



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2008/11/12
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2009/06/04
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2015/04/14
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2010/04/29
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2008/052032
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2009/068810
(30) **Priorités/Priorities:** 2007/11/15 (FR0759056);
2007/11/30 (FR0759474)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. C11D 11/00** (2006.01),
C11D 1/14 (2006.01), **C11D 3/34** (2006.01),
C11D 7/34 (2006.01)

(72) **Inventeurs/Inventors:**
LAFFITTE, JEAN-ALEX, FR;
MONGUILLON, BERNARD, FR;
STACHURA, PIERRE, BE

(73) **Propriétaire/Owner:**
ARKEMA FRANCE, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : PROCÉDE DE NETTOYAGE ACIDE DANS L'INDUSTRIE BRASSICOLE**
(54) **Title: ACID CLEANING METHOD IN THE BREWING INDUSTRY**

(57) **Abrésumé/Abstract:**

La présente invention concerne un procédé de nettoyage acide dans l'industrie brassicole, et en particulier un procédé amélioré de nettoyage acide des divers matériels utilisés pour la fabrication de la bière et autres boissons fermentées apparentées, par utilisation d'une formulation comprenant au moins un acide alcanesulfonique.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

(10) Numéro de publication internationale

WO 2009/068810 A3(43) Date de la publication internationale
4 juin 2009 (04.06.2009)**PCT**

(51) Classification internationale des brevets :

C11D 11/00 (2006.01) C11D 3/34 (2006.01)
C11D 7/34 (2006.01) C11D 1/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2008/052032

(22) Date de dépôt international :

12 novembre 2008 (12.11.2008)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0759056 15 novembre 2007 (15.11.2007) FR
0759474 30 novembre 2007 (30.11.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :

ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 Rue D'estienne
D'orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :

LAFFITTE, Jean-Alex [FR/FR]; 26 Boulevard Des
Pyrénées, F-64000 Pau (FR). MONGUILLON, Bernard
[FR/FR]; Chemin Du Haou, Quartier Du Herre, F-64270
Salies De Bearn (FR). STACHURA, Pierre [BE/BE]; (c/
o SA SOPURA NV), Rue De Trazegnies 199, F-6180
Courcelles (BE).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; Département Propriété Industrielle, 420 Rue D'estienne D'orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale :

20 août 2009

**WO 2009/068810 A3**

(54) Title : ACID CLEANING METHOD IN THE BREWING INDUSTRY

(54) Titre : PROCEDE DE NETTOYAGE ACIDE DANS L'INDUSTRIE BRASSICOLE

(57) Abstract : The present invention relates to an acid cleaning method in the brewing industry, in particular an improved method for the acid cleaning of the various pieces of equipment used for manufacturing beer and other similar fermented beverages, by the use of a formulation comprising at least one alkanesulphonic acid.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de nettoyage acide dans l'industrie brassicole, et en particulier un procédé amélioré de nettoyage acide des divers matériels utilisés pour la fabrication de la bière et autres boissons fermentées apparentées, par utilisation d'une formulation comprenant au moins un acide alcanesulfonique.

PROCÉDÉ DE NETTOYAGE ACIDE DANS L'INDUSTRIE BRASSICOLE

[0001] La présente invention concerne un procédé de nettoyage acide dans l'industrie brassicole, et en particulier un procédé amélioré de nettoyage acide des divers matériels utilisés pour la fabrication de la bière et autres boissons fermentées apparentées.

[0002] Il convient de rappeler tout d'abord le procédé de fabrication de la bière, qui se déroule le plus souvent en quatre étapes successives :

1. le brassage : cette étape consiste à mélanger les céréales (orge, malt (orge germée), blé, riz) avec de l'eau chaude (avec des paliers de température de 40°C à 100°C) et des aromates tels que le houblon et éventuellement des épices diverses et variées. Cette étape permet d'extraire des céréales les sucres et protéines pour former ce qu'on appelle le moût ;
2. la filtration : le moût ainsi obtenu est filtré pour donner d'un côté le moût dit clarifié et refroidi et de l'autre les résidus solides insolubles de céréales appelés drêche ;
3. la fermentation : le moût clarifié, après refroidissement est introduit dans le fermenteur (généralement un réacteur cylindro-conique) appelé FVT. La levure est ajoutée et l'ensemble macère durant trois à sept jours à une température de 6 à 10°C. Cette étape transforme le glucose et les sucres en dioxyde de carbone et éthanol.
4. la garde : à la fin de la fermentation, le mélange subit un choc froid à 3°C pour faire coaguler les levures et les protéines. Cette étape a lieu soit dans le fermenteur soit dans une autre cuve. La bière obtenue est mise à maturation dans le réacteur de garde puis clarifiée.

[0003] À l'issue de ces quatre étapes de préparation, la bière est conditionnée dans des fûts ou dans des bouteilles, voire des canettes.

[0004] Lors de l'étape de fermentation (étape 3), on observe souvent la formation d'une couronne d'amer (ou couronne de levure, « yeast ring » en langue anglaise)

à l'interface phase gaz/phase liquide. L'amer est constitué principalement d'insolubles organiques : résidu de levure, paroi cellulaire, sucres insolubles.

[0005] En outre, en fond de fermenteur et sur ses parois se forment des « pierres de bière » (« beerstones » en langue anglaise), qui sont majoritairement constituées d'oxalate de calcium et de diverses matières organiques.

[0006] Le fermenteur est par conséquent couramment souillé par deux types de salissures bien distinctes : des salissures organiques (majoritairement couronne d'amer) et des salissures inorganiques (principalement les « pierres de bière »).

[0007] Or, un aspect primordial lors de la préparation de la bière, ou d'autres boissons fermentées apparentées, est de disposer de fûts, récipients, fermenteurs, canalisations et autres dispositifs de transport ou séjour des liquides utilisés dans la préparation desdites bière et autres boissons fermentées, qui soient absolument propres et en particulier exempt de toute trace de salissures organiques et inorganiques. En effet, de telles salissures pourraient engendrer la présence et la croissance de bactéries ou de tout autres éléments nuisibles aux produits préparés, voire les rendre impropres à la consommation.

[0008] Afin d'éviter les souillures organiques et inorganiques, chaque réacteur subit un lavage, soit en milieu basique soit en milieu acide selon l'étape concernée de la préparation de la bière. Le lavage des différents éléments de l'installation servant à la préparation de la bière est habituellement effectué selon les étapes suivantes :

A) réacteur de brassage : lavage basique à l'hydroxyde de sodium ;

B) cuve de fermentation contenant salissures organiques et inorganiques :

lavage mixte en 3 étapes :

1. Pré nettoyage dit lavage « one way » (élimination directe à la station) à l'eau claire (élimination de 10 % des salissures), ou en présence de soude diluée (élimination de 80-90 % des salissures) sous forme de « shot » rapide, qui permet une meilleure élimination des salissures. L'hydroxyde de sodium ne peut cependant pas être utilisé en grande quantité car la cuve de fermentation contient du dioxyde de carbone susceptible de réagir avec l'hydroxyde de sodium qui pourrait entraîner l'implosion de la cuve par dépression ;

2. Nettoyage à l'aide d'acide phosphorique (généralement à 1,5% volumique d'une solution à 56% poids d'acide phosphorique) ; et

3. Désinfection à l'aide d'un mélange d'acide sulfurique à faible teneur et d'un biocide.

À l'heure actuelle, les étapes 2 et 3 de lavage sont réalisées de manière successive à l'aide de deux acides différents, chacun étant efficace pour l'élimination d'un type de salissure :

- l'acide phosphorique est utilisé pour nettoyer la couronne d'amer :
- l'acide sulfurique est utilisé pour nettoyer les pierres de bière, l'acide phosphorique étant inefficace vis-à-vis de ce type de salissure (oxalate de calcium). L'utilisation de l'acide sulfurique n'est toutefois pas sans inconvénient en raison de son pouvoir corrosif. Cet effet de corrosion peut toutefois être atténué en travaillant à basse température.

C) garde : celle-ci comporte généralement moins de salissures que le fermenteur et en particulier peu ou pas de couronne d'amer ; on réalise par conséquent le plus souvent un simple nettoyage à l'eau suivi d'un nettoyage avec le mélange acide sulfurique + biocide indiqué ci-dessus.

[0009] Par ailleurs, les fûts sont nettoyés à chaud (typiquement environ 80°C) au moyen d'acide phosphorique, l'acide sulfurique étant trop corrosif à cette température, comme indiqué *supra*.

[0010] Il doit en outre être compris qu'entre chaque étape de nettoyage, un rinçage à l'eau claire est effectué.

[0011] Ainsi, un premier objectif de la présente invention consiste à proposer un procédé de nettoyage des installations utilisées dans la fabrication et le stockage de la bière plus simple et plus rapide que ceux utilisés actuellement.

[0012] Un autre objectif de la présente invention est de proposer un procédé simple et efficace permettant à la fois un nettoyage efficace de « pierres de bière » et des couronnes d'amer.

[0013] Un autre objectif encore est de proposer un procédé de nettoyage des installations utilisées lors de la préparation et du stockage de la bière et autres boissons fermentées apparentées, au moyen d'une formulation unique permettant

l'élimination de tous les types de salissures, notamment les « pierres de bière » et les couronnes d'amer.

[0014] D'autres avantages encore apparaîtront au cours de la description de la présente invention qui suit.

[0015] Il a maintenant été découvert de manière tout à fait surprenante qu'il est possible d'effectuer un nettoyage complet et efficace des installations utilisées pour la fabrication de la bière en utilisant une formulation à base d'acide alcanesulfonique.

10 **[0016]** En effet, il a pu être mis en évidence qu'une formulation à base d'acide alcanesulfonique permet à la fois l'élimination de la couronne d'amer (couramment éliminée par l'acide phosphorique) et l'élimination des « pierres de bière » (habituellement éliminées par action d'acide sulfurique).

[0017] Ainsi, l'utilisation d'une formulation à base d'acide alcanesulfonique permet d'éviter l'utilisation de plusieurs formulations nettoyantes, telles qu'une formulation à base d'acide phosphorique et une formulation à base d'acide sulfurique. L'utilisation d'une formulation à base d'acide alcanesulfonique peut également permettre d'éviter plusieurs opérations de lavages successives et également plusieurs rinçages intermédiaires.

20 **[0018]** Les avantages sont donc principalement un gain de temps, de coûts, de productivité, d'énergie, ainsi qu'une diminution du nombre de produits chimiques de nettoyage présents sur le site de fabrication.

[0019] Par ailleurs, l'acide phosphorique habituellement utilisé est rejeté sous forme de phosphates, ce qui peut nuire à l'environnement, et les normes environnementales de plus en plus sévères visent à proscrire les rejets de phosphates.

[0020] Ainsi, un premier objet de l'invention consiste en un procédé de nettoyage à la fois de pierres de bière et de couronnes d'amer dans une installation utilisée dans la préparation et/ou la conservation de la bière, ou tout type de boissons alcoolisées dont le procédé de fabrication met en œuvre des levures ou toute autre

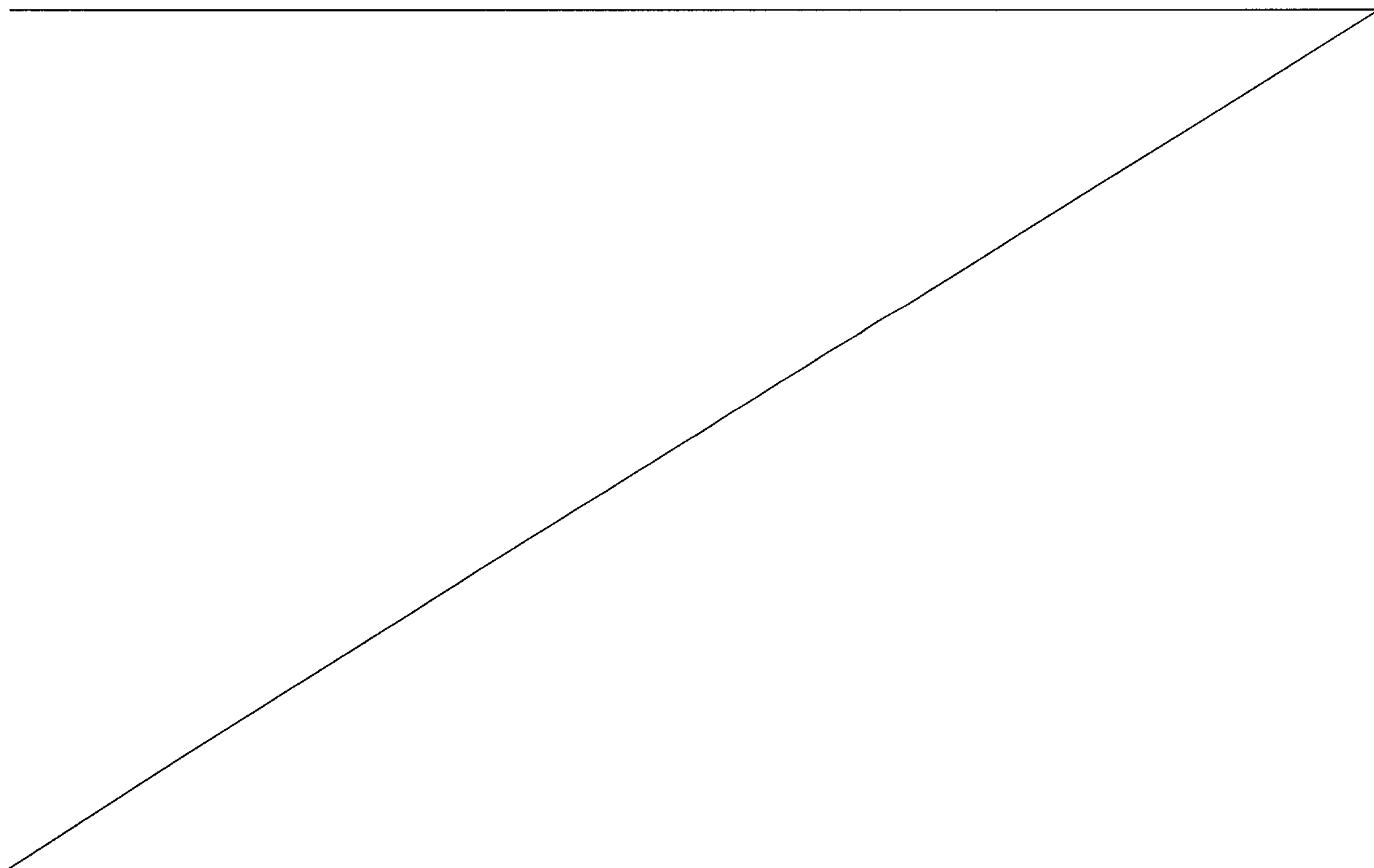
4a

fermentation aérobie susceptible de dégager du gaz carbonique, comprenant les étapes de :

- a) prélavage éventuel de l'installation;
- b) lavage en une seule étape de l'installation par circulation dans ladite installation d'une quantité efficace d'une formulation comprenant au moins de l'acide méthanesulfonique; et
- c) rinçage de l'installation par circulation d'une solution de rinçage.

[0020a] Selon un mode de réalisation, l'invention concerne un procédé selon l'invention de nettoyage d'une installation de préparation et/ou de conservation de
10 bière ou tout type de boissons alcoolisées dont le procédé de fabrication met en œuvre des levures ou toute autre fermentation aérobie susceptible de dégager du gaz carbonique, comprenant les étapes de :

- a) prélavage éventuel de l'installation à l'aide d'une solution alcaline diluée;
- b) lavage de l'installation par circulation dans ladite installation d'une formulation comprenant au moins de l'acide méthanesulfonique; et
- c) rinçage de l'installation par circulation d'eau.



[0021] Ainsi, le procédé de l'invention permet d'une part de réduire le nombre d'étapes de nettoyage, et d'autre part de réduire le nombre de formulations acides utilisées, de deux (acide phosphorique et acide sulfurique) à une seule formulation de nettoyage des salissures.

[0022] En outre, la formulation utilisée dans le procédé de l'invention étant moins corrosive que l'acide sulfurique, celle-ci peut être utilisée pour le nettoyage des fûts à chaud.

[0023] Plus particulièrement, le procédé de la présente invention concerne le nettoyage des installations utilisées pour la préparation et le stockage de la bière et autres boissons fermentées apparentées.

[0024] Par « installation », on entend les divers éléments communément utilisés dans les brasseries, et notamment les cuves, fûts, fermenteurs, canalisations, vannes, bouteilles, cannettes, et autres, c'est-à-dire tous les éléments susceptibles d'entrer en contact avec la bière et autres liquides ou solides nécessaires à sa fabrication.

[0025] Les matériaux des divers éléments constitutifs de l'installation sont généralement choisis parmi l'inox, l'aluminium, le cuivre, le laiton, l'acier revêtu ou non par exemple par une résine époxy, le plastique, en particulier polypropylène, polyéthylène, poly(chlorure de vinyle), le verre, et autres.

[0026] Selon un mode de réalisation préféré, les matériaux utilisés pour les installations de brasserie sont choisis parmi l'inox 304L ou 316L, l'aluminium, et l'acier revêtu de résine époxy.

[0027] Il doit être compris que le procédé de l'invention s'applique à l'ensemble ou seulement à une ou plusieurs parties de l'installation de fabrication de la bière ou autres boissons fermentées apparentées. Dans la présente description, le terme « installation » désigne l'ensemble de l'installation ou une ou plusieurs parties seulement de l'installation.

[0028] Le procédé selon l'invention comprend une éventuelle première étape de pré lavage, destinée à éliminer de manière mécanique la plus grosse partie des impuretés. Le pré lavage est effectué par circulation d'eau, seule ou en combinaison avec des « shots » d'une solution alcaline, de préférence diluée, par exemple une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ou de sodium. On

entend par « shot », l'envoi dans la partie de l'installation à nettoyer d'une solution alcaline, généralement faiblement concentrée, que nous laissons agir durant un temps court. Par temps court, il est entendu une période allant de quelques secondes à plusieurs minutes, voire quelques heures.

[0029] Après l'étape de prélavage, le lavage de l'installation est réalisé par circulation d'une formulation comprenant au moins un acide alcanesulfonique.

[0030] Dans la présente invention, on entend par acide alcanesulfonique préférentiellement les acides alcanesulfoniques comportant une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée, comportant de 1 à 4 atomes de carbone. Les acides alcanesulfoniques utilisables dans le procédé de la présente invention sont particulièrement choisis parmi l'acide méthanesulfonique, l'acide éthanesulfonique, l'acide *n*-propanesulfonique, l'acide *iso*-propanesulfonique, l'acide *n*-butanesulfonique, l'acide *iso*-butanesulfonique, l'acide *sec*-butanesulfonique, l'acide *tert*-butanesulfonique, et les mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

[0031] Selon un mode de réalisation préféré, l'acide alcanesulfonique utilisé dans le procédé de la présente invention est l'acide méthanesulfonique ou l'acide éthanesulfonique, de manière tout à fait préférée l'acide utilisé est l'acide méthanesulfonique.

[0032] Ainsi, la formulation de nettoyage comprenant au moins un acide alcanesulfonique mise en oeuvre dans le procédé de l'invention comprend un ou plusieurs acides alcanesulfoniques à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et de préférence comprend au moins de l'acide méthanesulfonique (AMS).

[0033] En règle générale, la formulation comprend de 0,1% à 100 % en poids d'acide alcanesulfonique, plus généralement de 0,5 % à 90 % en poids, en particulier de 0,5 % à 20 % en poids d'acide alcanesulfonique, et plus particulièrement de 0,5 % à 5 % en poids.

[0034] La formulation est généralement une formulation aqueuse qui peut être préparée sous forme de mélange concentré qui est dilué par l'utilisateur final. En variante, la formulation peut également être une formulation prête à l'emploi, c'est-à-dire qui ne nécessite pas d'être diluée. On peut par exemple utiliser de l'acide méthanesulfonique en solution à 70% en poids dans l'eau, et commercialisé par la

société Arkema sous la dénomination Scaleva™, prêt à l'emploi ou dilué à l'eau dans les proportions indiquées ci-dessus.

[0035] Outre le ou les acides alcanesulfoniques, la formulation de nettoyage peut éventuellement comprendre un ou plusieurs additifs, solvants, biocides et autres agents rhéologiques ou de texture, choisis parmi solvants et co-solvants, acides organiques ou minéraux (par exemple sulfurique, phosphorique, nitrique, sulfamique, citrique), agents épaississants, tensio-actifs, moussants, anti-moussants, et autres connus de l'homme du métier.

[0036] Il a été découvert que les acides alcanesulfoniques tels qu'ils viennent d'être décrits sont efficaces pour nettoyer les salissures présentes ou formées dans les installations utilisées lors de la préparation de bière et autres boissons fermentées apparentées.

[0037] L'utilisation d'acides alcanesulfoniques permet ainsi d'éliminer les salissures organiques et inorganiques, telles que hydrates de carbone, graisses, protéines, minéraux inorganiques tels que carbonate de calcium, phosphate de calcium, et autres types de tartre comprenant des oxalates, sulfates, hydroxydes et/ou sulfures, combinés ou non à diverses matières organiques et/ou métaux, métalloïdes, alcalins ou alcalino-terreux, et autres résidus rencontrés dans la préparation de la bière ou autre boisson fermentée apparentée.

[0038] Les acides alcanesulfoniques sont particulièrement efficaces pour éliminer les résidus de type « pierres de bière » et « couronne d'amer » comme indiqué précédemment.

[0039] Le lavage (ou nettoyage) de toute ou partie de l'installation est réalisée par circulation d'une quantité efficace d'une formulation comprenant au moins un acide alcanesulfonique, telle qu'elle vient d'être décrite.

[0040] Par quantité efficace, on entend une quantité permettant l'élimination de toutes les salissures, qui, si elles ne sont pas correctement éliminées, pourraient favoriser le développement de bactéries. Ainsi, le procédé de l'invention permet d'éliminer tous les types de salissures, et par voie de conséquence les bactéries qui pourraient nuire à la fabrication, la conservation, la saveur, la texture, et la non-toxicité pour l'homme, de la bière ou autre boisson fermentée apparentée préparée dans l'installation et stockée dans des fûts, bouteilles, canettes et autres.

[0041] Cette quantité peut varier dans de grandes proportions, selon le volume de l'installation à nettoyer, de la nature et de la quantité de salissures que l'on souhaite éliminer, de la température et de la pression de la formulation utilisée, et autres.

[0042] En règle générale, une quantité efficace de la formulation acide nettoyante est mise en circulation dans l'installation, cette circulation étant établie pendant une durée suffisante pour permettre l'élimination totale des salissures.

[0043] Un test visuel de l'installation, ou encore une mesure de l'activité bactériologique au sein de l'installation selon des techniques classiques connues de l'homme du métier, permettent de déterminer la quantité efficace de formulation à utiliser et la durée de circulation de ladite formulation nécessaires à l'élimination totale des salissures.

[0044] Ainsi, la quantité de formulation et la durée de circulation seront établies pour permettre une élimination totale des salissures, tout en observant à la fois une quantité minimale de formulation (essentiellement pour des raisons économiques et environnementales) et une durée de circulation la plus courte possible (également essentiellement pour des raisons économiques).

[0045] Le nettoyage acide avec la formulation comprenant au moins un acide alcanesulfonique comme indiqué précédemment peut être réalisé à toutes températures, généralement comprises entre 0°C et 100°C, plus généralement comprises entre 5°C et 40°C, typiquement entre 5°C et 20°C dans le fermenteur ou le réacteur de garde et entre 60°C et 80°C dans les récipients de conditionnement (fûts, bouteilles ou canettes) de la bière ou autre boisson fermentée apparentée.

[0046] Après l'étape de lavage à l'aide de la formulation comprenant au moins un acide alcanesulfonique, l'installation est avantageusement rincée par circulation d'une solution de rinçage, par exemple à l'eau, de manière connue de l'homme du métier.

[0047] Grâce au procédé de l'invention, le lavage d'une installation utile à la préparation de la bière ou d'autres boissons fermentées apparentées est effectué en une seule étape de lavage acide, contrairement aux techniques connues aujourd'hui. Cette unique étape de lavage acide permet d'éliminer en particulier

les « pierres de bière » ainsi que les couronnes d'amer formées au cours de la fabrication desdites bières et autres boissons fermentées apparentées.

[0048] Selon un autre objet, la présente invention concerne l'utilisation d'une formulation comprenant au moins un acide alcanesulfonique, en particulier au moins de l'acide méthanesulfonique, pour l'élimination des salissures organiques et inorganiques, et autres résidus rencontrés dans la préparation et/ou la conservation de la bière ou tout type de boissons alcoolisées dont le procédé de fabrication met en œuvre des levures ou toute autre fermentation aérobie susceptible de dégager du gaz carbonique.

- 10 **[0048a]** La présente invention concerne aussi l'utilisation d'une formulation comprenant au moins de l'acide méthanesulfonique, pour l'élimination à la fois de pierres de bière et de couronnes d'amer formées au cours de l'élaboration et/ou de la conservation de la bière ou tout type de boissons alcoolisées dont le procédé de fabrication met en œuvre des levures ou toute autre fermentation aérobie susceptible de dégager du gaz carbonique.

[0049] Plus particulièrement, l'invention concerne l'utilisation d'une formulation comprenant au moins un acide alcanesulfonique, en particulier au moins de l'acide méthanesulfonique, pour l'élimination de « pierres de bière » et couronnes d'amer formées au cours de l'élaboration et/ou de la conservation de la bière.

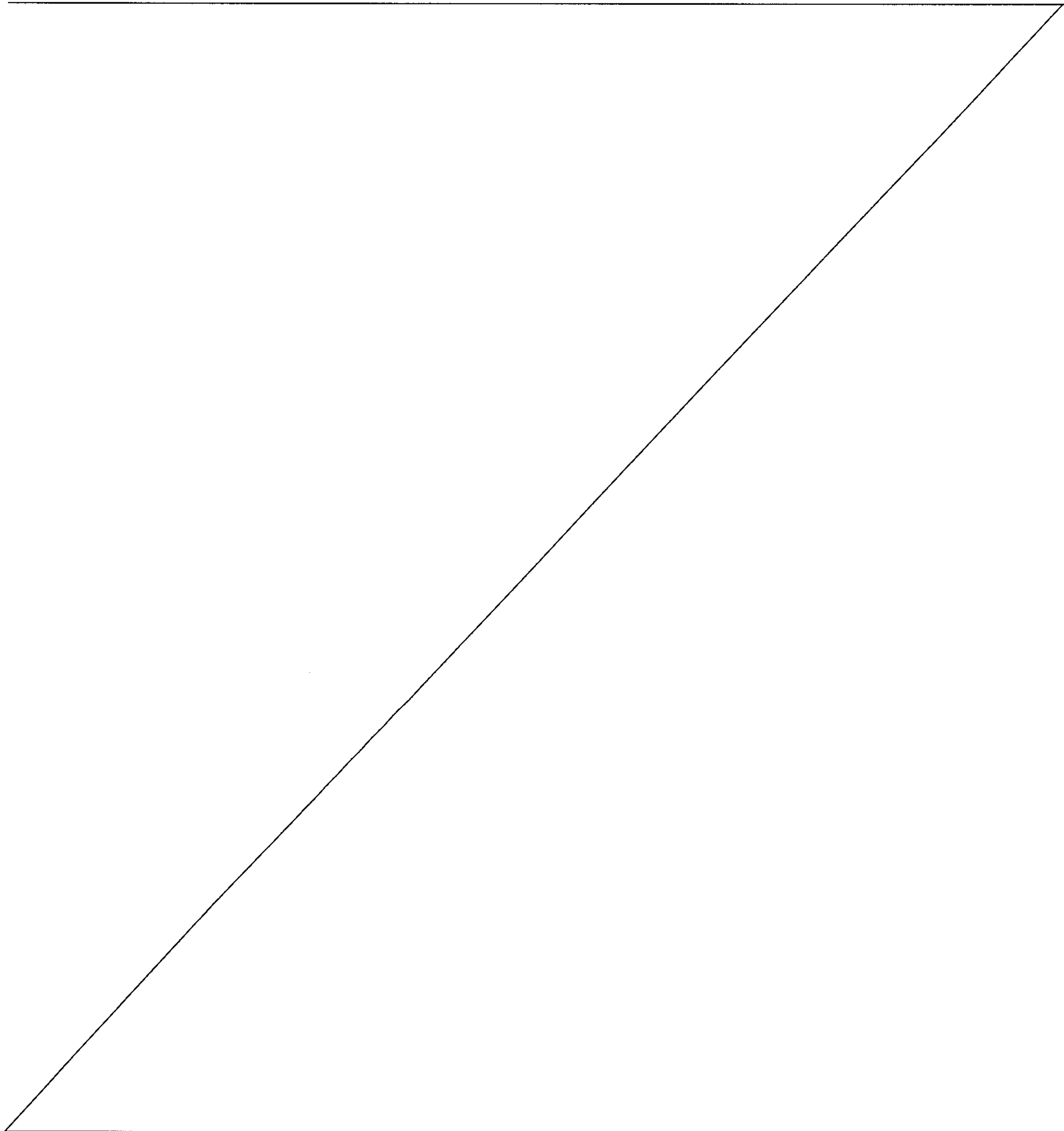
- 20 **[0050]** Par « autres boissons fermentées apparentées », on entend tout type de boissons telles que par exemple le vin, le cidre, le whisky, le saké, et plus généralement tout type de boissons alcoolisées dont le procédé de fabrication met en œuvre des levures ou tout autre fermentation aérobie susceptible de dégager du gaz carbonique.

[0051] La présente invention est illustrée au moyens des exemples qui suivent, sans présenter aucun caractère limitatif, et qui ne peuvent être par conséquent compris comme susceptibles de restreindre la portée de l'invention telle que revendiquée.

9a

Exemple 1 : Nettoyage de salissures obtenues à partir d'un moût industriela) Étape de création de la salissure type lors de la fermentation :

[0052] Dans une cuve cylindro-conique de 74 cm x 18 cm de corps et d'une longueur de cône de 17 cm en acier inoxydable (volume 316 L), sont introduits 5 litres de moût clarifié de brasserie refroidie à température ambiante (entre 15 et 25°C).



[0053] La levure de brasserie (*Saccharomyces cerevisiae*) est ensuite introduite en respectant la quantité nécessaire de levure vivante (50 mL de levure liquide pour 15 litres de moût) et ce afin de se placer dans des conditions industrielles.

[0054] La fermentation a lieu à température ambiante (entre 15 et 25 °C) pendant une durée de 6 jours. Au bout de ce laps de temps, la cuve est vidangée.

[0055] En conformité avec la pratique industrielle, une couronne d'amer (levure et salissures organiques associées) est observée à l'interface liquide / air dans le haut de la cuve cylindro-conique.

[0056] La répétabilité de la formation des salissures a été évaluée sur de nombreuses fermentations pilote (une trentaine au total) et permet de garantir un niveau de salissure représentatif de la pratique et d'une reproductibilité satisfaisante.

b) Étape de prélavage

[0057] Une étape de prélavage est réalisée par circulation de 3 fois 5 secondes d'une solution alcaline à 1,5 % d'hydroxyde de sodium (temps de pause entre les circulations : 5 minutes).

c) Étape de nettoyage acide

[0058] Le nettoyage de la salissure est réalisé via la circulation d'une formulation de nettoyage dans des conditions hydrodynamiques stables et contrôlées, par l'intermédiaire d'une boule d'aspersion fixe (Marque Hacke, type M1-1 DN8) située sur la partie haute de la cuve. Plus particulièrement, le débit de circulation est de 1400 L/min et la pression d'aspersion est de 0,2 bars relatifs (1,2 bars absolus), la solution étant maintenue à température ambiante (entre 15°C et 25 °C) jusqu'à disparition totale des salissures. Toutes les 5 minutes, la circulation est interrompue afin de vérifier la disparition à l'œil des salissures dans la cuve. Le nettoyage est estimé visuellement et le temps nécessaire pour l'obtention d'une cuve visiblement propre est ainsi établi.

[0059] Pour chaque condition expérimentale, le test est répliqué au minimum 6 fois (2 fermentations dans 3 séquences de fermentation distinctes).

[0060] De plus, afin de consolider la comparaison relative des tests de nettoyage, il a été décidé de placer systématiquement dans la séquence de test, un standard

de nettoyage de référence se basant sur deux cuves destinées au nettoyage par la procédure habituelle avec une solution à 1,5 % en volume d'acide phosphorique à 56 % massique.

[0061] Les formulations acides utilisées sont les suivantes :

Formulation référence A : acide phosphorique (H_3PO_4) à 56 % massique dans l'eau ($d = 1,38$, soit 1,15 % massique de H_3PO_4 pur).

Formulation 1 (comparatif) : 55 % acide formique dans l'eau ($d = 1,195$ soit 0.98 % massique d'acide formique pur).

Formulation 2 (selon l'invention) : 1 % volume dans l'eau d'acide méthane sulfonique à 70 % massique ($d = 1,35$, soit 0.94 % massique en acide méthane sulfonique pur).

[0062] Le tableau 1 ci-dessous reprend les durées, exprimées en temps (minutes) supplémentaire ou inférieur, nécessaires à l'élimination visuelle totale des salissures, par rapport à un nettoyage effectué avec formulation de référence A (1,15 % massique d'acide phosphorique).

-- Tableau 1 --

<i>Formulation de nettoyage</i>	<i>Temps supérieur ou inférieur en minutes par rapport à la référence</i>
1,5 % volume de formulation référence A	0
1,5 % volume de formulation 1	+ 30
1 % volume de formulation 2	- 10

[0063] On constate que la formulation acide 2 selon l'invention permet un gain de temps de 40 minutes par rapport à une autre formulation acide (acide formique) et même de 10 minutes par rapport à la formulation de référence (acide phosphorique).

Exemple 2 : Nettoyage de salissures obtenues à partir d'un moût reconstitué

[0064] Le moût reconstitué est un moût obtenu par dilution d'un kit disponible dans le commerce pour la fabrication de bière (référence « Brewferm » type de bière : bière blanche, base froment).

[0065] Le moût est reconstitué conformément aux instructions du fabricant : dilution du concentré de moût (1 L) dans 14 L d'eau froide et ajout de 750 g de sucre. Le sachet de levure lyophilisée compris dans le kit est ajouté au moût reconstitué juste avant la mise en fermentation.

[0066] Contrairement au moût industriel, le niveau de salissure initial est plus faible avec du moût reconstitué et l'étape de prélavage n'est pas nécessaire ; on effectue donc directement le nettoyage acide, comme à l'étape c) de l'exemple 1.

[0067] Comme pour le tableau 1, le tableau 2 ci-dessous reprend les durées exprimées en temps (minutes) supplémentaire ou inférieur, nécessaires à l'élimination des salissures, par rapport à la formulation de référence (1,15 % massique d'acide phosphorique).

-- Tableau 2 --

<i>Formulation de nettoyage</i>	<i>Temps supérieur ou inférieur en minutes par rapport à la référence</i>
1,5 % volume de formulation référence A	0
1,5 % volume de formulation 1	+ 15
1 % volume de formulation 2	- 10

[0068] Ici encore, on constate une diminution de la durée de nettoyage nécessaire à l'élimination des salissures, lorsqu'il est effectué avec la formulation acide selon l'invention.

Exemple 3 : Nettoyage de salissures de type « pierres de bière » (beerstone)

[0069] Deux échantillons représentatifs de « pierres de bière » ont été prélevés en brasserie sur des tanks de fermentation et soumis à l'expérimentation suivante :

- pesée précise d'environ 0,5 grammes de dépôts préalablement séchés à l'air pendant 24 heures à 40°C ;
- immersion sans agitation dans la formulation test portée à température ambiante (entre 15°C et 25°C) pendant 4 heures ;
- filtration de la solution liquide et récupération du solide non dissous.

[0070] Ce résidu solide est séché pendant 24 heures à 40°C, puis pesé.

[0071] Le tableau 3 ci dessous reprend le pourcentage moyen de « pierres de bière » dissoutes sur deux échantillons en fonction de chaque formulation de nettoyage utilisée :

Formulation référence A : acide phosphorique (H_3PO_4) à 56 % massique dans l'eau ($d = 1,38$, soit 1,15 % massique de H_3PO_4 pur).

Formulation référence B : acide sulfurique (H_2SO_4) à 78 % (densité = 1,7, soit 1,32 % massique produit pur).

Formulation 1 (comparatif) : 55 % acide formique dans l'eau ($d = 1,195$ soit 0,98 % massique d'acide formique pur).

Formulation 2 (selon l'invention) : 1 % volume dans l'eau d'acide méthane sulfonique à 70 % massique ($d = 1,35$, soit 0.94 % massique en acide méthane sulfonique pur).

-- Tableau 3 --

Formulation de nettoyage	% moyen de « pierres de bière » dissoutes sur les 2 dépôts
1,5 % volume de formulation référence A	5
1 % volume de formulation référence B	65
1 % v de formulation 1	5
1 % v de formulation 2	55

[0072] On observe que la formulation à base d'acide méthanesulfonique présente une efficacité en termes d'élimination de la couronne d'amer similaire à une formulation d'acide phosphorique, ainsi qu'une efficacité similaire à celle de l'acide sulfurique, en termes d'élimination des pierres de bière.

[0073] Ainsi le procédé de l'invention permet de s'affranchir des deux étapes de nettoyages acides (phosphorique et sulfurique) préconisées jusqu'à présent, avec une seule formulation de nettoyage acide comprenant au moins un acide alcanesulfonique efficace pour l'élimination à la fois des « pierres de bière » et de la couronne d'amer.

Exemple 4 : Efficacité de dissolution d'oxalate de calcium

[0074] On place de l'oxalate de calcium (6 g) dans 100 g d'une solution d'acide méthanesulfonique (4 g/L et 12 g/L) d'une part et dans 100 g d'une solution d'acide phosphorique (4 g/L et 12 g/L) d'autre part, pendant 24 heures à 70°C.

[0075] La solution est ensuite filtrée et le filtrat est analysé pour dosage par spectrométrie ICP des ions calcium présents dans la solution.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 4 suivant :

-- Tableau 4 --

Acide	Quantité d'ions Ca^{2+} en solution mg/L
Acide phosphorique 4 g/L	20
Acide phosphorique 12 g/L	75
Acide méthanesulfonique 4 g/L	80
Acide méthanesulfonique 12 g/L	355

[0076] Ces résultats montrent que l'acide méthanesulfonique est beaucoup plus efficace que l'acide phosphorique pour dissoudre l'oxalate de calcium.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de nettoyage à la fois de pierres de bière et de couronnes d'amer dans une installation utilisée dans la préparation et/ou la conservation de la bière, ou tout type de boissons alcoolisées dont le procédé de fabrication met en œuvre des levures ou toute autre fermentation aérobie susceptible de dégager du gaz carbonique, comprenant les étapes de :
 - a) prélavage éventuel de l'installation;
 - b) lavage en une seule étape de l'installation par circulation dans ladite installation d'une quantité efficace d'une formulation comprenant au moins de
10 l'acide méthanesulfonique; et
 - c) rinçage de l'installation par circulation d'une solution de rinçage.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'installation comprend un ou plusieurs éléments choisis parmi cuves, fûts, fermenteurs, canalisations, vannes, bouteilles et cannettes.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le prélavage est effectué par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ou de sodium.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le lavage à l'étape b) s'effectue par circulation d'une formulation comprenant de l'acide méthanesulfonique et au moins un autre acide alcanesulfonique qui est l'acide
20 éthanesulfonique, l'acide n-propanesulfonique, l'acide *iso*-propanesulfonique, l'acide n-butanesulfonique, l'acide *iso*-butanesulfonique, l'acide *sec*-butanesulfonique ou l'acide *tert*-butanesulfonique.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la formulation de lavage comprend de 0,1% à 100% en poids d'acide méthanesulfonique.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel la formulation de lavage comprend de 0,5% à 90% en poids d'acide méthanesulfonique.
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la formulation de lavage comprend de 0,5% à 20% en poids d'acide méthanesulfonique.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la formulation de lavage comprend de 0,5% à 5% en poids d'acide méthanesulfonique.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la formulation de lavage comprend en outre un ou plusieurs additifs, solvants, biocides et autres agents rhéologiques ou de texture, choisis parmi solvants et co-solvants,
10 acides organiques ou minéraux, agents épaississants, tensio-actifs, moussants et anti-moussants.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le lavage avec la formulation comprenant au moins l'acide méthanesulfonique est réalisé à une température comprise entre 0°C et 100°C dans un fermenteur ou un réacteur de garde et entre 60°C et 80°C dans des récipients de conditionnement de la bière ou tout type de boissons alcoolisées dont le procédé de fabrication met en œuvre des levures ou toute autre fermentation aérobie susceptible de dégager du gaz carbonique.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le lavage avec la formulation
20 comprenant au moins l'acide méthanesulfonique est réalisé à une température entre 5°C et 40°C dans le fermenteur ou le réacteur de garde.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le lavage avec la formulation comprenant au moins l'acide méthanesulfonique est réalisé à une température entre 5°C et 20°C dans le fermenteur ou le réacteur de garde.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 de nettoyage d'une installation de préparation et/ou de conservation de bière ou tout type de boissons alcoolisées dont le procédé de fabrication met en œuvre des levures ou toute autre fermentation aérobie susceptible de dégager du gaz carbonique, comprenant les étapes de :

- a) prélavage éventuel de l'installation à l'aide d'une solution alcaline diluée;
- b) lavage de l'installation par circulation dans ladite installation d'une formulation comprenant au moins de l'acide méthanesulfonique; et
- c) rinçage de l'installation par circulation d'eau.

10 14. Utilisation d'une formulation comprenant au moins de l'acide méthanesulfonique, pour l'élimination à la fois de pierres de bière et de couronnes d'amer formées au cours de l'élaboration et/ou de la conservation de la bière ou tout type de boissons alcoolisées dont le procédé de fabrication met en œuvre des levures ou toute autre fermentation aérobie susceptible de dégager du gaz carbonique.