



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 584**

51 Int. Cl.:
A23C 9/146 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03758271 .5**

86 Fecha de presentación : **25.08.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1538920**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

54 Título: **Procedimiento de descalcificación de una solución acuosa, en particular de lactosuero o de un permeato de ultrafiltración de lactosuero.**

30 Prioridad: **06.09.2002 FR 02 11039**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **APPLEXION**
264, avenue de la Mauldre
F-78680 Epone, FR

72 Inventor/es: **Theoleyre, Marc-André**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 265 584 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 265 584 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de descalcificación de una solución acuosa, en particular de lactosuero o de un permeato de ultrafiltración de lactosuero.

5

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de descalcificación de una solución acuosa que comprende unos cationes polivalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} y unos aniones aptos para formar unos complejos con una parte por lo menos de dichos cationes polivalentes, tales como los aniones fosfato, lactato, citrato.

10 En la industria láctea, como en otras numerosas industrias, la presencia de calcio y/o de magnesio en unos líquidos a tratar, limita algunas operaciones y en particular las operaciones de concentración de estos líquidos.

15 Así, por ejemplo, en el caso de la producción de lactosa cristalizada a partir de lactosuero, la presencia de calcio obstaculiza la concentración de este lactosuero y limita la calidad de la lactosa producida debido a una coprecipitación de sal de calcio.

La presencia de calcio y/o de magnesio es también un freno para la utilización de los procedimientos de separación utilizados para la purificación, tales como la electrodiálisis o la cromatografía.

20 Se han utilizado varias técnicas en el pasado para eliminar los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en un medio acuoso.

Se trata en particular de las técnicas que recurren a unas resinas catiónicas fuertes de las cuales el contraión es Na^+ ó K^+ , para la descalcificación (suavización) de agua o de jugos, en particular en azucarería.

25 La eliminación de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} permite mejorar las prestaciones de los procedimientos corriente abajo, limitando los riesgos de precipitación de sales insolubles.

30 Cuando tiene lugar la percolación del agua o del jugo a través de estas resinas catiónicas fuertes, los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en este agua o en este jugo son intercambiados con los iones Na^+ o K^+ de las resinas.

35 Cuando estas últimas están saturadas, estas son regeneradas por paso sobre estas de una solución acuosa de NaCl o de una solución acuosa que contiene unos iones Na^+ o K^+ . Hay entonces intercambio de los iones Na^+ ó K^+ de esta solución con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} que se han fijado sobre las resinas.

40 Se observará sin embargo que en el caso de los lactosueros, por ejemplo, y en particular de los lactosueros suaves, la descalcificación por medio de resinas catiónicas cuyo contraión es Na^+ ó K^+ , según el ciclo llamado de suavizado, se hace difícil debido a la formación de complejos entre los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} y la parte aniónica de algunos ácidos, finalmente débiles, de los cuales los más conocidos son el ácido fosfórico y algunos ácidos orgánicos tales como el ácido cítrico y el ácido láctico.

45 Los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} así complejados se encuentran por ello mucho menos disponibles para un intercambio con los iones Na^+ ó K^+ de las resinas y los rendimientos de descalcificación se encuentran por ello disminuidos.

Para salvar esta dificultad, se ha tenido que recurrir a unas resinas catiónicas débiles, llamadas quelatantes, que tienen más afinidad para los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} que las resinas catiónicas fuertes mencionadas.

50 Sin embargo, cuando el contraión de estas resinas es Na^+ o K^+ , su regeneración es costosa, puesto que necesitan una primera regeneración con un ácido, generalmente el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, para reemplazar por unos iones H^+ los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} fijados por estas resinas, y después una segunda regeneración con sosa o potasa para reemplazar los iones H^+ por los iones Na^+ o K^+ .

55 La desmineralización total de los lactosueros es a veces prevista por paso en serie, en primer lugar, sobre una resina catiónica cuyo contraión es H^+ regenerable por un ácido, y después una resina aniónica cuyo contraión es OH^- , regenerable por una base.

El documento FR-A-2 390 106 describe un procedimiento de desalado del suero.

60 Cuando tiene lugar la percolación de los lactosueros a través de la resina catiónica, los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} pasan a reemplazar los iones H^+ fijados sobre la resina. Resulta de ello un descenso sensible del pH de los lactosueros en curso de tratamiento, descenso que tiene por efecto destruir los complejos mencionados entre los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} y los aniones fosfato y/o los aniones de ácidos orgánicos (lactato, citrato, ...) presentes en dichos lactosueros. Estos iones Ca^{2+} y Mg^{2+} están entonces disponibles para el intercambio iónico.

65 Si por un procedimiento de este tipo, se puede efectivamente producir una solución casi pura de lactosa, este procedimiento es sin embargo costoso en productos químicos y produce unos volúmenes de efluentes importantes. Además, esta técnica es poco selectiva y elimina de forma poco diferenciada todas las especies iónicas cualquiera que sea su impacto sobre los procedimientos corriente abajo.

ES 2 265 584 T3

El objetivo de la presente invención es por tanto proponer un procedimiento de descalcificación eficaz pero que no presenta los inconvenientes mencionados más arriba de los procedimientos anteriormente conocidos.

Más precisamente, la presente invención tiene por objeto un procedimiento tal como el definido en el primer párrafo de la presente descripción y que se caracteriza porque comprende las operaciones:

- (a) de sustitución de una parte por lo menos de dichos aniones aptos para formar unos complejos de la solución acuosa por unos aniones monovalentes tales como Cl^- no aptos para formar dichos complejos, y
- (b) de sustitución de una parte por lo menos de dichos cationes polivalentes de la solución acuosa por unos cationes metálicos monovalentes, tales como Na^+ y/o K^+ ,

siendo la operación (b) realizada simultáneamente con la operación (a) o realizada sobre la solución acuosa que ha sufrido la operación (a).

Se ha puesto en efecto en evidencia que el reemplazado de una parte por lo menos de los aniones aptos para formar unos complejos con los cationes polivalentes, por unos aniones monovalentes no aptos para formar dichos complejos, previamente o simultáneamente al reemplazado de los cationes polivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) por unos cationes metálicos monovalentes (por ejemplo Na^+ o K^+), es decir previamente o simultáneamente con la descalcificación propiamente dicha, permitía mejorar en gran manera los rendimientos de descalcificación.

Se comprenderá en efecto que reemplazando de forma específica los aniones que forman unos complejos con los cationes polivalentes, por unos aniones monovalentes no susceptibles de formar dichos complejos, se destruyen más o menos estos complejos y aumenta así la disponibilidad de los cationes polivalentes de la solución a tratar que pueden por ello ser reemplazados más fácilmente por los cationes metálicos monovalentes de la resina.

Se observará que en el procedimiento según la invención, no hay propiamente hablando desmineralización, si no justo el reemplazado de algunos iones indeseables (cationes polivalentes) por otros iones metálicos más neutros para la continuación del tratamiento de la solución acuosa en cuestión.

Según un modo de realización de la invención, la operación (a) comprende el tratamiento de dicha solución acuosa por una resina aniónica cuyo contraión en un anión monovalente no apto para formar complejos con dichos cationes polivalentes, y la operación (b) comprende el tratamiento de dicha solución acuosa por una resina catiónica cuyo contraión en un catión metálico monovalente.

Se añadirá que la resina aniónica y la resina catiónica son preferentemente respectivamente una resina aniónica fuerte y una resina catiónica fuerte.

A título de ejemplo de resina aniónica fuerte, se citará la resina IRA 458 de la sociedad americana Rohm and Haas y a título de ejemplo de resina catiónica fuerte, se cita la resina SR 1 LNA de esta misma sociedad.

Por otra parte, cuando la solución acuosa a tratar comprende además unos aniones monovalentes no aptos para formar unos complejos con dichos cationes polivalentes, será ventajoso elegir como contraión de la resina aniónica, un anión de la misma naturaleza que los aniones monovalente presentes en dicha solución acuosa.

Por otra parte, cuando esta solución acuosa comprende además unos cationes metálicos monovalentes (tales como Na^+ y/o K^+), será ventajoso elegir como contraión de la resina catiónica, un catión de igual naturaleza que los cationes metálicos monovalentes presentes en dicha solución acuosa.

El procedimiento según la presente invención puede además comprender una operación (c) de regeneración de la resina aniónica y/o de la resina catiónica por medio de un agente de regeneración, pudiendo esta operación ser efectuada en serie sobre la resina aniónica y después la resina catiónica o en paralelo respectivamente sobre la resina aniónica y la resina catiónica.

Se precisará que el agente de regeneración será preferentemente una solución acuosa que comprende una sal disuelta cuyo catión es de la misma naturaleza que el catión metálico monovalente que constituye el contraión de la resina catiónica y/o cuyo anión es de igual naturaleza que el anión monovalente que constituye el contraión de la resina aniónica.

Se observará que, según la composición iónica de la solución acuosa a tratar, un ajuste del pH del agente de regeneración puede ser necesario para evitar cualquier riesgo de precipitación de una sal de calcio o de magnesio insoluble.

Así, si por ejemplo dicha solución acuosa a tratar contiene fosfato de calcio, se ajustará el pH por adición de un ácido, en particular el ácido fosfórico o clorhídrico.

La presente invención comprende por otra parte la utilización del procedimiento anterior para la descalcificación de un lactosuero o de un permeato resultante de la ultrafiltración de un lactosuero, comprendiendo este lactosuero y

ES 2 265 584 T3

este permeato unos iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , unos aniones Cl^- , unos cationes Na^+ y K^+ y unos aniones elegidos en el grupo constituido por los aniones fosfato, los aniones salidos de ácidos orgánicos aptos para formar unos complejos con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} y sus mezclas.

5 En dicha aplicación, el anión monovalente que constituye el contraión de la resina aniónica es preferentemente el anión Cl^- y el catión monovalente que constituye el contraión de la resina catiónica es preferentemente el catión Na^+ ó K^+ y el agente de regeneración es entonces preferentemente una solución acuosa de NaCl o cualquier efluente acuoso disponible que contenga unos iones Na^+ y/o K^+ y Cl^- .

10 La tabla siguiente presenta las características obtenidas sobre un lactosuero suave a descalcificar, por una parte, con un tratamiento con una resina de descalcificación sola (resina catiónica fuerte: sistema CF) y por otra parte, con una resina aniónica fuerte AF seguida en serie por una resina catiónica fuerte CF (sistema AF-CF) siendo el fluido utilizado para la regeneración de estas resinas una solución acuosa de NaCl y/o KCl .

15 TABLA

Sistema	CF	AF-CF
20 Volumen pasado sobre las resinas (en volúmenes de lecho)	26	35
Ca^{2+} y Mg^{2+} en la solución a tratar (meq/l)	25	25
Ca^{2+} y Mg^{2+} en el efluente saliente (meq/l)	6	2
25 Porcentaje de descalcificación (%)	76	92
Capacidad útil (eq/l de resina catiónica)*	0,50	0,80
30 Nivel de regeneración (eq/l de resina catiónica)**	2,4	2,4
Rendimiento de regeneración (%)	20,8	33,3
* cantidad de iones Ca^{2+} y/o Mg^{2+} fijados por litro de resina catiónica ** cantidad de iones Na^+ o K^+ utilizados para la regeneración de un litro de resina catiónica		

40 Esta tabla muestra que el paso en serie de la solución a tratar a través del sistema AF-CF permite alcanzar unos porcentajes de descalcificación mucho más elevados que los obtenidos con el sistema CF.

45 Aparece también que el rendimiento de regeneración de las resinas es mejor en el caso del sistema AF-CF. Este es un punto extremadamente importante; en efecto cuando, para dicha regeneración, se dispone sólo de un agente de regeneración cuyo contenido de aniones y cationes monovalentes es limitado, se puede evitar añadir aniones y cationes monovalentes de aportación al agente de regeneración, lo que sería imposible de hacer en el caso de la utilización del sistema CF.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de descalcificación de una solución acuosa que comprende unos cationes polivalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} y unos aniones aptos para formar unos complejos con una parte por lo menos de los cationes polivalentes, **caracterizado** porque comprende las operaciones:

(a) de sustitución de una parte por lo menos de dichos aniones aptos para formar unos complejos de la solución acuosa por unos aniones monovalentes tales como Cl^- no aptos para formar dichos complejos, y

10 (b) de sustitución de una parte por lo menos de dichos cationes polivalentes de la solución acuosa por unos cationes metálicos monovalentes, tales como Na^+ y/o K^+ ,

15 siendo la operación (b) realizada simultáneamente con la operación (a) o realizada sobre la solución acuosa que a sufrido la operación (a).

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la operación (a) comprende el tratamiento de dicha solución acuosa por una resina aniónica cuyo contraión es un anión monovalente no apto para formar unos complejos con dichos cationes polivalentes, y la operación (b) comprende el tratamiento de dicha solución acuosa por una resina catiónica cuyo contraión es un catión metálico monovalente.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual dicha solución acuosa comprende además unos aniones monovalente no aptos para formar unos complejos con dichos cationes polivalentes, **caracterizado** porque dicho anión monovalente que constituye el contraión de la resina aniónica es de la misma naturaleza que los aniones monovalentes presentes en la solución acuosa.

30 4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el cual la solución acuosa comprende además unos cationes metálicos monovalentes, **caracterizado** porque el catión metálico monovalente que constituye el contraión de la resina catiónica es de la misma naturaleza que los cationes metálicos monovalentes presentes en la solución acuosa.

35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado** porque comprende además una operación (c) de regeneración de la resina aniónica y/o de la resina catiónica por medio de un agente de regeneración.

40 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el agente de regeneración es una solución acuosa que comprende una sal disuelta cuyo catión es de la misma naturaleza que el catión metálico monovalente que constituye el contraión de la resina catiónica.

45 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el anión de la sal disuelta es de la misma naturaleza que el anión monovalente que constituye el contraión de resina aniónica.

50 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque la operación (c) de regeneración comprende el tratamiento en serie de la resina aniónica y después de la resina catiónica.

55 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque la operación (c) de regeneración comprende el tratamiento en paralelo de la resina aniónica y de la resina catiónica.

60 10. Utilización del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la descalcificación de un lactosuero o de un permeato resultante de la ultrafiltración de un lactosuero, comprendiendo este lactosuero y este permeato unos iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , unos aniones Cl^- , unos cationes Na^+ y K^+ y unos aniones elegidos en el grupo constituido por los aniones fosfato, los aniones salidos de ácidos orgánicos aptos para formar complejos con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} y sus mezclas.