

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 856 067**

②① N° d'enregistrement national : **03 06926**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 07 J 9/00

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 10.06.03.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 17.12.04 Bulletin 04/51.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *NOVANCE Société anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : CHARLEMAGNE DOMINIQUE, BOSTYN STEPHANE, DAGUET DAVID et COIC JEAN PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ PROCÉDE DE RECUPERATION DE STEROLS.

⑤⑦ La présente invention a pour objet l'utilisation d'un produit issu du traitement d'huiles de composés d'origine végétale oléagineuse, pour la récupération de stérols. Elle a également pour objet un procédé de récupération de stérols contenus dans les huiles de composés d'origine végétale oléagineuse. Le procédé est plus particulièrement un procédé de récupération à partir d'un produit issu d'un traitement dans lequel l'huile a subi une étape de transestérification. Ce procédé est tout particulièrement approprié pour la récupération de phytostérols.

**FR 2 856 067 - A1**



## PROCEDE DE RECUPERATION DE STEROLS

La présente invention a pour objet l'utilisation d'un produit issu du traitement  
5 d'huiles de composés d'origine végétale oléagineuse, pour la récupération de stérols.  
Elle a également pour objet un procédé de récupération de stérols contenus dans les  
huiles de composés d'origine végétale oléagineuse. Le procédé est plus  
particulièrement un procédé de récupération à partir d'un produit issu d'un traitement  
dans lequel l'huile a subi une étape de transestérification. Ce procédé est tout  
10 particulièrement approprié pour la récupération de phytostérols.

Les stérols, tels que le  $\beta$ -sitostérol, le stigmastérol, le D7- le stigmastérol, le  
brassicastérol, le D5-avénastérol; le campestérol, leurs dérivés saturés comme le  
sitostanol et le campestanol, ainsi que les tocophérols, sont des composés bien connus  
et dont l'intérêt est sans cesse croissant. En effet, certains d'entre eux sont des agents  
15 favorisant la réduction du taux de cholestérol chez l'homme, ce qui en fait des additifs  
recherchés dans l'alimentation. Ils trouvent aussi une application dans l'industrie de la  
cosmétique, notamment pour leurs propriétés anti-inflammatoires et régénérantes. Par  
ailleurs, ils peuvent constituer des intermédiaires dans la synthèse de composés ayant  
une activité thérapeutique comme les stéroïdes par exemple.

20 On trouve des stérols dans les huiles d'origine végétale mais leur teneur ne  
dépasse pas 1 à 2 % dans les huiles brutes. Or à de telles teneurs et malgré l'intérêt de  
ces composés, il n'est pas économiquement viable de les extraire.

Par contre, lorsque l'on traite des huiles telles que de l'huile de tall pour les raffiner  
par distillation, on obtient des distillats de désodorisation dont la teneur en stérols est  
25 multipliée par 10 par rapport à celle dans les huiles brutes, et leur récupération devient  
alors envisageable.

Ainsi, on connaît la récupération de stérols obtenus après la mise en œuvre d'un  
raffinage dit physique (par distillation) d'huiles, soit par extraction au moyen d'un solvant  
approprié, soit par saponification puis extraction au moyen d'un solvant approprié.

30 Dans un procédé plus récent que celui qui vient d'être mentionné ci-dessus, les  
stérols sont récupérés en mettant en œuvre une étape de transestérification (alcoolise)  
avec un alcool léger comme le méthanol, en présence d'un catalyseur à base d'étain, en  
autoclave à une température de l'ordre de 180 à 220°C. Le produit résultant est ensuite  
soumis à une étape de distillation sous un vide poussé (inférieur à 0,5 mbar) et à une  
35 température relativement élevée (200 à 300°C).

Le document WO 01/32681 décrit un procédé de récupération de stérols à partir  
d'huiles d'origine végétale, dans lequel on cristallise des stérols dans un mélange  
réactionnel issu de la transestérification d'huiles, pour obtenir un produit impur à base

de stérols (84% en poids de stérols), on saponifie le produit impur, puis on cristallise les stérols présents dans le produit de saponification, pour obtenir des stérols de grande pureté. Ce procédé n'est toutefois pas économiquement performant car la première cristallisation, à partir du mélange réactionnel de transestérification est très longue.

5 Dans le document US 4,374,776, il est décrit un procédé de récupération de stérols à partir de résidus de distillation d'une huile ayant subi au préalable une étape (raffinage dit chimique) de clivage, pour l'obtention d'acide, ou de transestérification, pour l'obtention d'esters. Les résidus de distillations sont des résidus à faible teneur en  
10 stérols, moins de 15% en poids, et sont ensuite transestérifiés selon une méthode comparable à celle mentionnée auparavant, puis distillés à nouveau. Le distillat obtenu ne comprend pas plus de 50 % en poids de stérols.

L'inconvénient de ces procédés est qu'il requiert de disposer d'appareillages supplémentaires pour effectuer l'étape de transestérification et de distillation en vue de  
15 récupérer les stérols et cela représente un coût important. En outre, les stérols, surtout sous forme alcool, sont des composés sensibles à la chaleur et le fait de les soumettre à divers traitements thermiques notamment dans des conditions difficiles (vide poussé), représente un risque de voir le rendement de la séparation diminué. Force est de constater qu'aucun des moyens qui ont proposés pour récupérer les stérols ne satisfait à une exigence de rentabilité (productivité, rendement) suffisante.

20 D'autre part, on cherche à valoriser la filière des produits issus des huiles d'origine végétale, c'est à dire à utiliser la plus grande quantité possible de ces produits, de manière rentable, et à détruire par combustion ou mise au rebut, la plus petite quantité de produit. Dans bien des cas une telle valorisation naît d'une identification et d'une optimisation des flux de produits et de sous produits, et d'une utilisation adéquate.  
25 Autrement, les opérations ne sont pas viables économiquement, et il n'y a pas de valorisation. Une telle valorisation a des effets bénéfiques sur l'environnement, notamment, en ce qu'elle limite les mises au rebut ou les combustions de matière. Les opérations décrites ci-dessus... Aucun des traitements qui ont été proposés jusqu'à maintenant n'ont permis une valorisation optimisée.

30 La présente invention a pour objet une valorisation de la filière des produits issus des huiles d'origine végétale, qui ne présente pas les inconvénients mentionnés ci-dessus. Elle a également pour objet un procédé de récupération de stérols ne mettant pas en jeu d'étapes de distillation qui risquent de diminuer le rendement de récupération desdits composés.

35 A cet effet l'invention propose d'utiliser un produit issu du traitement d'huiles de composés d'origine végétale oléagineuse pour la récupération de stérols, caractérisé en ce que le produit utilisé est un résidu lourd issu d'une distillation d'un produit de transestérification de l'huile, ledit résidu comprenant:

- entre 15% et 50 % en poids de stérols,
- et des composés saponifiables.

L'invention propose également un procédé de récupération de stérols à partir d'un produit issu du traitement d'huiles de composés d'origine végétale oléagineuse,

5 caractérisé en ce que:

- le produit utilisé est un résidu lourd issu d'une distillation d'un produit de trans-estérification de l'huile, ledit résidu comprenant entre 10% et 50 % en poids de stérols, et des composés saponifiables, et

- le procédé comprend les étapes suivantes:

- 10 a) on saponifie les composés saponifiables par mise en contact du résidu avec une base en présence d'un solvant comprenant de l'eau et un co-solvant;
- b) on cristallise les stérols sous la forme de particules solides en présence du mélange à un rapport pondéral eau / co-solvant supérieur à 1/1, le cas échéant en ajoutant de l'eau de manière à atteindre ce rapport pondéral, de manière à
- 15 obtenir une dispersion,
- c) on sépare les stérols cristallisés du mélange solvant issu de l'étape b), comprenant les composés saponifiés obtenus, par essorage de la dispersion,
- d) on lave éventuellement les stérols avec un deuxième liquide et l'on élimine ledit liquide par essorage ou centrifugation,
- 20 e) on reproduit éventuellement au moins une fois l'étape d);
- f) on sèche et récupère les stérols.

Il est à noter que le procédé selon l'invention a priori ne pouvait être favorablement envisagé par l'homme du métier. En effet, les résidus traités selon

25 l'invention par saponification ont pour résultat l'obtention d'un mélange dont les caractéristiques sont telles qu'il était loin d'être évident de pouvoir extraire avec un bon rendement les composés souhaités. Ainsi les méthodes classiques de séparation et de filtration présentent des inconvénients importants lors de leur mise en œuvre. Par exemple, un faible débit de passage de la suspension à traiter au travers d'un filtre,

30 d'une toile ou d'une membrane, dû à un colmatage rapide de l'appareil de séparation, ou encore l'utilisation d'un matériel coûteux, comme par exemple des évaporateurs en couche mince, ou des colonnes de distillation qui peuvent être de plus la cause d'une dégradation thermique des composés à séparer, etc. Aucun indice ne permettait donc à l'homme du métier d'envisager une valorisation efficace tant techniquement

35 qu'économiquement.

Mais d'autres buts et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

Ainsi que cela a été indiqué auparavant, le produit valorisé est d'origine végétale oléagineuse. Il s'agit d'une huile d'origine végétale, de préférence oléagineuse.

En tant qu'huile convenable, on peut citer notamment est l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile d'avocat, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de noix de macadamia, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de graines de coton, l'huile de sésame, l'huile de ricin, l'huile de babassu, l'huile de palmiste, l'huile de tung, ou le beurre de karité, seule ou en mélange.

De préférence, on utilise les huiles de colza, tournesol, soja, seules ou en mélange.

Le produit utilisé selon l'invention est un résidu lourd issu d'une distillation d'un produit de transestérification de l'huile ou du mélange d'huiles.

Cette étape de transestérification est réalisée de manière classique en soi. Par exemple, l'huile ou le mélange d'huiles à traiter, est mise en contact avec au moins un alcool saturé comprenant moins de 6 atomes de carbone, de préférence le méthanol ou l'éthanol, en présence d'un catalyseur basique comme les alcoolates (méthylate de sodium par exemple) et les hydroxydes de métal alcalin, comme la soude.

Généralement cette opération est réalisée à une température comprise entre 20 et 60°C.

Le produit issu de cette réaction est ensuite décanté afin de séparer les esters de la phase aqueuse. Les esters peuvent être lavés, séparés du milieu de lavage puis distillés de manière classique, afin de récupérer, avec les produits volatiles (tête de colonne), les esters obtenus, et un résidu de distillation (pied de colonne).

Le résidu de distillation qui est valorisé selon l'invention et utilisé comme produit de départ dans le procédé selon l'invention comprend des stérols à une teneur qui est comprise entre 15 et 50 % en poids. De préférence, la teneur en stérols est comprise entre 15 et 30%, et plus préférentiellement encore entre 20 et 25 % en poids. Le résidu comprend, par ailleurs, des composés saponifiables, qui sont plus particulièrement des acides gras, des esters d'acides gras, des mono-, di- et tri- glycérides. Le résidu peut éventuellement de même comprendre des composés solubles issus de la graine à partir de laquelle l'huile est obtenue, comme par exemple des phospholipides.

La teneur en composés saponifiables est déterminée par des méthodes connues de l'homme du métier, notamment en mesurant l'indice de saponification du résidu. L'indice de saponification est mesuré selon la norme NF T60-206. L'indice de saponification du résidu est généralement compris entre 100 et 200 g de potasse par gramme de résidu, de préférence entre 100 et 150 grammes de potasse par gramme de résidu.

On détaille à présent les étapes du procédé selon l'invention.

5 Selon la première étape du procédé (étape a), le résidu est mis en contact avec une base en présence d'un mélange solvant dans le but de saponifier les composés saponifiables présents dans ledit résidu.

Plus particulièrement, la base est choisie parmi les hydroxydes de métal alcalin ou alcalino-terreux. De préférence, la base est la potasse ou la soude.

10 Par ailleurs, la quantité de base ajoutée durant cette étape a) est supérieure ou égale à la quantité nécessaire pour saponifier la totalité des composés saponifiables présents dans le réactif. La détermination de la teneur en composés saponifiables est faite selon les méthodes connues de l'homme du métier, notamment en mesurant l'indice de saponification.

15 De manière avantageuse, la quantité de base ajoutée est comprise entre la quantité stœchiométrique, c'est-à-dire la quantité suffisante pour que tous les composés saponifiables soient saponifiés, et un excès de 900 % par rapport à la quantité stœchiométrique, de préférence une quantité de base comprise entre la quantité stœchiométrique et un excès de 600 % et idéalement entre la quantité stœchiométrique et 100% excès. Il n'y a en effet pas d'avantage particulier à réaliser cette étape a) en présence d'un excès de base. Au contraire, il peut y avoir des inconvénients à effectuer  
20 cette étape en présence d'un grand excès de base. Ainsi, le mélange réactionnel obtenu à l'issue de cette étape peut voir sa viscosité augmenter de manière importante, ce qui compliquera la mise en œuvre de l'étape ultérieure de séparation des stérols obtenus. Par ailleurs, dans de telles conditions, un phénomène de moussage peut être observé. Le pH élevé du milieu réactionnel en fin de saponification peut également être source de  
25 corrosion des installations si l'excès de potasse est trop important.

De préférence, l'opération est réalisée avec une quantité stœchiométrique de base.

30 L'étape est mise en œuvre en présence d'un mélange solvant. Le mélange solvant comprend de l'eau et un co-solvant. Il est de préférence choisi de telle sorte qu'il solubilise, à une température inférieure ou égale à 20°C, les composés saponifiés et qui ne solubilise pas les stérols.

35 Plus particulièrement, mélange solvant est choisi de telle sorte que la limite de solubilité des composés saponifiables dépasse 90 % en poids, plus particulièrement dépasse 95 % en poids, et de préférence est de 100% en poids, dans une gamme de température comprise entre la température à laquelle est mise en œuvre l'étape a) et 5°C.

D'autre part, solvant est avantageusement choisi de manière à ce que la limite de solubilité des stérols présents soit inférieure à 10% en poids, de préférence inférieure à

5 % en poids dans ledit premier solvant, et cela dans la gamme de température précisée ci-dessus.

Enfin, le solvant est de préférence choisi de telle sorte qu'à la température à laquelle l'étape a) est effectuée, le mélange réactionnel est monophasique.

5 Le co-solvant est partiellement ou totalement soluble dans l'eau. De préférence, la teneur en co-solvant ne dépasse pas la limite de solubilité de ce dernier dans l'eau, dans les mêmes conditions de température que celles énoncées plus haut.

A titre de co-solvant convenable à la réalisation de l'invention, on peut choisir les alcools saturés comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

10 A titre d'exemples de composés susceptibles d'être employés en tant que co-solvant, on peut citer le méthanol, et l'éthanol. Selon un mode de réalisation préféré, si un co-solvant est présent, il est choisi parmi les alcools, l'éthanol étant préféré.

Lors de l'étape a), le rapport pondéral eau / co-solvant du mélange solvant peut varier dans un large domaine, dès l'instant que le mélange réactionnel est  
15 monophasique. Conformément à un mode de réalisation de l'invention, le rapport pondéral eau / co-solvant est au moins de 1/25.

Selon une variante particulièrement intéressante de l'invention, le mélange solvant mis en œuvre lors de l'étape a) est tel que le rapport pondéral eau / co-solvant est supérieur à 1/1, inférieur ou égal à 3/1. De préférence, le rapport pondéral eau / co-  
20 solvant est compris entre 1,5/1 et 3/1, encore plus préférentiellement compris entre 1,5/1 et 2,53/1.

En outre, l'étape a) est effectuée de préférence avec une quantité de solvant correspondant à un rapport pondéral premier solvant / réactif compris entre 2/1 et 10/1, de préférence entre 2/1 et 5/1.

25 Avantagement, l'étape a) est réalisée en mélangeant la base avec le premier solvant. On ajoute ensuite le réactif au mélange obtenu. De préférence on opère de manière à homogénéiser le résidu dans le mélange solvant/base, pour obtenir de préférence un mélange monophasique. Une température de l'ordre de 50°C est par exemple adaptée.

30 L'opération a de préférence lieu sous agitation.

Quant à la température à laquelle la saponification est effectuée, elle est habituellement supérieure à 20°C. De préférence, la réaction est mise en œuvre à la température de reflux du co-solvant, ou du mélange d'eau et de co-solvant. A température de saponification est par exemple d'environ 80°C.

35 L'avancement de la réaction de saponification est habituellement suivi en contrôlant l'indice de saponification du mélange réactionnel, par prélèvement régulier d'échantillons. On poursuit avantagement la réaction jusqu'à ce que au moins 90% des composés saponifiables aient été saponifiés. On considère que ce taux de 90% est

atteint lorsque la valeur de l'indice de saponification atteint un plateau (valeur constante entre deux prélèvements, aux incertitudes près).

5 A l'issue de l'étape a), par exemple lorsque l'indice de saponification n'évolue plus  
de manière substantielle, on cristallise les stérols (étape b), de manière à obtenir une  
dispersion. Cette cristallisation est effectuée à un rapport eau / co-solvant pour le  
mélange solvant supérieur à 1/1. Ainsi, si le rapport pondéral eau / co-solvant du  
10 mélange solvant mis en œuvre dans l'étape a) est inférieur ou égal à 1/1, on introduit de  
l'eau dans le mélange réactionnel, de telle sorte que le rapport pondéral eau / co-solvant  
soit supérieur à 1/1. Il n'est pas exclu d'ajouter de l'eau si le rapport pondéral eau / co-  
solvant du mélange solvant mis en œuvre dans l'étape a) est supérieur à 1/1. De  
préférence, la teneur en eau, avec l'eau éventuellement ajoutée, lors de l'étape b) est  
telle que le rapport pondéral eau / co-solvant est inférieur ou égal à 3/1,  
15 avantageusement, compris entre 1,5/1 et 3/1, de préférence compris entre 1,5/1 et  
2,5/1.

Avantageusement, l'introduction d'eau, si elle a lieu, est effectuée à la température  
du milieu où la réaction de la saponification est effectuée. Il s'agit en général de la  
température de reflux du co-solvant ou du mélange d'eau et de co-solvant. La  
température est par exemple d'environ 80°C.

20 Cette étape est plus spécialement effectuée en portant le mélange obtenu à  
l'étape a), éventuellement après ajout d'eau, à une température inférieure à 20°C, la  
différence de température entre l'étape a) et l'étape b) étant d'au moins 10°C.

Conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, l'étape b) a lieu  
sous agitation, de manière à favoriser l'apparition de particules solides de stérols.

25 Toutefois, l'agitation est de préférence lente, c'est-à-dire de telle sorte que  
l'apparition de mousse, due à la présence de sels d'acides gras (savons) dans le milieu,  
soit limitée. L'agitation permet d'homogénéiser la dispersion tout en évitant d'encapsuler  
les impuretés solubles dans le mélange eau/solvant dans les cristaux en formation.

Par ailleurs, cette étape est de préférence conduite de manière à refroidir  
30 lentement la dispersion, dans le but notamment de favoriser une bonne croissance des  
cristaux, ainsi qu'une pureté appropriée. Par exemple, une baisse de 5 à 10°C par heure  
est un mode de fonctionnement satisfaisant de l'invention.

L'étape c) du procédé est ensuite effectuée en introduisant les stérols cristallisés,  
35 sous forme de dispersion, dans un appareil d'essorage ou de centrifugation. Selon un  
mode de réalisation préféré, il d'agit d'un appareil d'essorage en rotation. La dispersion  
est introduite à une vitesse de rotation  $V_1$ . Dans un premier temps, on introduit tout ou  
partie de la dispersion, la quantité introduite étant telle que l'on obtient un gâteau

d'épaisseur suffisante et uniforme. Dans un deuxième temps on augmente la vitesse de rotation à une vitesse  $V_2$  supérieure à  $V_1$  mais inférieure à une vitesse de colmatage de l'appareil. L'éventuelle partie restante de la dispersion est introduite lors du deuxième temps.

5 L'appareillage d'essorage employé peut être tout type d'appareil disponible sur le marché, susceptible de fonctionner à des vitesses variables et répondant aux normes spécifiques d'utilisation de tels appareils.

Les vitesses de rotation, les vitesses de colmatage, et l'épaisseur du gâteau optimales dépendent à la fois de l'appareil et de la composition de la dispersion à  
10 essorer. L'homme de l'art, au moyen d'essais de routine, pourra déterminer les conditions d'essorage appropriées.

Généralement, cette opération d'essorage a lieu à une température de l'ordre de 0 à 25°C, de préférence de l'ordre de 5 à 18°C.

Selon une variante de l'invention, la dispersion obtenue à l'étape b) est diluée avant  
15 séparation des particules solides, par essorage ou centrifugation. Le diluant employé pour la dilution peut être l'eau, le co-solvant, ou un mélange.

Il peut être recommandé de traiter le milieu solvant comprenant les composés saponifiés, à l'issue de cette étape, afin de recycler le co-solvant récupéré, et éventuellement l'eau. Par exemple, on peut acidifier le milieu solvant liquide séparé par  
20 centrifugation/essorage récupéré puis mettre en œuvre toute méthode de purification, comme par exemple la distillation. Ainsi, en tête de la colonne de distillation sera récupéré soit un mélange eau / co-solvant, au cas où un azéotrope existe, soit le co-solvant. En pied de colonne, les composés saponifiés sont récupérés et détruits, ou valorisés.

25 Une fois l'étape c) de séparation effectuée, on lave éventuellement, lors d'une étape d) le solide obtenu en utilisant un liquide.

Ce qui a été indiqué au sujet de la composition du mélange solvant reste valable pour le liquide de lavage, et ne sera pas repris ici. On peut également utiliser de l'eau sans co-solvant, ou un autre liquide dans lequel les stéroïdes ne sont pas solubilisés, et  
30 qui solubilise les composés saponifiés. De préférence, le lavage du solide obtenu est effectué au moyen d'un mélange eau / co-solvant pour lequel le rapport pondéral eau/ co-solvant est compris entre 1/20 et 2/1.

En ce qui concerne la quantité mise en œuvre de liquide par rapport au solide, les quantités sont de préférence telles que le rapport pondéral liquide / solide est compris  
35 entre 1/1 et 10/1, de préférence entre 1/1 et 5/1.

Cette étape d) de lavage peut être réalisée de différentes façons, soit dans le même appareil ce que celui utilisé lors de l'étape, soit un autre appareil, avec des les deux cas éventuellement des opérations de re-dispersion entre l'étape c) et l'étape d).

Selon une première variante, on met en œuvre l'étape d), on utilise un appareil d'essorage en introduisant dans un appareil d'essorage, à une vitesse de rotation  $V_1$ , le liquide, puis on augmente la vitesse de rotation à une vitesse  $V_2$  supérieure à  $V_1$  mais inférieure à une vitesse de colmatage de l'appareil. Dans cette variante, l'étape d) est de préférence mise en œuvre dans le même appareil que celui de l'étape c).

Selon une deuxième variante, on met en œuvre l'étape d) en débâtissant le gâteau obtenu à l'issue de l'étape c) de l'appareil d'essorage ou de centrifugation, et en le dispersant dans le liquide, sous agitation, pour obtenir une dispersion. Puis on utilise un appareil d'essorage, et dans un premier temps on introduit dans l'appareil, à une vitesse de rotation  $V_1$ , tout ou partie de la dispersion ainsi obtenue de telle sorte que l'on obtient un gâteau d'épaisseur suffisante et uniforme, puis dans un deuxième temps on augmente la vitesse de rotation à une vitesse  $V_2$  supérieure à  $V_1$  mais inférieure à une vitesse de colmatage de l'appareil. L'éventuelle partie restante de la dispersion est introduite lors du deuxième temps.

Cette deuxième variante est préférée dans le cas où un degré élevé de purification des stérols est souhaité.

L'essorage ou la centrifugation peut avoir lieu de manière habituelle à une température proche de la température ambiante (20-25°C). Il en va de même du lavage.

Selon l'étape e) du procédé, l'on reproduit éventuellement au moins une fois l'étape d) précédente. Il est précisé que si plusieurs cycles de lavages sont mis en œuvre, ils peuvent être réalisés selon l'une et/ou l'autre des deux variantes explicitées ci-dessus.

Les conditions dans lesquelles les séparations et lavages des étapes b) à e) sont effectuées sont de préférence telles que l'on obtienne une teneur en matière sèche d'au moins 60 % en poids, plus particulièrement d'au moins 70 % en poids.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la dernière étape d'essorage ou de lavage réalisée au cours du procédé, en d'autres termes celle de l'étape c) ou celle de l'étape d) si elle est mise en œuvre, permet d'atteindre une teneur en matière sèche d'au moins 70 % en poids.

Selon le degré de pureté souhaité pour les stérols, il peut être souhaitable de mettre en œuvre une étape de recristallisation après l'une des étapes c),d) ou e).

Cette étape a lieu de manière classique, par dissolution à chaud des particules solides de stérols dans un solvant et précipitation à froid des particules solides. La composition du solvant est avantageusement celle décrite pour la mise en œuvre de l'étape c).

Les particules solides obtenues par recristallisation sont séparées du milieu liquide, par exemple par filtration.

Une étape de séchage du solide issu de l'étape c) d) ou e) est ensuite réalisée.

Elle peut avoir lieu selon tout moyen classique. Ainsi, on peut utiliser des  
5 méthodes de séchage en étuve, au moyen d'un lit fixe, d'un lit fluide, d'un lit transporté, entre autres.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en mettant en œuvre des méthodes de séchage sous pression réduite.

De préférence, les températures de séchage mises en œuvre sont inférieures à  
10 100°C, plus particulièrement comprise entre 40 et 80°C.

Enfin, les conditions de mise en œuvre de l'opération de séchage (température, pression, durée) sont déterminées de manière à ce que la teneur en matière sèche dans le produit final soit d'au moins 90 % en poids, plus particulièrement d'au moins 95 % en poids, de préférence d'au moins 99% en poids.

15 On obtient à l'issue du séchage, un produit solide, sous forme de poudre de préférence, comprenant les stérois.

Il est à noter que la pureté en stérois du solide récupéré est d'au moins 95 %. Le rendement est typiquement compris entre 90 et 100 % (quantité de stérois récupérés par rapport à la quantité présente dans le résidu de départ).

20 La poudre obtenue après le séchage peut éventuellement être mise en forme, selon les méthodes classiques, par exemple sous la forme de granulés, d'écaillés ou encore de pastilles ou de perles de diverses géométries.

25 Les exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être détaillés.

#### EXEMPLE 1

Dans un réacteur d'un volume utile de 9000 L, en acier Inox 316 L, agité, chauffé par circulation de vapeur dans une double enveloppe et refroidi par circulation d'eau glycolée dans la double enveloppe, on charge les quantités suivantes de potasse et de  
30 solvant (eau et éthanol) nécessaires à la saponification de 800 kg de résidu.

Résidu	800 kg
Potasse KOH	138 kg
Ethanol	966 kg
Eau	2151 kg

Dans cet essai, le rapport pondéral Eau/Ethanol est de 2,23.

Le résidu initial est caractérisé par sa teneur en phytostérols:

Indice de saponification	131,4 mg KOH/g
Teneur massique en stérols mesurée par CPG/SM (étalon cholestérol)	23,23 %
Teneur en eau	< 1 %

- 5 L'éthanol pur et l'eau sont introduits dans le réacteur à température ambiante. L'agitation est mise en route (50 tours/min.) et la potasse est introduite dans le réacteur à l'aide d'une trémie à poudres. L'exothermie de solvatation de la potasse dans le solvant éthanolique permet d'augmenter la température du milieu réactionnel. Celui-ci est chauffé à 50°C. Une mesure d'indice de saponification, dite mesure du blanc, est
- 10 réalisée sur cette solution de potasse éthanolique. Cette mesure du blanc permettra par la suite de quantifier la quantité de potasse consommée par la réaction de saponification. C'est la méthode retenue pour suivre l'avancement de la réaction.
- Une fois la potasse introduite et solubilisée dans le solvant composé d'eau et d'éthanol, le résidu est introduit dans le réacteur maintenu à 50°C. Le milieu réactionnel est alors
- 15 chauffé à la température de reflux total de l'éthanol, environ 80°C. Ces conditions sont maintenues durant 20 heures. Cette durée est estimée suffisante pour que la réaction de saponification soit complète.
- A l'issue de la saponification, le milieu réactionnel, toujours sous agitation, est refroidi de 82°C à 20°C en 510 minutes, soit une cinétique de refroidissement de 0,1°C/min
- 20 environ. Un phénomène d'agglomération des cristaux en cours de formation est observé sur la paroi du réacteur, sans doute dû à la grande différence de température entre le milieu réactionnel et la surface de la double enveloppe.
- La dispersion de cristaux de phytostérols dans un liquide composé d'eau, d'éthanol et de composés saponifiés est ensuite transférée dans uneessoreuse à l'aide d'une
- 25 pompe pneumatique. Cetteessoreuse industrielle (modèle ROUSSELET SC 100 Vx) possède un volume utile de 240 L pour une surface filtrante de 1,88 dm<sup>2</sup>. La vitesse d'essorage peut être ajustée entre 100 et 1000 tr/min. L'essoreuse est équipée d'une poche de filtration en polypropylène (débit d'air inférieur à 10 m<sup>3</sup>/h/m<sup>2</sup> à 196 Pa).
- Le chargement de l'essoreuse se fait en 30 minutes à 750 tr/min. La phase d'essorage
- 30 proprement dite dure 15 minutes, à une vitesse d'essorage de 1000 tr/min.
- On obtient un gâteau d'épaisseur uniforme plaqué sur la toile de l'essoreuse. Ce gâteau est lavé en place par de l'éthanol à 96%.
- Un cycle d'essorage/lavage permet ainsi de récupérer 40 kg environ de gâteau lavé, contenant 82% de matière sèche.

- Le gâteau obtenu est ensuite séché dans un filtre sécheur de type GUEDU. L'évaporation de l'eau et de l'éthanol est réalisée sous vide à 60°C. 193 kg de phytostérols secs sont récupérés en sortie du sécheur. Leur extrait sec (1h d'étuve à 103 °C) est de 99,76%. Leur pureté est quantifiée par chromatographie en phase gazeuse. Elle est égale à 96 %. On peut ainsi calculer un rendement de récupération des stérols de  $0,9976 \times 0,96 \times 193 / (0,2323 \times 800) = 97,3\%$ .

### EXEMPLE 2 (comparatif)

#### Avec rapport eau / co-solvant inférieur à 1

- 10 Dans un réacteur d'un volume utile de 15 Litres, en Inox Uranus, agité à l'aide d'une hélice tripale, chauffé par circulation de vapeur dans une double enveloppe et refroidi par un serpentin alimenté à l'eau de ville dans la cuve, on charge les quantités suivantes de potasse et de solvant nécessaire à la saponification de 3,2 kg de résidu.

15

Résidu	3200
Potasse KOH	2746
Ethanol	6144
Eau	630
Eau de relargage	5000

Dans cet essai, le rapport pondéral Eau/Ethanol est de 0,92.

Caractéristiques du résidu :

Indice de saponification	115 mg KOH/g
Teneur massique en stérols mesurée par CPG/SM (étalon cholestérol)	23,62 %
Teneur en eau	< 1 %

20

L'éthanol pur et l'eau sont introduits dans le réacteur à température ambiante. L'agitation est mise en route (250 tours/min.) et la potasse est introduite dans le réacteur à l'aide d'une trémie à poudres. L'exothermie de solvatation de la potasse dans le solvant éthanolique permet d'augmenter la température du milieu réactionnel. Une mesure d'indice de saponification est réalisée sur cette solution de potasse alcoolique. Cette mesure de blanc permettra par la suite de quantifier la quantité de potasse consommée par la réaction de saponification. C'est la méthode retenue pour suivre l'avancement de la réaction.

25

Une fois la potasse introduite et solubilisée dans le mélange de solvants eau et éthanol, le résidu est introduit dans le réacteur. Le milieu réactionnel est alors chauffé à la température de reflux total de l'éthanol, environ 80°C. Ces conditions sont maintenues jusqu'à ce que l'indice de saponification du milieu réactionnel atteigne un seuil maximum constant, indiquant ainsi que la réaction de saponification ne consomme plus de potasse. Ce maximum est atteint après 40 minutes de maintien des conditions opératoires (température de reflux total d'éthanol et agitation à 250 tr/min). Après 65 minutes de réaction, la quantité d'eau de relargage, préalablement chauffée à la température du milieu réactionnel (78°C), est introduite dans le réacteur. Le milieu réactionnel, maintenu sous agitation, est refroidi de 78°C à 25°C en 105 minutes, soit une cinétique de refroidissement de 0,5°C/min.

Une dispersion de cristaux de phytostérols dans un liquide composé d'eau, d'éthanol et de composés saponifiés est ainsi obtenu.

Cette dispersion est filtrée sur un Büchner de surface utile 0,56 m<sup>2</sup> équipé d'une toile de polypropylène (perméabilité à l'air de 75 m<sup>3</sup>/h/m<sup>2</sup> à 196 Pa), sous vide absolu de 100 mbar obtenu par une pompe à anneau liquide

Cette opération de filtration est rendue difficile par la présence d'une couche solide homogène visqueuse qui colmate le filtre. Le lavage des cristaux est rendu impossible. Une étape supplémentaire de recristallisation dans l'éthanol a ainsi dû être ajoutée au procédé. Les cristaux ainsi recristallisés sont faciles à filtrer et peuvent être lavés à l'eau, en place sur le Büchner.

Les cristaux recueillis sont séchés dans une étuve, puis pesés. 420 g sont obtenus. Leur pureté est quantifiée par chromatographie en phase gazeuse. Elle est égale à 100%. On peut ainsi calculer un rendement de récupération des stérols de  $420 / (0,2362 \times 3200) = 55,6 \%$ .

**REVENDEICATIONS**

1. Utilisation d'un produit issu du traitement d'huiles de composés d'origine végétale, de préférence oléagineuse, pour la récupération de stérols, caractérisé en ce que le produit  
5 utilisé est un résidu lourd issu d'une distillation d'un produit de transestérification de l'huile, ledit résidu comprenant :
- entre 15% et 50 % en poids de stérols,
  - et des composés saponifiables.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le résidu comprend entre 15 et 30 % en poids de stérols.
3. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'indice de saponification du résidu est compris entre 100 et 150 grammes de potasse par  
15 gramme de résidu.
4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'huile est l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix,  
20 l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile d'avocat, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de noix de macadamia, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de graines de coton, l'huile de sésame, l'huile de ricin, l'huile de babassu, l'huile de palmiste, l'huile de tung, ou le beurre de karité, seule ou en mélange.
5. Procédé de récupération de stérols à partir d'un produit issu du traitement d'huiles de  
25 composés d'origine végétale oléagineuse, caractérisé en ce que:
- le produit utilisé est un résidu lourd issu d'une distillation d'un produit de transestérification de l'huile, ledit résidu comprenant entre 15% et 50 % en poids de stérols, et des composés saponifiables, et
  - le procédé comprend les étapes suivantes:
- 30 a) on saponifie les composés saponifiables par mise en contact du résidu avec une base en présence d'un solvant comprenant de l'eau et un co-solvant,
- b) on cristallise les stérols sous la forme de particules solides en présence du mélange solvant à un rapport pondéral eau / co-solvant supérieur à 1/1, le cas échéant en ajoutant de l'eau de manière à atteindre ce rapport pondéral, de  
35 manière à obtenir une dispersion,
- c) on sépare les stérols cristallisés du mélange solvant issu de l'étape b), comprenant des composés saponifiés, par essorage ou centrifugation de la dispersion,

- d) on lave éventuellement les stérols avec un liquide et l'on élimine ledit liquide par essorage ou centrifugation,
- e) on reproduit éventuellement au moins une fois l'étape d),
- f) on sèche et récupère les stérols.

5

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le résidu comprend entre 15 et 30 % en poids de stérols.

10 7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que l'indice de saponification du résidu est compris entre 100 et 150 grammes de potasse par gramme de résidu.

15 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'huile est l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile d'olive, l'huile de noix, l'huile de maïs, l'huile de soja, l'huile d'avocat, l'huile de lin, l'huile de chanvre, l'huile de noix de macadamia, l'huile de pépins de raisin, l'huile de coprah, l'huile de palme, l'huile de graines de coton, l'huile de sésame, l'huile de ricin, l'huile de babassu, l'huile de palmiste, l'huile de tung, ou le beurre de karité, seule ou en mélange.

20 9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que l'on met en œuvre l'étape a) en présence d'une base choisie parmi les hydroxydes de métal alcalin ou alcalino-terreux, et de préférence parmi la potasse, la soude.

25 10. Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que l'on ajoute une quantité de base supérieure ou égale à la quantité nécessaire pour saponifier la totalité des composés saponifiables présents dans le résidu.

30 11. Procédé selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que le mélange solvant et le liquide solubilisent les composés saponifiés et ne solubilisent pas les stérols.

12. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le co-solvant dans le mélange solvant est partiellement ou totalement soluble dans l'eau, la teneur en co-solvant dans le mélange solvant ne dépassant pas sa limite de solubilité dans l'eau.

35

13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que le co-solvant est choisi parmi les alcools saturés comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le rapport pondéral eau / co-solvant du mélange utilisé à l'étape a) est supérieur à 1/1 et inférieur ou égal à 3/1, de préférence compris entre 1,5/1 et 3/1, et plus préférentiellement compris entre 2/1 et 3/1.

5

15. Procédé selon l'une des revendications 5 à 14, caractérisé en ce que pour l'étape a) le rapport pondéral mélange solvant / résidu est compris entre 2/1 et 10/1, de préférence entre 2/1 et 5/1.

10 16. Procédé selon l'une des revendications 5 à 15, caractérisé en ce que l'on met en œuvre l'étape a) à une température supérieure à 20°C et de préférence à la température de reflux du co-solvant.

15 17. Procédé selon l'une des revendications 5 à 16, caractérisé en ce que lors de l'étape b) la température est inférieure à 20°C, la différence de température entre l'étape a) et l'étape b) étant d'au moins 10°C.

20 18. Procédé selon l'une des revendications 5 à 17, caractérisé en ce que l'étape c) est mise en œuvre avec un appareil d'essorage en rotation, dans un premier temps en introduisant la dispersion à une vitesse de rotation  $V_1$ , en quantité telle que l'on obtient un gâteau d'épaisseur suffisante et uniforme, puis dans un deuxième temps en augmentant la vitesse de rotation à une vitesse  $V_2$  supérieure à  $V_1$  mais inférieure à une vitesse de colmatage de l'appareil.

25 19. Procédé selon l'une des revendications 5 à 18, caractérisé en ce que l'étape d) est mise en œuvre avec un appareil d'essorage en rotation, dans un premier temps en introduisant le liquide à une vitesse de rotation  $V_1$ , puis dans un deuxième temps en augmentant la vitesse de rotation à une vitesse  $V_2$  supérieure à  $V_1$  mais inférieure à une vitesse de colmatage de l'appareil.

30

20. Procédé selon l'une des revendications 5 à 18, caractérisé en ce que l'on met en œuvre l'étape d) en extrayant le gâteau obtenu à l'issue de l'étape c) d'un appareil d'essorage ou de centrifugation, et en le dispersant dans le liquide, sous agitation, de manière à obtenir une dispersion,; puis on introduit dans l'appareil d'essorage ou de centrifugation, à une vitesse de rotation  $V_1$ , la dispersion ainsi obtenue de telle sorte que l'on obtient un gâteau d'épaisseur suffisante et uniforme, puis on augmente la vitesse de rotation à une vitesse  $V_2$  supérieure à  $V_1$  mais inférieure à la vitesse de colmatage de l'appareil.

35

21. Procédé selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que le rapport pondéral liquide / gâteau ou liquide / produit cristallisé est compris entre 1/1 et 10/1, de préférence entre 1/1 et 5/1.

5

22. Procédé selon l'une des revendications 5 à 21, caractérisé en ce que l'on effectue l'essorage ou la centrifugation jusqu'à obtenir une teneur en matière sèche d'au moins 60 % en poids, plus particulièrement d'au moins 70 % en poids.

10 23. Procédé selon l'une des revendications 5 à 22, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape f) dans des conditions de température et de pression telles que la teneur en matière sèche est d'au moins 90 % en poids, plus particulièrement d'au moins 95 % en poids, de préférence d'au moins 99% en poids.



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0306926 FA 638093**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04-05-2004

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0132681 A	10-05-2001	JP 2001131198 A	15-05-2001
		EP 1226156 A1	31-07-2002
		WO 0132681 A1	10-05-2001
US 4374776 A	22-02-1983	DE 2936125 A1	26-03-1981
		DK 352580 A	08-03-1981
		FR 2464964 A1	20-03-1981
		JP 56045500 A	25-04-1981
		NL 8004635 A	10-03-1981
		US 4451564 A	29-05-1984
US 3840570 A	08-10-1974	CA 946375 A1	30-04-1974
		US 3691211 A	12-09-1972
US 2835682 A	20-05-1958	AUCUN	