

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 635 578 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
03.11.1999 Bulletin 1999/44

(51) Int Cl.⁶: **C13F 1/14**, C13D 3/16,
C13D 3/12

(21) Numéro de dépôt: **94401635.1**

(22) Date de dépôt: **13.07.1994**

(54) **Procédé de raffinage d'un sucre brut, notamment de sucre roux provenant de l'industrie sucrière de la canne à sucre**

Verfahren zur Raffination des braunen Zuckers aus der Rohrzuckerindustrie

Process for refining raw sugar, especially brown sugar from the cane sugar industry

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(30) Priorité: **19.07.1993 FR 9308826**

(43) Date de publication de la demande:
25.01.1995 Bulletin 1995/04

(73) Titulaire: **APPLEXION**
F-78680 Epone (FR)

(72) Inventeurs:
• **Theoleyre, Marc-André**
F-75020 Paris (FR)
• **Baudoin, Stanislas**
F-78410 Aubergenville (FR)

(74) Mandataire: **Kédinger, Jean-Paul et al**
Cabinet Malemont
42, avenue du Président Wilson
75116 Paris (FR)

(56) Documents cités:
AU-B- 624 560 **FR-A- 2 135 169**
GB-A- 2 090 861

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9242, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D17, AN 92-344727 & JP-A-4 249 000 (NANSEI TOGYO) 4 Septembre 1992**
- **S.BUDAVARI ET AL. 'The Merck Index' 1989, MERCK, RAHWAY, N.J. eleventh edition page 316 *2052.Chitin***
- **HUI: "Encyclopedia of food science and technology" 1. ED., 01-01-1992, JOHN WILEY & SONS, INC., NEW YORK, CHICHESTER, BRISBANE, TORONTO, SINGAPORE**

EP 0 635 578 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention a pour objet un procédé de raffinage d'un sucre brut, notamment de sucre roux provenant de l'industrie sucrière de la canne à sucre.

[0002] Les procédés connus de ce type comprennent en premier lieu un affinage du sucre brut qui consiste habituellement à laver ce dernier avec l'égout de la dernière cristallisation des hauts produits, qui dissout la pellicule superficielle des cristaux la plus chargée en colorants. On obtient ainsi un sucre affiné et un égout d'affinage contenant généralement environ 80-85 % en poids de matière sèche essentiellement constituée de sucre. Cet égout est ensuite soumis à plusieurs cristallisations dans la chaîne de bas produits pour obtenir un sucre roux (qui sera refondu avec le sucre affiné) et de la mélasse. Compte tenu du fait que l'égout d'affinage concentré présente une teneur élevée en colorants, les opérations de cristallisation exigent des temps de cristallisation très longs et, partant, rendent les installations de cristallisation indisponibles pendant une durée non négligeable pour d'autres opérations. Quant au sucre affiné (hauts produits), il est soumis à une épuration supplémentaire comprenant des opérations de refonte, de carbonatation (traitement par de l'oxyde de calcium ou du lait de chaux et de gaz carbonique) ou de phosphatation (traitement par de l'oxyde de calcium ou du lait de chaux et de l'acide phosphorique), de filtration frontale ou de décantation, de décoloration et de cristallisation.

[0003] Il apparaît ainsi que, globalement, ces procédés connus ne sont pas satisfaisants sur le plan économique en raison essentiellement du caractère fastidieux et onéreux des opérations de cristallisation de l'égout d'affinage et de l'obtention de bas produits (sucre roux et mélasse colorée) en fin d'épuration de cet égout.

[0004] Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des procédés antérieurement connus et, pour ce faire, elle propose un procédé de raffinage d'un sucre brut, notamment de sucre roux provenant de l'industrie sucrière de la canne à sucre, qui se caractérise en ce qu'il comprend les opérations :

- (a) de refonte du sucre brut pour obtenir un sirop de sucre brut,
- (b) de carbonatation ou de phosphatation dudit sirop de sucre brut, et
- (c) de microfiltration tangentielle et/ou d'ultrafiltration tangentielle du sirop de sucre brut ayant subi la carbonatation ou la phosphatation.

[0005] Comme on l'aura constaté, ce procédé est exempt de toute opération préliminaire fastidieuse et coûteuse d'affinage du sucre brut, ce qui est rendu possible de manière tout à fait inattendue, selon l'invention, par la mise en oeuvre de la technique de la microfiltration tangentielle et/ou de l'ultrafiltration tangentielle, technique bien connue, simple, souple, de rendement

élevé, rapide, bien maîtrisée et d'un coût d'exploitation bien inférieur à celui de l'opération d'affinage susmentionnée. En d'autres termes, la présente invention permet de s'affranchir d'une opération fastidieuse et coûteuse par mise en oeuvre d'une opération simple et peu consommatrice de temps et d'énergie.

[0006] On notera que le procédé selon l'invention peut en outre comprendre une opération de floculation faisant appel à un agent floculant, celle-ci pouvant être effectuée simultanément à l'opération (b) ou avant ou après cette opération (b), la mise en oeuvre d'une telle opération de floculation permettant de réduire de manière très sensible les quantités de réactifs (oxyde de calcium ou lait de chaux, gaz carbonique et acide phosphorique) à utiliser dans l'opération de carbonatation ou de phosphatation.

[0007] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé comprend une opération de floculation et une opération de phosphatation, auquel cas l'oxyde de calcium (ou le lait de chaux), l'acide phosphorique et l'agent floculant sont mis en oeuvre dans les opérations de phosphatation et de floculation respectivement à raison de 200 à 900 ppm (exprimés en CaO), 200-900 ppm (exprimés en H_3PO_4 pur) et 200-900 ppm (exprimés en produit actif) par rapport à la matière sèche du sirop de sucre brut.

[0008] On notera que l'agent floculant utilisé dans l'opération de floculation peut notamment être constitué par un agent tensio-actif cationique, en particulier un composé d'ammonium quaternaire d'acides gras de suif, comme le chlorure de dioctadécyltriméthylammonium, tel que le NORAMIUM® M2SH commercialisé par la société française CECA. Il peut s'agir encore de dérivés du chitosane poly-N-acétylglucosamine désacétylé issu de la chitine tels que le PROFLOC® SD 340 de la société norvégienne PROTAN BIOPOLYMER.

[0009] On notera encore que les opérations de carbonatation ou de phosphatation, de floculation, et de microfiltration tangentielle et/ou d'ultrafiltration tangentielle seront avantageusement mises en oeuvre à une température de l'ordre de 70 à 95° C.

[0010] On précisera enfin que le procédé de raffinage selon l'invention sera complété par une opération (d) de décoloration du sirop de sucre résultant de la microfiltration et/ou de l'ultrafiltration, et par une opération (e) de cristallisation et/ou de déminéralisation du sirop de sucre résultant de l'opération de décoloration pour obtenir ainsi du sucre cristal blanc dans le cas de la cristallisation et du sucre liquide (sirop) dans le cas de la déminéralisation.

[0011] D'autres aspects et avantages de la présente invention ressortiront de la description ci-après d'un exemple de mode de réalisation préféré, faite avec référence au dessin annexé dont la figure unique est une représentation schématique d'une installation pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

[0012] Dans ce mode de réalisation, le sucre brut à raffiner est un sucre roux provenant d'une sucrerie de

canne à sucre, ce sucre roux présentant une teneur en matière sèche (essentiellement saccharose) de l'ordre de 97 à 99 % en poids.

[0013] Après un éventuel tamisage du sucre roux à raffiner, on procède à la refonte de ce dernier, c'est-à-dire à sa dissolution dans un milieu aqueux tel qu'une solution aqueuse sucrée ou de préférence de l'eau. Le milieu aqueux est à une température suffisante pour que l'opération de refonte se fasse à une température de l'ordre de 50 à 90° C, de préférence de l'ordre de 80° C.

[0014] La refonte conduit à l'obtention d'un sirop de sucre roux, la quantité de milieu aqueux mise en oeuvre étant de préférence choisie pour que ledit sirop ait une teneur en matière sèche de l'ordre de 40 à 70 % en poids. Cette opération de refonte est effectuée dans un réservoir 1 pourvu à sa partie haute d'une amenée 2 de sucre roux et d'une amenée 3 d'eau chaude. Pour l'obtention d'un sirop homogène, ce réservoir est en outre pourvu de moyens d'agitation 4.

[0015] Le sirop de sucre roux résultant de cette opération de refonte, et qui a habituellement une coloration de 2500-4500 unités ICUMSA (unités internationales) et un trouble de 3000-4000 unités ICUMSA, est ensuite soumis à une opération de phosphatation conjointement avec une opération de floculation. A cet effet, le sirop est extrait à la base du réservoir 1 par un conduit 5 relié à l'aspiration d'une pompe de circulation 6 dont le refoulement est prolongé par un conduit 7 débouchant à la partie supérieure d'un réservoir 8 de phosphatation/floculation. Si besoin est, le sirop est réchauffé, par exemple par échange thermique indirect dans un échangeur de chaleur 9 disposé sur le trajet du sirop entre le réservoir 1 et le réservoir 8. Cet échangeur est choisi pour porter, si besoin est, le sirop à une température suffisante pour qu'au sein du réservoir 8 règne une température de l'ordre de 70° C.

[0016] Dans le réservoir 8, est ensuite introduit un agent floculant. Plus précisément, ce dernier est amené à la partie supérieure du réservoir 8, à partir d'un réservoir 10 d'agent floculant, comportant à sa base un conduit d'extraction 11 relié à l'aspiration d'une pompe de circulation 12 dont le refoulement est raccordé à un conduit 13 aboutissant au réservoir 8. Le réservoir 10 peut être muni de moyens de chauffage (non représentés) tels qu'une chemise interne dans laquelle circule un fluide chaud, par exemple de l'eau chaude ou de la vapeur d'eau, ces moyens de chauffage permettant, dans le cas où l'agent floculant est solide ou pâteux à température ambiante, de l'amener sous forme liquide en vue de son pompage par la pompe 12. Ainsi, si par exemple cet agent floculant est constitué par du NORAMIUM® M2SH dont le point de fusion est de l'ordre de 60° C, les moyens de chauffage sont conçus pour porter ce dernier à une température de l'ordre de 60-65° C. Par ailleurs, la quantité d'agent floculant mise en oeuvre est de l'ordre de 200 à 900 ppm de produit actif par rapport à la matière sèche du sirop de sucre roux ; par exemple dans le cas du NORAMIUM® M2SH cette quantité sera

de préférence de l'ordre de 500 ppm de produit actif par rapport à la matière sèche du sirop.

[0017] Par la suite, on introduit dans le réservoir 8, du lait de chaux (à une concentration de 200 g/l exprimée en CaO) en une quantité de l'ordre de 300 ppm exprimée en CaO par rapport à la matière sèche du sirop, puis de l'acide phosphorique (par exemple une solution à 90 %) jusqu'à neutralisation, soit environ 250 ppm exprimés en acide phosphorique pur et par rapport à la matière sèche du sirop. L'introduction du lait de chaux et de l'acide phosphorique dans le réservoir 8 est réalisée de la même manière que pour l'agent floculant, c'est-à-dire respectivement à partir d'un réservoir 14 de lait de chaux et d'un réservoir 15 d'acide phosphorique, via des conduits d'extraction 16, 17, de pompes de circulation 18, 19 et de conduits 20, 21 raccordés auxdites pompes et aboutissant au réservoir 8.

[0018] On ajoutera que le réservoir 8 et pourvu de moyens d'agitation pour réaliser un brassage violent de son contenu. On précisera également que l'agent floculant pourrait, en variante, être introduit dans le réservoir 8 en même temps ou après le lait de chaux et l'acide phosphorique, la préférence étant toutefois donnée au mode opératoire décrit ci-dessus. Sous l'effet de l'agent floculant, il y a précipitation d'une partie des colorants et des matières solides en suspension. Une grande partie des colorants et matières solides en suspension restants est éliminée par l'opération de phosphatation, le phosphate de calcium formé par la réaction entre le lait de chaux et l'acide phosphorique précipitant avec occlusion desdits colorants et matières en suspension.

[0019] Après un temps de séjour de 10 à 30 mn, de préférence 15 mn, dans le réservoir 8, le sirop ayant subi la floculation/phosphatation est soutiré de ce réservoir 8 par une pompe 22 refoulant dans une unité 23 de microfiltration tangentielle ou d'ultrafiltration tangentielle. Si nécessaire, le sirop ainsi soutiré peut être réchauffé afin que l'opération dans cette unité 23 ait lieu à environ 80° C. La membrane utilisée dans l'unité 23 pourra présenter un seuil de coupure de 10 nm à 1 µm (de préférence de l'ordre de 0,1 µm), le sirop circulant avec une vitesse tangentielle de l'ordre de 1 à 8 m/s (de préférence 4 à 6 m/s) et le débit de perméat étant de l'ordre de 20 à 80 litres/heure.m² de membrane (de préférence 35-50 litres/heure.m² de membrane). A titre de membrane, utilisation peut être faite de membranes en polymères organiques ou en céramiques. De bons résultats ont été obtenus avec une membrane en oxyde de zirconium sur support céramique, fabriquée par la société française TECH-SEP.

[0020] Le perméat issu de l'unité 23 (coloration de l'ordre de 1000-2000 unités ICUMSA et trouble inférieur à 20 unités ICUMSA) est acheminé par un conduit 24 dans un réservoir de stockage 25, à partir duquel il est soutiré par une pompe 26 pour être amené en tête d'une colonne de décoloration à deux étages 27, 28. Ces colonnes sont garnies d'une matière adsorbant les colorants telle que noir animal, charbon actif ou de préféren-

ce une résine de décoloration ; il peut s'agir d'une résine anionique forte sous forme de chlorure (par exemple, résine IRA® 900 de Rohm et Haas). L'opération de décoloration dans cette colonne est de préférence réalisée à 70-90° C, en particulier à 80° C. A la sortie de l'étage 28 de décoloration, le sirop décoloré (coloration < 400 unités ICUMSA) est amené dans un réservoir 29.

[0021] Ce sirop décoloré peut ensuite être transformé soit en sucre cristal, soit en sirop déminéralisé. Dans le premier cas, le sirop est amené par une pompe 30 dans un évaporateur 31, par exemple un évaporateur à flot tombant, puis le sirop concentré est amené par une pompe 32 dans une unité de cristallisation 33 où il subit plusieurs cristallisations successives (trois dans l'exemple illustré sur la figure) pour livrer du sucre cristal et un égout de cristallisation. Dans le second cas, le sirop décoloré est amené, par une pompe 34, du réservoir 29 dans une unité de déminéralisation 35 qui peut par exemple être constituée par une colonne garnie d'un mélange de résines cationique sous forme H⁺ et anionique sous forme OH⁻. Cette colonne en lit mélangé de résines peut être remplacée par deux colonnes remplies l'une de résine cationique sous forme H⁺ et l'autre de résine anionique sous forme OH⁻. Après le traitement de déminéralisation, on obtient un sirop d'une coloration < 20 unités ICUMSA.

[0022] A titre d'exemple, on indiquera que si l'on traite dans les conditions indiquées ci-dessus un sirop de refonte d'une teneur en matière sèche de 50 %, d'une coloration de 3800 unités ICUMSA et d'un trouble de 2000 unités ICUMSA, on obtient en sortie de l'unité de microfiltration tangentielle/ultrafiltration tangentielle un sirop d'une coloration de 1500 unités ICUMSA et d'un trouble < 20 unités ICUMSA, en sortie de l'unité de décoloration un sirop d'une coloration inférieure à 400 unités ICUMSA et en sortie de l'unité de cristallisation ou de déminéralisation un sucre cristal ou un sirop d'une coloration < 20 unités ICUMSA. Ceci montre que le procédé objet de la présente invention permet un raffinage aussi performant que la technique de raffinage conventionnel, mais par mise en oeuvre d'opérations grandement simplifiées.

Revendications

1. Procédé de raffinage d'un sucre brut, notamment de sucre roux provenant de l'industrie sucrière de la canne à sucre, qui se caractérise en ce qu'il comprend les opérations :

- (a) de refonte du sucre brut pour obtenir un sirop de sucre brut,
- (b) de carbonatation ou de phosphatation dudit sirop de sucre brut, et
- (c) de microfiltration tangentielle et/ou d'ultrafiltration tangentielle du sirop de sucre brut ayant subi la carbonatation ou la phosphatation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une opération de floculation faisant appel à un agent floculant, celle-ci étant effectuée simultanément à l'opération (b) ou avant ou après cette opération (b).

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent floculant est un composé d'ammonium quaternaire d'acides gras de suif.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent floculant est un poly-N-acétylglucosamine désacétylé dérivé de la chitine.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 dans lequel l'opération (b) est une phosphatation, caractérisé en ce que l'oxyde de calcium ou le lait de chaux, l'acide phosphorique et l'agent floculant sont mis en oeuvre dans les opérations de phosphatation et de floculation respectivement à raison de 200 à 900 ppm (exprimés en CaO), 200 à 900 ppm (exprimés en H₃PO₄ pur) et 200 à 900 ppm (exprimés en produit actif) par rapport à la matière sèche du sirop de sucre brut.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les opérations de carbonatation ou de phosphatation, de floculation et de microfiltration tangentielle et/ou d'ultrafiltration tangentielle sont mises en oeuvre à une température de 70 à 95° C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre des opérations :

- (d) de décoloration du sirop de sucre résultant de l'opération (c), et
- (e) de cristallisation et/ou de déminéralisation du sirop de sucre résultant de l'opération (d).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Raffination eines braunen Zuckers, insbesondere des Rohzuckers aus der Rohrzuckerindustrie, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die folgenden Operationen umfaßt:

- (a) Einschmelzung des Rohzuckers, um einen Rohzuckersirup zu erhalten,
- (b) Karbonatation oder Phosphatierung des genannten Rohzuckersirups, und
- (c) Tangential-Mikrofiltration und/oder Tangential-Ultrafiltration des Rohzuckersirups nach der Karbonatation oder der Phosphatierung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem eine Ausflockungsoperation mit Einsatz eines Flockungsmittels umfaßt, wobei diese simultan zu der Operation (b) oder vor oder nach dieser Operation (b) durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel eine quartäre Ammonium-Talgfettsäuren-Verbindung ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel ein von Chitin abgeleitetes desacetyliertes Poly-N-Acetylglucosamin ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, bei dem die Operation (b) eine Phosphatierung ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Calciumoxid oder die Kalkmilch, die Phosphorsäure und das Flockungsmittel in den Phosphatierungs- und Ausflockungsoperationen jeweils in einer Menge von 200 bis 900 ppm (ausgedrückt als CaO), 200 bis 900 ppm (ausgedrückt als reines H_3PO_4) und 200 bis 900 ppm (ausgedrückt als aktives Produkt) bezogen auf die Trockensubstanz des Rohzuckersirups benutzt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Operationen der Karbonatation oder der Phosphatierung, der Ausflockung und der Tangential-Mikrofiltration und/oder Tangential-Ultrafiltration bei Temperaturen von 70 bis 95°C durchgeführt werden.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem die folgenden Operationen umfaßt:

- (d) Entfärbung des aus der Operation (c) resultierenden Zuckersirups, und
- (e) Kristallisation und/oder Entmineralisierung des aus der Operation (d) resultierenden Zuckersirups.

Claims

1. A process for refining a raw sugar, particularly raw sugar from the sugar cane sugar industry, characterized in that it comprises the steps of:

- (a) remelting of the raw sugar for obtaining a raw sugar syrup,
- (b) carbonatation or phosphatation of said raw sugar syrup, and
- (c) tangential microfiltration and/or tangential ultrafiltration of the raw sugar syrup, which has been subjected to carbonatation or phosphata-

tion.

2. The process according to claim 1, characterized in that it further comprises a step of flocculation making use of a flocculating agent, said step being performed simultaneously with step (b) or before or after said step (b).

3. The process according to claim 2, characterized in that the flocculating agent is a quaternary ammonium compound of tallow fatty acids.

4. The process according to claim 2, characterized in that the flocculating agent is a deacetylated chitosan poly-N-acetylglucosamine derived from chitin.

5. The process according to any of claims 2 to 4, wherein step (b) is a phosphatation, characterized in that the calcium oxide or lime milk, phosphoric acid and flocculating agent are used in the phosphatation and flocculation steps in an amount of 200 to 900 ppm (expressed in CaO), 200 to 900 ppm (expressed in pure H_3PO_4) and 200 to 900 ppm (expressed in active product) in relation to the dry matter of the raw sugar syrup, respectively.

6. The process according to any of the preceding claims, characterized in that the carbonatation or phosphatation, flocculation and tangential microfiltration and/or tangential ultrafiltration steps are implemented at a temperature of 70 to 95° C.

7. The process according to any of the preceding claims, characterized in that further comprises the steps of:

- (d) decolorization of the sugar syrup resulting from step (c), and
- (e) crystallization and/or demineralization of the sugar syrup resulting from step (d).

