



(11) **EP 2 217 691 B2**

(12) **NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**
Après la procédure d'opposition

- (45) Date de publication et mention de la décision concernant l'opposition:
18.11.2020 Bulletin 2020/47
- (45) Mention de la délivrance du brevet:
14.01.2015 Bulletin 2015/03
- (21) Numéro de dépôt: **08855377.1**
- (22) Date de dépôt: **12.11.2008**
- (51) Int Cl.:
C11D 11/00 (2006.01) C11D 7/34 (2006.01)
C11D 3/34 (2006.01) C11D 1/14 (2006.01)
- (86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2008/052032
- (87) Numéro de publication internationale:
WO 2009/068810 (04.06.2009 Gazette 2009/23)

(54) **PROCEDE DE NETTOYAGE ACIDE DANS L'INDUSTRIE BRASSICOLE**
SÄUREREINIGUNGSVERFAHREN FÜR DIE BRAUINDUSTRIE
ACID CLEANING METHOD IN THE BREWING INDUSTRY

- (84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR
- (30) Priorité: **15.11.2007 FR 0759056**
30.11.2007 FR 0759474
- (43) Date de publication de la demande:
18.08.2010 Bulletin 2010/33
- (73) Titulaire: **ARKEMA FRANCE**
92700 Colombes (FR)
- (72) Inventeurs:
 - **LAFFITTE, Jean-Alex**
F-64200 Biarritz (FR)
- **MONGUILLON, Bernard**
92705 Colombes cédex (FR)
- **STACHURA, Pierre**
F-6180 Courcelles (BE)
- (56) Documents cités:
EP-A2- 0 271 791 EP-A2- 0 395 902
EP-B- 1 311 653 WO-A1-02/10325
DE-T2- 69 217 516 US-A- 4 923 523
US-A1- 2006 035 808
- Remarques:
Le dossier contient des informations techniques présentées postérieurement au dépôt de la demande et ne figurant pas dans le présent fascicule.

EP 2 217 691 B2

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de nettoyage d'une installation utilisée dans la préparation et/ou la conservation de la bière, comprenant les étapes de :

- a) pré-lavage éventuel de l'installation ;
- b) unique étape de lavage acide 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 ;

ladite étape de lavage acide permettant à la fois l'élimination de « pierres de bières » et de couronnes d'amer formées au cours de l'élaboration et/ ou de la conservation de la bière.

[0002] La présente invention concerne également l'utilisation d'une formulation comprenant 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..

[0003] 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.

[0004] À l'issue de ces quatre étapes de préparation, la bière est conditionnée dans des fûts ou dans des bouteilles, voire des canettes.

[0005] 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.

[0006] 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.

[0007] 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 »).

[0008] Or, un aspect primordial lors de la préparation de la bière est de disposer de fûts, récipients, fermenteurs, canalisations et autres dispositifs de transport ou séjour des liquides utilisés dans la préparation desdites bière, 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.

[0009] 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.

[0010] 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*.

[0011] Il doit en outre être compris qu'entre chaque étape de nettoyage, un rinçage à l'eau claire est effectué. Le document US2007/0203049 traite d'un procédé de nettoyage mettant en œuvre un sel formé par une base organique azotée et un acide alcanesulfonique.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014] Un autre objectif encore est de proposer un procédé de nettoyage des installations utilisées lors de la préparation et du stockage de la bière au moyen d'une formulation unique permettant l'élimination des « pierres de bière » et des couronnes d'amer.

[0015] D'autres avantages encore apparaîtront au cours de la description de la présente invention qui suit.

[0016] Les documents US-A-4 923 523 et US 2006/035808 A1 divulguent des formulations à base acide susceptibles de nettoyer et de désinfecter, ainsi que détartrer des surfaces contaminées par des résidus de lait. Parmi les formulations utilisées, certaines contiennent un ou plusieurs acides alcane-sulfoniques, par exemple l'acide méthane-sulfonique.

[0017] 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 méthanesulfonique.

[0018] En effet, il a pu être mis en évidence qu'une formulation à base d'acide méthanesulfonique 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).

[0019] Ainsi, l'utilisation d'une formulation à base d'acide méthanesulfonique 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 méthanesulfonique peut également permettre d'éviter plusieurs opérations de lavages successives et également plusieurs rinçages intermédiaires.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] Ainsi, un premier objet de l'invention consiste en un procédé de nettoyage d'une installation utilisée dans la préparation et/ou la conservation de la bière, comprenant les étapes de :

- a) pré-lavage éventuel de l'installation ;
- b) unique étape de lavage acide 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 ;

ladite étape de lavage acide permettant à la fois l'élimination de « pierres de bières » et de couronnes d'amer formées au cours de l'élaboration et/ ou de la conservation de la bière.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] Le procédé de la présente invention concerne le nettoyage des installations utilisées pour la préparation et le stockage de la bière.

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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. Dans la présente description, le terme « installation » désigne l'ensemble de l'installation ou une ou plusieurs parties seulement de l'installation.

[0030] 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.

[0031] Après l'étape de pré-lavage, le lavage de l'installation est réalisé par circulation d'une formulation comprenant au moins de l'acide méthanesulfonique.

[0032] Ainsi, la formulation de nettoyage comprend au moins de l'acide méthanesulfonique (AMS).

[0033] En règle générale, la formulation comprend de 0,1 % à 100 % en poids d'acide méthanesulfonique, plus généralement de 0,5 % à 90 % en poids, en particulier de 0,5 % à 20 % en poids d'acide méthanesulfonique, 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 l'acide méthanesulfonique, 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, agents épaississants, tensio-actifs, moussants, anti-moussants, et autres connus de l'homme du métier.

[0036] Il a été découvert que l'acide méthanesulfonique tel qu'il vient d'être décrit est efficace pour nettoyer les salissures présentes ou formées dans les installations utilisées lors de la préparation de la bière.

[0037] L'utilisation d'acide méthanesulfonique 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.

[0038] L'acide méthanesulfonique est particulièrement efficace 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 de l'acide méthanesulfonique, 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 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 de l'acide méthanesulfonique 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.

[0046] Après l'étape de lavage à l'aide de la formulation comprenant au moins de l'acide méthanesulfonique, 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 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.

[0048] Selon un autre objet, la présente invention concerne l'utilisation d'une formulation comprenant 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.

[0049] 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.

Exemple 1 : Nettoyage de salissures obtenues à partir d'un moût industriel

a) Étape de création de la salissure type lors de la fermentation :

[0050] 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).

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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 pré lavage

[0055] Une étape de pré lavage 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

[0056] 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.

[0057] Pour chaque condition expérimentale, le test est répliqué au minimum 6 fois (2 fermentations dans 3 séquences de fermentation distinctes).

[0058] De plus, afin de consolider la comparaison relative des tests de nettoyage, il a été décidé de placer systéma-

EP 2 217 691 B2

tiquement 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.

[0059] Les formulations acides utilisées sont les suivantes :

5 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).

10 **[0060]** 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).

15 **-- 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

20 **[0061]** 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

30 **[0062]** 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).

[0063] 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.

35 **[0064]** Contrairement au moût industriel, le niveau de salissure initial est plus faible avec du moût reconstitué et l'étape de pré lavage n'est pas nécessaire ; on effectue donc directement le nettoyage acide, comme à l'étape c) de l'exemple 1.

[0065] 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).

40 **-- 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

45 **[0066]** 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)

50 **[0067]** 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

EP 2 217 691 B2

heures ;

- filtration de la solution liquide et récupération du solide non dissous.

[0068] Ce résidu solide est séché pendant 24 heures à 40°C, puis pesé.

[0069] 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

[0070] 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.

[0071] 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

[0072] 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.

[0073] La solution est ensuite filtrée et le filtrat est analysé pour dosage par spectrométrie ICP des ions calcium présents dans la solution.

[0074] 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

[0075] Ces résultats montrent que l'acide méthanesulfonique est beaucoup plus efficace que l'acide phosphorique pour dissoudre l'oxalate de calcium.

Revendications

1. Procédé de nettoyage d'une installation utilisée dans la préparation et/ou la conservation de la bière, comprenant les étapes de :

- a) pré lavage éventuel de l'installation ;

EP 2 217 691 B2

- b) unique étape de lavage acide 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 ;

5 ladite étape de lavage acide permettant à la fois l'élimination de « pierres de bières » et de couronnes d'amer formées au cours de l'élaboration et/ ou de la conservation de la bière.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'installation comprend un ou plusieurs éléments choisis parmi cuves, fûts, fermenteurs, canalisation, vannes, bouteilles, cannettes.

10 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.

15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la formulation de lavage comprend de 0,1 % à 100 % en poids d'acide méthanesulfonique, plus généralement de 0,5 % à 90 % en poids, en particulier de 0,5 % à 20 % en poids, et plus particulièrement de 0,5 % à 5 % en poids d'acide méthanesulfonique.

20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la formulation de nettoyage comprend en outre un ou plusieurs additifs, solvants, biocides et autres agents rhéologiques ou de texture, choisis parmi solvants et co-solvants, acides organiques ou minéraux, agents épaississants, tensio-actifs, moussants, anti-moussants.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le nettoyage acide avec la formulation comprenant au moins un acide méthanesulfonique est réalisé à une température comprise entre 0°C et 100°C, plus généralement comprise 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 cannettes) de la bière.

30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes de nettoyage d'une installation de préparation et/ou de conservation de la bière, comprenant les étapes de :

- a) prélavage éventuel de l'installation à l'aide d'une solution alcaline diluée ;
- b) unique étape de lavage acide 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 ;

35 ladite étape de lavage acide permettant à la fois l'élimination de « pierres de bières » et de couronnes d'amer formées au cours de l'élaboration et/ ou de la conservation de la bière.

40 8. Utilisation d'une formulation comprenant 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.

Patentansprüche

45 1. Verfahren zur Reinigung einer bei der Herstellung und/oder Konservierung von Bier verwendeten Anlage, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- a) gegebenenfalls Vorwaschen der Anlage;
- b) einmaliger Säurewaschschritt der Anlage durch Zirkulieren einer wirksamen Menge einer Formulierung, die mindestens Methansulfonsäure umfasst, in der Anlage und
- c) Spülen der Anlage durch Zirkulieren einer Spüllösung,

50 wobei der Säurewaschschritt die gleichzeitige Beseitigung von "Biersteinen" und Heferingen, die sich bei der Herstellung und/oder Konservierung von Bier bilden, gestattet.

55 2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Anlage ein oder mehrere aus Bottichen, Fässern, Fermentern, Rohrleitungen, Ventilen, Flaschen und Dosen ausgewählte Elemente umfasst.

EP 2 217 691 B2

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Vorwaschen mit einer wässrigen Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxid durchgeführt wird.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Waschformulierung 0,1 bis 100 Gew.-% Methansulfonsäure, allgemeiner 0,5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 20 Gew.-% und spezieller 0,5 bis 5 Gew.-% Methansulfonsäure umfasst.
- 10 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Reinigungsformulierung ferner ein oder mehrere Additive, Lösungsmittel, Biozide und andere Rheologie- oder Texturmittel, ausgewählt aus Lösungsmitteln und Cosolventien, organischen oder anorganischen Säuren, Verdickungsmitteln, Tensiden, Schaummitteln und Antischaummitteln, umfasst.
- 15 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Säurereinigung mit der Formulierung, die mindestens eine Methansulfonsäure umfasst, bei einer Temperatur zwischen 0°C und 100°C, allgemeiner zwischen 5°C und 40°C, typischerweise zwischen 5°C und 20°C, in dem Fermenter oder Schutzreaktor und zwischen 60°C und 80°C in den Verpackungsbehältern (Fässern, Flaschen oder Dosen) für Bier durchgeführt wird.
- 20 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Reinigung einer Anlage zur Herstellung und/oder Konservierung von Bier, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
- a) gegebenenfalls Vorwaschen der Anlage mit einer verdünnten alkalischen Lösung;
b) einmaliger Säurewaschschritt der Anlage durch Zirkulieren einer Formulierung, die mindestens Methansulfonsäure umfasst, in der Anlage und
c) Spülen der Anlage durch Zirkulieren von Wasser,
- 25 wobei der Säurewaschschritt die gleichzeitige Beseitigung von "Biersteinen" und Heferingen, die sich bei der Herstellung und/oder Konservierung von Bier bilden, gestattet.
- 30 8. Verwendung einer Formulierung, die mindestens Methansulfonsäure umfasst, zur Beseitigung von "Biersteinen" und Heferingen, die sich bei der Herstellung und/oder Konservierung von Bier bilden.

Claims

- 35 1. Process for the cleaning of an installation used in the preparation and/or the storage of beer, comprising the steps of:
- a) optional pre-washing of the installation;
b) single step of acid washing of the installation by circulation in said installation of an effective amount of a formulation comprising at least methanesulfonic acid; and
40 c) rinsing of the installation by circulation of a rinsing solution;
- said acid washing step allowing both the elimination of "beer stones" and of yeast rings formed during the preparation and/or the storage of beer.
- 45 2. Process according to Claim 1, wherein the installation comprises one or more elements chosen from among tanks, barrels, fermenters, drains, valves, bottles, beer cans.
3. Process according to Claim 1 or 2, wherein the pre-washing step is carried out with an aqueous solution of potassium hydroxide or sodium hydroxide.
- 50 4. Process according to any one of the preceding claims, wherein the washing formulation comprises from 0.1% to 100% by weight of methanesulfonic acid, more generally from 0.5% to 90% by weight, in particular from 0.5% to 20% by weight, and more particularly 0.5% to 5% by weight of methanesulfonic acid.
- 55 5. Process according to any one of the preceding claims, wherein the cleaning formulation further comprises one or more additives, solvents, biocides and other rheological agents or texturing agents, selected among solvents and co-solvents, organic or inorganic acids, thickeners, surfactants, foaming agents and anti-foaming agents.

EP 2 217 691 B2

6. Process according to any one of the preceding claims, wherein the acid cleaning with the formulation comprising at least one methanesulfonic acid is carried out at a temperature of between 0°C and 100°C, more generally between 5°C and 40°C, typically between 5°C and 20°C in the fermenter or the storage vessel, and between 60°C and 80°C in the packaging containers (barrels, bottles or beer cans) for the beer.

5

7. Process according to any one of the preceding claims for the cleaning of an installation for the preparation and/or the storage of beer, comprising the steps of:

10

a) optional pre-washing of the installation using a diluted alkaline solution;

b) single step of acid washing of the installation by circulation in said installation of a formulation comprising at least methanesulfonic acid; and

c) rinsing of the installation by circulation of water;

15

said acid washing step allowing both the elimination of "beer stones" and of yeast rings formed during the preparation and/or the storage of beer.

8. Use of a formulation comprising at least methanesulfonic acid for the elimination of "beer stones" and of yeast rings formed during the preparation and/or the storage of beer.

20

25

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 20070203049 A [0011]
- US 4923523 A [0016]
- US 2006035808 A1 [0016]