

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 971 040 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

12.01.2000 Bulletin 2000/02

(51) Int. Cl.⁷: **C13K 11/00**

(21) Numéro de dépôt: **98202278.2**

(22) Date de dépôt: **08.07.1998**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(71) Demandeur: **Warcoing S.A.**

7740 Warcoing (BE)

(72) Inventeur: **L'Inventeur a renoncé à sa
désignation.**

(74) Mandataire:

Leherte, Georges M.L.M., Dr.

K.O.B. n.v.,

Pres. Kennedypark 31c

8500 Kortrijk (BE)

(54) **Procédé de fabrication de fructose cristallisé**

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication de fructose cristallisé par solidification d'une solution chaude et concentrée de fructose suite à l'ensemencement de la solution au moyen de cristaux de fructose, dans lequel la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement résulte d'un sirop de fructose pur fraîchement préparé par la fonte de cristaux de dihydrate de fructose, concentré par évaporation sous vide jusqu'à une teneur en matière sèche supérieure à 96% en poids.

L'invention concerne également du fructose cristallisé, en tant que nouveau produit, essentiellement constitué de cristaux de fructose beta-D-fructopyranose, ayant de faibles teneurs en autres tautomères du fructose, tel que pouvant résulter d'un tel procédé.

EP 0 971 040 A1

Description

[0001] La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de fructose cristallin par cristallisation /prise en masse d'un sirop purifié et concentré de fructose.

[0002] La préparation de fructose cristallin à partir de sirops de sucres, notamment les sirops contenant à la fois du fructose et du glucose, est connue en soi mais pose de nombreux problèmes pratiques.

[0003] Le brevet américain 2.588.449 décrit un procédé pour la préparation de cristaux de dihydrate de fructose $C_6H_{12}O_6 \cdot 2H_2O$, par refroidissement et ensemencement ("grainage") d'une solution de fructose. Le produit obtenu, le dihydrate de fructose, n'est toutefois stable qu'à des températures relativement basses et ne peut donc pas être entreposé ni transporté sans précautions particulières pour éviter qu'il ne se liquéfie.

[0004] On connaît d'autre part le fructose dit "anhydre" (cf. brevet américain 3.513.023). Les procédés de cristallisation de ce produit sont soit relativement complexe et coûteux, par exemple par l'utilisation de solutions alcooliques (cf. brevet américain 3.607.398), soit ne s'avèrent pas efficaces dans la pratique par suite des phénomènes d'isomérisation du fructose en phase aqueuse. C'est notamment le cas pour le procédé selon le brevet américain 3.513.023 : lorsque les conditions revendiquées par ce brevet sont reproduites expérimentalement il s'avère que la "mutarotation" du fructose (réaction d'équilibre entre les cinq isomères du fructose, à savoir le beta-D-fructopyranose, le beta-D-fructofuranose, le alpha-D-fructofuranose, le alpha-D-fructopyranose et la forme cétonique non cyclique du fructose) engendre la formation d'isomères non cristallisables qui entrave considérablement la cristallisation par prise en masse.

[0005] La présente invention a pour objet de procurer un nouveau procédé de cristallisation de fructose, remédiant aux problèmes de l'art antérieur, et d'offrir ainsi une forme de fructose cristallin utilisable commercialement.

[0006] Ce nouveau procédé de fabrication de fructose cristallisé, impliquant la solidification d'une solution chaude et concentrée de fructose suite à un ensemencement de la solution au moyen de cristaux de fructose, se caractérise par l'utilisation d'une solution de fructose résultant d'un sirop de fructose pur fraîchement préparé par la fonte de cristaux de dihydrate de fructose, concentré par évaporation sous vide jusqu'à une teneur en matière sèche supérieure à 96% en poids, et de préférence supérieure à 97% en poids.

[0007] Selon une caractéristique supplémentaire de l'invention, la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement a de préférence une température de préférence comprise entre 50 et 100° C, idéalement entre 80 et 95° C. De même l'ensemencement se fait de préférence au moyen de 5 à 30% en poids de fructose cristallisé de granulométrie fine, notamment une

granulométrie inférieure à 500 µm, de préférence inférieure à 250 µm (par exemple 50 µm).

[0008] Selon une autre caractéristique supplémentaire de l'invention, le délai entre la fonte des cristaux de dihydrate de fructose pour préparer le sirop initial et la concentration de ce sirop à une teneur en matière sèche supérieure à 96% en poids, de préférence supérieure à 97% en poids, est de préférence inférieur à 24 heures, plus particulièrement inférieur à 8 heures, et idéalement inférieur à une demi heure.

[0009] L'invention concerne également un procédé global de fabrication de fructose cristallisé à partir d'un sirop contenant du fructose et éventuellement d'autres substances (par exemple d'autres sucres, des protéines, etc.), impliquant les étapes successives suivantes :

ensemencement au moyen de cristaux de fructose dihydrate de la solution aqueuse de fructose ayant une teneur totale en sucre comprise entre 45 et 85% en poids et une teneur en fructose supérieure à 60% en poids de la matière sèche, à une température entre 10 et - 10° C,

maintien de la solution dans une zone de sursaturation en fructose par abaissement progressif de la température jusqu'à obtention de cristaux de taille souhaitée, et séparation des cristaux obtenus de la solution mère de manière à obtenir des cristaux de fructose dihydrate ayant une teneur en fructose comprise entre 95 et 100% en poids de matière sèche;

fonte des cristaux récoltés en un sirop ayant une teneur d'environ 83% en poids de sucre et environ 17% d'eau; concentration du sirop ainsi obtenu, par évaporation d'eau sous une pression réduite, de préférence une pression inférieure à 60 mm de colonne de mercure, jusqu'à une teneur en matière sèche supérieure à 96% en poids, de préférence entre 97 et 100% en poids;

ensemencement du sirop ainsi obtenu au moyen de 5 à 30% en poids de fructose cristallisé, de préférence à une température comprise entre 80 et 95° C,

maintien de la masse obtenue à une température entre 55 et 75° C jusqu'à obtention d'une masse non collante et cassante, et

concassage, séchage et broyage de cette masse en particules formées de cristaux de fructose agglomérés.

[0010] Il est à noter que l'ajout éventuel d'eau lors de la fonte des cristaux de fructose dihydrate, et l'élimination consécutive de cette eau ajoutée lors de l'étape de concentration du sirop jusqu'à une teneur en matière sèche entre 96 et 100% en poids, est absolument équivalente au procédé impliquant la fonte des cristaux tels que récoltés, pour autant que le délai entre la formation du sirop et sa concentration soit le plus court possible (en particulier inférieur à 24 heures).

[0011] L'invention concerne d'autre part, en tant que nouveau produit, du fructose cristallisé, essentiellement constitué de beta-D-fructopyranose, ayant de faibles teneurs en autres tautomères de fructose, tel que résultant d'un procédé de solidification d'une solution chaude et concentrée de fructose suite à l'ensemencement de la solution au moyen de cristaux de fructose, dans lequel la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement résulte d'un sirop de fructose pur fraîchement préparé par la fonte de cristaux de dihydrate de fructose, concentré par évaporation sous vide jusqu'à une teneur en matière sèche entre 96 et 100% en poids,

la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement a une température de préférence comprise entre 80 et 95° C, et l'ensemencement se fait au moyen de 5 à 30% en poids de fructose cristallisé de granulométrie inférieure à 500 µm, de préférence inférieure à 250 µm, et

le délai entre la fonte des cristaux de dihydrate de fructose pour préparer le sirop initial et la concentration de ce sirop à une teneur en matière sèche supérieure à 96% est inférieur à 8 heures, de préférence inférieure à une demi heure.

[0012] Les exemples ci-après serviront à illustrer l'invention et à en préciser certains détails et modes de réalisations préférés, sans toutefois en limiter la portée telle que définie dans les revendications qui suivent.

EXEMPLE I

[0013] Purification d'une solution de glucose et de fructose :

obtention de cristaux de dihydrate de fructose
 $C_6H_{12}O_6 \cdot 2H_2O$

[0014] L'obtention de cristaux de fructose dihydrate consiste en un refroidissement progressif d'une solution aqueuse de glucose et de fructose dont la teneur totale en sucre est comprise entre 45 et 85% et, dans la matière sèche, la concentration en fructose est comprise entre 60 et 100%.

[0015] Au cours du processus de refroidissement, quand la concentration de saturation du fructose dihydrate est atteinte, des cristaux de fructose dihydrate, apportés de l'extérieur, sont introduits dans la masse de sirops. Cet apport de cristaux extérieurs, appelé grainage, a lieu à une température variant de 10 à - 10° C suivant la concentration en matière sèche et suivant la composition de la matière sèche.

[0016] Après grainage, la température de la masse ainsi grainée est abaissée progressivement et est ainsi maintenue dans une zone de sursaturation en fructose telle que les cristaux présents croissent progressivement en limitant toutefois l'apparition de nouveaux cristaux.

[0017] Lorsque les cristaux ont atteint la taille souhaitée, la masse de sirop contenant les cristaux est véhiculée vers une centrifugeuse continue ou discontinue semblable à celles utilisées en sucrerie. Toute autre méthode physique de séparation solide/liquide peut être envisagée.

[0018] Les eaux mères de cristallisation, constituées de l'eau et des sucres de la solution initiale qui n'ont pas cristallisé, peuvent être soumises à une nouvelle étape de cristallisation comme décrite ci-avant.

[0019] Les cristaux de fructose dihydrate, ainsi séparés, peuvent être lavés de façon à éliminer au maximum la pellicule d'eaux mères les entourant donc à augmenter la pureté du fructose à des valeurs comprises entre 90% et 100% et préférablement entre 97.5% et 100%. Ils sont ensuite fondus, de préférence à des températures supérieures à 20° C. S'il n'y a aucun ajout d'eau durant la fonte, le sirop obtenu à partir de cristaux correctement lavés contient 83% de sucres et 17% d'eau. La matière sèche d'un tel sirop ne contient que quelques traces d'autres sucres présents dans les eaux-mères.

EXEMPLE II

[0020] Concentration d'un sirop de fusion de cristaux de dihydrate de fructose.

[0021] Le sirop à 83% de matière sèche obtenu selon exemple I est concentré à des températures de l'ordre de 65 à 100° C sous des pressions inférieures à 60 mm de mercure, durant un délai inférieur à 30 minutes, voire inférieure à 15 minutes. Plus la pression de concentration est faible, plus la température maximum requise sera faible réduisant ainsi les risques de coloration du sirop concentré.

[0022] En fonction de la température, de la pression et du temps concentration, la matière sèche du sirop concentré varie entre 96.0 et 100.0%. A une température de sortie de l'ordre de 90° C, le sirop est relativement visqueux et peut alors être véhiculé par pompage pour la cristallisation/prise en masse consécutive.

Remarque :

[0023] Dans les cristaux de dihydrate de fructose, de même que dans ceux de fructose, la molécule de fructose se trouve uniquement sous forme de beta-D-fructopyranose. En revanche, en solution aqueuse, le fructose subit le phénomène de mutarotation. A l'équilibre, la solution contient les 5 isomères suivants :

le beta-D-fructopyranose, le beta-D-fructofuranose, le alpha-D-fructofuranose, le alpha-D-fructopyranose et la forme cétonique non cyclique du fructose (les 2 dernières formes étant largement minoritaires). Seul le premier de ces isomères est susceptible d'entrer dans l'édifice cristallin du fructose, les autres devant être considérés comme des impure-

tés dans le contexte de la cristallisation.

Pour éviter au maximum la formation des ces isomères non cristallisables, il convient de concentrer rapidement les sirops (obtenus par fusion des cristaux de dihydrate) jusqu'à une teneur en matière sèche de préférence supérieure à 96.0%, idéalement jusqu'à une teneur en matière sèche supérieure à 97.0%. La mutarotation s'effectue de manière d'autant plus lente que la teneur en eau de la solution est faible. Si le temps compris entre la fusion des cristaux et la concentration du sirop est trop important, la teneur en isomères non cristallisables peut atteindre des valeurs de l'ordre de 25 à 30% ce qui entrave considérablement la cristallisation du beta-D-fructopyranose.

EXEMPLE III

[0024] Cristallisation / prise en masse d'un sirop concentré frais.

[0025] Le sirop concentré et visqueux obtenu dans l'exemple II est alors maintenu dans un mélangeur à une température comprise entre 80 et 95° C etensemencé à l'aide de 10 à 25% de fructose cristallisé d'une granulométrie très fine (<200 µm). Cet ensemencement peut être fait à l'aide de fructose obtenu par le présent procédé, broyé très finement. Le milieu est alors agité de façon à assurer une dispersion optimale des germes en son sein. Le milieu constitué d'une masse blanchâtre très visqueuse est alors coulé hors du mélangeur et stocké dans une étuve dont la température est fixée entre 55 et 75° C selon la teneur d'eau résiduelle, de la quantité de germes et de l'état d'avancement de la réaction de mutarotation. Le temps de séjour dans l'étuve dépend de ces mêmes facteurs.

[0026] Durant cette étape, la cristallisation se déroule jusqu'à ce que, finalement, l'ensemble forme une masse non collante, rigide et cassante.

[0027] Notons que si un sirop non ensemencé est traité de façon identique, il se vitrifie complètement et forme une masse amorphe (non cristalline) translucide très hygroscopique qui ne se prête ni au broyage ni au stockage.

[0028] La masse cristallisée ainsi obtenue est grossièrement concassée au moyen d'un broyeur. Les particules obtenues peuvent ensuite être séchées entre 50 et 75° C (de préférence sous flux d'air sec) afin de diminuer encore la teneur en eau. Le broyage fin peut alors être effectué. Si la masse initiale est suffisamment sèche que pour être finement broyée, le séchage consécutif au broyage grossier peut être évité.

[0029] Le produit obtenu est constitué de particules (dont la granulométrie dépend du broyage fin) elles-mêmes formées de cristaux de fructose de petite taille agglomérés entre eux. En vue d'éliminer un maximum d'eau, un séchage final à une température comprise entre 50 et 75° C a lieu au terme du broyage fin.

Revendications

1. Procédé de fabrication de fructose cristallisé par solidification d'une solution chaude et concentrée de fructose suite à l'ensemencement de la solution au moyen de cristaux de fructose, **caractérisé en ce que** la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement résulte d'un sirop de fructose pur fraîchement préparé par la fonte de cristaux de dihydrate de fructose, concentré par évaporation sous vide jusqu'à une teneur en matière sèche supérieure à 96% en poids.
2. Procédé de fabrication de fructose cristallisé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement a une température comprise entre 50 et 100° C.
3. Procédé de fabrication de fructose cristallisé selon l'une ou l'autre des revendications précédentes, **caractérisé on ce que** l'ensemencement se fait au moyen de 5 à 30% en poids de fructose cristallisé de granulométrie fine.
4. Procédé de fabrication de fructose cristallisé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** les cristaux d'ensemencement ont une granulométrie inférieure à 500 µm.
5. Procédé de fabrication de fructose cristallisé selon l'une ou l'autre des revendications précédentes, **caractérisé on ce que** le délai entre la fonte des cristaux de dihydrate de fructose pour préparer le sirop initial et la concentration de ce sirop à une teneur en matière sèche supérieure à 96% est inférieur à 24 heures.
6. Procédé de fabrication de fructose cristallisé selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le délai entre la fonte des cristaux de dihydrate de fructose pour préparer le sirop initial et la concentration de ce sirop à une teneur en matière sèche supérieure à 96% est inférieur à 8 heures.
7. Procédé de fabrication de fructose cristallisé selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4, **caractérisé on ce que** le délai entre la fonte des cristaux de dihydrate de fructose pour préparer le sirop initial et la concentration de ce sirop à une teneur en matière sèche supérieure à 96 % est inférieur à une demi heure.
8. Procédé de fabrication de fructose cristallisé à partir de sirop contenant du fructose et éventuellement d'autres substances, par purification cette solution de fructose et par solidification de celle-ci par ensemencement au moyen de cristaux de fructose,

caractérisé par les étapes successives suivantes :

ensemencement au moyen de cristaux de fructose dihydrate de la solution de fructose ayant une teneur totale en sucre comprise entre 45 et 85% en poids et une teneur en fructose supérieure à 60% en poids de la matière sèche, à une température entre 10 et - 10° C, maintien de la solution dans une zone de sursaturation en fructose par abaissement progressif de la température jusqu'à obtention de cristaux de taille souhaitée, et
 5
 10
 15
 20
 25
 30

séparation des cristaux obtenus de la solution mère de manière à obtenir des cristaux de fructose dihydrate ayant une teneur en fructose comprise entre 95 et 100% en poids de la matière sèche;
 fonte des cristaux récoltés en un sirop ayant une teneur d'environ 83% en poids de sucre et environ 17% d'eau;
 concentration du sirop par évaporation d'eau sous une pression réduite jusqu'à une teneur en matière sèche entre 96 et 100% en poids;
 ensemencement du sirop ainsi obtenu au moyen de 5 à 30% en poids de fructose cristallisé,
 maintien de la masse obtenue à une température entre 55 et 75° C jusqu'à obtention d'une masse non collante et cassante, et
 concassage, séchage et broyage de cette masse en particules formées de cristaux de fructose agglomérés.

9. Procédé de fabrication de fructose cristallisé selon l'une ou l'autre des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**

la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement au moyen de cristaux de fructose a une température comprise entre 80 et 95° C.,
 la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement au moyen de cristaux de fructose a été concentrée par évaporation sous vide,
 la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement au moyen de cristaux de fructose a été concentrée jusqu'à une teneur en matière sèche supérieure à 96% en poids, et / ou que les cristaux d'ensemencement ont une granulométrie inférieure à 250 µm.

10. Fructose cristallisé, essentiellement constitué de fructose beta-D-fructopyranose, ayant de faibles teneurs en autres tautomères de fructose, tel que pouvant résulter d'un procédé de solidification d'une solution chaude et concentrée de fructose suite à l'ensemencement de la solution au moyen de cristaux de fructose, **caractérisé en ce que** la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement

résulte d'un sirop de fructose pur fraîchement préparé par la fonte de cristaux de dihydrate de fructose, concentré par évaporation sous vide jusqu'à une teneur en matière sèche entre 96 et 100% en poids, **que** la solution de fructose utilisée pour l'ensemencement a une température comprise entre 80 et 100° C, **que** l'ensemencement se fait au moyen de 5 à 30% en poids de fructose cristallisé anhydre de granulométrie inférieure à 500 µm, **et que** le délai entre la fonte des cristaux de dihydrate de fructose pour préparer le sirop initial et la concentration de ce sirop à une teneur en matière sèche supérieure à 97% est inférieur à une demi heure.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 20 2278

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
A	US 4 199 373 A (B.K.DWIVEDI ET AL.) 22 avril 1980 * revendications; exemples 1,4 *	1-4,9,10	C13K11/00
A	US 5 047 088 A (G.C.LIAW ET AL.) 10 septembre 1991 * revendications *	1,8,10	
A	GB 1 206 040 A (BOEHRINGER MANNHEIM) 23 septembre 1970 * revendication 1 *	1,10	
D,A	US 2 588 449 A (F.E.YOUNG ET AL.) 11 mars 1952 * revendications *	1,8,10	
D,A	US 3 513 023 A (T.KUSCH ET AL.) 19 mai 1970 * revendications; exemples *	1-4,9,10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
			C13K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21 janvier 1999	Examineur Van Moer, A
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

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

EP 98 20 2278

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne 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.

21-01-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4199373 A	22-04-1980	CA 1095904 A	17-02-1981
		DK 155080 A	14-10-1980
		EP 0017778 A	29-10-1980
US 5047088 A	10-09-1991	AUCUN	
GB 1206040 A	23-09-1970	AT 291876 B	15-06-1971
		BE 818038 A	24-01-1975
		CH 510605 A	31-07-1971
		FI 51372 B	31-08-1976
		FR 1596220 A	15-06-1970
		SE 355032 B	02-04-1973
		US 3607392 A	11-05-1971
US 2588449 A	11-03-1952	AUCUN	
US 3513023 A	19-05-1970	BE 817920 A	22-01-1975
		CH 489610 A	30-04-1970
		DE 1568109 A	19-02-1970
		FI 49628 B	30-04-1975
		FR 1534746 A	
		GB 1117903 A	
		NL 6706081 A	30-10-1967
		SE 323806 B	11-05-1970

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82