



NUMERO DE PUBLICATION : 1004513A3

NUMERO DE DEPOT : 8800799

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C13K

Date de délivrance : 08 Décembre 1992

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 11 Juillet 1988 à 10h45
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ROQUETTE FRERES Société Anonyme
62136 LESTREM(FRANCE)

représenté(e)(s) par : DEBRABANDERE René, BUREAU DE RYCKER, Arenbergstraat, 13 - B
2000 ANTWERPEN.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION DE SIROPS DE FRUCTOSE A PARTIR DE MATIERES PREMIERES VEGETALES CONTENANT DE L' INULINE.

INVENTEUR(S) : Roquette Marc, rue Gabriel Bouveur 30, 59130 Lambersart (FR);Dufлот Pierrick, rue des Mioches 155, 62136 Lestrem (FR);Delobeaу Didier, rue de la Rose 40, 59660 Merville (FR)

Priorité(s) 17.07.87 FR FRA 8710170

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 08 Décembre 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L
Directeur

Procédé de préparation de sirops de fructose à partir
de matières premières végétales contenant de l'inuline

5 La présente invention a pour objet un procédé de
préparation de sirops de fructose à partir de matières
premières végétales contenant de l'inuline.

On rappelle que l'inuline est un polyfructane com-
posé d'unités anhydrofructofuranose et d'une unité anhydre
10 glucose terminale, reliées par des liaisons β -2,1 ; ces
polyfructanes se rencontrent dans certains végétaux,
notamment le dahlia (*Dahlia* sp.), la chicorée (*Cichorium*
intybus) et le topinambour (*Helianthus tuberosus*) qui sont
toutes trois des plantes de la famille des compositae. Les
15 polyfructanes constituent les substances glucidiques de
réserve de ces plantes et représentent environ 70 à 80% de
la matière sèche de leur appareil végétatif souterrain.

Leur degré de polymérisation est variable selon
les espèces. Il est par exemple plus grand dans le cas de
20 la chicorée (25 à 30 unités) que dans le cas du topinam-
bour (5 à 10 unités) ; il varie également, à l'intérieur
d'une même espèce, selon le degré de maturité de la
plante.

Par hydrolyse acide ou enzymatique, ces polyfruc-
25 tanes peuvent régénérer leur motif de base et fournir par
conséquent des sirops riches en fructose ; or on sait que
les sirops riches en fructose constituent un produit hau-
tement apprécié dans de nombreuses applications telles que
la fabrication du fructose cristallisé et celle de pro-
30 duits diététiques (confitures, jus de fruits et autres) ;
ils fournissent par hydrogénation des sirops riches en
mannitol et sorbitol.

Les sirops riches en fructose sont traditionnel-
lement obtenus par enrichissement chromatographique de
35 saccharose inverti ou par isomérisation enzymatique de
sirops riches en glucose.

Pour confectionner ces sirops, les matières premières qui se sont imposées sont, pour le saccharose, la canne à sucre ou la betterave sucrière, et pour les sirops riches en glucose, les plantes riches en amidon et notamment le maïs, le blé et la pomme de terre.

Or ces plantes poussent mal ou ne poussent pas du tout sous certains climats ou sur certains sols pauvres. Le topinambour, par contre, est une plante très rustique s'accommodant fort bien de conditions difficiles.

10 Malheureusement, l'exploitation de cette plante s'est toujours heurtée aux difficultés de tirer parti économiquement de ses réserves glucidiques.

En effet, si, dans le cas des plantes saccharifères, on peut isoler facilement à l'état pur le saccharose grâce à sa faible solubilité et sa bonne aptitude à la cristallisation et si, dans le cas des plantes riches en amidon, celui-ci est aisément séparé des protéines, sels minéraux et substances cellulosiques qui l'accompagnent dans la graine ou le tubercule, il en va tout autrement pour l'inuline contenue dans les compositae en général et dans le topinambour en particulier.

L'inuline, lorsque sa masse moléculaire est suffisamment élevée, comme c'est le cas dans la racine de chicorée, présente la particularité d'être soluble dans l'eau à chaud et relativement insoluble à froid ; on a donc proposé d'extraire l'inuline en faisant agir de l'eau chaude sur un broyat de racines de chicorée. Après filtration à chaud, les sirops de diffusion ainsi obtenus étaient refroidis pour laisser cristalliser l'inuline.

30 Celle-ci était alors obtenue sous une forme purifiée, c'est-à-dire débarrassée d'une partie des impuretés organiques et minérales solubles présentes dans les racines.

L'hydrolyse de cette inuline, conduisant à un sirop riche en fructose ne contenant pas trop d'impuretés, est donc relativement facile à purifier.

Ce procédé, qui est connu sous le nom de procédé de CROOKEWITT, souffre d'inconvénients majeurs, résidant dans le fait

- 5 - d'une part, que les plantes produisant cette inuline à poids moléculaire élevé et insoluble à froid sont essentiellement la chicorée et le dahlia (le topinambour, qui ne possède que peu d'inuline à haut poids moléculaire, ne saurait être traité par cette méthode), toute l'inuline contenue dans ces plantes ne se
10 trouvant toutefois pas sous forme de polyfructanes de poids moléculaire élevé, mais aussi en partie sous forme de polymères de poids moléculaires faibles qui demeurent solubles dans l'eau froide, le procédé de CROOKEWITT ne permettant donc pas de récupérer toute
15 l'inuline contenue dans la plante,
- d'autre part, que l'inuline qui n'est pas une molécule bien définie, mais un mélange de polymères plus ou moins lourds, cristallise très mal et, à froid, précipite en donnant des granules de forme indéfinie et non
20 pas des cristaux réguliers, l'inuline formant par conséquent un précipité extrêmement colmatant qui filtre difficilement et qui retient donc beaucoup d'impuretés même après un lavage soigné.

On a donc proposé de purifier l'inuline provenant
25 de plantes riches en inuline, sans l'isoler des sirops de diffusion obtenus par extraction à chaud du broyat de ces plantes.

On a, par exemple (procédé de DUBRUNFAUT), éliminé une partie des impuretés coagulables en traitant par la
30 chaux les sirops de diffusion selon une technique analogue à celle qui est employée en sucrerie et qui est bien connue sous le nom de carbonatation-décarbonatation.

Après filtration, ces sirops d'inuline débarrassés d'une partie des matières coagulables en milieu alcalin
35 sont hydrolysés par traitement à l'acide et à la chaleur puis traités à nouveau par la chaux pour précipiter le

fructose sous forme de fructosate de calcium. Après filtration et lavage du gâteau de fructosate de calcium ainsi débarrassé de la majeure partie des impuretés organiques et minérales, le fructose est régénéré sous forme de sirop
5 par injection de gaz carbonique dans les bouillies aqueuses de fructosate de calcium, le carbonate de calcium formé étant éliminé par filtration.

Cette méthode qui permet d'obtenir des sirops de fructose d'une pureté satisfaisante, est malheureusement
10 très lourde et conduit à de mauvais rendements car le fructose est facilement dégradé par l'environnement alcalin inhérent au procédé.

On a également tenté d'éliminer les impuretés organiques et minérales extraites en même temps que l'inuline par des traitements de déminéralisation à l'aide de
15 matériaux échangeurs d'ions.

C'est ainsi qu'après hydrolyse des sirops bruts d'inuline et filtration des matières insolubles qu'ils contiennent, ces sirops sont percolés successivement au
20 travers d'un lit de résines cationiques fonctionnant dans le cycle hydrogène, puis au travers d'un lit de résines anioniques fonctionnant dans le cycle hydroxyle.

Ce procédé permet d'obtenir des sirops de fructose très purs mais il présente deux inconvénients :

- 25 - la charge d'impuretés des hydrolysats d'inuline est si grande qu'il faut d'énormes volumes d'échangeurs d'ions pour purifier de petites quantités de sirop,
- la seule régénération des échangeurs d'ions crée une pollution organique et surtout minérale énorme car
30 elle conduit à utiliser et à rejeter dans l'environnement sous forme de sels des quantités d'acide et de base au moins équivalentes à la quantité d'impuretés soustraite des hydrolysats.

Pour réduire cette pollution minérale, on a proposé
35 de procéder à l'hydrolyse de l'inuline contenue dans les sirops de diffusion non plus en y ajoutant une quan-

tité supplémentaire d'acide devant être éliminé après hydrolyse mais en créant cet acide au sein même des sirops de diffusion en remplaçant au moins en partie les cations alcalins qui y sont contenus par des protons, cette substitution s'effectuant commodément à l'aide d'échangeurs de cations.

Cette substitution a certes consisté en une économie importante d'acide et en un soulagement important de la charge de déminéralisation incombant aux résines anioniques de purification mais ne s'est pas révélée décisive pour soulager suffisamment le système de purification par échange d'ions.

De la même façon, les progrès apportés par l'hydrolyse enzymatique qui ne nécessite que l'addition de faibles quantités d'acide et ce, uniquement pour ajuster le pH des sirops de diffusion, n'avaient pas non plus été suffisants pour soulager de façon satisfaisante les systèmes de purification.

On a tenté récemment, pour éviter ce dernier inconvénient, de purifier par ultrafiltration les sirops bruts d'inuline ou leurs hydrolysats (brevet US N° 4.421.852).

L'élimination des impuretés de faible poids moléculaire (sels minéraux essentiellement) est effectuée par une première ultrafiltration réalisée sur un sirop de diffusion contenant de l'inuline non hydrolysée. A ce stade, l'inuline et les impuretés de poids moléculaire élevé ne franchissent pas la membrane et se retrouvent donc dans le rétentat, qui est ensuite hydrolysé par voie enzymatique, ce qui a pour effet de transformer l'inuline en fructose, glucose et oligosaccharides de faible poids moléculaire. Le rétentat hydrolysé est ensuite soumis à une deuxième ultrafiltration et, à ce stade, les saccharides passent la membrane et se retrouvent dans l'ultrafiltrat tandis que les impuretés de haut poids moléculaire (essentiellement les protéines) ne la franchissent pas.

Ce procédé de purification, bien que représentant un progrès important en ce qu'il ne consomme pas de réactifs chimiques et qu'il n'engendre donc pas de pollution supplémentaire, ne donne cependant pas entièrement satisfaction car les concentrations en fructose des solutions aqueuses obtenues sont très faibles. La technique employée est également très complexe et elle est difficile à maîtriser. De même, la purification réalisée n'est que très partielle.

10 L'invention a donc pour but de fournir un procédé de préparation de sirops de fructose à partir de matières premières végétales contenant de l'inuline répondant mieux que ceux qui existent déjà aux diverses exigences de la pratique.

15 Or, la Société Demanderesse a eu le mérite de trouver qu'il est possible de préparer en quantités industrielles, avec un degré de pureté élevé, pendant une période prolongée et à faible coût, des sirops de fructose à partir de plantes contenant de l'inuline, en soumettant à un fractionnement chromatographique un hydrolysât brut d'inuline obtenu à partir de la matière première végétale, ce grâce à quoi la majeure partie des impuretés non glucidiques contenues dans ledit hydrolysât est éliminée, aucun traitement notamment de régénération et de nettoyage de 20 l'adsorbant utilisé n'étant nécessaire.

Ce résultat est d'autant plus surprenant et inattendu que le fractionnement chromatographique des mélasses --autre matière première végétale-- en vue de la récupération du saccharose, conduit à un rapide encrassement des résines utilisées à titre d'adsorbant par l'importante charge protéique et minérale de la matière première entraînant des arrêts pour régénération et nettoyage.

30 Il s'ensuit que le procédé de préparation de sirops de fructose à partir de matières premières végétales contenant de l'inuline, est caractérisé par le fait que l'hydrolysât obtenu par hydrolyse de l'inuline contenue

dans la matière première végétale et préalablement extraite de celle-ci, est soumis à un fractionnement chromatographique à l'aide d'un adsorbant.

Cet adsorbant est choisi préférentiellement parmi
5 les résines cationiques réticulées au divinylbenzène (ou DVB) et les zéolithes, ledit adsorbant, dans la mesure où il s'agit d'une résine cationique réticulée au DVB, étant fortement acide et chargé en ions de nature essentiellement alcaline ou alcalino-terreuse de façon à être en
10 équilibre ionique avec la composition de l'hydrolysate traité.

De préférence, la résine cationique est mise en équilibre ionique avec l'hydrolysate traité par mise en contact, préalablement au fractionnement chromatographique, avec une fraction dudit hydrolysate ou une solution
15 saline se rapprochant de la composition saline dudit hydrolysate.

Mises à part les susdites dispositions, l'invention vise encore d'autres aspects dont il sera plus explicitement question ci-après.
20

Et elle pourra être bien comprise à l'aide du complément de description qui suit et des exemples relatifs à des modes de réalisation avantageux ainsi que des dessins dans lesquels :

- 25 - les figures 1 et 2 montrent schématiquement deux installations susceptibles d'être utilisées pour le fractionnement chromatographique prévu par le procédé conforme à l'invention.
- la figure 3 est un diagramme montrant deux courbes K_1
30 et K_2 traduisant le fonctionnement de l'installation selon la figure 1.

Se proposant, par conséquent, de préparer des sirops de fructose à partir de matières premières contenant de l'inuline, conformément à l'invention on s'y prend
35 comme suit ou de façon équivalente.

Des racines ou tubercules de végétaux contenant de

l'inuline, notamment de chicorée ou de topinambour, sont lavés et broyés ou découpés en morceaux d'une taille de 1 à 2 mm de façon à ce que l'inuline puisse en être facilement extraite.

5 Ces broyats sont avantageusement soumis à un traitement thermique de l'ordre de 20 minutes à 100°C destiné à inactiver les enzymes naturellement présentes dans les plantes et qui pourraient, dans la suite du procédé, donner naissance à des composés colorés ou à des produits de
10 transformation du fructose.

L'extraction de l'inuline peut être effectuée ensuite par de l'eau chaude de façon continue ou discontinue, à co-courant ou à contre-courant, l'extraction à contre-courant étant préférée, les installations utilisées
15 étant analogues à celles employées couramment dans l'industrie du sucre et appelées diffuseurs.

Durant l'opération d'extraction, on maintient la température dans le diffuseur à au moins 60°C.

Les pulpes résultant de cette opération peuvent
20 être pressées et séchées pour servir d'aliments aux ruminants.

Les sirops de diffusion qui contiennent la majeure partie (de préférence au moins 80%) de l'inuline comportée par la matière première, peuvent renfermer jusqu'à 15% de
25 matières sèches ; on peut les soumettre à un traitement de coagulation à la chaux pour éliminer certaines impuretés.

Les impuretés insolubles sont ensuite éliminées, de préférence par filtration ou centrifugation.

Les sirops de diffusion ainsi traités sont alors
30 hydrolysés.

L'hydrolyse est effectuée de manière connue en soi, par voie chimique ou enzymatique.

Dans le cas de l'hydrolyse par voie chimique, on ajoute un acide, de préférence de l'acide chlorhydrique,
35 pour ajuster le pH des sirops de diffusion à une valeur

comprise entre 2,0 et 3,0 et on porte la température de ces sirops en général à une valeur supérieure à au moins 70°C durant un temps qui peut varier de 5 à 30 minutes environ.

5 Dans le cas de l'hydrolyse enzymatique, qui peut être continue ou discontinue, on peut utiliser des inulases (connues pour leur aptitude à dégrader l'inuline en fructose) provenant par exemple de Kluyveromyces, de Candida, de Pischia, d'Aspergillus, de Fusarium, de Penicillium, d'Achromobacter, d'Acétobacter.

10 De préférence, on utilise l'enzyme commercialisée par la Société NOVO sous la marque "NOVOZYME 230".

Dans le cas de cette enzyme, on en utilise généralement une quantité représentant de 1000 à 2000, de préférence de 1300 à 1700 et, plus préférentiellement, de l'ordre de 1500 unités par kg de matières sèches de sirop de diffusion.

Le pH des sirops est ajusté pour l'hydrolyse à environ 4,5 à 5 et leur température à environ 55°C.

20 La durée de l'hydrolyse dans ces conditions est généralement de 24 heures.

Quelles que soient l'hydrolyse retenue et la manière dont on la conduit, on la poursuit de préférence jusqu'à l'obtention d'au moins 80% de monosaccharides par rapport aux glucides totaux.

25 Après hydrolyse, les sirops sont filtrés et concentrés jusqu'à une matière sèche voisine de 40 à 60%. Ce sont les sirops ainsi concentrés qui sont soumis au fractionnement chromatographique.

30 Le fractionnement chromatographique peut être effectué de manière connue en soi, de façon discontinue ou continue (à lit mobile simulé) sur des adsorbants choisis parmi les résines cationiques réticulées au DVB, fortement acides et chargées en ions de nature essentiellement alcaline ou alcalino-terreuse de façon à être en équilibre
35 ionique avec la composition des hydrolysats d'inuline à

purifier et qui contiennent essentiellement des ions de cette nature.

On peut également avoir recours à une zéolithe.

Lorsque le fractionnement chromatographique est
5 réalisé en discontinu, on peut avoir recours à l'installation montrée à la figure 1 et décrite à l'exemple 1.

De préférence toutefois, l'étape de fractionnement chromatographique est effectuée en continu, notamment à l'aide de l'installation montrée à la figure 2 et décrite
10 à l'exemple 2, cette installation mettant en oeuvre le procédé décrit dans le brevet US N° 4.422.881.

De préférence, la résine cationique forte retenue à titre d'agent adsorbant, présente un taux de réticulation de divinylbenzène d'environ 4 à 12%.

15 Elle est mise en équilibre ionique avantageusement par contact avec une fraction de l'hydrolysate d'inuline à purifier ; puis elle est rincée à l'eau avant le fractionnement chromatographique proprement dit.

On obtient ainsi, d'une part, des sirops de fructose présentant une teneur en impuretés non glucidiques d'environ 1 à environ 10% par rapport à la matière sèche et, d'autre part, un sirop résiduel dont la teneur en sucres est inférieure à 60% sur matières sèches, le complément à 100% étant constitué essentiellement de sels
20 minéraux, de protéines et de matières colorantes.

La composition du sirop résiduel se rapproche de celle d'une mélasse de sucrerie ; il peut donc trouver des utilisations dans les mêmes secteurs que les mélasses, à savoir essentiellement les industries de fermentation et
30 d'alimentation du bétail.

En vue de retirer les impuretés restantes, les sirops de fructose ainsi obtenus peuvent ensuite être soumis à un traitement complémentaire de purification, consistant par exemple en une décoloration par du noir animal ou du charbon végétal et/ou une résine adsorbante
35 ainsi qu'en une déminéralisation complémentaire sur

résines échangeuses de cations et d'anions.

Par concentration à plus de 70% de matières sèches, on obtient des sirops de fructose incolores et inodores.

5 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Fractionnement chromatographique d'un hydrolysât brut d'inuline de chicorée.

10 Quatre kilogrammes de racines fraîches de chicorée sont broyés en morceaux d'environ 2 mm. Ce broyat est dispersé dans une cuve contenant 6 litres d'eau et est maintenu en suspension par agitation à 80°C durant une heure.

La bouillie obtenue est ensuite filtrée à chaud ;
15 le gâteau de filtration est rincé par 2 litres d'eau à 80°C, puis pressé pour en exprimer le maximum de liquide.

On obtient ainsi environ 10 litres de sirop de diffusion brut contenant 600 g de matières sèches d'hydrates de carbone ainsi qu'environ 150 g de matières sèches
20 d'impuretés essentiellement sous forme de sels minéraux, protéines et matières colorées.

A ce jus de diffusion maintenu à 80°C, on ajoute de la chaux jusqu'à obtenir un pH de 10,5, puis on y injecte du gaz carbonique pour amener le pH à 8,0 environ.

25 Le précipité de carbonate de calcium et de matières organiques coagulées (traitement de carbonatation-décarbonatation) qui se forme, est séparé du jus de diffusion par filtration, notamment sur terres de diatomées.

Le pH de ce jus, qui est limpide mais coloré, est
30 ensuite amené à pH 5,0 par de l'acide chlorhydrique ; sa température est portée à 55°C ; on y introduit ensuite 1200 unités d'inulase de la marque "NOVOZYME 230" commercialisée par NOVO Danemark. L'hydrolyse est poursuivie durant 24 heures ; on concentre ensuite le sirop brut de
35 fructose ainsi obtenu jusqu'à une teneur en matières sèches de 50% environ ; le volume du sirop concentré est

d'environ 1200 ml.

On le soumet au fractionnement chromatographique dans l'installation montrée figure 1.

Celle-ci comporte une colonne 1 de verre à double
5 enveloppe 2 d'une capacité de 350 ml et de deux mètres de
hauteur ; elle est chargée de 350 ml de résine cationique
forte montrée en R, vendue sous la dénomination "DUOLITE C
204" par la Société Duolite ; la double enveloppe de la
colonne est alimentée en eau thermostatée par l'embout 3,
10 cette eau sortant par l'embout 4, de façon à ce que la
température de la résine soit maintenue à 80°C.

La résine est équilibrée par percolation de 3500
ml du sirop de diffusion brut de façon à la saturer en
ions positifs contenus dans le sirop ; pour cette percola-
15 tion, le sirop de diffusion est amené au sommet de la
colonne au niveau d'un embout 5 par une canalisation 6 ;
par la même canalisation, on amène ensuite de l'eau de
rinçage. La percolation et le rinçage s'effectuent à un
débit d'environ 3 volumes de liquide par volume de lit de
20 résine et par heure. On utilise pour le rinçage, 1000 ml
d'eau. Les liquides sortent de la colonne par un embout 7.

Ce dernier est relié par une canalisation 8

- à un réfractomètre différentiel 9 permettant de mesu-
rer l'indice de réfraction du liquide issu de la co-
25 lonne et, par là même, de détecter la présence de
matières solubles, et
 - à un détecteur U.V. montré en 10 fonctionnant à 280
nm de façon à détecter les matières azotées et colo-
rées,
- 30 le réfractomètre 9 et le détecteur 10 étant disposés en
série.

La colonne de résine une fois équilibrée est prête
pour la séparation par fractionnement chromatographique
des impuretés à fort et à faible poids moléculaire conte-
35 nues dans l'hydrolysate brut d'inuline.

Pour ce faire, on injecte au sommet de la colonne

1 ml de l'hydrolyat brut concentré dont la densité est 1,2; on élue immédiatement après par de l'eau chaude à un débit de 140 ml/heure tout en maintenant la température de la double enveloppe à 80°C. C'est au bout d'environ 50 minutes qu'apparaît à la sortie de la colonne un éluat contenant les impuretés non glucidiques (matières solubles) de faible et de fort poids moléculaire ; cet éluat est détecté grâce au réfractomètre ; il est recueilli dans un premier récipient 11 vers lequel il est dirigé par un embranchement 8a de la canalisation 8 grâce à un robinet à trois voies 12.

La variation de la teneur en matières sèches de l'éluat en fonction de la quantité x , exprimée en ml, d'éluat recueilli, est matérialisée par une courbe K_1 représentant sur le diagramme de la figure 3 la variation y_1 (échelle arbitraire) de la lecture réfractométrique (réfractomètre 9) en fonction de x .

Cette courbe K_1 passe par un minimum repéré par M_1 et correspondant à la fin de l'élution des impuretés non glucidiques.

Le minimum M_1 est atteint lorsqu'un volume de 77 ml d'éluat a été recueilli.

Ce volume de 77 ml correspond à une première fraction F_1 contenant les impuretés non glucidiques.

A partir du minimum M_1 , l'éluat est dirigé après manoeuvre du robinet 12 par une canalisation 8b sur un récipient 13 dans lequel est donc recueillie une seconde fraction F_2 constituée par le sirop de fructose recherché.

Cette deuxième fraction est complètement recueillie à partir du moment où la courbe K_1 a atteint un second minimum M_2 .

Le volume de cette deuxième fraction est de 63 ml.

La variation y_2 de la densité optique (échelle arbitraire) à 280 nm de l'éluat, toujours en fonction de la quantité x d'éluat recueilli, mesurée par le détecteur 10, est matérialisée par une courbe K_2 montrée sur le dia-

gramme de la figure 3.

La courbe K_2 comporte une partie plate d'extrémités a et b correspondant à l'élution des matières colorées (saturation du détecteur) ; la partie d'extrémités c et d de la courbe K_2 qui fait suite à la partie a-b correspond à l'élution des protéines (les sels ne sont pas détectés).

Avant fractionnement, le millilitre de sirop soumis au fractionnement (dont la densité est de 1,2, dont la masse donc de 1,2 g, et qui, par conséquent, comporte 0,6g de matières sèches), répond à l'analyse suivante :

charge ionique : 1,12 meq/ml
protéines (N x 6,25) : 31,2 mg/ml
sucres réducteurs : 0,46 g/ml.

La fraction F_1 répond à l'analyse suivante :
charge ionique totale : 1,052 meq
protéines (N x 6,25) charge totale : 31 mg
sucres réducteurs : traces.

La fraction F_2 répond à l'analyse suivante :
charge ionique totale : 0,056 meq
protéines (N x 6,25) : traces
matières glucidiques, charge totale : 460 mg.

Il s'ensuit que la totalité des matières glucidiques se retrouve dans cette fraction, montrant l'efficacité du procédé selon l'invention.

25 EXEMPLE 2

Fractionnement chromatographique d'un hydrolysât brut d'inuline de topinambour.

Des topinambours sont râpés dans une râpe de marque ALEXANDERWERKE munie d'un outil de 2 mm.

Les râpures obtenues sont traitées à contre-courant par de l'eau chaude à 80°C durant 4 heures en utilisant environ 1250 litres d'eau par tonne de topinambours.

On filtré ensuite la suspension de pulpe ainsi obtenue sur un filtre-presse et on obtient un sirop brut d'inuline contenant 100 g de matières sèches par litre.

Ce sirop est ajusté à pH 4,7, puis on ajoute 0,1

g/l de l'enzyme "NOVOZYME 230" dont il est question plus haut, après avoir porté la température à 55°C.

On poursuit l'hydrolyse durant 20 heures et on obtient un sirop brut d'inuline hydrolysée dont l'analyse
5 est la suivante :

	glucose	9 g/l
	fructose	61,5 g/l
	di- et oligosaccharides	4,5 g/l
	impuretés (sels minéraux,	
10	protéines et matières colorées)	25 g/l.

Ce sirop brut est soumis à une concentration à environ 50% de matières sèches puis à une filtration de sécurité avant de subir un fractionnement chromatographique en continu, avec mise en oeuvre du procédé et de
15 l'installation objets du brevet US 4.422.881.

Cette installation comporte, comme montré figure 2, huit colonnes ou étages C_1 à C_8 ayant chacune une capacité de 15 litres et garnies chacune d'un adsorbant R identique à celui utilisé dans l'exemple 1.

20 L'installation comporte de plus

- des moyens d'alimentation en parallèle, non montrés, de chacune des colonnes, d'une part, en hydrolysats brut d'inuline et, d'autre part, en eau,
- des moyens d'extraction en parallèle, non montrés, de
25 fractions enrichies l'une en matières glucidiques, l'autre en impuretés à éliminer,
- des moyens, non montrés, réalisant la communication de la décharge d'une colonne donnée avec le sommet de la colonne suivante et
- 30 - autant de dispositifs de fermeture que de colonnes, constitués par des électrovannes et dont l'un est montré en 15 entre les colonnes C_3 et C_4 , ces électrovannes étant disposées sur les moyens de communication reliant chaque colonne à la suivante.

35 Elle comprend également trois pompes volumétriques non montrées dont deux assurent l'alimentation de l'ins-

tallation respectivement en hydrolysât brut d'inuline et en eau, la troisième étant placée en aval des moyens d'extraction, en parallèle, des fractions enrichies en matières glucidiques recherchées qui sont le plus fortement adsorbées à l'intérieur des colonnes.

Dans cette description simplifiée de l'installation reprise du susdit brevet américain auquel on se reportera utilement pour plus de détails (le brevet français correspondant porte le N° 79 10563), on n'a décrit que les éléments nécessaires à la compréhension du fonctionnement.

Outre les éléments constitutifs susdits, la figure 2 montre :

- les canalisations d'alimentation, respectivement 16 et 17, en hydrolysât brut d'inuline à purifier et en eau d'élution, et
- les canalisations, respectivement 18 et 19, d'extraction du sirop de fructose purifié, d'une part, et de la fraction contenant la majorité des impuretés, d'autre part.

De par le calage des électrovannes disposées sur les moyens de communication de chaque colonne avec la suivante (dont seule l'électrovanne 15, qui est fermée, est montrée), on établit dans l'installation une zone I de deux étages englobant les colonnes C_4 et C_5 , une zone II de trois étages englobant les colonnes C_6 à C_8 et une zone III de trois étages englobant les colonnes C_1 à C_3 .

Le dispositif de fermeture 15 maintient dans la configuration adoptée, une étanchéité totale entre, d'une part, la zone III et, d'autre part, la zone I.

La zone III est une zone d'exclusion des impuretés à l'extrémité de laquelle (colonne C_3 et canalisation 19) sont récupérés successivement un peu de fructose non désorbé, puis les impuretés exclues, essentiellement composées de protéines, matières colorées et sels minéraux.

La zone I est une zone de désorption du sirop de fructose purifié, zone en tête de laquelle (colonne C_4 et

canalisation 17) est introduite l'eau d'élution et en sortie de laquelle (colonne C₅ et canalisation 18) est récupéré ledit sirop de fructose purifié.

La zone II est une zone d'enrichissement en fructose.

Le dispositif de fermeture 15 assure le sens du passage de la phase liquide sur l'adsorbant sélectif et évite surtout la contamination du sirop de fructose purifié par des impuretés exclues dont la vitesse de migration au sein de la résine est largement supérieure à celle des sucres.

Dans une première phase, on utilise 1200 litres de l'hydrolysât brut d'inuline non concentré pour équilibrer ioniquement les résines de chromatographie. Cet équilibre ionique est obtenu en percolant les 1200 litres d'hydrolysât à travers les huit colonnes de résine branchées en série à un débit de 120 litres/heure ; ces colonnes sont ensuite rincées à l'eau chaude.

Le reste d'hydrolysât est ensuite concentré à 50% de matières sèches en vue d'être soumis au fractionnement chromatographique.

L'installation est alors, du point de vue des zones I, II et III, dans la configuration décrite ci-dessus, la température à l'intérieur des colonnes étant maintenue à 80°C.

Une minuterie, ajustée à 31 minutes 40 secondes assure pour les débits indiqués ci-après une alimentation en eau suffisante pour effectuer la désorption de la quasi-totalité du fructose sur la première colonne de la zone I de désorption, et une alimentation en un volume d'hydrolysât brut d'inuline compatible avec le volume d'adsorbant et sa capacité d'adsorption, de façon à obtenir un sirop de fructose purifié ne contenant pas plus de 10% d'impuretés non glucidiques.

La pureté de ce sirop de fructose est ajustée en fixant à une valeur constante le débit de la pompe non

montrée servant à l'extraction du sirop de fructose purifié.

La sortie des impuretés exclues, constituées principalement par les protéines, sels minéraux et matières colorées, s'effectue à pression atmosphérique et son débit constant résulte de la différence entre les débits d'alimentation (eau et hydrolysât brut d'inuline) et le débit d'extraction du sirop de fructose purifié.

Le fractionnement chromatographique continu se déroule comme suit :

- l'hydrolysât brut d'inuline devant être soumis à la purification est acheminé par la canalisation 16 à un débit de 4,2 l/h,
- l'eau est amenée par la canalisation 17 à un débit de 32,9 l/h,
- le sirop de fructose purifié est récupéré par la canalisation 18 à un débit de 15 l/h,
- les impuretés non glucidiques sont récupérées par la canalisation 19 à un débit de 22,1 l/h,
- toutes les 31 minutes 40 secondes, la minuterie assure vers la droite sur le schéma de la figure 2, le déplacement d'un pas, autrement dit d'une colonne, de toutes les positions d'alimentation et d'extraction ainsi que la fermeture de l'électrovanne assurant le sens du cycle en créant un lit mobile simulé.

En d'autres termes, après 31 minutes 40 secondes de fonctionnement à partir de l'état de l'installation qui vient d'être décrit :

- l'hydrolysât brut est introduit sur la colonne C₂,
- l'eau est introduite sur la colonne C₅,
- le sirop de fructose purifié est récupéré à partir de la colonne C₆,
- les impuretés non glucidiques sont récupérées à partir de la colonne C₄,
- les zones I, II et III englobent respectivement les colonnes (C₅, C₆), (C₇, C₈, C₁) et (C₂, C₃, C₄) et

- la fermeture entre les zones III et I se fait sur la communication entre les colonnes C_4 et C_5 par actionnement de l'électrovanne correspondante.

Après 31 minutes et 40 secondes, un nouveau déplacement vers la droite de toutes les positions est réalisé et ainsi de suite.

Dans ces conditions et après un fonctionnement stable durant une période de deux mois, on obtient les résultats réunis dans le tableau I :

TABLEAU I

	Teneur en % de matières sèches	Densité	Impuretés *	Sucres *	Charge minérale (meq/g)	Glucose **	Fructose **	Oligo- saccharides **
Hydrolysat brut d'inuline concentré	49	1,203	25	75	2,03	12	82	6
Fraction impuretés	5,2	1,022	49,3	50,7	3,72	22,5	64	13,5
Sirop de fructose purifié	8,3	1,033	3	97	0,48	7	92	1

* Proportion en % par rapport à la quantité totale de matières sèches

** Proportion en % par rapport à la quantité totale de sucres.

Il résulte des valeurs réunies dans le tableau I que le sirop de fructose obtenu est d'excellente qualité.

Une partie de ce sirop est ensuite décolorée à l'aide de charbon actif, puis on parfait sa déminéralisation à l'aide d'un lit mélangé de résines échangeuses
5 d'ions anioniques et cationiques.

On concentre ce sirop à 70% de matières sèches.

Le produit final est parfaitement incolore et ne présente pas de mauvais goût.

10

* * *

15

En suite de quoi et quel que soit le mode de réalisation adopté, on dispose ainsi d'un procédé de préparation de sirops de fructose à partir de matières premières végétales contenant de l'inuline dont les caractéristiques
résultent suffisamment de ce qui précède pour qu'il soit inutile d'insister à ce sujet et qui présente, par rapport à ceux qui existent déjà, de nombreux avantages dont

20

- celui de permettre de récupérer par un unique traitement chromatographique d'un hydrolysât brut d'inuline obtenu à partir de la matière première végétale, d'une part, une fraction contenant la majeure partie des sels minéraux et la majeure partie des substances à haut poids moléculaire (colloïdes, protéines, matières colorées) et, d'autre part, une fraction contenant le fructose, le glucose et des oligosaccharides débarrassés de la plus grande
25 partie des impuretés non glucidiques,

25

30

- celui de ne pas consommer de réactifs chimiques,
- celui d'être plus efficace que les procédés existants,
- celui d'utiliser des matériaux (adsorbants) dont l'innocuité et la stabilité sont démontrées et reconnues,
- celui de pouvoir utiliser des installations dont la robustesse et la fiabilité ont été prouvées par l'usage intensif qui en a été fait dans d'autres applications.

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de sirops de fructose à partir de matières premières végétales contenant de l'inuline, caractérisé par le fait que l'hydrolysate obtenu par
5 hydrolyse de l'inuline contenue dans la matière première végétale et préalablement extraite de celle-ci, est soumis à un fractionnement chromatographique à l'aide d'un adsorbant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
10 par le fait que l'adsorbant est choisi parmi les résines cationiques réticulées au divinylbenzène (ou DVB) fortement acides et chargées en ions de nature essentiellement alcaline ou alcalino-terreuse de façon à être en équilibre ionique avec la composition de l'hydrolysate traité.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
15 par le fait que l'adsorbant est choisi parmi les zéolithes.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que la résine cationique est mise en équilibre
20 ionique avec l'hydrolysate par mise en contact, préalablement au fractionnement chromatographique, avec une fraction dudit hydrolysate.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la matière première végétale
25 est constituée par une plante de la famille des compositae, notamment par le topinambour ou la chicorée.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que l'hydrolysate brut d'inuline est obtenu par hydrolyse chimique ou enzymatique appliquée
30 à un sirop de diffusion contenant l'inuline et obtenu par extraction à partir d'un broyat de racines ou tubercules des végétaux constituant la matière première utilisée, l'extraction étant réalisée par de l'eau chaude, de façon continue ou discontinue, à co-courant ou à contre-courant,
35 à une température d'au moins 60°C.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé

par le fait que l'hydrolyse chimique est réalisée à un pH de 2 à 3 et à une température supérieure à 70°C durant un temps pouvant varier de 5 à 30 minutes.

5 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'hydrolyse enzymatique est réalisée à pH 4,5 à 5, à une température d'environ 55°C et sous l'influence d'une inulase provenant par exemple de Kluyveromyces, de Candida, de Pischia, d'Aspergillus, de Fusarium, de Penicillium, d'Achromobacter ou d'Acétobacter.

10 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le fractionnement chromatographique est effectué en continu.

15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le fractionnement chromatographique est effectué en discontinu.

24

FIG. 2.

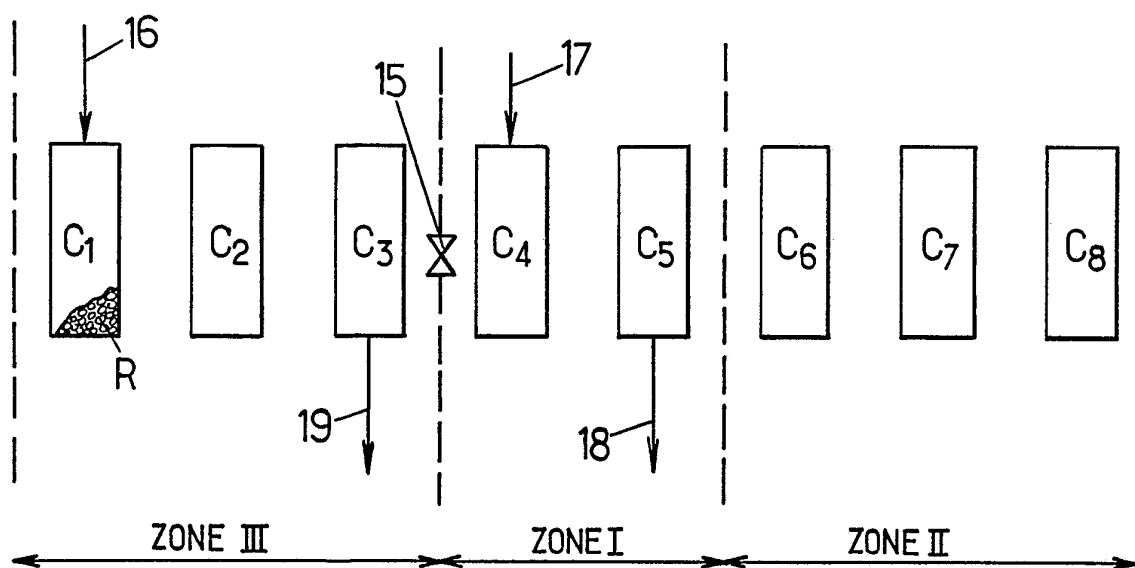


FIG. 1.

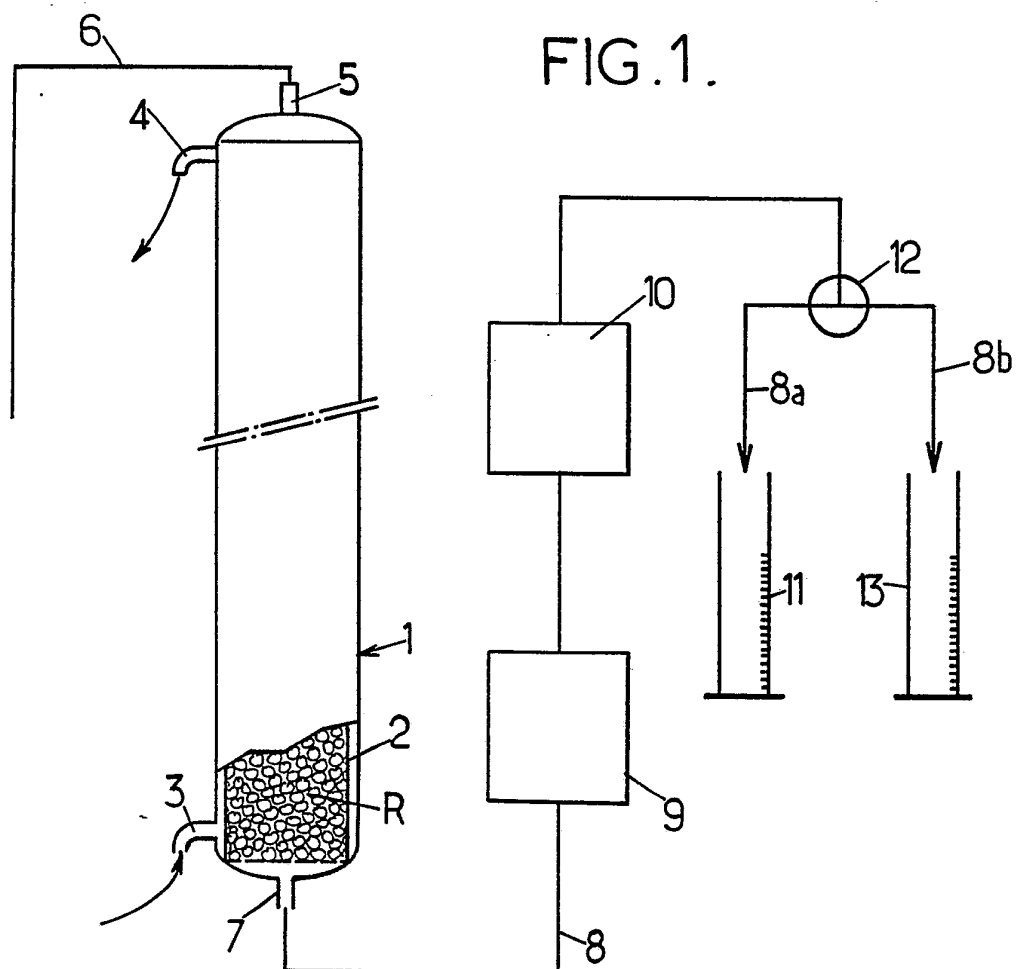
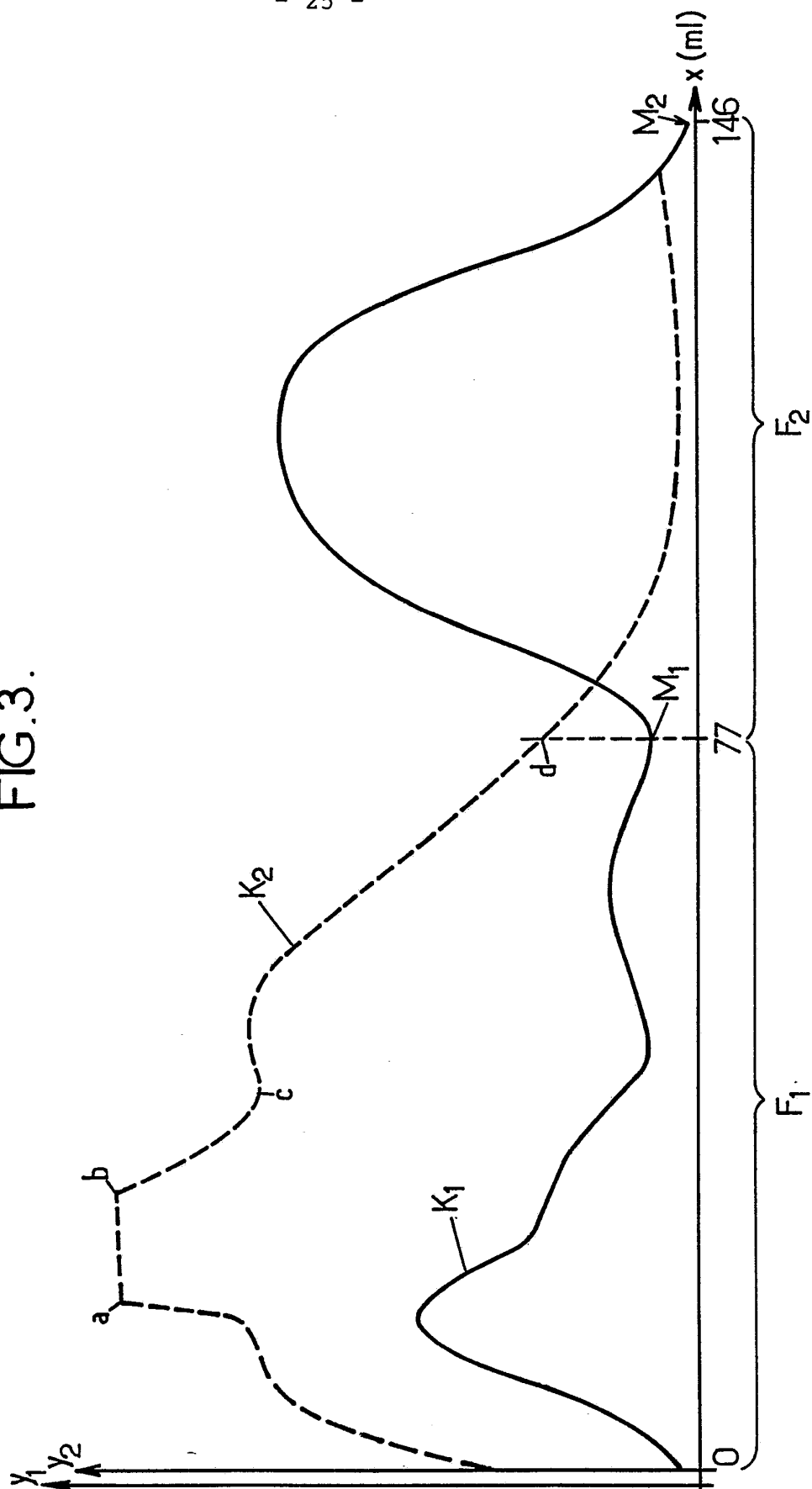


FIG.3.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8800799
B0 3427

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	EP-A-0 126 513 (SUIKER UNIE) * revendications 1,6,7; exemple 1 *	1,2,4,5,6	C13K13/00 C13K11/00
Y	---	1,3	
Y	EP-A-0 115 068 (UNION CARBIDE) * revendications 1,7 *	1,3	
X	US-A-2 753 279 (I.B.CUSHING ET AL.) * revendications 1,6 *	1,2,6,8,10	
X	FR-A-2 474 053 (STAMICARBON) * page 3, ligne 20 - ligne 25; revendications 1-3 *	6,8	
X	EP-A-0 011 350 (STAMICARBON) * page 2, ligne 20; revendications 1-4; exemple 1 *	6,8	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C13K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
LA HAYE 21 MAI 1992		VAN MOER A.M.J.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800799
BO 3427

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

21/05/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-0126513	28-11-84	NL-A-	8301787	17-12-84
		JP-C-	1391294	23-07-87
		JP-A-	59224700	17-12-84
		JP-B-	61047520	20-10-86
		US-A-	4702839	27-10-87

EP-A-0115068	08-08-84	US-A-	4516566	14-05-85
		CA-A-	1202623	01-04-86
		JP-C-	1405983	27-10-87
		JP-A-	59159791	10-09-84
		JP-B-	62011600	13-03-87
		US-A-	4591388	27-05-86

US-A-2753279		Aucun		

FR-A-2474053	24-07-81	NL-A-	8000380	17-08-81

EP-A-0011350	28-05-80	NL-A-	7811389	20-05-80
		US-A-	4277563	07-07-81
