

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 06.09.02.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.03.04 Bulletin 04/11.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *APPLEXION STE NOUVELLE DE
RECHERCHES ET D APPLICATIONS INDUSTRIEL-
LES D ECHANGEURS D IONS APPLEXION Société
anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : THEOLEYRE MARC ANDRE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET MALEMONT.

⑤4 PROCÉDE DE DECALCIFICATION D'UNE SOLUTION AQUEUSE ET UTILISATION DE CE PROCÉDE POUR LA
DECALCIFICATION DE LACTOSERUM OU D'UN PERMEAT D'ULTRAFILTRATION DE LACTOSERUM.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de décal-
cification d'une solution aqueuse comprenant des cations
polyvalents Ca^{2+} et Mg^{2+} et des anions aptes à former des
complexes avec une partie au moins des cations polyval-
ents, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations:

(a) de substitution d'une partie au moins desdits anions
aptes à former des complexes de la solution aqueuse par
des anions monovalents non aptes à former de tels comple-
xes, et

(b) de substitution d'une partie au moins desdits cations
polyvalents de la solution aqueuse par des cations monova-
lents,

l'opération (b) étant réalisée simultanément à l'opération
(a) ou réalisée sur la solution aqueuse ayant subi l'opération
(a).



La présente invention a pour objet un procédé de décalcification d'une solution aqueuse comprenant des cations polyvalents Ca^{2+} et Mg^{2+} et des anions aptes à former des complexes avec une partie au moins desdits cations polyvalents, tels que les
5 anions phosphate, lactate ou citrate.

Dans l'industrie laitière, comme dans de nombreuses autres industries, la présence de calcium et/ou de magnésium dans des liquides à traiter, limite certaines opérations et notamment les opérations de concentration de ces liquides.

10 Ainsi par exemple, dans le cas de la production de lactose cristallisé à partir de lactosérum, la présence de calcium gêne la concentration de ce lactosérum et limite la qualité du lactose produit du fait d'une co-précipitation de sel de calcium.

La présence de calcium et/ou de magnésium est également un
15 frein à l'utilisation des procédés de séparation utilisés pour la purification, tels que l'électrodialyse ou la chromatographie.

Plusieurs techniques ont été utilisées dans le passé pour éliminer les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans un milieu aqueux.

Il s'agit notamment des techniques faisant appel à des résines
20 cationiques fortes dont le contre-ion est Na^+ ou K^+ , pour la décalcification (adoucissement) d'eau ou de jus, en particulier en sucrerie.

L'élimination des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} permet d'améliorer les performances des procédés en aval, en limitant les risques de
25 précipitation de sels insolubles.

Lors de la percolation de l'eau ou du jus à travers ces résines cationiques fortes, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans cette eau ou ce jus, sont échangés avec les ions Na^+ ou K^+ des résines.

Lorsque ces dernières sont saturées, celles-ci sont régénérées
30 par passage sur celles-ci d'une solution aqueuse de NaCl ou d'une solution aqueuse contenant des ions Na^+ ou K^+ . Il y a alors échange des ions Na^+ ou K^+ de cette solution avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} qui se sont fixés sur les résines.

On notera cependant que dans le cas des lactosérums par
35 exemple, et en particulier des lactosérums doux, la décalcification au moyen de résines cationiques dont le contre-ion est Na^+ ou K^+ , suivant le cycle dit d'adoucissement, est rendue difficile du fait

de la formation de complexes entre les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et la partie anionique de certains acides, généralement faibles, dont les plus connus sont l'acide phosphorique et certains acides organiques tels que l'acide citrique et l'acide lactique.

5 Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ainsi complexés se trouvent de ce fait beaucoup moins disponibles pour un échange avec les ions Na^+ ou K^+ des résines et les rendements de décalcification s'en trouvent amoindris.

10 Pour contourner cette difficulté, on a eu recours à des résines cationiques faibles, dites chélatantes, ayant plus d'affinité pour les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} que les résines cationiques fortes susmentionnées.

15 Toutefois, lorsque le contre-ion de ces résines est Na^+ ou K^+ , leur régénération est coûteuse, car elles nécessitent une première régénération avec un acide, généralement l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, pour remplacer par des ions H^+ les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} fixés par ces résines, puis une deuxième régénération avec de la soude ou de la potasse pour remplacer les ions H^+ par des ions Na^+ ou K^+ .

20 La déminéralisation totale des lactosérums est parfois envisagée par passage en série d'abord sur une résine cationique dont le contre-ion est H^+ , régénérable par un acide, puis sur une résine anionique dont le contre-ion est OH^- , régénérable par une base.

25 Lors de la percolation des lactosérums à travers la résine cationique, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} viennent remplacer les ions H^+ fixés sur la résine. Il en résulte une baisse sensible du pH des lactosérums en cours de traitement, baisse qui a pour effet de détruire les complexes susmentionnés entre les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et
30 les anions phosphate et/ou les anions d'acides organiques (lactate, citrate...) présents dans lesdits lactosérums. Ces ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont alors disponibles pour l'échange ionique.

35 Si par un tel procédé, on peut effectivement produire une solution quasiment pure de lactose, ce procédé est cependant coûteux en produits chimiques et produit des volumes d'effluents importants. De plus, cette technique est peu sélective et élimine de façon peu

différenciée toutes les espèces ioniques quel que soit leur impact sur les procédés en aval.

Le but de la présente invention est donc de proposer un procédé de décalcification efficace mais ne présentant pas les inconvénients évoqués ci-dessus des procédés antérieurement connus.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé tel que défini dans le premier paragraphe de la présente description et qui se caractérise en ce qu'il comprend les opérations :

- (a) de substitution d'une partie au moins desdits anions aptes à former des complexes de la solution aqueuse par des anions monovalents non aptes à former de tels complexes, et
- (b) de substitution d'une partie au moins desdits cations polyvalents de la solution aqueuse par des cations monovalents,

l'opération (b) étant réalisée simultanément à l'opération (a) ou réalisée sur la solution aqueuse ayant subi l'opération (a).

Il a en effet été mis en évidence que le remplacement d'une partie au moins des anions aptes à former des complexes avec les cations polyvalents, par des anions monovalents non aptes à former de tels complexes, préalablement ou simultanément au remplacement des cations polyvalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) par des cations monovalents (par exemple Na^+ ou K^+), c'est-à-dire préalablement ou simultanément à la décalcification proprement dite, permettait d'améliorer grandement les rendements de décalcification.

On comprendra en effet qu'en remplaçant de manière spécifique les anions formant des complexes avec les cations polyvalents, par des anions monovalents non susceptibles de former de tels complexes, on détruit plus ou moins ces complexes et augmente ainsi la disponibilité des cations polyvalents de la solution à traiter qui peuvent de ce fait être remplacés plus facilement par les cations monovalents de la résine.

On notera que dans le procédé selon l'invention, il n'y a pas à proprement parler de déminéralisation, mais juste remplacement de certains ions indésirables (cations polyvalents) par d'autres ions plus neutres pour la suite du traitement de la solution aqueuse en cause.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'opération (a) comprend le traitement de ladite solution aqueuse par une résine anionique dont le contre-ion est un anion monovalent non apte à former des complexes avec lesdits cations polyvalents, et
5 l'opération (b) comprend le traitement de ladite solution aqueuse par une résine cationique dont le contre-ion est un cation monovalent.

On ajoutera que la résine anionique et la résine cationique sont de préférence respectivement une résine anionique forte et une
10 résine cationique forte.

A titre d'exemple de résine anionique forte, on citera la résine IRA 458 de la société américaine Rohm and Haas et à titre d'exemple de résine cationique forte, on citera la résine SR1 LNA de cette même société.

15 Par ailleurs, lorsque la solution aqueuse à traiter comprend en outre des anions monovalents non aptes à former des complexes avec lesdits cations polyvalents, il sera avantageux de choisir en tant que contre-ion de la résine anionique, un anion de même nature que les anions monovalents présents dans ladite solution aqueuse.

20 D'autre part, lorsque cette solution aqueuse comprend en outre des cations monovalents, il sera avantageux de choisir en tant que contre-ion de la résine cationique, un cation de même nature que les cations monovalents présents dans ladite solution aqueuse.

Le procédé selon la présente invention peut en outre comprendre
25 une opération (c) de régénération de la résine anionique et/ou de la résine cationique au moyen d'un agent de régénération, cette opération pouvant être effectuée en série sur la résine anionique puis la résine cationique ou en parallèle respectivement sur la résine anionique et la résine cationique.

30 On précisera que l'agent de régénération sera de préférence une solution aqueuse comprenant un sel dissous dont le cation est de même nature que le cation monovalent constituant le contre-ion de la résine cationique et/ou dont l'anion est de même nature que l'anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique.

35 On notera que suivant la composition ionique de la solution aqueuse à traiter, un ajustement du pH de l'agent de régénération peut être nécessaire pour éviter tout risque de précipitation d'un

sel de calcium ou de magnésium insoluble. Ainsi, si par exemple ladite solution aqueuse à traiter contient du phosphate de calcium, on ajustera le pH par addition d'un acide, notamment l'acide phosphorique ou chlorhydrique.

5 La présente invention comprend par ailleurs l'utilisation du procédé ci-dessus pour la décalcification d'un lactosérum ou d'un perméat résultant de l'ultrafiltration d'un lactosérum, ce lactosérum et ce perméat comprenant des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , des anions Cl^- , des cations Na^+ et K^+ et des anions choisis dans le groupe
10 constitué par les anions phosphate, les anions issus d'acides organiques aptes à former des complexes avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et leurs mélanges.

Dans une telle application, l'anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique est de préférence l'anion Cl^- et le
15 cation monovalent constituant le contre-ion de la résine cationique est de préférence le cation Na^+ ou K^+ et l'agent de régénération est alors de préférence une solution aqueuse de NaCl ou tout effluent aqueux disponible contenant des ions Na^+ et/ou K^+ et Cl^- .

Le tableau ci-après présente les performances obtenues sur un
20 lactosérum doux à décalcifier d'une part, par un traitement avec une résine de décalcification seule (résine cationique forte : système CF) et d'autre part, avec une résine anionique forte AF suivie en série par une résine cationique forte CF (système AF-CF), le fluide utilisé pour la régénération de ces résines étant une solution
25 aqueuse de NaCl et/ou de KCl .

Tableau

Système	CF	AF-CF
Volume passé sur les résines (en volumes de lit)	26	35
Ca ²⁺ et Mg ²⁺ dans la solution à traiter (még./l)	25	25
Ca ²⁺ et Mg ²⁺ dans l'effluent sortant (még./l)	6	2
Taux de décalcification (%)	76	92
Capacité utile (éq./l de résine cationique) *	0,50	0,80
Niveau de régénération (éq./l de résine cationique) **	2,4	2,4
Rendement de régénération (%)	20,8	33,3

* quantité d'ions Ca²⁺ et/ou Mg²⁺ fixés par litre de résine cationique

5 ** quantité d'ions Na⁺ ou K⁺ utilisés pour la régénération d'un litre de résine cationique

10 Ce tableau montre que le passage en série de la solution à traiter à travers le système AF-CF permet d'atteindre des taux de décalcification bien plus élevés que ceux obtenus avec le système CF.

15 Il apparaît également que le rendement de régénération des résines est meilleur dans le cas du système AF-CF. Ceci est un point extrêmement important ; en effet quand, pour ladite régénération, on ne dispose que d'un agent de régénération dont la teneur en anions et cations monovalents est limitée, on peut éviter d'ajouter des anions et cations monovalents d'appoint à l'agent de régénération, ce qu'il serait impossible de faire dans le cas de l'utilisation du système CF.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de décalcification d'une solution aqueuse comprenant des cations polyvalents Ca^{2+} et Mg^{2+} et des anions aptes à former des complexes avec une partie au moins des cations polyvalents, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations :

(a) de substitution d'une partie au moins desdits anions aptes à former des complexes de la solution aqueuse par des anions monovalents non aptes à former de tels complexes, et

(b) de substitution d'une partie au moins desdits cations polyvalents de la solution aqueuse par des cations monovalents,

l'opération (b) étant réalisée simultanément à l'opération (a) ou réalisée sur la solution aqueuse ayant subi l'opération (a).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération (a) comprend le traitement de ladite solution aqueuse par une résine anionique dont le contre-ion est un anion monovalent non apte à former des complexes avec lesdits cations polyvalents, et l'opération (b) comprend le traitement de ladite solution aqueuse par une résine cationique dont le contre-ion est un cation monovalent.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel ladite solution aqueuse comprend en outre des anions monovalents non aptes à former des complexes avec lesdits cations polyvalents, caractérisé en ce que ledit anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique est de même nature que les anions monovalents présents dans la solution aqueuse.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel la solution aqueuse comprend en outre des cations monovalents, caractérisé en ce que le cation monovalent constituant le contre-ion de la résine cationique est de même nature que les cations monovalents présents dans la solution aqueuse.

5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une opération (c) de régénération de la résine anionique et/ou de la résine cationique au moyen d'un agent de régénération.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent de régénération est une solution aqueuse comprenant un sel dissous dont le cation est de même nature que le cation monovalent constituant le contre-ion de la résine cationique.
- 5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'anion du sel dissous est de même nature que l'anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que l'opération (c) de régénération comprend le
10 traitement en série de la résine anionique puis de la résine cationique.
9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que l'opération (c) de régénération comprend le traitement en parallèle de la résine anionique et de la résine cationique.
- 15 10. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la décalcification d'un lactosérum ou d'un perméat résultant de l'ultrafiltration d'un lactosérum, ce lactosérum et ce perméat comprenant des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , des anions Cl^- , des cations Na^+ et K^+ et des anions choisis dans le groupe
20 constitué par les anions phosphate, les anions issus d'acides organiques aptes à former des complexes avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et leurs mélanges.

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 390 106 A (SVENSKA MEJERIERNAS RIKSFORENI) 8 décembre 1978 (1978-12-08) * page 5 - page 6; revendication 1; exemples 1,2 *	1-10	A23C9/146 A23C21/00
X	EP 1 053 685 A (VIDAUBANAISE INGENIERIE) 22 novembre 2000 (2000-11-22) * colonne 4, ligne 32 - ligne 43; revendications 1,4; figures 1,2 * * colonne 3, ligne 12 - ligne 18 *	1-3,5,10	
A	US 2 708 632 A (STIMPSON EDWIN G) 17 mai 1955 (1955-05-17) * revendications 1,19; exemple 1 *	1	
A	A. POTGIETER: "Demineralization of cheese whey using ammonium bicarbonate process" NEW ZEALAND JOURNAL OF DAIRY SCIENCE AND TECHNOLOGY , vol. 22, no. 2, 1987, pages 111-121, XP008017372 * tableaux 5,6 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A23C C13K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 mai 2003		Desmedt, G	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>..... & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211039 FA 622071**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 26-05-2003.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2390106	A	08-12-1978	SE 414451 B	04-08-1980
			AT 357853 B	11-08-1980
			AT 335878 A	15-12-1979
			AU 520112 B2	14-01-1982
			AU 3594878 A	15-11-1979
			BE 866763 A1	01-09-1978
			CA 1089698 A1	18-11-1980
			CH 636754 A5	30-06-1983
			DE 2819995 A1	14-12-1978
			DK 195978 A ,B,	11-11-1978
			FI 781401 A ,B,	11-11-1978
			FR 2390106 A1	08-12-1978
			GB 1584945 A	18-02-1981
			IE 46887 B1	19-10-1983
			IT 1094810 B	10-08-1985
			JP 1095972 C	14-05-1982
			JP 54002371 A	09-01-1979
			JP 56038086 B	04-09-1981
			NL 7804931 A ,B,	14-11-1978
			NO 781650 A ,B,	13-11-1978
			NZ 187193 A	11-07-1979
			SE 7705424 A	12-11-1978
			US 4159350 A	26-06-1979
			EP 1053685	A
AU 745883 B2	11-04-2002			
AU 3021200 A	07-12-2000			
CA 2308891 A1	17-11-2000			
EP 1053685 A1	22-11-2000			
JP 3295696 B2	24-06-2002			
JP 2000350551 A	19-12-2000			
NZ 504393 A	27-07-2001			
US 6383540 B1	07-05-2002			
US 2708632	A	17-05-1955	AUCUN	

EPO FORM P0465