

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 125 818

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 21 08154

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 07 C 51/00 (2020.12), C 07 C 51/47, C 12 P 7/22,  
7/24, B 01 J 19/18, A 23 L 7/10

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.07.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 03.02.23 Bulletin 23/05.

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

60 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : RHODIA OPERATIONS Société par  
Actions Simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : SAPEY-TRIOMPHE Rodolphe.

73 Titulaire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par  
Actions Simplifiée.

74 Mandataire(s) : Rhodia Operations.

54 Procédé d'extraction d'acide férulique et/ou ses sels comprenant une étape a) dans laquelle une biomasse est extrudée en présence d'une base.

57 Titre: Procédé d'extraction d'acide férulique et/ou ses sels comprenant une étape a) dans laquelle une biomasse est extrudée en présence d'une base

La présente invention se réfère à un procédé d'extraction d'acide férulique et/ou de ses sels comprenant une étape (a) dans laquelle une biomasse est extrudée en présence d'une base. La présente invention se réfère également à de l'acide férulique sous forme protonée ou salifiée susceptible d'être obtenu selon le procédé de la présente invention. Enfin la présente invention se réfère également à un procédé de préparation de vanilline à partir d'acide férulique obtenu selon le procédé de la présente invention.

L'invention trouve des applications notamment dans le domaine de l'alimentaire, de la cosmétique et des arômes.

FR 3 125 818 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Procédé d'extraction d'acide férulique et/ou ses sels comprenant une étape a) dans laquelle une biomasse est extrudée en présence d'une base**

[0001] Brève description

[0002] La présente invention se réfère à un procédé d'extraction d'acide férulique et/ou de ses sels comprenant une étape (a) dans laquelle une biomasse est extrudée en présence d'une base. La présente invention se réfère également à de l'acide férulique sous forme protonée ou salifiée susceptible d'être obtenu selon le procédé de la présente invention. Enfin la présente invention se réfère également à un procédé de préparation de vanilline à partir d'acide férulique obtenu selon le procédé de la présente invention.

[0003] L'invention trouve des applications notamment dans le domaine de l'alimentaire, de la cosmétique et des arômes.

#### **Art antérieur**

[0004] L'acide férulique ou acide 3-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)prop-2-énoïque est un composé naturellement présent dans les végétaux et notamment les céréales telles que le riz, le maïs, le blé ou l'avoine. Il peut également être présent dans les co-produits solides ou liquides de l'industrie agro-alimentaire, en particulier des filières oléagineuses, céréalières, sucrières ou alcoolières.

[0005] L'acide férulique peut être préparé par synthèse chimique, ou par une voie biotechnologique dans laquelle on fait intervenir une fermentation microbienne ou une culture de tissu de végétaux. Il peut également être obtenu par une voie qualifiée de naturelle et/ou biosourcée dans laquelle une matière végétale est traitée afin d'extraire de l'acide férulique de ladite matière végétale. Par exemple, il peut être extrait à partir de sous-produits de l'industrie agro-alimentaire ou à partir de grains, par exemple selon le procédé décrit dans WO2014/187784.

[0006] Le document WO 2001/067891 décrit un procédé de préparation de séparation d'acide férulique et d'arabinoxylanes comprenant une étape d'extrusion suivi d'une étape dans laquelle l'extrudat est suspendu dans l'eau en présence d'enzymes permettant l'hydrolyse des parois des cellules. Le tableau 1 semble par ailleurs indiquer qu'un procédé d'extrusion seul ne permet pas la séparation d'acide férulique du son de riz.

[0007] L'acide férulique est utilisé dans divers domaines allant de la cosmétique à l'alimentaire, en particulier dans la préparation d'une substance aromatisante très consommée, la vanilline.

[0008] La vanilline peut être produite par synthèse chimique, toutefois les arômes naturels

sont préférés aux arômes synthétiques par les consommateurs. Afin de satisfaire la demande actuelle, un intérêt particulier a été porté à la préparation de vanilline non synthétique. Ainsi, on a vu croître des méthodes de préparation de vanilline naturelle utilisant des matériaux naturels et/ou biosourcés, ces méthodes pouvant être qualifiées de naturelles selon les législations en vigueur.

[0009] Notamment, la vanille naturelle peut être obtenue par un procédé biotechnologique comprenant notamment la culture d'un microorganisme apte à permettre la biotransformation d'un substrat de fermentation en vanilline. Un tel procédé biotechnologique est par exemple décrit dans la demande EP0885968 dans laquelle un microorganisme convertit de l'acide férulique en vanilline. La vanilline naturelle ainsi obtenue subit généralement des étapes d'extraction et/ ou de purification. Par exemple, la vanilline peut être purifiée selon les méthodes décrites dans les demandes WO2014/114590, EP2791098 ou WO2018/146210.

### Description des figures

[0010] [Fig.1] La [Fig.1] présente un schéma bloc décrivant un premier mode de réalisation du procédé d'extraction d'acide férulique et/ou de ses sels selon la présente invention.

[0011] [Fig.2] La [Fig.2] présente un schéma bloc décrivant un second mode de réalisation du procédé d'extraction d'acide férulique et/ou de ses sels selon la présente invention.

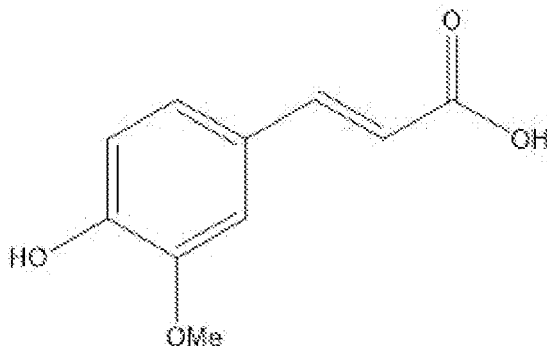
### Description détaillée

[0012] Dans le cadre de la présente invention, et sauf indication contraire, le terme "comprenant" inclut également la signification de "consistant en".

[0013] Dans le cadre de la présente invention, et sauf indication contraire, l'expression « compris entre x et y » inclut les valeurs x et y. Dans le cadre de la présente invention, et sauf indication contraire, le terme « ppm » signifie « partie par million ». Cette unité représente une fraction massique : 1 ppm = 1 mg/kg.

[0014] L'acide férulique correspond à la formule suivante :

[0015] [Chem.1]



[0016] Dans le cadre de la présente invention, l'expression "acide férulique biosourcé" se réfère à de l'acide férulique entièrement ou de manière significative d'origine végétale ou marine. Par exemple, l'acide férulique biosourcé peut être issu de sous-produit

agricole, de plantes, de graines, de matériaux forestiers ou d'algues. En particulier, l'acide férulique biosourcé est d'origine végétale. Ainsi, l'acide férulique biosourcé n'est pas issu d'une synthèse chimique.

**Étape a)**

- [0017] La présente invention se réfère à un procédé d'extraction d'acide férulique et/ou de ses sels comprenant une étape a) dans laquelle une biomasse est extrudée en présence d'une base. La biomasse est soumise à une extrusion réactive. L'étape a) permet la préparation d'un extrudat brut (EB) et optionnellement d'un filtrat (F).
- [0018] Dans le cadre de la présente invention, la biomasse peut être choisie dans le groupe constitué des plantes, des graines, de matériaux forestiers, d'algues ou de sous-produits agricoles. En particulier, la biomasse peut être choisie dans le groupe constitué des fibres végétales ou du son végétal, en particulier choisie dans le groupe constitué des fibres ou de son d'avoine, d'orge, de blé, de riz ou de maïs.
- [0019] En général la teneur en acide férulique dans la biomasse à traiter est comprise entre 0,5 et 5% en poids.
- [0020] L'étape a) est une étape d'extrusion. En particulier l'extrusion peut être conduite dans un extrudeuse bi-vis co-rotative. L'extrudeuse bi-vis co-rotative peut être de la gamme Evolum de Clextral ou Leistritz ZSE. Le profil de vis peut comprendre au moins une zone de convoyage, au moins une zone de malaxage et éventuellement des contres filets.
- [0021] Selon un aspect particulier, l'étape a) est réalisée à une température inférieure ou égale à 120°C, de préférence inférieure ou égale à 110°C, et très préférentiellement inférieure à ou égale à 100°C. De manière générale, l'étape a) est réalisée à une température supérieure ou égale à la température ambiante, de préférence supérieure ou égale à 30°C, très préférentiellement supérieure ou égale à 50°C. Selon un aspect particulier l'étape a) peut être conduite à une température comprise entre 60°C et 80°C.
- [0022] En général, l'étape a) est conduite avec une vitesse de rotation de l'extrudeuse comprise entre 150 tours/min et 400 tours/min, par exemple à 200 tours/min.
- [0023] Ainsi qu'il a été précisé précédemment, l'étape a) est conduite en présence d'une base. Ainsi la biomasse est soumise à une extraction de l'acide férulique et/ou de ses sels à l'aide d'une base simultanément à l'extrusion.
- [0024] En général, la base peut être choisie parmi les bases fortes, en particulier la base est choisie parmi NaOH, KOH. En général, la concentration de la base est comprise entre 0,5N et 5N, de préférence comprise entre 1N et 4N, très préférentiellement comprise entre 2N et 3N.
- [0025] En général, la biomasse et la base sont ajoutées séparément dans l'extrudeuse.
- [0026] En général, le ratio massique entre la biomasse et la base est compris entre 10% et 90%, de préférence compris entre 25% et 75%, encore plus préférentiellement compris

entre 30% et 60%. A titre d'exemple, lorsque la solution aqueuse de base présente une concentration de 2N, l'étape (a) peut être réalisée avec un ratio massique entre la biomasse et la solution aqueuse est de 50%. Cependant ces valeurs peuvent être ajustées en fonction de la biomasse utilisée, ou sa teneur en humidité notamment.

- [0027] Avantageusement le rendement en acide férulique et ou ses sels lors de l'étape a) est quantitatif. L'extrusion réactive de l'étape a) permet en général la libération complète de l'acide férulique contenu dans la biomasse ou de substantiellement tout l'acide férulique contenu dans la biomasse.
- [0028] Avantageusement le rendement en acide férulique et/ou ses sels lors de l'étape a) est supérieur ou égal à 50%, de préférence supérieur ou égal à 60%.
- [0029] De manière préférentielle, l'étape a) est réalisée en l'absence d'enzyme d'hydrolyse telle que cellulases ou hémicellulases.
- [0030] Sans vouloir être lié par une théorie, la combinaison de l'extrusion avec l'extraction de l'acide férulique et/ou de ses sels en présence d'une base permet en une seule opération unitaire l'hydrolyse des parois cellulaires et la libération sous forme salifiée de l'acide férulique.
- [0031] Le procédé de la présente invention permet notamment de réduire la taille du réacteur utilisé, permet également d'intensifier le procédé (c'est-à-dire qu'une plus grande quantité de biomasse peut être traitée dans un certain volume de réacteur par rapport aux procédés connus). Avantageusement, l'impact environnemental du procédé de la présente invention est amélioré, notamment en ce que la consommation d'eau et/ou d'énergie est réduite tout en maintenant un bon rendement d'extraction de l'acide férulique.

### **Etape b)**

- [0032] L'extrudat brut (EB) peut être soumis à au moins une étape b) de lavage. De préférence l'étape b) est réalisée par ajout d'un solvant, de préférence choisi parmi l'eau, les alcools ou leur mélange. L'ajout de solvant est réalisé de manière à mettre l'extrudat en suspension. De préférence l'eau est de l'eau distillée ou déminéralisée. L'alcool est en général choisi parmi les alcools comprenant entre 1 et 6 atomes de carbone, tels que méthanol, éthanol, isopropanol, de préférence éthanol. Le solvant peut également être un mélange eau/alcool, de préférence le ratio massique eau/éthanol est en général compris entre 1:1 et 1:3. En général, la suspension est mise sous agitation. L'étape b) est en général réalisée à une température comprise entre 10°C et 35°C. Les phases solide et liquide de la suspension obtenues au cours de l'étape b) sont ensuite séparées pour permettre la préparation d'un extrudat lavé (EL) et une solution liquide (S)
- [0033] De préférence la séparation peut être effectuée par tout procédé de séparation d'une composition solide/liquide, telle que notamment filtration, décantation, centrifugation,

pressage (filtre à presse, presse à vis), flottation. Selon un aspect particulier, la centrifugation est réalisée à une vitesse supérieure ou égale à 1000 tours/min, de préférence inférieure ou égale à 5000 tours/min. Une solution liquide (S1) est isolée d'une phase solide, l'extrudat lavé (EL). Optionnellement la phase solide obtenue à l'issue de l'étape b) (EL) peut être à nouveau soumise à une étape b) pour obtenir une deuxième solution liquide (S2). Ce lavage peut être répété plusieurs fois. A l'issue de ces répétitions les solutions liquides (Si) (dans lequel i représente le nombre de lavages réalisés) sont combinées pour former une solution liquide (S).

- [0034] En général, la concentration en acide férulique dans la solution liquide (S) est comprise entre 0,1 g.L-1 et 30 g.L-1, de préférence comprise entre 0,5 g.L-1 et 15 g.L-1.
- [0035] Avantagement l'extrudat lavé peut être valorisé, notamment en méthanisation, nutrition animale, ou alimentation humaine.
- [0036] En général la quantité de matière sèche présente dans l'extrudat lavé est inférieure ou égale à 70%, de préférence inférieure ou égale à 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10%. La quantité de matière sèche représente la quantité de solide (en général fibres) restant après séchage complet de l'extrudat lavé.
- [0037] En général la quantité de matière sèche présente dans la solution liquide (S) est inférieure ou égale à 20%, de préférence inférieure ou égale à 10%, très préférentiellement inférieure ou égale à 5%.
- [0038] Selon un mode de réalisation particulier l'étape a) d'extrusion et l'étape b) de lavage peuvent être réalisées simultanément permettant la préparation d'un extrudat lavé et d'un filtrat (F). Cette combinaison peut notamment être réalisée en présence d'une extrudeuse et d'un filtre fourreau.
- [0039] En général, la concentration en acide férulique dans le filtrat (F) est comprise entre 0,1 g.L-1 et 10 g.L-1.
- [0040] Avantagement l'extrudat lavé peut être valorisé, notamment en méthanisation, nutrition animale, ou alimentation humaine.
- [0041] En général la quantité de matière sèche présente dans l'extrudat lavé est inférieure ou égale à 70%, de préférence inférieure ou égale à 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10%. La quantité de matière sèche représente la quantité de solide (en général fibres) restant après séchage complet de l'extrudat lavé.
- [0042] En général la quantité de matière sèche présente dans le filtrat (F) est inférieure ou égale à 20%, de préférence inférieure ou égale à 10%, très préférentiellement inférieure ou égale à 5%.
- [0043] **Etape c)**
- [0044] Le procédé d'extraction d'acide férulique et/ou de ses sels peut comprendre au moins une étape c) de purification du filtrat (F) et/ou de la solution liquide (S).

- [0045] Selon un aspect particulier, la purification peut comprendre notamment une étape c1) d'acidification du filtrat (F) ou de la solution liquide (S). L'étape c1) est optionnelle. A l'issue de l'étape c1a) est récupérée une solution acidifiée dans laquelle l'acide férulique est présent sous forme protonée.
- [0046] L'étape d'acidification est généralement conduite par ajout d'un acide fort, en particulier choisi dans le groupe constitué de acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide phosphorique. En général, à l'issue de l'étape d'acidification, le pH de la solution est compris entre 2 et 5, de préférence entre 2,5 et 4.
- [0047] En général, une étape de filtration peut être réalisée à l'issue de l'étape d'acidification c1), cette étape permet notamment de filtrer les sels obtenus lors de l'acidification.
- [0048] Selon un autre aspect particulier, le filtrat (F) ou la solution liquide (S) peut être utilisée directement. Le pH du filtrat (F) ou de la solution liquide (S) est en général compris entre 10 et 13, de préférence entre 11 et 12.
- [0049] Le procédé de purification peut également comprendre au moins une étape c2) d'adsorption de l'acide férulique et/ou de ses sels. L'adsorption peut généralement être réalisée une colonne remplie de résine synthétique de préférence choisie dans le group constitué de Amberlite XAD-4, Amberlite XAD-16, PVDPP (polyvinyl polypyrrolidone), DVBS (divinylbenzene styrene), DVBPS (divinylbenzene polystyrene resins), preferably polyvinyl benzyl dimethyl amine, polyvinyl benzyl dimethyl amine. Alternativement l'étape d'adsorption peut être réalisée sur charbon actif. L'étape c2) peut également être réalisée avec Acticarbone BGX, Acticarbone BGE, Amberlite IRA-900, Ambersep 90OH, ou Purolite MN502.
- [0050] A l'issue de l'étape d'adsorption sur résine on obtient une résine ou un charbon actif contenant l'acide férulique et/ou ses sels et une solution aqueuse ayant une teneur en férulique acide et/ou ses sels réduites. De préférence la solution aqueuse présente une teneur en acide férulique et/ou ses sels inférieure ou égale à 0,1g/L. Cette solution aqueuse peut avantageusement être recyclée dans le procédé d'extraction d'acide férulique et/ou ses sels selon la présente invention.
- [0051] A l'issue de l'étape d'adsorption est en général conduite une étape c3) de désorption de l'acide férulique et/ou de ses sels avec un solvant. En général la désorption est réalisée avec un flux à contre-courant. Une solution riche en acide férulique est obtenue à l'issue de l'étape c3). De préférence la solution riche en acide férulique présente une teneur en acide férulique comprise entre 5 g.L-1 et 500 g.L-1.
- [0052] De préférence le solvant utilisé lors de l'étape de désorption est choisi dans le groupe constitué de l'eau (acide ou basique, avec ou sans agent complexant), des solvant hydrocarbures cycliques et acycliques, alcools, alcools aromatiques, aldéhydes, cétones et esters, de manière préféré le solvant est un alcool et très préférentiellement l'alcool est

l'éthanol. En particulier lorsque le solvant utilisé est l'eau, celle-ci présente un pH acide ou basique, l'eau peut également contenir un ou plusieurs agents complexants. Par "agent complexant" on entend une substance apte à générer un précipité insoluble dans le solvant du milieu liquide, en particulier insoluble dans l'eau. Selon un mode de réalisation, le premier agent complexant est un cation, en solution dans un solvant, de préférence dans l'eau ou dans un mélange de solvant.

- [0053] Par exemple, le premier agent complexant est avantageusement sous la forme d'une solution de sel de cation monovalent, divalent, trivalent, tétravalent ou pentavalent, en particulier un sel de cation divalent ou trivalent.
- [0054] Le sel de cation, en particulier divalent ou trivalent, peut être un sel de sulfate, chlorure, nitrate, carbonate, phosphate, hydroxyde, acétate ou un mélange de ceux-ci.
- [0055] Le cation, notamment divalent ou trivalent, peut être choisi dans le groupe constitué des métaux de transition, des métaux, des alcalino-terreux ou des terres-rares, étant entendu que le cation, lorsqu'il est mis en contact avec le milieu C de départ, est apte à former un précipité insoluble dans le solvant du milieu C, en particulier dans l'eau.
- [0056] Dans un mode de réalisation, le premier agent complexant est un cation d'un métal de transition choisi dans le groupe constitué du fer, nickel, cuivre, titane, zirconium ou un mélange de ceux-ci, de préférence choisi parmi le fer ou le cuivre.
- [0057] Selon un mode de réalisation, le premier agent complexant est un cation métallique choisi dans le groupe constitué de l'aluminium et zinc.
- [0058] Selon un autre mode de réalisation, le premier agent complexant est un cation d'un alcalino-terreux choisi dans le groupe constitué du calcium et du magnésium.
- [0059] Selon une variante, le premier agent complexant est choisi dans le groupe constitué des terres-rares tels que yttrium ou lanthanides, ou des oxydes métalliques tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et/ou  $\text{ZnO}$ .
- [0060] A l'issue de l'étape de désorption est obtenue une fraction liquide riche en acide férulique et/ou ses sels, le procédé de purification peut comprendre une étape optionnelle c4) d'évaporation du solvant pour permettre l'obtention d'acide férulique purifié (FAP). Une étape optionnelle d'acidification peut être requise préalablement à l'évaporation pour obtenir l'acide férulique sous forme protonée.
- [0061] Selon un aspect particulier, le FAP peut être utilisé directement, notamment dans un procédé de préparation de vanilline par fermentation.
- [0062] Avantageusement la résine ou le charbon actif utilisé à l'étape c2) peut être régénéré.
- [0063] Selon un aspect particulier, le procédé d'extraction peut également comprendre une étape dans laquelle l'acide férulique est cristallisé ou précipité.
- [0064] Selon un aspect particulier, l'acide férulique cristallisé ou précipité (FAC) peut être utilisé directement, notamment dans un procédé de préparation de vanilline par fermentation.

- [0065] Un autre aspect de la présente invention concerne un procédé de préparation de vanilline par fermentation d'acide férulique et/ou de ses sels obtenu selon le procédé d'extraction de la présente invention. En général le procédé de préparation de vanilline est conduit en présence d'un microorganisme, par exemple tel que décrit dans EP0885968 en particulier en présence de *Amycolatopsis* ATCC 39116.
- [0066] L'acide férulique ou ses sels susceptibles d'être utilisés pour la préparation de vanilline peut être FAP, FAC.
- [0067] De manière avantageuse, le procédé de la présente invention présente des propriétés améliorées telles que:
- [0068] – Empreinte environnementale réduite, par réduction de la consommation d'eau et/ou d'énergie,
  - Réduction de la taille des équipements nécessaires à l'industrialisation,
  - Ne requiert pas l'utilisation d'enzymes
  - Simplification de la séparation des polysaccharides et de l'acide férulique.
- [0069] La présente invention se réfère également à de l'acide férulique sous forme protonée ou salifiée susceptible d'être obtenu selon le procédé de la présente invention.
- [0070] L'invention trouve des applications notamment dans le domaine de l'alimentaire, de la cosmétique et des arômes.

### Exemples

- [0071] Exemple 1: Extraction d'acide férulique à partir du son de maïs (Selon la [Fig.1])
- [0072] Etape a): Les conditions d'extrusion sont regroupées dans le tableau 1 ci-dessous.
- [0073] [Tableaux1]

Modèle extrudeuse	Leistritz ZSE 18 60D
Base	NaOH (2N)
Ratio	50% en poids biomasse/base
Débit total	2 kg/h
Vitesse de rotation	200 rpm
Température	60°C
Profil type	1 zone alimentation 3 zones de malaxage Sortie via convergent

- [0074] Etape b): Lavage de l'extrudat brut et séparation solide-liquide
- [0075] Mise en solution dans l'eau de l'extrudat obtenu à l'étape a) (extrudat brut) dans un réacteur parfaitement agité standard (RPAS) avec un taux de dilution de 10 pendant 3h sous agitation à température ambiante.

- [0076] La solution est séparée de la phase solide (extrudat lavé) par décantation centrifuge à température ambiante. Deux flux sont ainsi obtenus: le solide avec un taux de matière sèche (MS) de 15% et une solution liquide (S) avec un taux de MS de 3%.
- [0077] Le taux d'extraction d'acide férulique contenu dans la solution liquide (S) mesuré par HPLC est équivalent à 80% minimum de la teneur en acide férulique présente dans le son de maïs.
- [0078] Etape c1): Acidification/filtration de la solution
- [0079] La solution obtenue est acidifiée par un ajout d'acide sulfurique jusqu'à pH 2-3 afin de favoriser l'adsorption ultérieure de l'acide férulique. La solution est clarifiée par une filtration sur cartouche ou une centrifugation de la solution avant de passer à l'étape d'adsorption.
- [0080] Etape c2), c3): Isolation/purification de l'acide férulique
- [0081] L'acide férulique présent dans la solution acidifiée obtenue à l'étape c1) est adsorbé sur résine adsorbante polystyrene divinylbenzene de type XAD 16. La désorption est réalisée avec de l'acétate d'éthyle.
- [0082] Une cristallisation est réalisée pour permettre d'obtenir de l'acide férulique d'une pureté supérieure à 80%.
- [0083] Exemple 2: Extraction d'acide férulique à partir de l'écorce d'avoine:
- [0084] Etape a): Les conditions d'extrusion sont regroupées dans le tableau ci-dessous.
- [0085] [Tableaux2]

Modèle extrudeuse	Leistritz ZSE 18 60D
Base	NaOH (2N)
Ratio	50% en poids biomasse/base
Débit total	2 kg/h
Vitesse de rotation	200 rpm
Température	60°C
Profil type	1 zone alimentation 3 zones de malaxage Sortie via convergeant

- [0086] Etape b): Repulpage extrudat en solution aqueuse
- [0087] Mise en solution dans l'eau de l'extrudat obtenu à l'étape a) (extrudat brut) dans un réacteur parfaitement agité standard (RPAS) avec un taux de dilution de 10 pendant 3h sous agitation à température ambiante.
- [0088] La solution est séparée de la phase solide (extrudat lavé) par centrifugation ou essorage pour permettre d'obtenir un extrudat lavé et une solution liquide (S).

[0089] Le taux d'extraction d'acide férulique contenu dans la solution liquide (S) mesuré par HPLC est équivalent à 70% minimum de la teneur en acide férulique présente dans l'écorce d'avoine.

[0090] Exemple 3: Extraction d'acide férulique à partir du son de maïs:

[0091] Etape a): Les conditions d'extrusion sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

[0092] [Tableaux3]

Modèle extrudeuse	Clextral Evolum 32 40D
Base	NaOH (2N)
Ratio	50% en poids biomasse/base
Débit total	20 kg/h
Vitesse de rotation	200 rpm
Température	60°C
Profil type	1 zone alimentation 3 zones de malaxage Sortie sans filière

[0093] Etape b): Repulpage extrudat en solution aqueuse éthanolique

[0094] Mise en solution de l'extrudat obtenu à l'étape a) (extrudat brut) dans un réacteur parfaitement agité standard (RPAS) avec un taux de dilution de 6 dans une solution aqueuse éthanolique ayant un ratio massique eau/éthanol de 2:3. pendant 3h sous agitation à température ambiante.

[0095] La solution issue de l'étape b) est séparée de l'extrudat lavé par décantation centrifuge s à température ambiante. Deux flux sont ainsi obtenus: le solide avec un taux de matière sèche (MS) de 50% et la solution liquide (S) avec un taux de MS de 3-4%.

[0096] Le taux d'extraction d'acide férulique contenu dans la solution liquide (S) mesuré par HPLC est équivalent à 80% minimum de la teneur en acide férulique présente dans le son de maïs.

[0097] Exemple 4: Extraction d'acide férulique à partir du son de maïs (Selon la [Fig.1])

[0098] Etape a): Les conditions d'extrusion sont regroupées dans le tableau ci-dessous. Une étape de lavage à l'eau est ajoutée au cours du profil d'extrusion. La filtration peut également se faire directement dans l'extrudeuse par le biais d'un filtre-fourreau (selon la [Fig.2]).

[0099] [Tableaux4]

Modèle extrudeuse	Cleextral Evolum 32 40D
Base	NaOH (2N)
Ratio	50% en poids biomasse/Base
Débit total	20 kg/h
Vitesse de rotation	200 rpm
Température	60°C
Profil type	1 zone alimentation 3 zones de malaxage 1 zone de lavage /neutralisation 1 fourreau filtre optionnel 1 zone de contre filet Sortie sans filière

[0100] Etape b): Repulpage extrudat en solution aqueuse éthanolique

[0101] Mise en solution de l'extrudat obtenu à l'étape 1 dans un réacteur parfaitement agité standard (RPAS) avec un taux de dilution de 6 dans une solution aqueuse éthanolique ayant un ratio massique eau/éthanol de 2:3 pendant 3h sous agitation à température ambiante.

[0102] La solution issue de l'étape b) est séparée par décantation centrifuge à température ambiante. Deux flux sont ainsi obtenus: le solide avec un taux de matière sèche (MS) de 50% et la solution liquide (S) avec un taux de MS de 3-4%.

[0103] Le taux d'extraction d'acide férulique contenu dans la solution liquide (S) mesuré par HPLC est équivalent à 80% minimum de la teneur en acide férulique présente dans le son de maïs.

[0104] Etape c1): Acidification/filtration de la solution

[0105] La solution obtenue est acidifiée par un ajout d'acide sulfurique jusqu'à pH 2-3 afin de favoriser l'adsorption ultérieure de l'acide férulique. La solution est clarifiée par une filtration sur cartouche ou une centrifugation de la solution avant de passer à l'étape d'adsorption.

[0106] Etape c2),c3): Isolation/purification de l'acide férulique

[0107] Après une étape d'évaporation de l'éthanol, l'acide férulique présent dans la solution acidifiée obtenue à l'étape c1) est adsorbé sur résine adsorbante polystyrene divinylbenzene de type XAD 16. La désorption est réalisée avec de l'acétate d'éthyle.

[0108] Une cristallisation est réalisée pour permettre d'obtenir de l'acide férulique d'une pureté supérieure à 80%.

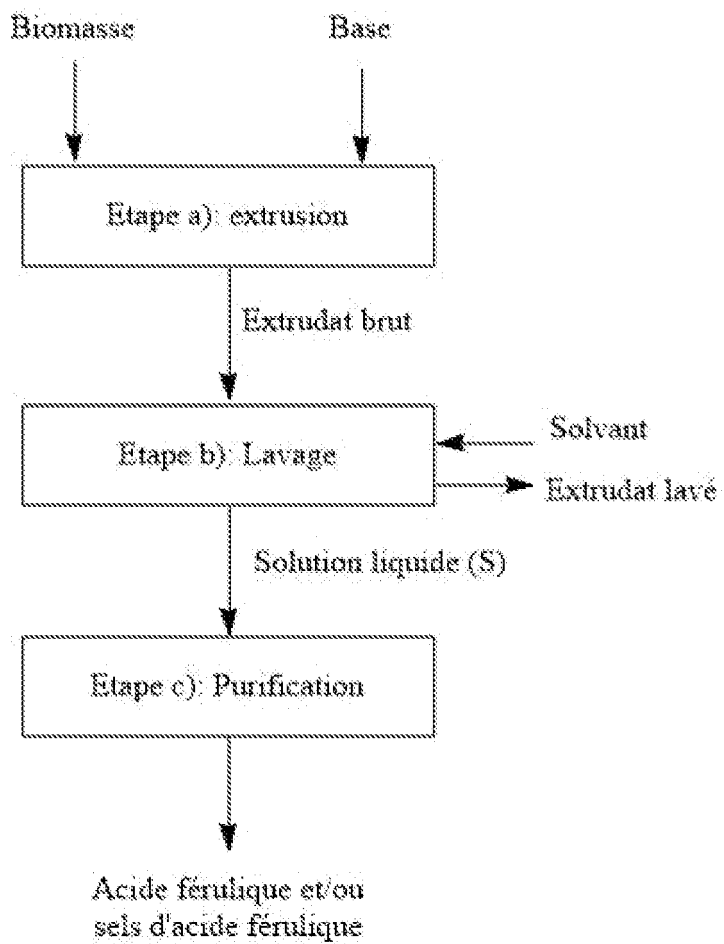
## Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'acide férulique et/ou de ses sels comprenant une étape a) dans laquelle une biomasse est extrudée en présence d'une base pour permettre la préparation d'un extrudat brut (EB) et optionnellement d'un filtrat (F).
- [Revendication 2] Procédé de préparation selon la revendication 1 comprenant en outre au moins une étape b) dans l'extrudat brut (EB) est lavé pour permettre la préparation d'un extrudat lavé (EL) et d'une solution liquide (S).
- [Revendication 3] Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2 comprenant en outre au moins une étape c) de purification du filtrat (F) et/ou de la solution liquide (S).
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la base est choisie dans le groupe constitué des bases fortes, en particulier choisie dans le groupe constitué de NaOH, KOH.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le ratio massique entre la biomasse et la base est compris entre 10% et 90%, de préférence compris entre 25% et 75%, encore plus préférentiellement compris entre 30% et 60%.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que l'extrudat brut (EB) est lavé avec un solvant.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que l'extrudat lavé (EL) et la solution liquide (S) sont séparés par filtration, décantation, centrifugation, pressage, flottation.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'étape c) de purification du filtrat (F) ou de la solution liquide (S) comprend:
- Optionnellement, une étape c1) d'acidification du filtrat (F) ou de la solution liquide (S),
  - Une étape c2) d'adsorption de l'acide férulique,
  - Une étape c3) de désorption de l'acide férulique et/ou de ses sels avec un solvant,
  - Optionnellement, une étape c4) d'évaporation du solvant de désorption de l'étape c3) permettant l'obtention d'acide férulique purifié (FAP).
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes

comprenant en outre une étape de cristallisation ou de précipitation de l'acide férulique cristallisé (FAC).

[Revendication 10] Procédé de préparation de vanilline naturelle comprenant la transformation d'acide férulique et/ou de ses sels susceptibles d'être obtenus selon le procédé défini aux revendications 1 à 9 en présence d'un microorganisme.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 896123**  
**FR 2108154**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
<b>X</b>	<b>FR 3 005 952 A1 (RHODIA OPERATIONS [FR]) 28 novembre 2014 (2014-11-28) * page 9, ligne 1 - ligne 35; revendications 1-11; exemple 1 * -----</b>	<b>1-10</b>	<b>C07C51/00 C07C51/47 C12P7/22 C12P7/24 B01J19/18 A23L7/10</b>
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b>
			<b>C07C B01J C12P</b>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>13 avril 2022</b>		<b>Lacombe, Céline</b>	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2108154 FA 896123**

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 **13-04-2022**  
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
<b>FR 3005952</b>	<b>A1</b>	<b>AR</b>	<b>096349 A1</b>
	<b>28-11-2014</b>	<b>FR</b>	<b>3005952 A1</b>
			<b>23-12-2015</b>
			<b>28-11-2014</b>
-----			