

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 464 302

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 18659

⑮ Procédé continu et appareil pour modifier une matière hydrocarbonée, notamment l'amidon.

⑯ Classification internationale (Int. Cl. 3). C 13 L 1/08; B 01 J 19/24 // D 21 C 3/24.

⑰ Date de dépôt..... 28 août 1980.

⑱ ⑲ ⑳ Priorité revendiquée : *EUA*, 28 août 1979, n° 70.438.

㉑ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 6-3-1981.

㉒ Déposant : Société dite : ST. LAWRENCE TECHNOLOGIES LTD., Société organisée et enregistrée conformément aux lois du Canada, résidant au Canada.

㉓ Invention de : Per Gunnar Assarsson et Joseph Hideo Nagasuye.

㉔ Titulaire : *Idem* ㉒

㉕ Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova, Akerman et Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour faire réagir une matière hydrocarbonée avec divers agents modificateurs ou formateurs de dérivés. Elle a trait plus particulièrement à un procédé pour préparer des amidons
5 modifiés et des dérivés de l'amidon sous une forme liquide homogène.

On connaît de nombreuses matières hydrocarbonées macromoléculaires à longue chaîne : l'amidon en est un exemple typique. Lorsque ces matières sont traitées
10 par un solvant, habituellement sous pression, elles atteignent un stade permettant à la chaîne polymère de prendre et de conserver plusieurs états conformationnels. Un tel stade est normalement associé à une baisse de viscosité. Le solvant ordinairement utilisé est l'eau, bien qu'on
15 puisse également avoir recours à d'autres solvants. Les amidons bruts sous leurs formes commerciales usuelles sont insolubles dans l'eau mais on peut les mettre sous la forme d'une dispersion colloïdale ou semi-colloïdale en préparant une bouillie avec de l'eau et en chauffant la bouillie d'amidon
20 à une température élevée à laquelle les granules d'amidon gonflent ou éclatent et sont ainsi "gélatinisés". La température particulière requise pour la gélatinisation dépend de l'amidon particulier choisi et d'autres conditions régnant au cours de la gélatinisation. Les propriétés de ces dis-
25 persions gélatinisées dépendent de bien des facteurs, tels que la température et la concentration, et également de l'amidon de départ lui-même et de la façon dont la dispersion a été préparée.

Cette propriété qu'ont les bouillies d'amidon
30 de se transformer en gels lorsqu'on les chauffe a toujours été à l'origine de difficultés dans les procédés de réaction de l'amidon avec d'autres réactifs. Ces réactions de l'amidon sont effectuées traditionnellement dans des récipients en discontinu pendant de longues périodes.

35 Un certain succès fut obtenu avec les réactions continues de l'amidon ; par exemple il existe sur le

marché des systèmes continus d'hydrolyse de l'amidon dans lesquels la bouillie d'amidon est simplement pompée dans un long serpentín chauffant à l'intérieur duquel l'hydrolyse a lieu. Ces systèmes occupent beaucoup de place dans l'usine et consomment de l'énergie, et ils ont des limites en ce qui concerne le degré de réaction susceptible d'être atteint. Ainsi, lorsqu'on hydrolyse l'amidon, la valeur D.E. (équivalent de dextrose) maximum que l'on peut atteindre de façon satisfaisante dans un système du type décrit ci-dessus est de l'ordre d'environ 50. Lorsqu'on veut avoir des sirops à valeurs D.E. élevées, par exemple d'au moins 70, il faut effectuer une opération de conversion enzymatique.

On peut considérer qu'un pas en avant important dans le domaine des réactions de l'amidon a été accompli avec le procédé de Hughes, décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 137 094, procédé selon lequel une bouillie d'amidon est pompée dans un serpentín chauffant primaire, traitement que la fait passer par le stade de gélification et la transforme en un liquide chaud ayant de bonnes propriétés rhéologiques. On exerce ensuite une pression élevée sur ce liquide pour le faire passer à travers une petite ouverture dans une zone réactionnelle tubulaire limitée : cela a pour effet d'augmenter beaucoup la réactivité de la bouillie d'amidon.

L'appareil de Hughes fonctionne avec un bain d'huile et, lorsqu'on l'utilise à une température moyenne, d'environ 170°C, on peut obtenir des sirops satisfaisants dont la valeur D.E. peut aller jusqu'à 70. Toutefois, on ne peut ainsi obtenir une conversion rapide qu'en travaillant sous des pressions excessives, ordinairement supérieures à environ 8,2 MPa, et il n'a pas été possible de trouver une pompe, parmi les plus élaborées offertes par l'industrie, qui ne tombe rapidement en panne dans les conditions mises en oeuvre lorsqu'on essaie d'introduire une bouillie d'amidon acide à des pressions aussi élevées.

Il a été constaté que les vitesses d'écoulement augmentent beaucoup et que les pressions tombent lorsqu'on augmente la température du bain d'huile, mais cela entraîne une baisse de la qualité du sirop produit. Par exemple, à une
5 température de l'huile de 190°C on ne peut pas obtenir des sirops de qualité satisfaisante ayant une valeur D.E. supérieure à 60. Les sirops commerciaux usuels ont des valeurs D.E. allant jusqu'à 73, et pour qu'un appareil industriel soit tout-à-fait intéressant, il doit être capable de pro-
10 duire en continu un sirop de haute qualité ayant une valeur D.E. de l'ordre de 73.

Le but de la présente invention est de surmonter les difficultés, exposées ci-dessus, du procédé de Hughes.

La présente invention a pour objet un procédé
15 continu pour produire une matière hydrocarbonée modifiée sous une forme fluide homogène selon lequel on fait passer continuellement une bouillie d'une matière hydrocarbonée à travers une zone tubulaire confinée pré-réchauffée dans laquelle la chaleur est rapidement transférée à la bouillie,
20 ce qui fait passer cette dernière par un stade de gélification et la transforme en un fluide chaud s'écoulant facilement et ayant une température d'au moins 125°C, et elle a également pour objet un appareil pour l'exécution de ce procédé. La chaleur est fournie par un bain de vapeur renfermant de
25 la vapeur à une pression supérieure à la pression atmosphérique ; la température de la vapeur et la surface de la section transversale de chacune des zones tubulaires pré-réchauffées sont ajustées pour que la bouillie soit rapidement chauffée de manière à réduire le plus possible la
30 grandeur de la zone du gel très visqueux au cours du stade de gélification. Aussitôt après, le fluide chaud ainsi formé est contraint à passer par une ouverture restrictive et à pénétrer dans une zone réactionnelle tubulaire confinée : en même temps sa pression diminue brutalement, ce qui rend la
35 matière hydrocarbonée très réactive. Cette matière très réactive est transportée continuellement, avec un additif réactif, à travers la zone réactionnelle tubulaire de manière

à être convertie en une matière hydrocarbonée modifiée à l'état fluide.

L'appareil de la présente invention est un réacteur essentiellement constitué d'un pré-réchauffeur tubulaire allongé comportant un ensemble de tubes d'écoulement passant dans un échangeur de chaleur conçu pour recevoir de la vapeur à une pression supérieure à la pression atmosphérique; d'une entrée pour l'alimentation dudit pré-réchauffeur, entrée qui comprend un tube relié par un collecteur aux entrées dudit ensemble de tubes d'écoulement, d'une sortie pour l'évacuation du pré-réchauffeur, sortie qui comprend un tube éducteur relié par un collecteur aux sorties dudit ensemble de tubes d'écoulement, les dimensions du tube adducteur d'alimentation, du tube éducteur et des tubes d'écoulement étant calculées de telle façon que les vitesses dans les tubes soient pratiquement égales, d'un premier orifice restreignant l'écoulement, relié à l'unique tube éducteur dont il a été question, d'un tube réactionnel allongé dont le tube qui y amène l'écoulement est relié au premier orifice de sortie, et d'un moyen de pompage à déplacement positif relié à ladite entrée d'alimentation.

La matière hydrocarbonée peut être une matière hydrocarbonée non modifiée, une matière hydrocarbonée chimiquement modifiée, un dérivé d'une matière hydrocarbonée ou un mélange de matières de ce genre. La plus courante de ces matières est l'amidon, par exemple l'amidon provenant de diverses céréales, de la pomme de terre, du tapioca, du sagou, du riz, du blé, du maïs cireux, du sorgho en grain et du sorgho cireux. Elles peuvent être utilisées à l'état raffiné ou sous la forme des composantes naturelles existant dans les grains de céréales. On peut aussi se servir de matières renfermant de l'hemicellulose, par exemple des fibres d'enveloppes isolées dans l'industrie du broyage au mouillé.

Le produit ajouté (additif) peut être un acide, une base, un sel ou un mélange de ces corps, ou encore une enzyme, dont le rôle est de conduire à un glucide modifié.

Il est également possible que le composé ajouté soit un agent capable de convertir un glucide en un dérivé, tel que le tripolyphosphate de sodium, l'oxyde de propylène, le chlorure d'(époxy-2,3 propyl)-triméthylammonium, le chloracétate de sodium, l'époxychlorhydrine, l'anhydride acétique, l'anhydride maléique, le chlorhydrate de (chloro-2 éthyl)-diéthylamine, un (époxy-2,3 propyl)-sulfonate, la triéthylamine, l'anhydride sulfurique et l'urée.

Certaines des molécules des amidons naturels sont extrêmement longues et il peut être nécessaire de les rompre à un degré voulu dans la zone de pré-réchauffage. Cela peut se faire au moyen d'un agent de coupure, tel qu'un acide, dans la bouillie de matière hydrocarbonée.

Dans un procédé du présent type la bouillie de matière hydrocarbonée doit passer par un état de gel et atteindre ensuite un état d'équilibre. A l'équilibre la bouillie est passée par un maximum de viscosité et est revenue à une viscosité relativement basse, par exemple inférieure à 500 mPa.s (ou "cps") à 90°C juste après la décharge, sans que la matière hydrocarbonée ait sensiblement réagi.

Une particularité importante de la présente invention est que la zone de grande viscosité (gel) au cours de l'étape de gélification est extrêmement petite : ainsi l'état d'équilibre peut être atteint rapidement sans qu'il soit nécessaire de réaliser des conditions extrêmes de température et/ou de pression dans la zone de pré-réchauffage. Cela nécessite un apport de chaleur extrêmement rapide à la bouillie qui se trouve dans la zone de pré-réchauffage, et cela sans que le glucide ("hydrate de carbone") soit sensiblement brûlé : on y parvient, conformément à l'invention, au moyen de zones de pré-réchauffage tubulaires séparées ayant une faible surface de section transversale, qui passent à travers un bain chauffant contenant de la vapeur sous pression. La vapeur est généralement à une pression comprise entre 0,69 et 1,71 MPa, de préférence entre 0,69 et 0,85 MPa. La vapeur sous 0,69 MPa

donne une température du bain de 166°C, tandis que la
vapeur sous 0,85 MPa donne une température du bain de 185°C.
En outre il est particulièrement intéressant d'utiliser de la
vapeur saturée, qui permet d'obtenir un chauffage beaucoup
5 plus uniforme.

Il est également important de faire passer la
matière à travers la zone de pré-réchauffage aussi rapidement
que possible : on a en effet trouvé que de longues durées
d'exposition au chauffage ont tendance à favoriser des
10 réactions secondaires gênantes. Cela est particulièrement
important dans l'hydrolyse de l'amidon car des réactions
lentes ont tendance à augmenter la production de matières,
telles que le gentiobiose, qui donnent un goût amer au
produit. Conformément à l'invention on fait normalement
15 passer la bouillie de matière hydrocarbonée par le stade
gel et on l'amène aux conditions d'équilibre à la tempé-
rature réactionnelle en 100 secondes environ, de préférence
en 25 à 45 secondes environ, lorsqu'on utilise un tube de pré-
réchauffage d'un diamètre intérieur de 13 mm, et en 50 à
20 100 secondes environ lorsqu'on utilise un tube de pré-réchauf-
frage d'un diamètre intérieur de 25 mm. La vitesse réelle
de la bouillie est ordinairement d'environ 15 à 120 cm/s,
de préférence de 30 à 90 cm/s.

Dans ces conditions d'équilibre et aux tempé-
25 ratures réactionnelles voulues on fait passer le liquide
hydrocarboné chaud par une ouverture restrictive pour
l'amener dans une zone réactionnelle tubulaire confinée,
ce passage étant accompagné d'une diminution brusque de la
pression. La réactivité du glucide augmente alors beaucoup
30 si bien qu'il réagit très vite avec les additifs dans la
zone réactionnelle tubulaire. Ces additifs peuvent être
mêlés avec la bouillie hydrocarbonée avant le passage
de celle-ci dans la zone de pré-réchauffage, ou encore ils
peuvent être injectés directement dans la matière très
35 réactive juste en aval de l'ouverture restrictive.

La zone de pré-réchauffage tubulaire peut avoir n'importe quelle forme, pourvue qu'elle soit capable de maintenir un écoulement de matière continu. Il peut s'agir par exemple d'un tube d'échange de chaleur dans lequel
5 la matière est mise en mouvement au moyen d'une pompe transporteuse continue. Pour que l'échange de chaleur avec la bouillie atteigne le haut débit voulu les divers tubes d'échange de chaleur auront de préférence un diamètre relativement faible, par exemple inférieur à 5 cm. On a trouvé
10 qu'il est particulièrement avantageux d'utiliser des tubes de très petits diamètres, de l'ordre d'environ 13 à 38 mm. Lorsque les diamètres atteignent ou dépassent 25 mm il peut être avantageux d'utiliser des mélangeurs statiques pour réaliser un bon mélangeage à l'intérieur des tubes.

15 Il est en outre possible de réaliser un chauffage et un mélangeage supplémentaires de la bouillie d'amidon par introduction directe de vapeur dans la bouillie à l'intérieur du tube, par exemple par injection de vapeur dans la région de l'entrée de la zone de pré-réchauffage. Grâce à cela on peut élever très rapidement
20 la température de la bouillie ; naturellement la bouillie s'en trouve un peu diluée. Le complément de chaleur pour atteindre les conditions d'équilibre est apporté par le chauffage indirect dans un bain de vapeur.

25 L'ouverture restrictive doit avoir une surface de section transversale beaucoup plus petite que la surface de section transversale de chacun des divers tubes de pré-réchauffage, et chaque ouverture a de préférence un diamètre inférieur à environ 6 mm. L'ouverture restrictive entre la
30 **zone** de pré-réchauffage et la zone réactionnelle peut être une ouverture unique ou encore être constituée d'un ensemble d'ouvertures adjacentes.

La température de la matière qui passe par
35 l'ouverture restrictive est d'au moins 125°C et elle est de préférence comprise entre 130 et 170°C pour l'hydrolyse acide de l'amidon. Il va de soi que, pour d'autres

réactions, les températures peuvent être très différentes de celles qui viennent indiquées.

La pression du côté de l'entrée de l'ouverture restrictive est ordinairement d'au moins 2,06 MPa, de préférence d'au moins 3,43 à 6,86 MPa. La limite supérieure dépend beaucoup de la capacité de la pompe utilisée à pomper la bouillie à travers le système. Il se produit une chute de pression très prononcée lors du passage à travers l'ouverture restrictive: elle est de préférence comprise entre 2,06 et 4,12 MPa.

La zone réactionnelle tubulaire confinée peut également avoir toute forme voulue, à condition qu'il soit possible d'y maintenir un écoulement continu de matière. Elle est de préférence constituée d'un tube d'échange de chaleur qui peut passer soit dans le bain de vapeur du pré-réchauffage, soit dans un bain d'échange thermique séparé, à la même température ou à une température différente de celle du bain de vapeur de pré-réchauffage. Le tube réactionnel peut avoir la même taille que les tubes de pré-réchauffage ou avoir un diamètre plus grand ou plus petit, selon la matière que l'on doit traiter. La dimension du tube réactionnel a généralement moins d'importance que celle du tube de pré-réchauffage étant donné que la matière qui arrive dans le tube réactionnel est déjà un liquide mobile à la température réactionnelle.

Le temps de séjour dans la zone réactionnelle tubulaire de 13 mm de diamètre est ordinairement inférieur à 2 minutes lorsqu'on veut produire un sirop d'amidon ayant une valeur D.E. allant jusqu'à 73, et on a pu produire, conformément à la présente invention, un sirop de haute qualité d'une valeur D.E. de 73 avec un temps de séjour total inférieur à 2 minutes et demie dans un tube de 13 mm de diamètre pour la zone de pré-réchauffage et la zone de réaction.

Il vaut mieux que la pression à l'intérieur du réacteur soit réglée totalement par la pompe d'alimentation plutôt que par une quelconque boucle de recyclage sensible à la pression. Cela peut être réalisé au moyen

d'une pompe à déplacement positif et à vitesse variable, telle qu'une pompe Moyno, la pression dans le réacteur étant réglée par la vitesse de la pompe. De cette façon la matière à traiter traverse le réacteur sous la forme
5 d'une masse animée d'un mouvement de progression continu.

On contrôle mieux la pression dans ce système si l'on contrôle la pression à l'intérieur de la zone réactionnelle tubulaire, et cela peut être réalisé commodément au moyen d'une ouverture restrictive supplémentaire
10 placée à la sortie de la zone réactionnelle. La pression à l'intérieur de la zone réactionnelle est de préférence maintenue suffisamment élevée pour que la matière reste liquide dans la zone réactionnelle : elle est par exemple d'environ 1,37 MPa.

15 Certains modes d'exécution préférés de la présente invention sont illustrés par le dessin annexé sur lequel :

la figure 1 représente schématiquement un appareil pour l'exécution de l'invention ;

20 la figure 2 représente schématiquement une variante très appréciée de l'appareil ;

la figure 3 est une vue détaillée d'un collecteur tubulaire ;

25 la figure 3a est une vue en coupe d'un collecteur très apprécié ;

la figure 4 est une représentation graphique des variations de la valeur D.E. en fonction du temps de séjour dans le réacteur ;

30 la figure 5 est une représentation graphique des variations du taux de glucose en fonction du temps de séjour dans le réacteur ;

la figure 6 est une représentation graphique des variations de la température de la bouillie d'amidon en fonction du temps de séjour dans le serpentin, pour des
35 réacteurs chauffés à la vapeur (courbe 1 : bain de vapeur à 167°C ; courbe 2 : bain de vapeur à 160°C) et des réacteurs chauffés à l'huile (courbe 3 : bain d'huile à 167°C ; courbe 4 : bain d'huile à 160°C) ; et

la figure 7 est une courbe montrant comment varie la chute de pression dans le serpentin en fonction de la vitesse d'écoulement pour un réacteur à vapeur.

5 Ainsi qu'on le voit sur la figure 1, un réservoir 10 est prévu pour l'alimentation en bouillie d'amidon. Ce réservoir a une conduite éductrice 11 qui alimente la pompe Moyno 12. La bouillie sort de la pompe 12 par la conduite 13, sous une pression élevée et elle arrive dans un serpentin chauffant 14. La pression à l'intérieur du serpentin 14 est
10 réglée par variation de la vitesse de la pompe 12.

Le réacteur principal de cet appareil est un récipient fermé et isolé 15 qui est essentiellement un récipient à vapeur muni d'une conduite d'entrée de vapeur 16 et d'une conduite de sortie de vapeur 17. La conduite d'entrée de
15 vapeur 16 comporte un clapet de contrôle 30 pour la vapeur.

Le tube 14 est en acier inoxydable et il a de préférence la forme d'un serpentin. Il constitue le pré-réchauffeur pour la réaction. La bouillie qui traverse le tube 14 passe par un stade gel et est amenée à l'état de
20 liquide chaud s'écoulant librement. La sortie du tube de pré-réchauffage 14 aboutit à une première ouverture restrictive 18 ayant un diamètre beaucoup plus petit que celui du tube 14. La sortie de l'ouverture 18 est reliée à un autre tube en acier inoxydable 19 qui constitue la zone réaction-
25 nelle tubulaire de l'invention. Ce tube, qui a la forme d'un serpentin, revient dans le récipient à vapeur 15 qu'il traverse, et la réaction se produit au cours du transit du liquide chaud dans le serpentin 19.

Pour le contrôle de la pression à l'intérieur
30 du serpentin 19 une seconde ouverture restrictive 20 est prévue à la sortie. Le produit réactionnel est ensuite recueilli par la conduite de sortie 21.

La figure 2 représente schématiquement une disposition pour un appareil de grande capacité. Puisque l'une
35 des particularité importante de cette invention est la très grande brièveté du temps de chauffage des matières à faire réagir il est extrêmement important d'amener aussi rapidement

que possible la bouillie d'amidon au stade gel et à la température réactionnelle. On y parvient, selon la figure 2, en reliant l'entrée d'alimentation en bouillie 13 à un collecteur constitué de deux conduites 22 et 23 formant branches. Chacune de ces branches est ensuite divisée en trois conduites 24, 25 et 26 supplémentaires, formant également branches, à l'intérieur du récipient d'échange de chaleur. Il y a donc six serpentins de pré-réchauffage qui traversent le récipient 15. Grâce à cela, l'échange de chaleur entre la vapeur et la bouillie qui passe dans les serpentins est très rapide.

Chaque groupe de trois serpentins abouti à un tube de sortie unique 27 et 28, et chacun de ces tubes aboutit à son tour à une conduite de sortie unique 29 arrivant au premier orifice 18. La réaction continue ensuite comme on l'a décrit ci-dessus à propos de la figure 1.

Etant donné que la viscosité de la matière à traiter varie beaucoup lorsque celle-ci se déplace dans la zone de pré-réchauffage il est extrêmement important que les dimensions du tube soient telles qu'à tout moment au cours du procédé la vitesse soit la même dans tous les tubes. Ainsi, à la sortie des tubes 24, 25 et 26 (voir la figure 3) il faut que les dimensions de ces tubes 24, 25 et 26 d'une part et la dimension du tube 27 d'autre part soient telles que les vitesses dans ces quatre tubes soient égales. Il doit en être de même pour les trois tubes de pré-réchauffage qui se réunissent en la conduite 28, et les écoulements dans les conduites 27 et 28 doivent également se faire à la même vitesse de telle sorte que les matières sortant des divers tubes soient au même stade d'élaboration lorsqu'elles pénètrent dans la conduite 29 et le premier orifice 18.

Les conduites branches principales 22 et 23 peuvent être munies de valves de telle sorte qu'on puisse utiliser une seule conduite ou les deux. En outre, ces conduites 22 et 23, ainsi que les conduites 27 et 28, peuvent être équipées d'accouplements de telle façon qu'on puisse retirer, pour l'entretien, des faisceaux de tubes 24, 25 et 26. Lorsqu'un faisceau est retiré, le reste du réac-

teur peut continuer à fonctionner.

La figure 3a représente un mode d'exécution très apprécié d'un collecteur pour un ensemble de tubes réactionnels du pré-réchauffeur. Lorsque plusieurs tubes aboutissent à un seul tube de sortie il peut se produire une difficulté : si les conditions à l'intérieur des divers tubes ne sont pas absolument les mêmes il peut arriver que le courant soit plus rapide dans l'un des tubes que dans les autres et cela aura tendance à favoriser l'écoulement dans le tube de sortie de préférence aux tubes lents, d'où un produit manquant d'homogénéité.

Le collecteur représenté sur la figure 3a a la forme d'un vase tronconique 31 dont la grande base reçoit les sorties des tubes 24, 25 et 26, lesquelles sont inclinées sur l'axe du tronc de cône. De cette manière les courants venant des tubes 24, 25 et 26 entrent en collision les uns contre les autres à l'intérieur du vase 31 et ces chocs provoquent un mélangeage uniforme en cet endroit et font obstacle à toute tendance d'un quelconque courant unique venant de l'un des tubes 24, 25 et 26 à s'écouler directement dans le tube de sortie 27. On peut avoir recours à ce collecteur en tout endroit du système où les écoulements provenant de deux ou de plus de deux tubes sont dirigés vers un seul tube.

Dans les systèmes précédents le tube réactionnel passe à travers le même bain d'échange de chaleur que les tubes de pré-réchauffage. Il va de soi cependant que, selon la réaction que l'on doit effectuer, le tube réactionnel peut être partiellement ou totalement à l'extérieur du bain d'échange de chaleur ou peut passer à travers un bain séparé maintenu à une température différente de celle du bain de pré-réchauffage.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Sauf indication contraire les parties et proportions exprimant des quantités de matières s'entendent en poids et toutes les pressions sont comptées au-dessus de la pression atmosphérique (pressions relatives).

EXEMPLE 1 :

(a) On opère dans un réacteur du type de celui qui est représenté sur la figure 1. Les serpentins 14 et 19 sont faits avec un tube d'acier inoxydable de 13 mm de diamètre intérieur, le serpentin 14 ayant une longueur de 36,6 m et le serpentin 19 une longueur de 12,2 m. Le premier orifice a un diamètre de 1,6 mm et le second est constitué d'un couple d'orifices adjacents ayant chacun un diamètre de 1,6 mm.

On prépare une bouillie d'amidon à partir d'amidon et d'eau, cette bouillie renfermant 36,1 % d'amidon solide. On ajoute 200 ml d'acide chlorhydrique à la bouillie par fraction de 45 kg d'amidon solide et cela donne une bouillie ayant une conductivité de 4100 microohms à 30°C. Cette bouillie traverse le réacteur à un débit de 7,5 litres par minute dans les conditions indiquées ci-dessous.

T A B L E A U 1

Conditions régnant dans le réacteur :

<u>Températures :</u>	
20	Vapeur à l'arrivée 167°C
	Vapeur après le clapet de contrôle 163°C
	Bain de vapeur (fond) 160°C
	Bain de vapeur (sommet) 160°C
	Premier orifice, entrée 148°C
25	Premier orifice, sortie 148°C
	Deuxième orifice, entrée 159°C.
<u>Pressions :</u>	
	Vapeur à l'arrivée 0,69 MPa
	Vapeur après le clapet de contrôle 0,56 MPa
30	Pompe d'alimentation, sortie 6,9 MPa
	Premier orifice, entrée 5,14 MPa
	Premier orifice, sortie 3,22 MPa.

Le liquide chaud contenant de l'amidon a, juste avant le premier orifice 18, une viscosité d'environ 25 mPa.s à 80°C. Le produit obtenu a une valeur D.E. d'environ 14.

(b) On modifie l'appareil précédent de manière à avoir un serpentín de pré-réchauffage de 24,4 m de longueur et des serpentins de réaction de différentes longueurs. Avec cette disposition le temps de séjour dans la zone de pré-réchauffage est d'environ 33 secondes et les temps de séjours totaux dans le réacteur varient entre 50 et 140 secondes.

La bouillie d'amidon introduite renferme 36,4 % d'amidon solide. On effectue des essais avec 140 et 200 ml d'acide chlorhydrique pour 45 kg d'amidon solide dans la bouillie. La température du bain de vapeur est de 166°C et la pression à la sortie de la pompe d'alimentation est de 6,17 MPa. On aboutit ainsi à des valeurs D.E. d'environ 15 à 73, le produit étant d'excellente qualité. Avec les valeurs D.E. obtenues on a tracé le graphique représenté sur la figure 4 : on y voit que les valeurs D.E. augmentent très rapidement avec le temps à l'intérieur du tube réactionnel. La figure 5 représente, par deux courbes séparées, les variations de la fraction glucose dans les produits des essais précédents.

EXEMPLE 2 :

(a) On effectue une série d'essais supplémentaires dans le même appareil que celui qui a été décrit ci-dessus pour produire des sirops de maïs ayant des valeurs D.E. supérieures à 70.

En utilisant à nouveau des tubes de 13 mm de diamètre on effectue un essai avec un serpentín de pré-réchauffage d'une longueur de 24,4 m et un serpentín réacteur d'une longueur de 85,3 m. Le premier orifice a un diamètre de 1,6 mm et le second est constitué de deux trous adjacents ayant chacun un diamètre de 1,6 mm.

On prépare, comme matière première, une bouillie aqueuse d'amidon contenant 34,8 % d'amidon solide et on y ajoute 190 ml d'acide chlorhydrique pour 45 kg d'amidon solide sec. Cela donne une conductivité de 3450 micromhos.

On fait passer cette bouillie par pompage à travers le réacteur à un débit de 6,8 litres par minute, dans les conditions réactionnelles indiquées ci-dessous.

T A B L E A U 2

5 Conditions régnant dans le réacteur :Températures :

	Vapeur à l'arrivée	165°C
	Vapeur après le clapet de contrôle	165°C
	Bain de vapeur (fond)	167°C
10	Bain de vapeur (sommet)	165°C
	Premier orifice, entrée	145,6°C
	Premier orifice, sortie	145,9°C
	Deuxième orifice, entrée	162°C

Pressions :

15	Vapeur à l'arrivée	0,68 MPa
	Vapeur après le clapet de contrôle	0,67 MPa
	Pompe d'alimentation, sortie	6,17 MPa
	Deuxième orifice, entrée	1,37 MPa.

20 Le produit obtenu est un sirop de maïs ayant un goût excellent avec un valeur D.E. d'environ 74. Le produit a une teneur en matière solide de 44 à 45%.

(b) On répète l'essai précédent en se servant d'un serpentin de pré-réchauffage d'une longueur de 24,4 m et d'un serpentin de réaction d'une longueur de 73,1 m. Pour 25 le reste l'appareil est inchangé.

La bouillie servant de matière première est une bouillie d'amidon de maïs perlé contenant 35,9 % de matière solide sèche et 200 ml d'acide chlorhydrique pour 45 kg d'amidon solide sec. On la fait passer par pompage à travers le réac- 30 teur à un débit de de 6,6 litres par minute, la température à l'entrée du premier orifice étant de 146°C.

Le produit obtenu a une valeur D.E. d'environ 73 ; il contient 48,4 % de glucose.

(c) On répète le procédé en utilisant un serpentin 35 de pré-réchauffage d'une longueur de 8,4 m et un serpentin réacteur d'une longueur de 16,8 m. Là encore le reste de

l'appareil est inchangé. La bouillie servant de matière première contient 35,5 % de matière solide sèche d'amidon de maïs perlé et elle est additionnée de 190 ml d'acide chlorhydrique pour 45kg de matière solide sèche d'amidon.

5 On l'introduit dans le réacteur à un débit de 7,1 litres par minute ; la température à l'entrée du premier orifice est de 161°C.

Le produit obtenu a une valeur D.E. d'environ 72 et il renferme 49,88 % de glucose et 19,37 % de dimères.

10 EXEMPLE 3 :

On effectue une série d'essais dans un appareil identique à celui de l'exemple 1 en vue de déterminer la vitesse d'élévation de la température de la bouillie d'amidon à l'intérieur du serpentin de pré-réchauffage et du serpentin réacteur. La bouillie contient à peu près

15 37 % de matière solide sèche d'amidon. Les essais sont effectués avec des bouillies renfermant 140 et 200 ml d'HCl. La vitesse d'écoulement est d'environ 79 cm.

Dans ces essais on utilise un bain de vapeur et un bain d'huile pour l'échange de chaleur, les températures des bains étant de 160°C et de 167°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6.

EXEMPLE 4 :

On effectue un essai pour montrer l'importance de l'apport rapide de chaleur à la zone de pré-réchauffage.

25 On utilise le réacteur de l'exemple 1 avec un serpentin de pré-réchauffage d'une longueur de 24,4 m.

La bouillie d'alimentation contient 37 % de matière solide sèche d'amidon et 200 ml d'acide chlorhydrique pour 45 kg d'amidon. Le bain de vapeur est à une température

30 de 165°C. On fait passer la bouillie, par pompage, à travers le réacteur à différentes vitesses, et on note les baisses de pression dans le système. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 7.

35 On voit que lorsque les vitesses augmentent les baisses de pression augmentent beaucoup. Les très grandes

chutes de pression nécessitent de très grandes pressions d'entrée, d'où des charges importantes sur la pompe et sur les autres équipements. Ainsi, plus la transmission de chaleur dans la zone de pré-réchauffage est rapide, plus vite
5 la bouillie traverse le stade gel et moins grande est l'énergie totale requise pour faire avancer la matière dans le tube.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Procédé continu pour préparer une matière hydrocarbonée modifiée sous une forme fluide, selon lequel on déplace continuellement une bouillie d'une matière hydrocarbonée dans une zone confinée tubulaire de pré-réchauffage et on fournit de la chaleur à la bouillie, ce qui a pour effet de la faire passer par un stade de gélification et de l'amener à l'état de liquide chaud s'écoulant librement dont la température est au moins égale à 125°C, aussitôt après on contraint ledit liquide chaud à passer par une ouverture restrictive pour aller dans une zone réactionnelle tubulaire confinée, avec une brusque diminution de pression, ce qui rend la matière hydrocarbonée très réactive, et on fait avancer continuellement la matière hydrocarbonée très réactive, avec un additif réactif, dans la zone réactionnelle tubulaire pour produire une matière hydrocarbonée modifiée à l'état fluide, ledit procédé étant caractérisé en ce que la chaleur apportée à la bouillie est fournie par de la vapeur sous pression entourant au moins une partie de la zone tubulaire de pré-réchauffage, la température de la vapeur et la surface de la section transversale de chaque zone tubulaire de pré-réchauffage étant choisies de telle sorte que la chaleur fournie par la vapeur soit transmise rapidement à toute la masse de la bouillie et que la grandeur de la zone du gel très visqueux formé au cours du stade de gélification soit aussi faible que possible.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière hydrocarbonée est un amidon.

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'additif est un acide, une base, un sel, un mélange de corps de ce genre, ou une enzyme.

4.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'additif est un agent capable de transformer un glucide en l'un de ses dérivés.

5.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la matière à base d'amidon est portée à une température de 130 à 170°C dans la zone de pré-réchauffage.

6.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la vapeur est sous une pression d'au moins 0,69 MPa.

5 7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la vapeur est sous une pression d'environ 0,69 à 0,85 MPa.

8.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la vapeur est de la vapeur saturée.

10 9.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que chaque zone tubulaire de pré-réchauffage a un diamètre au plus égal à 38 cm.

15 10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la matière à base d'amidon est déplacée à travers le pré-réchauffeur à une vitesse de 15 à 120 cm/s.

11.- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la bouillie à base d'amidon dans le pré-réchauffeur contient de 10 à 50 % de matière solide.

20 12.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le liquide chaud s'écoulant librement qui vient de la zone de pré-réchauffage a une viscosité inférieure à 500 mPa.s à 90°C juste après sa sortie.

25 13.- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la pression à l'entrée de la zone de pré-réchauffage est d'au moins 2,06 MPa.

14.- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'ouverture restrictive comprend une ou plusieurs ouvertures, chacune d'elles ayant un diamètre au plus égal à 6 mm.

30 15.- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la bouillie d'amidon est portée à une température d'au moins 130°C en 100 secondes environ dans la zone de pré-réchauffage.

35 16.- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la bouillie d'amidon est portée à une température d'au moins 130°C en 45 secondes dans la zone de pré-réchauffage.

17.- Procédé continu pour préparer une matière à base d'amidon modifié sous une forme fluide, selon lequel on déplace continuellement une bouillie d'amidon dans une zone confinée tubulaire de pré-réchauffage d'un diamètre au plus égal à environ 38 cm, à une vitesse de 15 à 120 cm/s, on fournit de la chaleur à la bouillie, dans la zone de pré-réchauffage, à partir d'un bain de vapeur contenant de la vapeur saturée sous une pression d'au moins 0,69 MPa, la bouillie passant alors par un stade de gélification et atteignant un état d'équilibre sous la forme d'un liquide chaud qui s'écoule bien et dont la température est d'au moins 125°C, aussitôt après on contraint ce liquide chaud à passer, par une ouverture restrictive, dans une zone réactionnelle tubulaire confinée avec une brusque diminution de pression, ce qui rend très réactif le liquide à base d'amidon, et on fait progresser continuellement le liquide à base d'amidon réactif, avec un additif réactif, dans la zone réactionnelle tubulaire, pour fabriquer un produit à base d'amidon modifié à l'état fluide.

18.- Procédé continu pour préparer des sirops d'amidon dont les valeurs D.E. peuvent aller jusqu'à 73 et au-delà, selon lequel on déplace continuellement une bouillie d'amidon acidifiée dans une zone confinée tubulaire de pré-réchauffage d'un diamètre au plus égal à environ 38 cm, à une vitesse de 15 à 120 cm/s, on fournit de la chaleur à la bouillie d'amidon à partir d'un bain de vapeur contenant de la vapeur saturée sous une pression d'au moins 0,69 MPa, la bouillie d'amidon passant alors par un stade gel et atteignant un état d'équilibre sous la forme d'un liquide chaud qui s'écoule librement et qui est à une température d'au moins 125°C, aussitôt après on contraint le liquide chaud acidifié à base d'amidon à passer, par une ouverture restrictive, dans une zone réactionnelle confinée tubulaire avec une brusque diminution de pression, ce qui a pour effet de rendre l'amidon très réactif, et on fait progresser continuellement la matière très réactive dans la zone réactionnelle tubulaire pour hydrolyser l'amidon et

obtenir un sirop d'amidon.

19.- Réacteur pour la mise en oeuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comprenant un pré-réchauffeur tubulaire allongé comportant un ensemble de tubes d'écoulement (14, 24, 25, 26) passant à travers un récipient (15) d'échange de chaleur, ce dernier étant adapté pour pouvoir recevoir de la vapeur sous pression, une entrée (13) d'alimentation pour ledit pré-réchauffeur comprenant un élément tubulaire relié par un collecteur (22, 23) aux entrées dudit ensemble de tubes d'écoulement, une sortie pour ledit pré-réchauffeur comprenant un élément tubulaire (29) de sortie relié par un collecteur (27, 28) aux sorties dudit ensemble de tubes d'écoulement, les dimensions du tube d'entrée d'alimentation, du tube de sortie et des tubes d'écoulement étant calculées de telle façon que les vitesses dans les tubes soient pratiquement égales, un premier orifice restrictif d'écoulement (18) relié audit tube de sortie unique, un tube réactionnel allongé (19) dont l'entrée, dans le sens de l'écoulement, est reliée à la sortie dudit premier orifice, et un moyen de pompage (12) à déplacement positif relié audit tube d'entrée d'alimentation.

20.- Réacteur selon la revendication 19, caractérisé en ce que le récipient d'échange de chaleur (15) comprend un ensemble d'éléments tubulaires d'entrée (22, 23) et un ensemble d'éléments tubulaires de sortie (27, 28), les éléments tubulaires d'entrée et de sortie d'un même couple étant reliés l'un à l'autre par un ensemble de tubes d'écoulement (24, 25, 26).

21.- Réacteur selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'ensemble d'éléments tubulaires d'entrée (22, 23) est relié à une seule pompe d'alimentation (12).

22.- Réacteur selon la revendication 21, caractérisé en ce que la pompe (12) est une pompe à vitesse variable dont on utilise la vitesse comme moyen de contrôle de la pression dans le réacteur.

23.- Réacteur selon la revendication 22, caractérisé en ce que chacun des tubes d'écoulement (24, 25, 26) du pré-réchauffeur a un diamètre intérieur au plus égal à environ 38 mm.

24.- Réacteur selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il comporte des vannes permettant de fermer séparément les éléments tubulaires d'entrée (22, 23).

5 25.- Réacteur selon la revendication 19, caractérisé en ce que le tube réactionnel allongé (19) passe dans le récipient d'échange de chaleur (15) contenant le pré-réchauffeur.

10 26.- Réacteur selon la revendication 19, caractérisé en ce que le tube réactionnel allongé (19) passe dans un échangeur de chaleur séparé.

15 27.- Réacteur selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il comporte un collecteur d'écoulement continu (31) relié aux sorties des tubes d'écoulement (24, 25, 26) collecteur qui a la forme d'un tronc de cône à grande base fermée et à petite base ouverte, la petite base ouverte étant reliée à l'élément tubulaire de sortie (27) et les tubes d'écoulement traversant la grande base par des ouvertures ménagées dans celle-ci, ces tubes d'écoulement qui aboutissent auxdites ouvertures étant inclinés sur l'axe du collecteur (31) de telle façon que les courants venant des tubes d'écoulement se rencontrent à l'intérieur du collecteur.

20

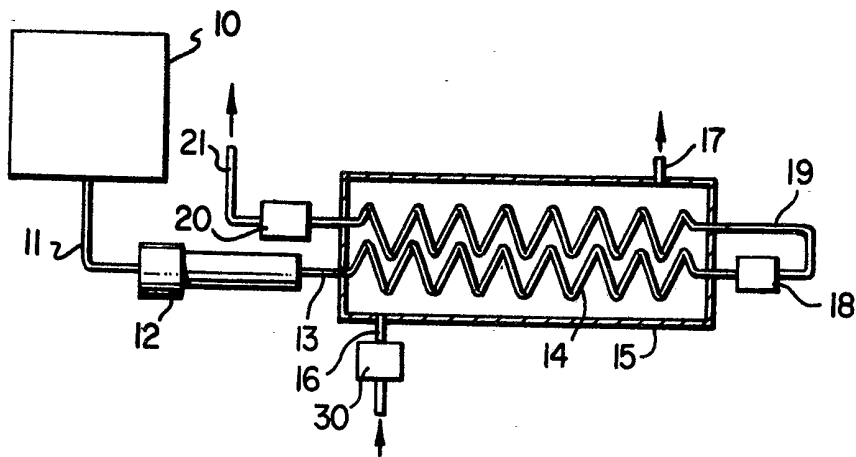


FIG. 1.

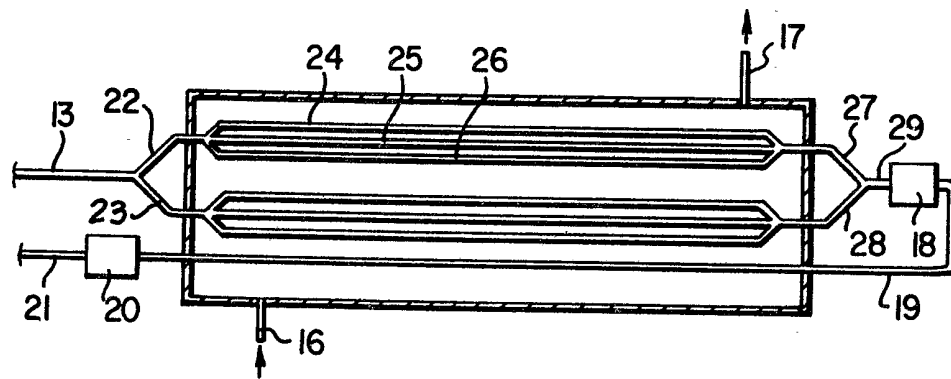


FIG. 2

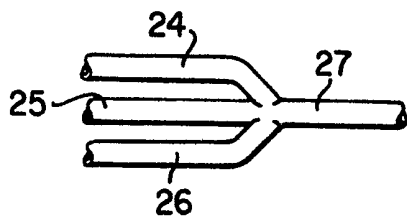


FIG. 3

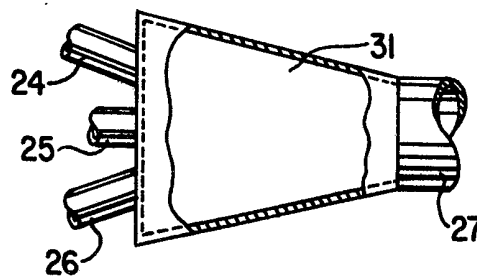


FIG. 3a

2/3

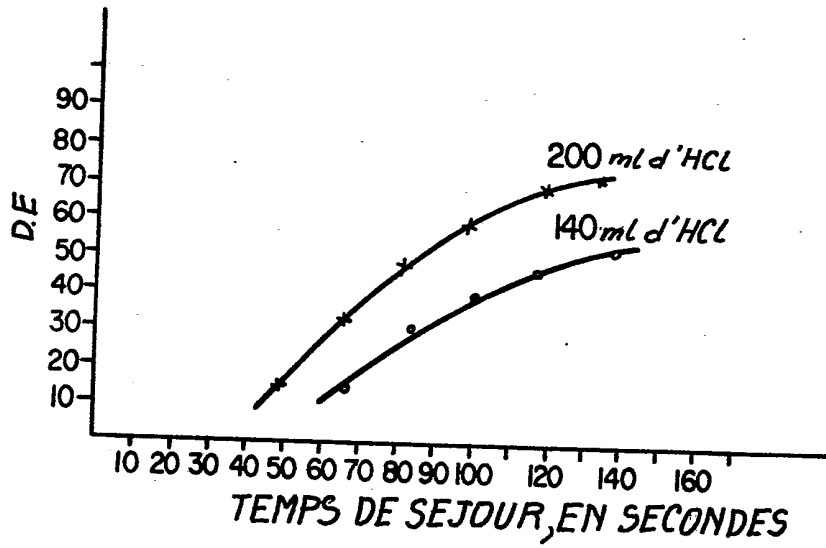


FIG. 4

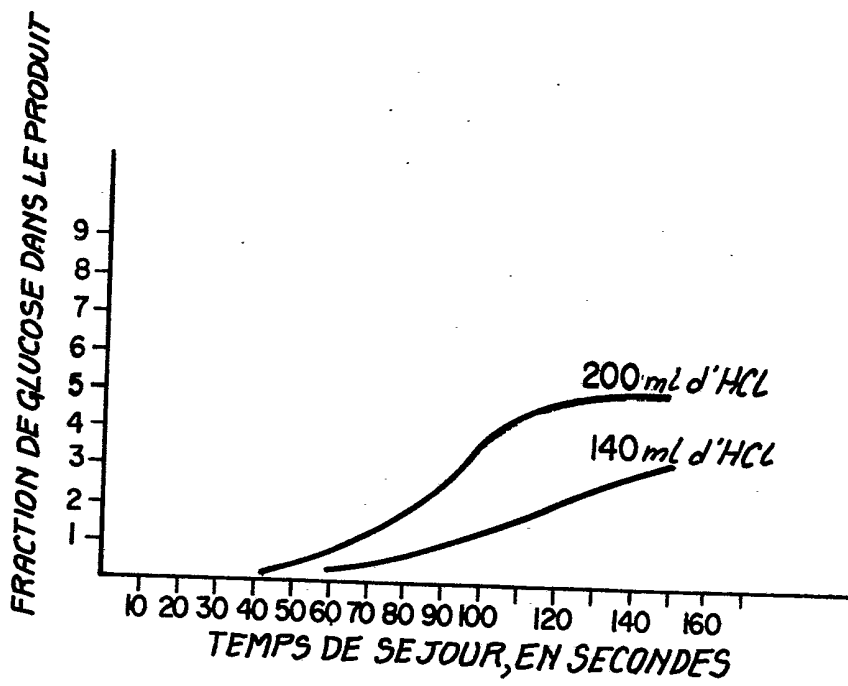


FIG. 5

3/3

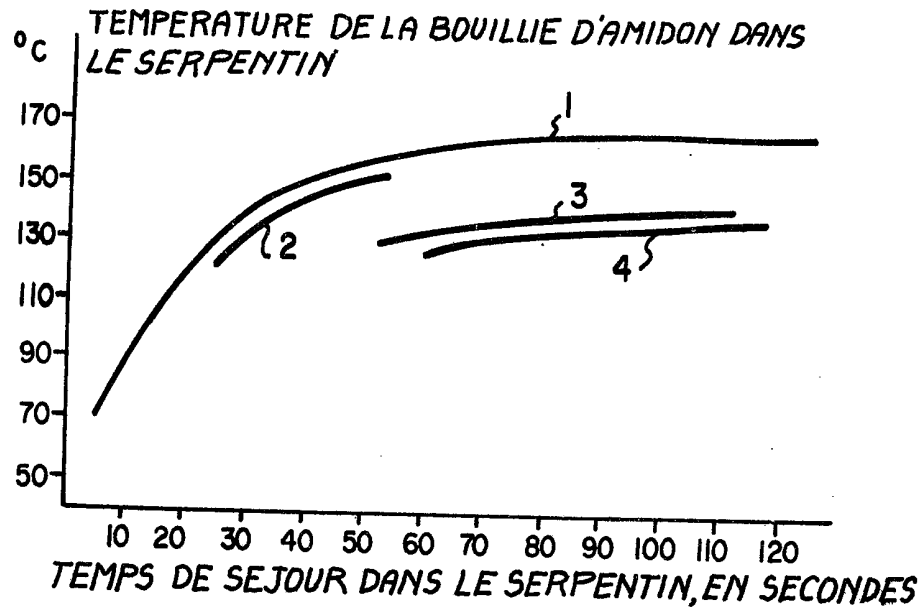


FIG. 6

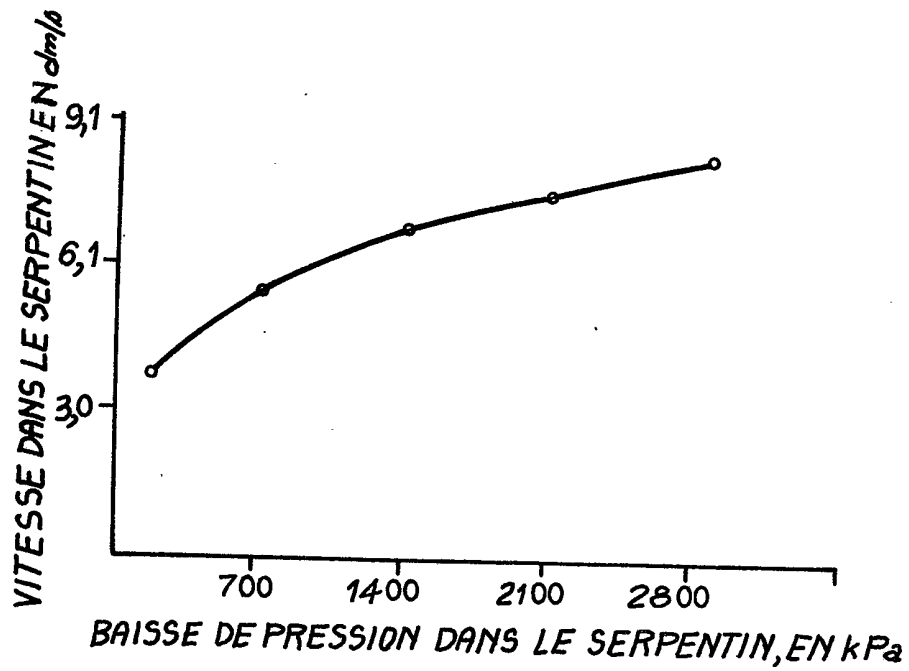


FIG. 7