puede supervisar a través de la titulación yodométrica y la cantidad de reactivo que se añade puede basarse en esta supervisión.

40 La membrana, después del tratamiento, se restaura completamente y ningún tratamiento adicional con productos químicos es necesario.

A pesar del pH relativamente alto y de la alta temperatura las membranas parecen ser estables. Las expresiones "relativamente alto" y "alto" se refieren a valores que son conocidos para un experto en la materia a los que las membranas se pueden deteriorar.

45 El procedimiento de la invención se puede utilizar para la limpieza de filtros de membrana utilizados en la industria de alimentos y piensos y para la purificación de agua. La producción de productos lácteos, cerveza, vino, zumos de frutas (manzana, piña, pomelo, naranjas), zumos de verduras y otras bebidas. El equipo incluye tuberías, tubos, dispositivos de mezcla. El tipo de filtro puede ser de cualquier tipo incluyendo aquellos que están fabricados de PVP, polisulfona, poliéter-sulfona y especialmente poliamidas y membranas cerámicas.

50 El procedimiento de la invención puede proceder por oxidación ofreciendo una mejor solubilización y/o degradación de los polisacáridos y proteínas. El procedimiento puede realizarse como un procedimiento estático (por lotes). El tiempo necesario para la limpieza es preferentemente entre 5 minutos y 120 minutos.

También un procedimiento continuo o semi-continuo es posible, donde se hace circular el líquido a través del sistema. Después de limpiar, el adyuvante químico se puede eliminar por lavado con un líquido adecuado, que es

preferentemente agua.

El compuesto de peroxidisulfato, por ejemplo, un peroxidisulfato de sodio se proporciona como una sal soluble de peroxidisulfato, tal como una sal de sodio, potasio o amonio. El pH debe ser alcalino, a  $\text{pH} > 11$ . Por lo general, parece que no hay ninguna preferencia explícita para cualquiera de estos cationes. Si se utiliza peroxidisulfato de sodio, una concentración adecuada está en el intervalo que se ha indicado anteriormente.

### Ejemplos

#### General

Las membranas utilizadas son del tipo de fibra hueca, fabricadas de polietersulfona/de tipo PVP; 20 fibras con una longitud de 300 mm se encierran en un módulo, que tiene un área superficial de  $0,0235 \text{ m}^2$ . La cerveza se bombea a través de las fibras a una presión inicial de 1 bar.

#### 1. Procedimiento de ensuciamiento estándar para membranas

La cerveza con una temperatura de  $0 (\pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  se filtra a través de las membranas en un flujo constante de  $107 \text{ l. m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  en condiciones de flujo cruzado (velocidad  $2 \text{ m/s}$ ). Este procedimiento se continúa hasta que la presión transmembrana es superior a  $1,6 \text{ bar}$  (por lo general, esto toma 4 horas). Después del ensuciamiento, el flujo de agua limpia es  $7.500 - 15.000 \text{ l. m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ .

2. Etapas de lavado antes y/o después de la etapa de limpieza oxidativa (por ejemplo, peroxidisulfato) pueden comprender uno o más de los siguientes procedimientos:

a. Un retrolavado con agua que consiste en las siguientes etapas de: retrolavar con agua de ósmosis inversa durante 20 segundos, seguido por el lavado con una solución NaOH de  $0,01 \text{ mol/l}$  durante 180 segundos, y finalmente con agua RO durante 140 segundos

b. Tratamiento alcalino, realizado con una solución de NaOH con  $\text{pH} 12$  y a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$

c. Tratamiento ácido, se realiza con ácido nítrico con  $\text{pH} 2$  durante 10 minutos a temperatura ambiente

d. (Alternativa) tratamiento oxidativo se realiza con peróxido de hidrógeno y NaOH.

El flujo de un módulo de membrana nunca utilizado es de  $50.000 - 55.000 \text{ l. m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ .

A continuación se darán Ejemplos de la invención, sin limitar el alcance de la misma. La determinación del flujo de agua limpia en cada Ejemplo, al mismo tiempo forma también una etapa de lavado con agua limpia. El valor de pH en los Ejemplos 1, 2 y 4 es de entre  $\text{pH} 11$  y  $13$ .

#### Ejemplo 1-4. Limpieza con peroxidisulfato/hidróxido de sodio

Una membrana sucia se limpia por retrolavado como se ha descrito anteriormente. Después, a través del módulo, se hace circular una solución que contiene hidróxido de peroxidisulfato y sodio durante 45 minutos. La temperatura de la solución se mantiene a temperatura elevada. (véase para más detalles experimentales la Tabla 1). Después de este procedimiento se retira el módulo y se lava con una solución alcalina.

La concentración de peroxidisulfato de sodio utilizada en los experimentos es  $1500 \text{ ppm}$  ( $0,0063 \text{ mol/l}$ ), como una solución de peroxidisulfato e hidróxido de sodio (concentración final de  $0,0063 \text{ mol/litro}$  y  $0,1 \text{ mol/l}$ , respectivamente). Los resultados de los experimentos se ofrecen en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados de la limpieza de las membranas sucias con peroxidisulfato de sodio e hidróxido de sodio.

Ejemplo	T(°C)	Flujo <sup>1</sup> (limpio)	Flujo <sup>1</sup> (RL) <sup>2</sup>	Flujo <sup>1</sup> (alcalino) <sup>3</sup>	Flujo <sup>1</sup> (peroxi-disulfato) <sup>4</sup>	Flujo <sup>1</sup> (ácido)
1	70	54600	5400	17900	45800	n.a.
2	80	49100	7300	12100	44800	n.a.
3	70	52000	n.m.	2000	31000	31000
4	70	52000	2700	11000	35800	36600

<sup>1</sup>  $\text{l. m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$

<sup>2</sup> Retrolavado

<sup>3</sup> Lavado con hidróxido de sodio

<sup>4</sup> n.m. = Demasiado bajo para medir;

n.a. = no aplica.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Uso de una solución salina de peroxidisulfato en un procedimiento para la limpieza de equipos de tratamiento que comprende la etapa de poner en contacto el equipo con la solución salina de peroxidisulfato en el que la sal de peroxidisulfato se utiliza a una concentración entre 0,000840 mol/l y 0,0126 mol/l y a un valor de pH entre 11 y 14, en el que dicho equipo de tratamiento es un filtro utilizado en (a) la industria de alimentos y piensos o (b) de purificación de agua.
2. Un uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el procedimiento de limpieza se realiza a una temperatura entre 15 y 95 °C.
- 10 3. Un uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sal de peroxidisulfato es peroxidisulfato de sodio o peroxidisulfato de potasio.
4. Un uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho equipo de tratamiento es un filtro de membrana.
5. Un uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho filtro está fabricado de PVP, polisulfona, poliéter-sulfona, poliamidas o materiales cerámicos.