

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 748**

21 Número de solicitud: 200930347

51 Int. Cl.:

B01D 61/02 (2006.01)

C02F 9/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **08.11.2005**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **22.11.2011**

Fecha de la concesión: **04.10.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **17.10.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
17.10.2012

62 Número de la solicitud inicial: **P 200502719**

73 Titular/es:

**CORPORACIÓN ALIMENTARIA PEÑASANTA,S.A.
33199 GRANDA (SIERO), ASTURIAS, ES**

72 Inventor/es:

**ÁLVAREZ FERNÁNDEZ, RICARDO;
RIERA RODRÍGUEZ, FRANCISCO y
FERNÁNDEZ MARTÍNEZ, PABLO**

74 Agente/Representante:

Carpintero López, Francisco

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN DE DETERGENTES ALCALINOS DE FASE ÚNICA UTILIZADOS EN INSTALACIONES INDUSTRIALES DE LIMPIEZA IN SITU.**

57 Resumen:

Procedimiento para la recuperación de detergentes alcalinos de fase única utilizados en instalaciones industriales de limpieza in situ.

La presente invención proporciona un procedimiento continuo para la recuperación de detergentes alcalinos de fase única utilizados en instalaciones industriales de limpieza in situ (CIP) que comprende las etapas de: (a) separación previa de la materia suspendida en la corriente de detergente usado; y (b) nanofiltración de la corriente obtenida en (a) mediante al menos una membrana de nanofiltración de un corte molecular de 300 Da resistente a los álcalis y a las altas temperaturas, a una temperatura de 70°C y a una presión de 5-15 bar. De este modo, se evita la separación parcial de los componentes del detergente obteniendo un alto grado de recuperación superior al 75%. Esto implica una serie de ventajas económicas por el ahorro en agua y en detergentes, además de ventajas medioambientales, de desinfección y de eliminación parcial de la dureza y de los carbonatos de las aguas de limpieza.

ES 2 368 748 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la recuperación de detergentes alcalinos de fase única utilizados en instalaciones industriales de limpieza *in situ*.

5

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo de los detergentes de fase única empleados en la limpieza de instalaciones industriales. Más concretamente, se refiere a un procedimiento continuo para recuperar detergentes alcalinos de fase única en instalaciones industriales de limpieza *in situ*, también denominadas instalaciones CIP (del inglés "Cleaning in Place"), de la industria alimentaria, biotecnológica, etc. Dicho procedimiento, basado en la nanofiltración, permite un ahorro de detergente superior al 75% y conlleva, además, otras múltiples ventajas medioambientales y económicas.

15

Antecedentes de la invención

Las instalaciones CIP han sido adoptadas exitosamente para la limpieza de las instalaciones en la industria alimentaria, particularmente en las industrias lácteas. El sistema de limpieza generalmente consiste en varios contenedores de limpieza para las soluciones de limpieza, para el agua del primer aclarado y para el agua del aclarado final y, muchas veces, también incluyen otro tanque para agua de esterilización. Las soluciones de limpieza y el agua de aclarado son dirigidas a los equipos que van a ser limpiados. Estas soluciones de limpieza son reutilizadas hasta que se encuentran agotadas.

En la limpieza de las instalaciones de las industrias lácteas, se han venido utilizando detergentes tradicionales a base de sosa o ácidos que están siendo sustituidos por detergentes únicos o de fase única consiguiendo los mismos resultados, pero con menos consumo de agua y de ácidos.

En concreto, estos detergentes de fase única se han formulado para adaptarse a los requerimientos de limpieza de la industria. Se han desarrollado dos tipos de productos de un solo pase: los productos formulados en base ácida y en base alcalina.

Las ventajas ambientales de utilizar este tipo de detergentes frente a los tradicionales pueden verse a simple vista ya que el programa de limpieza con un detergente de un solo pase necesita menos etapas de aclarado y de aplicación de producto, ahorrándose en consumo de agua y de ácidos.

Otra ventaja ambiental de estos sistemas es el menor contenido en elementos nutrientes que causan contaminación de las aguas como son el fósforo y el nitrógeno. Mientras que los detergentes tradicionales contienen un 10-20% de fósforo, los detergentes ácidos de una sola fase contienen un 0,1-0,2% y los alcalinos un 0,2-0,3% de fósforo.

De todas formas, aunque se han desarrollado pruebas de esta técnica en el sector lácteo en España, los resultados obtenidos no han sido consistentes debido principalmente al elevado coste de los productos de un solo pase, muy elevados en comparación con los que tradicionalmente se utilizan en la industria. Por ello, resulta fundamental desarrollar técnicas que permitan su recuperación.

Entre las técnicas que se pueden utilizar para la recuperación de soluciones alcalinas de limpieza se encuentran la flotación, la decantación y también las técnicas de membranas. Las dos primeras se han intentado utilizar para la recuperación de sosa con poco éxito, debido al menor grado de reducción de los contaminantes en comparación con las técnicas de membranas y se consideran solamente un posible pretratamiento, previo a las técnicas de membranas.

En cuanto a las técnicas con membranas, se ha utilizado la microfiltración, la ultrafiltración y también la nanofiltración aunque nunca para detergentes en fase única. La microfiltración y la ultrafiltración han mostrado ser insuficientes si se quiere un alto grado de renovación de las soluciones alcalinas a reciclar. Asimismo, debido a la naturaleza multicomponente de los detergentes alcalinos de fase única, la utilización de la nanofiltración resultaba ineficaz para su recuperación, ya que se perdían parte de las propiedades del detergente.

Hasta ahora, dadas las dificultades de recuperación por filtración, la reutilización de detergentes en las instalaciones CIP se había centrado en el reciclado de las aguas de aclarado.

Así, las patentes US 5,173,190 y US 5,514,282 describen el acondicionamiento y reutilización de aguas de aclarado incluyendo los pasos básicos de flotación y separación por membranas (de microfiltración y de ósmosis inversa, respectivamente), no refiriéndose nunca a la recuperación de detergentes en fase única.

La patente US 6,802,984 describe un proceso únicamente de reutilización de aguas con los pasos de centrifugación, flotación, filtración por tierras de diatomeas o por membranas (para eliminar material sólido de pequeño tamaño que no se ha separado por flotación) y una desinfección final.

No obstante, *Membrane Products Kiryat Weizmann Ltd.* comercializa el proceso ALKASAVE (Número de registro: US 2037775, descrito en la solicitud de patente internacional WO 95/27681) basado en una membrana de nanofiltración polimérica para la recuperación de sosa y ácidos, membrana que los tensioactivos no atraviesan, con lo cual se pierden en el detergente recuperado en el permeado (líquido que pasa a través de la membrana). La diferencia con la invención actual se centra en la mayor complejidad que existe en la recuperación de un detergente alcalino de fase única frente a una disolución de sosa, tal como es propuesto en el proceso ALKASAVE.

Los presentes inventores han descubierto que utilizando membranas de nanofiltración de bajo corte molecular y controlando minuciosamente las condiciones de operación se evita la separación parcial de los componentes del detergente de fase única obteniendo un alto grado de recuperación de las soluciones alcalinas.

El ahorro de detergentes logrado por esta técnica supera el 75%. Esto implica una serie de ventajas económicas no sólo por el ahorro en agua y en detergentes sino también por el ahorro producido en el canon de vertido y, en su caso, por neutralización de la sosa.

A esto se suman las múltiples ventajas medioambientales ya que, además de reducir el vertido de detergentes, la nanofiltración es considerada una técnica limpia.

Por otra parte, utilizando membranas de nanofiltración de bajo corte molecular del orden de 300 Da, se consigue realizar también una desinfección de las aguas de limpieza, al retener bacterias y virus. Asimismo, permiten la eliminación parcial de la dureza y de los carbonatos del agua.

Objeto de la invención

La presente invención, por tanto, tiene por objeto proporcionar un procedimiento continuo para la recuperación de detergentes alcalinos de fase única utilizados en instalaciones industriales de limpieza *in situ* que comprende una etapa de nanofiltración a través de al menos una membrana de nanofiltración con un corte molecular de 300 Da resistente a los álcalis y a las altas temperaturas, a una temperatura de 70°C y a una presión de 5 a 15 bar.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa un esquema del procedimiento de recuperación en continuo de un detergente alcalino de fase única empleado en una instalación CIP integrada en una planta industrial.

La figura 2 representa la variación de la densidad de flujo del permeado para diferentes caudales de alimentación en función del tiempo.

La figura 3 representa la variación de la densidad de flujo del permeado para un grado de recuperación del 88% en función del tiempo.

La figura 4 representa la variación de la densidad de flujo del permeado en función del tiempo para un grado de recuperación del 85%, una presión de 8,2 bar, un caudal de 1000 l/h, una temperatura de 70°C y una DQO de la disolución tratada de 4300 mg O₂/l.

La figura 5 representa la variación de la densidad de flujo del permeado en función del tiempo para un grado de recuperación del 75%, una presión de 8,7 bar, un caudal de 1700 l/h, una temperatura de 70°C y una DQO de la disolución tratada de 2700 mg O₂/l.

La figura 6 representa la variación de la densidad de flujo del permeado en función del tiempo para un grado de recuperación del 88%, una presión de 8,1 bar, un caudal de 1700 l/h, una temperatura de 70°C y una DQO de la disolución tratada de 5000 mg O₂/l.

La figura 7 representa la variación de la densidad de flujo del permeado en función del tiempo para un grado de recuperación del 75%, una presión de 8,1 bar, un caudal de 1500 l/h, una temperatura de 70°C y una DQO de 3500 mg O₂/l.

La figura 8 representa la variación de la densidad de flujo del permeado en función del tiempo para un grado de recuperación del 75%, una presión de 8,1 bar, un caudal de 1700 l/h, una temperatura de 70°C y una DQO de 10500 mg O₂/l.

La figura 9 representa la variación de la tensión superficial del detergente recuperado en función del tiempo.

La figura 10 representa la variación de la concentración de tensioactivos en el detergente recuperado en función del tiempo.

Descripción detallada de la invención

En un aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento continuo para la recuperación de detergentes alcalinos de fase única utilizados en instalaciones industriales de limpieza *in situ* (denominado en adelante “procedimiento de la invención”) que comprende las etapas de:

- (a) separación previa de la materia suspendida en la corriente de detergente usado; y
- (b) nanofiltración de la corriente obtenida en (a) mediante al menos una membrana de nanofiltración de un corte molecular de 300 Da resistente a los álcalis y a las altas temperaturas, a una temperatura de 70°C y a una presión de 5-15 bar.

En el contexto de la presente solicitud, el término “detergentes alcalinos de fase única”, hace referencia a detergentes que se formulan con una base y una alta concentración de emulsionantes, agentes secuestrantes y tensioactivos o humectantes con el fin de eliminar la etapa ácida de limpieza.

Los emulsionantes facilitan la disgregación de residuos de grasa y proteína. Por su parte, los agentes secuestrantes impiden la deposición de sales alcalinas presentes en la solución de limpieza, eliminan las incrustaciones producidas por el propio proceso y, además, eliminan iones metálicos como el calcio y el magnesio, previniendo y evitando la etapa ácida de limpieza.

La base más utilizada en los detergentes alcalinos en fase única es el hidróxido de sodio o de potasio. Asimismo, los agentes emulsionantes usados son básicamente glicéridos parciales de ácidos grasos y sus productos de reacción con ácido láctico, ácido tartárico o ácido cítrico. También se utilizan ésteres de ácidos grasos basados en propilenglicoles, sorbitol, poliglicerina o azúcar.

Como agente secuestrante puede emplearse cualquier secuestrante convencional conocido en el estado de la técnica, si bien se prefiere el uso del trifosfato sódico (STP).

Los tensioactivos o agentes humectantes más utilizados son los aniónicos (en los cuales un grupo hidrofóbico está unido a uno o varios grupos hidrofílicos disociándose en medio acuoso en un catión y en un anión). Los más frecuentes son los jabones, los sulfonatos de alquilbenceno, los sulfonatos de α -olefinas, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, etc.).

Como se ha descrito previamente, las instalaciones CIP han sido adoptadas exitosamente para la limpieza de las instalaciones en diversas industrias, particularmente en las industrias lácteas. El sistema de limpieza generalmente consiste en varios contenedores de limpieza para las soluciones de limpieza, para el agua del primer aclarado y para el agua del aclarado final y, muchas veces, también incluyen otro tanque para agua de esterilización. Las soluciones de limpieza y el agua de aclarado son dirigidas a los equipos a ser limpiados. Estas soluciones de limpieza son reutilizadas hasta que se encuentran agotadas.

En la Figura 1 se muestra un esquema del procedimiento de recuperación en continuo de un detergente alcalino de fase única empleado en una instalación CIP integrada en una planta industrial.

El detergente alcalino de fase única (1) se almacena en el tanque A y pasa a través del equipo industrial a limpiar B. El detergente contaminado (2) pasa al tanque C desde donde se recircula para someterlo a una separación previa en la instalación D y, posteriormente, a una nanofiltración en la instalación E. El detergente recuperado o permeado (3) se recircula al tanque de almacenamiento A, mientras que el concentrado (4) es enviado a una estación depuradora de aguas residuales F. La extracción de las corrientes de la instalación CIP hacia la planta de nanofiltración se realizará preferentemente en los retornos de limpieza antes de la entrada al tanque de almacenamiento de la solución de limpieza.

En la etapa (a) del procedimiento de la invención se separan los sólidos en suspensión contenidos en la disolución contaminada a tratar. Por otro lado, en la etapa (b) del procedimiento de la invención se separan los sólidos disueltos en la alimentación. En el caso de una instalación industrial láctea se separan sólidos lácteos tales como proteínas, lactosa, sales minerales, azúcares, etc.

Las membranas de nanofiltración empleadas en la etapa (b) del procedimiento de la invención son membranas de nanofiltración de corte molecular próximo a 300 Da resistentes a los álcalis y a las altas temperaturas (hasta 70°C). Dichas membranas deben soportar por lo menos 3000 horas de operación en un medio de pH altamente alcalino.

El fin de estas membranas de nanofiltración es la separación de las sustancias contaminantes, como las proteínas, las grasas sueltas y saponificadas, etc., tal y como se ha indicado previamente. Asimismo, dichas membranas de nanofiltración permiten la eliminación parcial de la dureza y de los carbonatos del agua y, además, la retención total de las bacterias y parcial de los virus (hasta un 80%), consiguiendo así una desinfección de las aguas de limpieza.

No obstante, las condiciones de operación deben ser minuciosamente fijadas para evitar la separación parcial de los componentes del detergente en el permeado (o detergente recuperado). Así, se ha de trabajar a una temperatura de 70°C y a una presión de 5 a 15 bar.

5 La temperatura de operación es crítica si se supera el límite de resistencia de la membrana (70°C), en cuyo caso la degradación de la misma es impredecible y no se puede asegurar un número mínimo de horas de trabajo. Es posible operar a temperaturas inferiores, pero a costa de una separación menos eficiente con un área de membrana necesaria muy superior a la que se obtendría si se trabajase a una temperatura de 70°C. Si se operara a temperaturas inferiores a dicha temperatura, sería necesario aumentar la presión para conseguir el mismo rendimiento en cuanto a separación y
10 área de membrana se refiere. Sin embargo, presiones elevadas pueden provocar un rápido deterioro de la membrana. En el caso de trabajar a temperaturas inferiores a 50°C, por ejemplo, es posible elevar hasta 35 bares la presión con el riesgo de tener una vida de la membrana más corta.

15 Por lo que se refiere al caudal de alimentación, cuanto menor sea éste, menor será el consumo energético de la instalación. Esto hace que se intente siempre trabajar al menor caudal posible. No obstante, experimentos efectuados por los presentes inventores muestran que a caudales inferiores a 800 l/h existe un claro ensuciamiento de la membrana haciendo inevitable la limpieza de la misma en períodos muy cortos de tiempo, lo cual limita la rentabilidad de la operación. Por otra parte, un mayor caudal de alimentación no produce necesariamente una mejor respuesta de la membrana, como se observa en la Figura 2. En ella se muestra cómo la densidad de flujo del permeado J (o caudal del permeado por unidad de área de la membrana) apenas varía en función del caudal de alimentación, manteniéndose en un valor próximo a los 40 l·h⁻¹·m⁻². Así pues, el caudal óptimo de alimentación puede fijarse en 800 l/h. No obstante, puesto que el caudal de alimentación depende del grado de ensuciamiento de la alimentación y de su viscosidad, el caudal empleado es aquel que provoque una caída de presión por módulo de 2-3
20 bar.

25 En una realización particular del procedimiento de la invención, la nanofiltración de la etapa (b) se efectúa mediante una membrana de nanofiltración y a una presión de 8 bar.

30 En otra realización particular del procedimiento de la invención, la membrana de nanofiltración de la etapa (b) es una membrana espiral de nanofiltración. En otra realización particular del procedimiento de la invención, la membrana de nanofiltración de la etapa (b) es una membrana tubular de nanofiltración.

35 En cualquier caso, el número de membranas de nanofiltración necesario o, lo que es lo mismo, el área de membrana necesario, vendrá dado en función del caudal a tratar, del grado de ensuciamiento de la alimentación y de la presión aplicada. La densidad de flujo de permeado de 40 l·h⁻¹·m⁻² se ha calculado para un 75% de recuperación del flujo. Mayores grados de recuperación pueden provocar un rápido ensuciamiento de la membrana, tal como se aprecia en la Figura 3. Así, si el grado de recuperación de detergente se fuerza a valores del 88%, se produce un ensuciamiento claro de la membrana. La línea de la izquierda indica el ensuciamiento de la membrana con el tiempo a ese grado de recuperación, ya que se produce una disminución de la densidad de flujo con el tiempo. La línea de la derecha
40 indica que la membrana se sigue ensuciando tras limpiarla y repetir el ensayo. No obstante, este grado de recuperación podrá ser aumentado en caso de que la demanda química de oxígeno (DQO) de la disolución a tratar no sea muy elevada.

45 Para mostrar la fiabilidad de la membrana, se efectuaron una serie de ensayos en distintas condiciones de operación.

Ensayo 1

50 Operación a un 85% de recuperación, a una presión de 8,2 bar, a un caudal de 1000 l/h, una temperatura de 70°C y una DQO de la disolución tratada de 4300 mg O₂/l. En la Figura 4 se muestra la densidad de flujo frente al tiempo en estas condiciones de operación.

55 Ensayo 2

Operación para un 75% de recuperación, una presión de 8,7 bar, un caudal de 1700 l/h, una temperatura de 70°C y una DQO de la disolución tratada de 2700 mg O₂/l. En la Figura 5 se muestra la densidad de flujo frente al tiempo en estas condiciones de operación.
60

Ensayo 3

65 Operación para un 88% de recuperación, una presión de 8,1 bar, un caudal de 1700 l/h, una temperatura de 70°C y una DQO de la disolución tratada de 5000 mg O₂/l. En la Figura 6 se muestra la densidad de flujo frente al tiempo en estas condiciones de operación.

Ensayo 4

Operación para un 75% de recuperación, una presión de 8,1 bar, un caudal de 1500 l/h, una temperatura de 70°C y una DQO de 3500 mg O₂/l. En la Figura 7 se muestra la densidad de flujo frente al tiempo en estas condiciones de operación.

Ensayo 5

Operación para un 75% de recuperación, una presión de 8.1 bar, un caudal de 1700 l/h, una temperatura de 70°C y una DQO de 10500 mg O₂/l. En la Figura 8 se muestra la densidad de flujo frente al tiempo en estas condiciones de operación.

Como se puede observar en los ensayos anteriores se tiene una densidad de flujo de permeado muy similar a pesar de los cambios en las condiciones de operación y de la disolución de entrada, lo cual confirma la fiabilidad de la membrana de nanofiltración empleada.

En una realización particular del procedimiento de la invención, la separación de la etapa (a) se efectúa mediante microfiltración.

En una realización preferida, la microfiltración se realiza mediante al menos un filtro de bolsa. En otra realización preferida, la microfiltración se realiza mediante al menos un filtro de cartucho. Igualmente, en otra realización preferida, la microfiltración se realiza mediante una combinación de al menos un filtro de bolsa y al menos un filtro de cartucho.

Debido a la gran cantidad de sólidos disueltos que pueden ser arrastrados por la disolución de limpieza y a la capacidad complejante de este tipo de detergentes es conveniente situar filtros de alta capacidad de retención de sólidos, por ejemplo filtros tipo bolsa. No obstante este tipo de filtros suele implicar una peor calidad de filtrado por lo que es aconsejable que al menos el último filtro sea de profundidad (filtro de cartucho). En caso de que se utilicen membranas espirales de nanofiltración es conveniente que el último filtro sea de 5 micras o, al menos, de 10 micras.

En una realización aún más preferida, se usa una línea de filtración en serie compuesta por tres filtros de bolsa y un filtro de cartucho. Así, por ejemplo, se usa un filtro de bolsa de 200 micras seguido de otros dos filtros de bolsa de 100 y 25 micras, respectivamente. El último filtro es un filtro de cartucho de 5 micras para asegurar la ausencia de partículas a la entrada del equipo.

En otra realización particular del procedimiento de la invención, la separación de la etapa (a) se efectúa mediante flotación, sedimentación o centrifugado.

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en instalaciones industriales de limpieza *in situ* empleadas en la industria alimentaria. En una realización particular, dichas instalaciones industriales de limpieza *in situ* se emplean en la industria láctea.

Asimismo, el procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en instalaciones industriales de limpieza *in situ* empleadas en la industria biotecnológica.

A continuación se presenta un ejemplo de recuperación de un detergente de fase única usado en la limpieza de una planta industrial de producción de yogur. Dicho ejemplo se expone para una mejor comprensión de la invención y en ningún caso debe considerarse una limitación del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Recuperación de un detergente de fase única usado en una CIP industrial de una planta industrial de producción de yogur

El detergente usado se sometió a una primera etapa de microfiltración a través de tres filtros de bolsa de 200, 100 y 25 micras, respectivamente, seguida de una microfiltración a través de un filtro de cartucho de 5 micras.

Esta disolución previamente filtrada se bombeó hacia una membrana polimérica espiral de nanofiltración de un corte molecular de 300 Da y resistente a los álcalis y a una temperatura de hasta 70°C.

Las condiciones de operación fueron las siguientes: una temperatura de 70°C, una presión de 8 bar y un flujo de 800 l/h.

El permeado o detergente recuperado se recirculó al tanque de almacenamiento de la disolución alcalina de la instalación CIP, mientras que el concentrado se envió a una estación depuradora de aguas residuales. Las composiciones de los mismos pueden verse en la Tabla I.

5

TABLA I

Composición del permeado y concentrado de nanofiltración

10

	Permeado	Concentrado
pH	> 12	> 12
Extracto seco total (EST)	0,9%	1-2%
Conductividad	15-20 mS/cm	15-20 mS/cm
DQO	1500 – 2500 mg O ₂ /l	6000 – 30000 mg O ₂ /l
Tensión superficial	30-40 mN/m	30-40 mN/m
Grasas y aceites	0%	< 0,05%
Nitrógeno total		2-3 g/l
Lactosa	< 6 g/l	< 6 g/l
Sólidos en suspensión	0 g/l	< 0,2 g/l

15

20

25

Dichos valores se han comparado con los del detergente agotado tras varias reutilizaciones sin haberlo sometido al procedimiento de recuperación de la invención, y se muestran en la Tabla II:

TABLA II

Características del detergente agotado

30

Parámetro	Valor
pH	> 12
Extracto seco total (EST)	1-2%
Conductividad	15-20 mS/cm
DQO	2500-10000 mg O ₂ /l
Tensión superficial	30-40 mN/m
Grasas y aceites	< 0,05%
Nitrógeno total	2-3 g/l
Lactosa	< 6 g/l
Sólidos en suspensión	< 2 g/l

35

40

45

Así, las tablas I y II muestran un rechazo de la materia orgánica (DQO; Demanda Química de oxígeno) por parte de la membrana del orden del 35%. Hay que señalar aquí que no interesa rechazar toda la materia orgánica ya que parte de ella son moléculas orgánicas presentes en el detergente y que proceden de la propia composición del detergente.

50

Un dato más, no incluido en dichas tablas, es que mientras en la alimentación la dureza del agua oscila entre 5 y 30 mg/l de calcio, en el detergente recuperado es siempre inferior a 4 mg/l, lo cual demuestra el rechazo de las moléculas inorgánicas que aportan dureza al agua.

55

Por otro lado, la actividad detergente del detergente recuperado se puede comprobar en la siguiente Tabla III, donde se muestra que, después de limpiar con el detergente recuperado o nanofiltrado distintas instalaciones industriales, la contaminación, ya sea medida por el método del conteo de colonias o por bioluminiscencia se puede considerar nula (de acuerdo a los estándares utilizados en la industria láctea o alimentaria en general).

60

65

TABLA III

Eficacia de limpieza del permeado

Tipo de equipo	Tipo de alimentación	Etapas Limpieza	Eficacia limpieza	
			Bioluminiscencia	Conteo de colonias
Equipo UHT. Sistema directo	Leche	Aclarado	4660 RLU	
		Detergente		
		Aclarado	57 RLU	< 10 UFC/g
Equipo UHT. Sistema directo	Leche	Aclarado	6788 RLU	
		Detergente		
		Aclarado	84 RLU	< 10 UFC/g
Equipo UHT. Sistema directo	Zumó	Aclarado	> 500 000 RLU	
		Detergente		
		Aclarado	295 RLU	< 10 UFC/g
Equipo UHT. Sistema directo	Crema de tomate	Aclarado	272 RLU	
		Detergente		
		Aclarado	119 RLU	< 10 UFC/g
Equipo UHT. Sistema directo	Batido de chocolate	Aclarado	2008 RLU	
		Detergente		
		Aclarado	87 RLU	< 10 UFC/g
Equipo UHT. Sistema directo	Natillas de vainilla	Aclarado	951 RLU	
		Detergente		
		Aclarado	161 RLU	< 10 UFC/g
Equipo UHT. Sistema indirecto	Yogur con soja	Aclarado	275 RLU	
		Detergente		
		Aclarado	131 RLU	< 10 UFC/g
Equipo UHT. Sistema	Cuajada	Aclarado	40 RLU	
		Detergente		

Tipo de equipo	Tipo de alimentación	Etapas Limpieza	Eficacia limpieza	
			Bioluminiscencia	Conteo de colonias
indirecto		Aclarado	31 RLU	< 10 UFC/g
Equipo UHT. Sistema directo	Bechamel	Aclarado	120 RLU	
		Detergente		
		Aclarado	33 RLU	< 10 UFC/g
Envasadora de yogur	Yogur	Aclarado		
		Detergente		
		Aclarado		< 10 UFC/g
Envasadora de yogur	Yogur	Aclarado		
		Detergente		
		Aclarado		< 10 UFC/g
Envasadora de yogur	Yogur	Aclarado		
		Detergente		
		Aclarado		< 10 UFC/g
Envasadora de yogur	Yogur	Aclarado		
		Detergente		
		Aclarado		< 10 UFC/g

UFC = unidades formadoras de colonias

RLU = unidades relativas de luz.

Asimismo, se han realizado otros análisis directamente relacionados con su actividad detergente:

- ✓ Tensión superficial
- ✓ Ángulos de contacto
- ✓ Concentración de tensioactivos.

Tal como se aprecia en la Figura 9, se han obtenido valores de la tensión superficial a lo largo de más de 500 horas de experimentación que oscilan en la mayoría de los casos entre 30 y 40 mN/m. Estas oscilaciones son achacables en su mayoría de los casos a pequeñas variaciones de concentración del detergente en el permeado. Como media se ha determinado que la tensión superficial del permeado es 0,9 veces la tensión superficial del detergente limpio. Es decir, tiene incluso mayor mojabilidad que el detergente original. En cualquier caso, los valores de la tensión superficial del permeado son similares a los de la alimentación, con lo que se concluye que también los tensioactivos atraviesan la membrana.

Igualmente, se realizaron también medidas de ángulos de contacto frente a diferentes superficies (de poco hidrofóbicas, es decir, muy hidrofílicas, a muy hidrofóbicas, es decir, poco hidrofílicas) del permeado o detergente recuperado frente al detergente limpio con el objeto de contrastar esa mejor mojabilidad. A partir de esas medidas de ángulos de contacto se determinó la relación hidrofílica/hidrofóbica del detergente recuperado.

De esta forma, se observó que el detergente recuperado era 1,4 veces más hidrofílico que el detergente original. Sin embargo, su hidrofobicidad había descendido hasta la mitad respecto al detergente original.

Esto implica que tenderá a mojar muy bien iones y moléculas cargadas, y no tan bien a mojar grandes moléculas apolares. No obstante, como en los detergentes de fase única alcalinos interesa eliminar la etapa ácida de limpieza, dirigida principalmente a la eliminar las especies cargadas, se puede decir que en ese sentido el detergente recuperado presenta incluso mayores ventajas en términos de mojabilidad que el detergente original.

También se han realizado medidas de la concentración de tensioactivos en el detergente recuperado, siendo siempre superiores a los del detergente original tal como se muestra en la Figura 10.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento continuo para la recuperación de detergentes alcalinos de fase única utilizados en instalaciones industriales de limpieza *in situ* que comprende las etapas de:

(a) separación previa de la materia suspendida en la corriente de detergente usado; y

10 (b) nanofiltración de la corriente obtenida en (a) mediante al menos una membrana de nanofiltración de un corte molecular de 300 Da resistente a los álcalis y a las altas temperaturas, a una temperatura de 70°C y a una presión de 5-15 bar;

15 **caracterizado** porque la separación de la etapa (a) se efectúa mediante microfiltración que se realiza mediante una combinación de al menos un filtro de bolsa y al menos un filtro de cartucho, siendo el último filtro de cartucho de 5 micras; y porque la membrana de la etapa (b) es una membrana espiral de nanofiltración.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la nanofiltración de la etapa (b) se efectúa mediante una membrana espiral de nanofiltración a una presión de 8 bar.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las instalaciones industriales de limpieza *in situ* son instalaciones empleadas en la industria alimentaria.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque las instalaciones industriales de limpieza *in situ* son instalaciones empleadas en la industria láctea.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las instalaciones industriales de limpieza *in situ* son instalaciones empleadas en la industria biotecnológica.

30

35

40

45

50

55

60

65

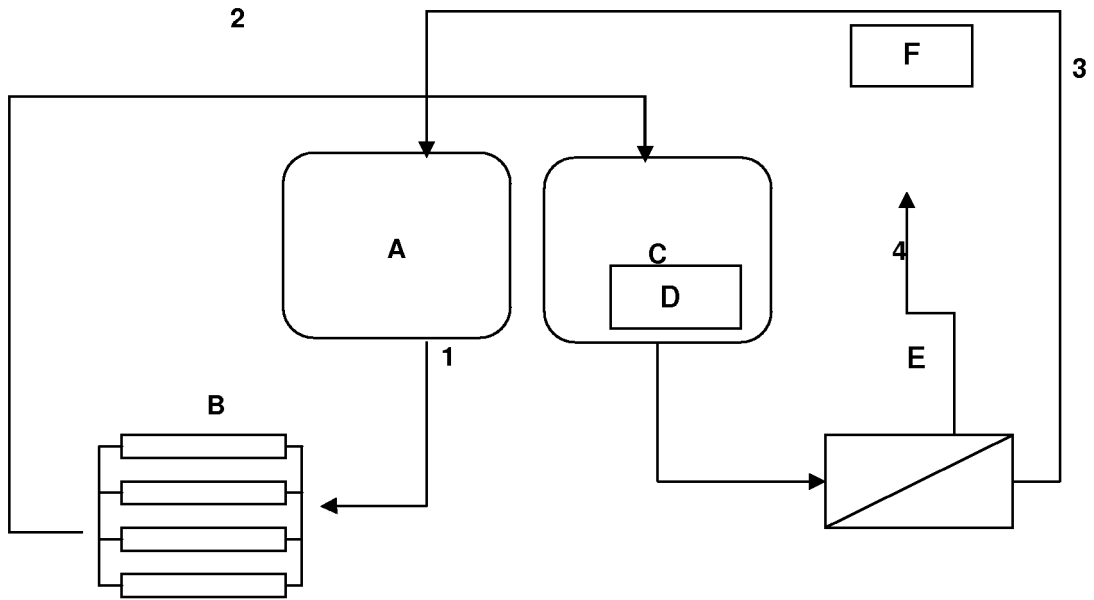


Fig. 1

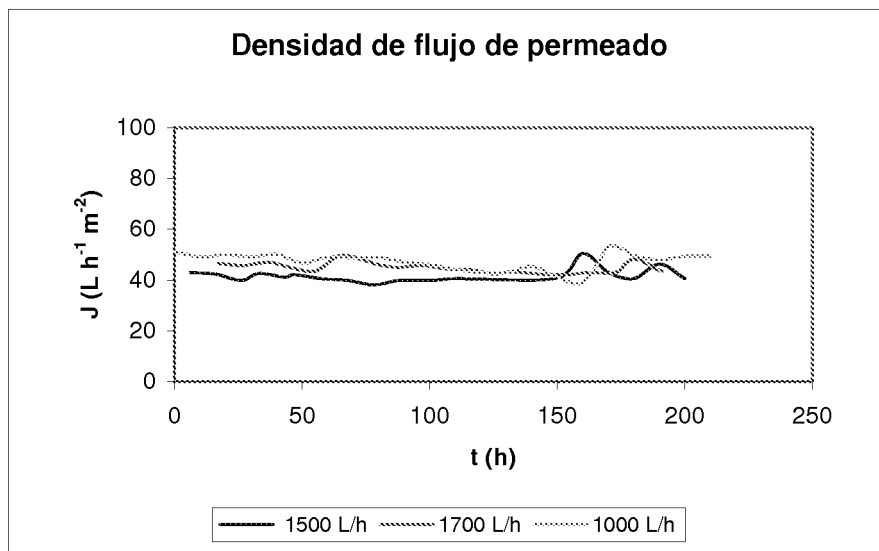


Fig. 2

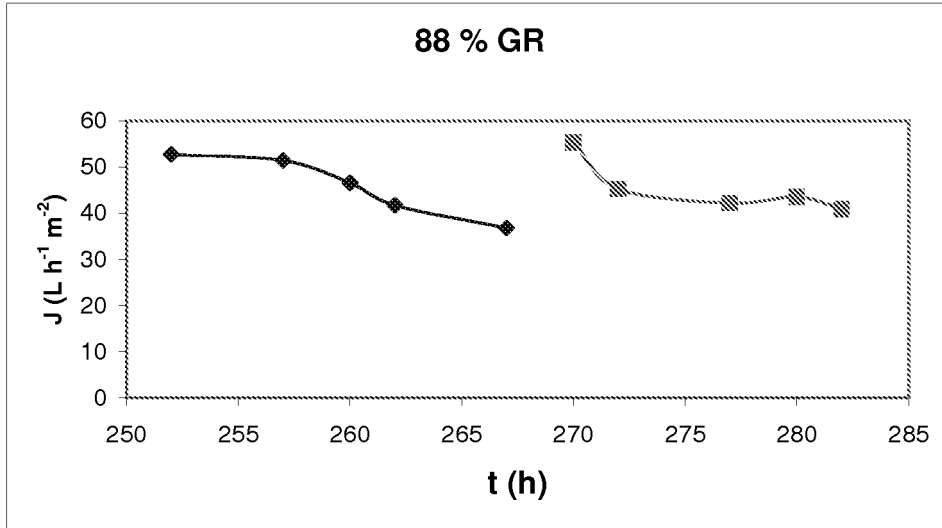


Fig. 3

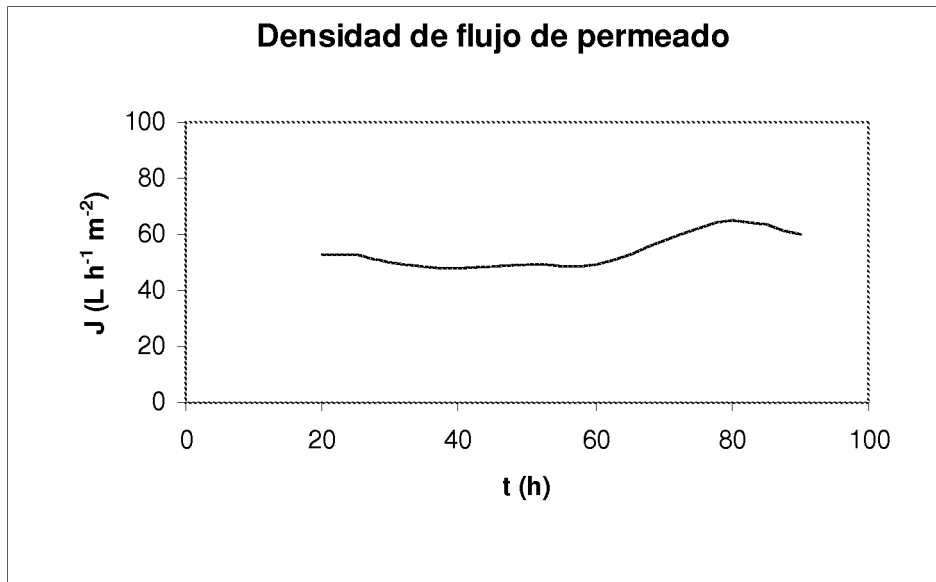


Fig. 4

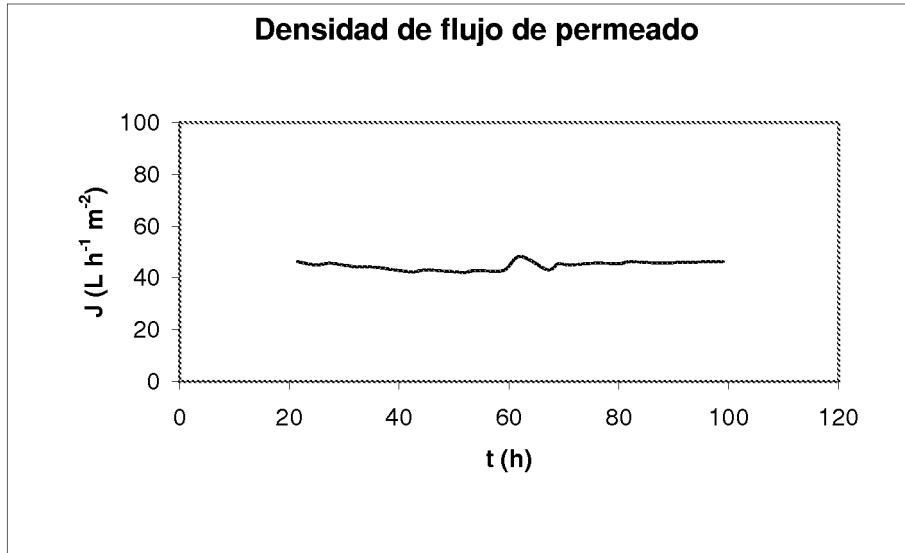


Fig. 5

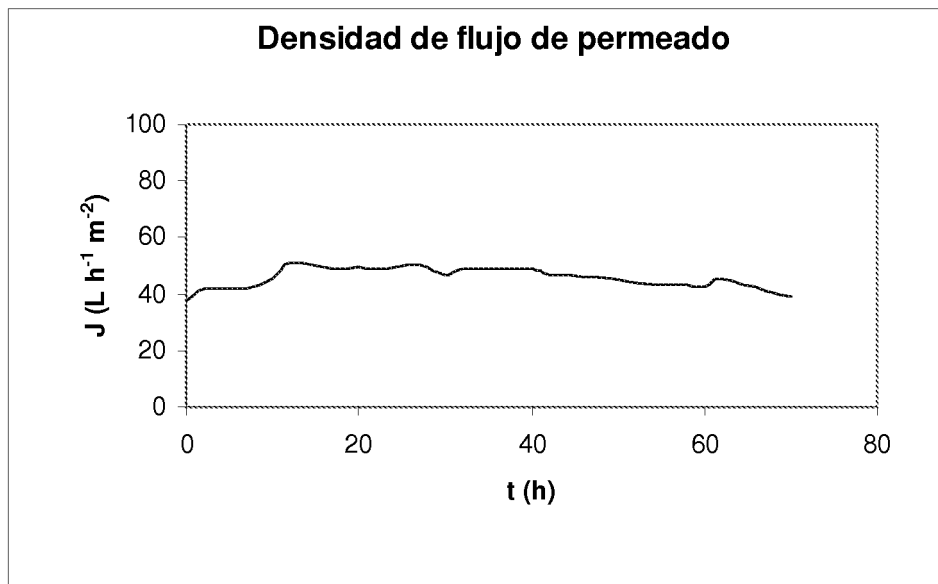


FIG. 6

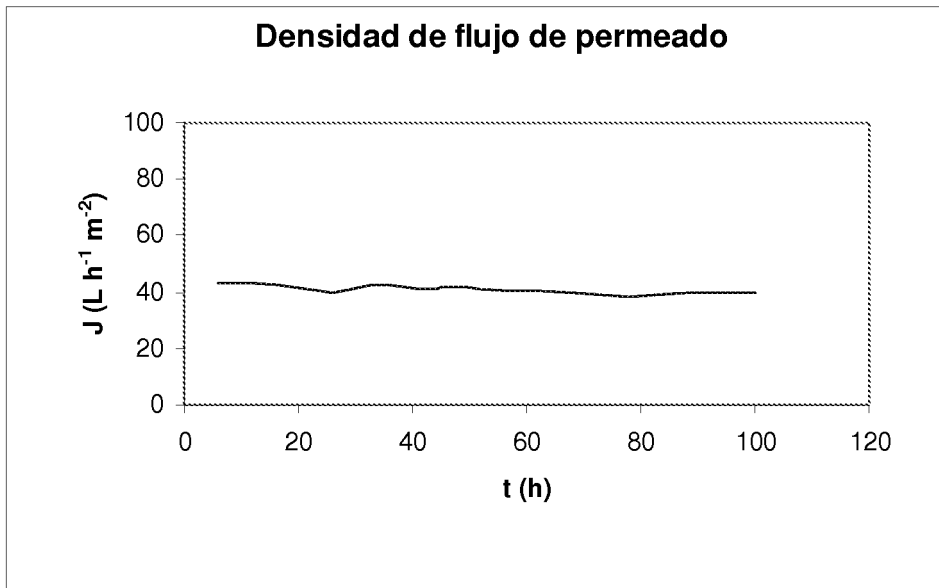


Fig. 7

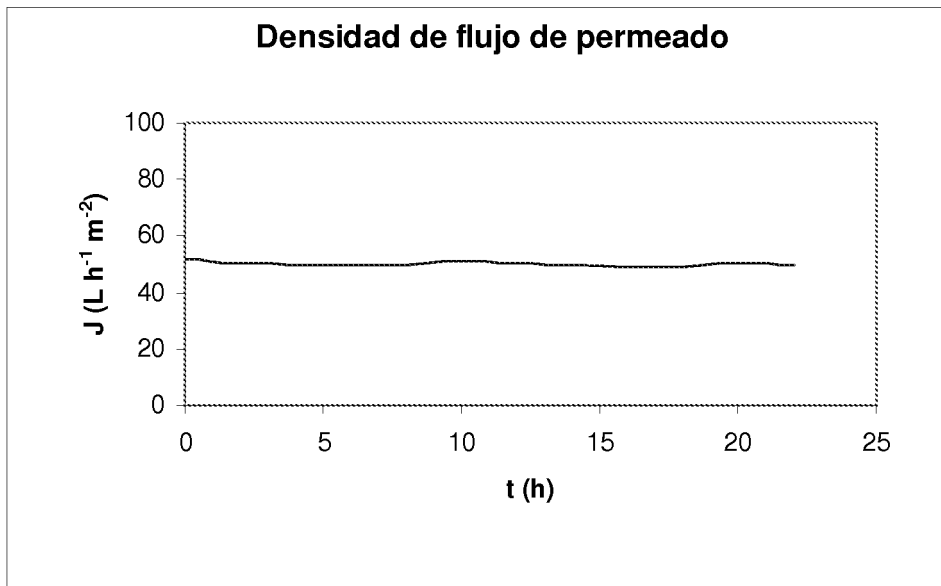


Fig. 8

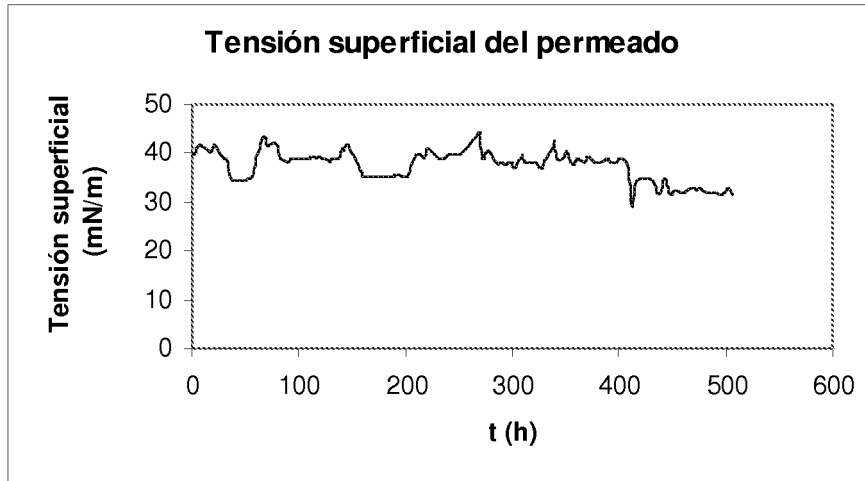


FIG. 9

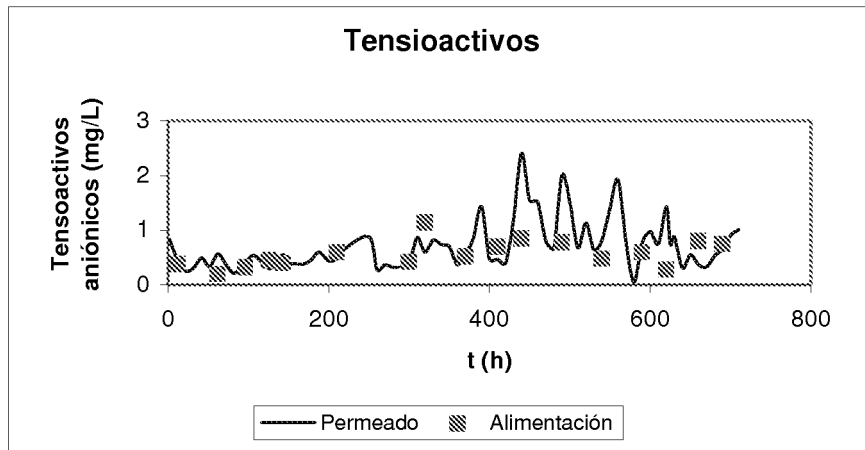


FIG. 10



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930347

②② Fecha de presentación de la solicitud: 08.11.2005

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01D61/02** (2006.01)
C02F9/02 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2214884 T3 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 16.09.2004, columna 1, líneas 3-32,55-60; columna 5, líneas 8-18; reivindicaciones 1,2,3,8.	1
A	ES 2034750 T3 (SANDOZ) 01.04.1993, columnas 1,2.	1-5
A	US 5310486 A (HARRISON WESTERN ENVIRONMENTAL SERVICES, INC) 10.05.1994, columnas 6-8.	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
17.10.2011

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D, C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.10.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-5	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-5	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2214884 T3 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG)	16.09.2004

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la recuperación de detergentes alcalinos de fase única en instalaciones industriales de limpieza in situ que comprende las etapas de:

una separación previa de la materia suspendida en la corriente de detergente usado mediante microfiltración con una combinación de al menos un filtro de bolsa y al menos un filtro de cartucho, una segunda etapa de nanofiltración con una membrana de corte molecular de 300 Da resistente a los álcalis y a las altas temperaturas a 70°C y a una presión de 5-15 bar.

El documento D1, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga un procedimiento para la extracción de sustancias sólidas contenidas en soluciones, (p.ej. soluciones acuosa que se producen en la obtención de productos alimentarios, ver columna 1, líneas 5-19), utilizando una separación previa mediante ultrafiltración y una segunda etapa de nanofiltración con membranas de corte molecular de entre 150 y 300 Da a una presión de 8 a 60 bar. (Ver columna 5, líneas 8-18).

La diferencia entre el documento D1 y el objeto de la reivindicación 1 de la solicitud se encuentra en la etapa previa de microfiltración.

Si bien se puede reconocer novedad no es posible reconocer actividad inventiva dado que los procesos de microfiltración son una de las alternativas que un experto en la materia tomaría para utilizar en un proceso previo de separación de sólidos.

En cuanto a la reivindicación dependiente 2, relativa al uso de una membrana espiral de nanofiltración dicho uso ya está ampliamente descrito en el estado de la técnica (ver el documento D3 del IET columna 8, lín.47-63).

Por tanto, las reivindicaciones 1 y 2 de la presente invención no tienen actividad inventiva. (art.8.1 LP).

En cuanto a las reivindicaciones dependientes 3 a 5, relativas a uso del procedimiento en la industria alimentaria o biotecnológica, se tratan de meras enumeraciones de las posibles aplicaciones del procedimiento en distintos tipos de industria y por tanto carecen de actividad inventiva. (art. 8.1 LP).