



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 041 161 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
04.10.2000 Bulletin 2000/40

(51) Int Cl.7: **C13K 1/08**, C13K 1/10,
C13D 3/16

(21) Numéro de dépôt: **00400882.7**

(22) Date de dépôt: **30.03.2000**

(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

(72) Inventeur: **Caboche, Jean-Jacques**
62131 Drouvin le Marais (FR)

(74) Mandataire: **Boulinguez, Didier**
Cabinet Plasseraud
84, rue d'Amsterdam
75440 Paris Cedex 09 (FR)

(30) Priorité: **02.04.1999 FR 9904178**

(71) Demandeur: **Roquette Frères**
62136 Lestrem (FR)

(54) **Procédé de préparation d'un dextrose cristallin alpha anhydre de haute pureté**

(57) L'invention concerne un procédé de préparation d'un dextrose α anhydre cristallin à partir d'un hydrolysat d'amidon, caractérisé par le fait que l'on prépare un hydrolysat d'amidon, nanofiltre sur membranes ledit hydrolysat d'amidon de manière à obtenir un perméat de nanofiltration constituant un sirop à haute teneur en glucose et un rétentat de nanofiltration, concentre ledit

sirop enrichi en glucose à une matière sèche d'au moins 70 % en poids de glucose et à une température comprise entre 50 et 110°C, cristallise ledit sirop concentré par évaporation et agitation de manière à obtenir une masse cristalline renfermant au moins 30 % en poids de cristaux, et sépare, récupère et sèche les cristaux de dextrose α anhydre ainsi obtenus.

EP 1 041 161 A1

Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé de préparation de dextrose α anhydre cristallin de haute pureté à partir d'un hydrolysats d'amidon.

[0002] Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de préparation d'un dextrose α anhydre cristallin qui consiste à soumettre un hydrolysats d'amidon à une nanofiltration pour préparer un sirop à haute teneur en glucose, puis à réaliser une évapo-cristallisation du sirop de glucose ainsi obtenu pour obtenir des cristaux de dextrose α anhydre de haute pureté.

[0003] Le dextrose peut se présenter sous trois formes cristallines, une forme hydratée ou forme α monohydrate, et deux formes anhydres, i.e. α anhydre et β anhydre.

[0004] Le dextrose solide est classiquement produit par cristallisation de sirops sursaturés à haute teneur en glucose, et les cristaux recueillis sont des cristaux de dextrose α monohydrate. Ce procédé est d'ailleurs décrit dans le brevet US 3.039.935.

[0005] Le dextrose α anhydre est quant à lui classiquement obtenu en dissolvant des cristaux de dextrose α monohydrate dans l'eau, puis en effectuant une cristallisation à des températures comprise entre 60 et 65°C et dans des conditions opératoires d'évapo-cristallisation sous vide soigneusement réglées.

[0006] Il existe par ailleurs un certain nombre de procédés permettant la fabrication de dextrose anhydre à partir d'hydrolysats d'amidon, par exemple :

- le procédé décrit dans le brevet US 3.197.338, consistant à concentrer un hydrolysats d'amidon à une matière sèche en dextrose d'au moins 95 % sur sec, de préférence d'au moins 98 % sur sec, à le cristalliser par malaxage à une température comprise entre 75 et 110°C, et à l'extruder sous la forme d'un ruban dans une zone qui refroidit le produit à une température inférieure à 65,5 °C,
- le procédé décrit dans le brevet US 3.236.687, consistant à concentrer un hydrolysats d'amidon à une matière sèche en dextrose d'une valeur comprise entre 93 et 96 % sur sec et à le soumettre à un fort cisaillement en présence de gaz pour former de très petits cristaux de dextrose,
- le procédé décrit dans le brevet US 4.059.460, consistant à préparer un concentré fondu d'un sirop de glucose ayant une concentration de 85 à 93 % sur sec, à une température supérieure à 110°C. Le sirop de glucose concentré est ensuite mélangé par cisaillement et refroidi à une température inférieure à 95 °C. Le sirop est enfin maintenu à une concentration inférieure à 93 % et à une température supérieure à la température de cristallisation du dextrose α monohydrate, puis façonné et transformé en masse solide. Cette masse solide est alors granulée et déshydratée à une teneur en eau inférieure à 2 %.

[0007] Cependant, tous ces procédés présentent deux inconvénients majeur :

- celui d'utiliser directement des hydrolysats d'amidon qui contiennent, outre le glucose, des proportions non négligeables d'autres sucres de degré de polymérisation (D.P.) supérieur, par exemple des D.P. 2 (tel le maltose) et D. P. 3 (tel le maltotriose). Ces sucres de D.P. supérieur résultent de l'hydrolyse non totale, qu'elle soit chimique ou enzymatique, dudit hydrolysats d'amidon.
- celui de conduire à des mélanges des deux formes anhydres du dextrose, au mieux en proportion équivalentes, voire favorisant la forme β anhydre, et s'accompagnant parfois de la présence de dextrose α monohydrate, résultant de l'incorporation de l'humidité résiduelle en eau de recristallisation.

[0008] Les dextroses cristallins obtenus par ces procédés présentent alors une forte tendance à s'agglomérer, ce qui rend leur manutention d'autant plus difficile. Leurs caractéristiques d'écoulement sont par ailleurs particulièrement médiocres.

[0009] Pour résoudre le premier et principal inconvénient décrit ci-avant et conduire à l'obtention d'un dextrose de structure cristalline plus homogène, il a été proposé dans le brevet FR 2.483.427 de concentrer un hydrolysats d'amidon à une matière sèche en glucose d'environ 92 à 99 %, de préférence d'environ 95 à 99 % dans un évaporateur à couche mince et à une température comprise entre 90 et 135°C.

[0010] Mais le produit obtenu présente encore plus de 50 % de forme β anhydre avec la forme α anhydre, et une teneur en structure amorphe non négligeable.

[0011] Le caractère anhydre est obtenu dans ce procédé grâce aux températures particulièrement élevées utilisées, mais ces conditions opératoires ont également pour conséquence directe d'augmenter la proportion en forme β anhydre qui cristallise naturellement auxdites températures.

[0012] Quant au problème lié à la contamination en sucres de D.P. supérieur des hydrolysats d'amidon, il a été proposé deux solutions.

[0013] La première consiste à optimiser le procédé de préparation dudit hydrolysats d'amidon.

[0014] Cependant, si cette solution permet de réduire la part des sucres de D.P. 2 et D.P. 3 de façon remarquable, il est particulièrement difficile d'en obtenir des teneurs résiduelles inférieures à 5 %.

[0015] La seconde solution consiste à mettre en oeuvre un procédé de nanofiltration qui permet d'éliminer toute trace de ces D.P. supérieurs, tel que décrit dans la demande de brevet FR 2.762.616 dont la société Demanderesse est titulaire, ou le brevet US 5.869.297.

[0016] De tout ce qui précède, il résulte cependant qu'il existe un besoin non satisfait de disposer d'un dextrose cristallin α -anhydre de haute pureté.

[0017] En effet, tous les procédés de l'art antérieur ne permettent de disposer que de dextrose solide constitué d'un mélange de formes α et β anhydres, voire de formes monohydrates, associées à des quantités relativement importantes de D.P. 2, de D.P. 3, voire de D.P. supérieur.

[0018] L'invention a donc pour but de remédier à cette situation, et de proposer un procédé répondant mieux que ceux qui existent déjà aux diverses contraintes de la pratique.

[0019] En effet, il apparaît clairement dans l'état de la technique que les procédés classiques de préparation du dextrose anhydre qui nécessitent par exemple la mise en oeuvre de deux techniques successives de cristallisation, ont lieu dans des domaines de température élevée qui conduisent invariablement à des mélanges de formes cristallines α et β .

[0020] La société Demanderesse a ainsi réussi à mettre au point un procédé permettant d'obtenir un dextrose α anhydre cristallin de haute pureté à partir d'un sirop de haute teneur en glucose préparé par nanofiltration d'un hydrolysats d'amidon.

[0021] Au sens de l'invention, on entend par « dextrose cristallin α anhydre de haute pureté », une teneur en dextrose α anhydre d'environ 100 % en poids.

[0022] Le procédé de préparation d'un dextrose α anhydre cristallin conforme à l'invention est donc caractérisé par le fait que l'on :

- (a) prépare un hydrolysats d'amidon ;
- (b) nanofiltre sur membranes ledit hydrolysats d'amidon de manière à obtenir un perméat de nanofiltration constituant un sirop à haute teneur en glucose et un rétentat de nanofiltration ;
- (c) concentre ledit sirop à haute teneur en glucose à une matière sèche d'au moins 70 % en poids de glucose et à une température comprise entre 50 et 110°C ;
- (d) cristallise ledit sirop concentré par évaporation et agitation de manière à obtenir une masse cristalline renfermant au moins 30 % en poids de cristaux ;
- (e) sépare, récupère et sèche les cristaux de dextrose α anhydre ainsi obtenus.

[0023] Selon un premier mode de réalisation du procédé conforme à l'invention, ledit hydrolysats d'amidon est un hydrolysats d'amidon brut obtenu par :

- liquéfaction d'un lait d'amidon à l'aide d'une α -amylase de façon à obtenir un lait d'amidon liquéfié,
- saccharification dudit lait d'amidon liquéfié à l'aide d'une enzyme glucogénique de manière à obtenir un hydrolysats saccharifié brut, et
- éventuellement, microfiltration dudit hydrolysats saccharifié brut de manière à recueillir un perméat de microfiltration comprenant ledit hydrolysats d'amidon brut et un rétentat de microfiltration.

[0024] Selon un second mode de réalisation du procédé conforme à l'invention, ledit hydrolysats d'amidon est un hydrolysats d'amidon brut obtenu par :

- liquéfaction d'un lait d'amidon à l'aide d'une α -amylase de façon à obtenir un lait d'amidon liquéfié,
- saccharification dudit lait d'amidon liquéfié à l'aide d'une enzyme glucogénique de manière à obtenir un hydrolysats d'amidon saccharifié brut d'une richesse d'au maximum 80 % en poids, et de préférence d'au maximum 75 % en poids, et
- microfiltration de l'hydrolysats saccharifié brut de manière à recueillir un perméat de microfiltration comprenant ledit hydrolysats d'amidon brut et un rétentat de microfiltration.

[0025] Au sens de la présente invention, on entend par hydrolysats d'amidon saccharifié brut, un hydrolysats d'amidon débarrassé de ses matières insolubles et n'ayant subi aucun traitement de purification visant à éliminer les matières solubles (enzymes, protéines, acides aminés, colorants, sels,...).

[0026] Ainsi, contrairement à l'enseignement de l'état de la technique qui prévoit classiquement, en fin de saccharification, une étape d'inhibition de l'enzyme de saccharification (pour éviter la formation de produits de réversion), on cherche donc au contraire dans la présente invention à maintenir une activité enzymatique saccharifiante au sein de

l'hydrolysate d'amidon saccharifié.

[0027] On cherche également, dans la présente invention, à maintenir la présence de charges au sein de l'hydrolysate d'amidon saccharifié. Dans les procédés conventionnels de l'état de la technique, ces charges sont classiquement éliminées par passage de l'hydrolysate d'amidon saccharifié sur du noir de carbone et sur une résine de déminéralisation.

Dans la présente invention, l'hydrolysate n'est pas déminéralisé.

[0028] On préfère, avantageusement dans le procédé conforme à l'invention, effectuer une hydrolyse ménagée du lait d'amidon de façon à obtenir un lait d'amidon liquéfié à faible taux de transformation.

[0029] Ainsi, dans le procédé conforme à l'invention, on conduit l'étape de liquéfaction de préférence jusqu'à un DE compris entre 2 et 10, et plus particulièrement jusqu'à un DE compris entre 4 et 8.

[0030] De préférence, l'étape de liquéfaction est conduite en deux sous-étapes, la première consistant à chauffer, pendant quelques minutes et à une température comprise entre 105 et 108°C, le lait d'amidon en présence de l'enzyme (type THERMAMYL 120L commercialisée par la société NOVO) et d'un activateur à base de calcium, la seconde consistant à chauffer le lait d'amidon ainsi traité, à une température comprise entre 95 et 100°C pendant une à deux heures.

[0031] Une fois l'étape de liquéfaction terminée, dans les conditions de teneur en matières sèches, de pH, de taux d'enzyme et de calcium bien connues de l'homme de métier et après avantageusement inhibition de l'enzyme liquéfiant (en procédant, par exemple, en sortie de liquéfaction à un choc thermique de quelques secondes à une température supérieure ou égale à 130°C), on procède à l'étape de saccharification du lait d'amidon liquéfié.

[0032] Lors de cette étape, on soumet le lait d'amidon liquéfié à l'action d'une enzyme glucogénique, notamment choisie dans le groupe constitué de l'amyloglucosidase, la glucoamylase ou toute autre enzyme glucogénique.

[0033] Pour éviter les réactions de réversion et la formation notamment de disaccharides (maltose, isomaltose) par repolymérisation du glucose, il peut être intéressant d'associer à l'enzyme glucogénique une enzyme hydrolysant spécifiquement les liaisons α -1,6 de l'amidon. De préférence, cette enzyme débranchante est l'isoamylase ou la pullulanase.

[0034] L'étape de saccharification est conduite dans des conditions et de façon connues en elles-mêmes, pendant environ 12 heures à au plus 24 heures, de manière à obtenir un hydrolysate final d'une richesse comprise entre 50 %, de préférence 75 %, et 95 % en poids.

[0035] Les quantités et les conditions d'action des différentes enzymes mises en oeuvre dans le procédé conforme à l'invention sont choisies parmi les suivantes :

- α -amylase : 20 à 2.000 KNU (Kilo Novo Units) par kilogramme de substrat sec, température de 80 à 150°C, durée d'action de 2 à 15 minutes.
- amyloglucosidase : 4.000 à 400.000 unités internationales par kilogramme de substrat sec, température de 50°C à 60°C, durée d'action de 12 à au maximum 24 heures, pH de 4 à 6.
- pullulanase : 150 à 15.000 unités ABM.

[0036] Les enzymes utilisées peuvent être d'origine bactérienne ou fongique.

[0037] L'hydrolysate ainsi saccharifié est ensuite avantageusement filtré de préférence par microfiltration sur membranes de manière à recueillir un perméat de microfiltration comprenant l'hydrolysate saccharifié brut et un rétentat de microfiltration. Les conditions de ce traitement, en particulier sur le plan de la température, sont choisies de manière à maintenir une activité enzymatique saccharifiante au sein de l'hydrolysate d'amidon saccharifié. C'est pourquoi, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on effectue la microfiltration de l'hydrolysate saccharifié brut à une température inférieure ou égale à la température d'inhibition de l'enzyme glucogénique (l'enzyme de saccharification) et, avantageusement, à une température sensiblement équivalente à la température de saccharification. Ainsi, si la température de saccharification est comprise entre 50°C et 60°C, la microfiltration doit s'effectuer à une température comprise entre 50°C et 60°C.

[0038] La membrane de microfiltration mise en oeuvre dans le procédé conforme à l'invention, présente avantageusement une porosité comprise entre 50 nm et 200 nm, ladite porosité étant de préférence de l'ordre de 50 nm. La température opératoire est comprise entre 50°C et 60°C et la pression (transmembranaire) est comprise entre 1 et 2 bars. Une membrane de microfiltration avantageusement mise en oeuvre dans le procédé conforme à l'invention est celle commercialisée par la société SCT (canaux d'un diamètre de 4 mm).

[0039] On effectue alors sur cet hydrolysate saccharifié brut, éventuellement microfiltré mais non déminéralisé, une séparation par nanofiltration sur membranes de manière à recueillir un perméat de nanofiltration constituant le sirop à haute teneur en glucose, d'une richesse supérieure à 97 % et plus préférentiellement encore supérieure à 99 %, et un rétentat de nanofiltration.

[0040] Contre toute attente, la Société Demanderesse a en effet constaté, à mêmes conditions opératoires, un meilleur enrichissement du perméat en glucose lorsque l'hydrolysate saccharifié à nanofiltrer était non déminéralisé. Sans vouloir être lié à une quelconque théorie, la Société Demanderesse pense que ce meilleur enrichissement est

dû à la formation d'une couche de polarisation plus importante à la surface de la membrane, la formation de cette couche de filtration supplémentaire permettant d'obtenir une richesse en glucose du perméat plus élevée.

[0041] Selon un mode de réalisation préféré, la séparation sur membranes est réalisée sous des conditions de températures comprises entre 30°C et 60°C, de préférence comprises entre 40°C et 50°C et de pressions comprises entre 15 et 35 bars, et de préférence comprises entre 20 et 30 bars. Ainsi la membrane de nanofiltration avantageusement mise en oeuvre dans le procédé conforme à l'invention est du type NF40 commercialisée par la société FIL-MTEC ou du type DESAL 5 DL 3840 commercialisée par la société DESALINATION SYSTEMS.

[0042] Avantageusement, on réalise ensuite une saccharification d'au moins une partie du rétentat de nanofiltration de façon à obtenir un rétentat de nanofiltration saccharifié. Cette saccharification secondaire (en référence à la saccharification primaire intervenant en amont de l'étape de microfiltration) est possible du fait que tout au long du procédé conforme à l'invention, le nécessaire a été fait pour maintenir une activité enzymatique saccharifiante au sein de l'hydrolysat notamment au niveau de l'étape de saccharification en n'inhibant pas l'enzyme glucogénique en fin d'hydrolyse et au niveau de l'étape de microfiltration en travaillant dans des conditions de température similaire à celle de l'étape de saccharification.

[0043] Selon une variante du procédé conforme à l'invention, on recycle au moins une partie du rétentat de nanofiltration en amont de l'étape de séparation par nanofiltration sur membranes. Plus particulièrement, on mélange au moins une partie du rétentat de nanofiltration avec le perméat de microfiltration pour former un mélange qui est ensuite avantageusement saccharifié. Cette saccharification secondaire (ici en amont de l'étape de séparation par nanofiltration sur membranes) est effectuée pendant une durée telle que le mélange saccharifié présente une richesse en glucose d'au maximum 80 %, et de préférence de 75 % en poids.

[0044] Dans le cas d'une saccharification secondaire intervenue en amont de l'étape de nanofiltration, on réalise ensuite une saccharification tertiaire du rétentat de nanofiltration de façon à obtenir un rétentat de nanofiltration saccharifié. La durée de cette saccharification tertiaire est d'environ 48 heures.

[0045] Il est alors éventuellement possible d'effectuer sur ce rétentat de nanofiltration saccharifié (obtenu après mise en oeuvre de la saccharification secondaire ou tertiaire), qui peut présenter une richesse en glucose allant jusque 90 %, un tamisage moléculaire de manière à recueillir une fraction enrichie en glucose et une fraction appauvrie en glucose.

[0046] Cette étape de tamisage moléculaire peut consister, par exemple, en une étape de séparation chromatographique ou en une étape de séparation sur membranes.

[0047] L'étape de fractionnement chromatographique est effectué de manière connue en soi, de façon discontinue ou continue (lit mobile simulé), sur des adsorbants du type résines cationiques, ou sur des zéolithes fortement acides, chargées préférentiellement à l'aide d'ions alcalins ou alcalino-terreux tels que le calcium ou le magnésium mais plus préférentiellement à l'aide d'ions sodium.

[0048] Selon un mode de réalisation préféré, le fractionnement chromatographique est réalisé en employant le procédé et l'appareillage décrits dans le brevet américain US-A-4 422 881 dont la société demanderesse est titulaire. Quel que soit le procédé chromatographique retenu, on a recours de préférence en ce qui concerne l'adsorbant, à une résine cationique forte employée sous forme sodium ou potassium et réticulée avec environ 4 à 10 % de divinylbenzène. Les résines sont avantageusement de granulométrie homogène et comprise entre 100 et 800 micromètres.

[0049] En lieu et place de l'étape de séparation chromatographique, il est possible, dans le procédé conforme à l'invention, de mettre en oeuvre une étape de séparation par nanofiltration sur membranes, du type de celle décrite ci-dessus.

[0050] La fraction enrichie en glucose obtenue en sortie de l'étape de chromatographie peut alors être mélangée avec le sirop à haute teneur en glucose précédemment obtenu.

[0051] Les étapes suivantes du procédé conforme à l'invention consistent ensuite à évapo-cristalliser le sirop à haute teneur en glucose ainsi obtenu pour obtenir un dextrose cristallin α anhydre de haute pureté.

[0052] La troisième étape (c) du procédé conforme à l'invention consiste donc à concentrer le sirop à haute teneur en glucose à une matière sèche d'au moins 70 % en poids.

[0053] Cette étape de concentration est effectuée de manière connue en soi, par exemple par évaporation de l'eau sous vide à une température de l'ordre de 70°C.

[0054] Les conditions de température et de matière sèche sont ainsi spécifiquement fixées pour placer le sirop de glucose dans le domaine de cristallisation de la forme α anhydre.

[0055] Il est en effet connu de l'homme du métier que pour une solution de haute pureté en glucose, le dextrose α anhydre cristallise dans un domaine de température compris entre 50 et 110°C, pour une M.S. supérieure à 70 %.

[0056] Dans le procédé conforme à l'invention, la concentration du sirop enrichi en glucose peut atteindre une valeur de l'ordre de 80 % en M.S. De préférence, on se place alors à une température de l'ordre de 70 °C.

[0057] Dans un premier mode préférentiel conforme à l'invention, on amorce la cristallisation par l'ajout de dextrose α anhydre dans le sirop de glucose concentré et sous agitation.

[0058] Dans un second mode du procédé conforme à l'invention, on réalise la nucléation spontanée par toute mé-

EP 1 041 161 A1

thode connue en soi par l'homme du métier, par exemple par cisaillement de ladite solution concentrée.

[0059] La quatrième étape (d) du procédé conforme à l'invention consiste à poursuivre la cristallisation par évaporation et agitation dudit sirop concentré de manière à obtenir une masse cristalline renfermant au moins 30 % en poids de cristaux.

[0060] Le temps de séjour dans l'évapo-cristallisateur est de l'ordre de 5 à 8 h, de préférence pendant 6 h, à une température de l'ordre de 70°C.

[0061] Dans un mode préférentiel conforme à l'invention, l'évapo-cristallisation est effectuée dans un évaporateur rotatif où l'on établit un vide relativement poussé, de l'ordre de $6,67 \cdot 10^3$ Pa (50 mm Hg).

[0062] En fin d'évapo-cristallisation, la dernière étape du procédé conforme à l'invention consiste à séparer, récupérer et sécher les cristaux de dextrose α anhydre ainsi obtenus.

[0063] La masse cristalline contenant au moins 30 % de cristaux individualisés est ensuite séparée de la liqueur mère par toutes méthodes en elles-mêmes connues, par exemple par essorage ou filtration du sirop de dextrose α anhydre cristallisé.

[0064] De préférence, les cristaux sont ensuite purifiés par clairçage à l'eau, puis séchés à une température inférieure au point de fusion du dextrose α anhydre, préférentiellement à une température de l'ordre de 60°C, par toute méthode également connue, par exemple en étuve, ou sur lit fluidisé.

[0065] La mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention permet d'obtenir des cristaux d'une richesse de l'ordre de 100 % en forme α anhydre.

[0066] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de l'exemple non limitatif décrit ci-dessous.

EXEMPLE 1

[0067] Un lait d'amidon est liquéfié de manière classique à l'aide de 0,5 pour mille de THERMAMYL 120L (a-amylase commercialisée par la société NOVO) jusqu'à un DE de 6,5.

[0068] On chauffe ensuite le milieu réactionnel pendant quelques secondes à 140°C de manière à inhiber l' α -amylase.

[0069] On effectue alors, de manière connue en soi, la saccharification de l'hydrolysate à 35 % de matières sèches en présence de 0,8 pour mille d'amyloglucosidase G990 commercialisée par la société ABM (température : 60°C, pH = 4,5).

[0070] Après 24 heures de saccharification, on obtient un hydrolysate ayant le spectre glucidique suivant :

glucose	93 %
DP2	2,5 %
DP3	0,5 %
DP supérieurs	4 %

étant entendu que l'abréviation "DP" signifie degré de polymérisation.

[0071] L'activité enzymatique mesurée est de 3 U/l.

[0072] L'hydrolysate ainsi saccharifié est ensuite filtré par microfiltration sur membranes.

[0073] Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Membrane SCT : 50nm

- Température : 60°C

- Pression : 2 bars

[0074] L'activité enzymatique mesurée est de 2,5 U/l

[0075] L'hydrolysate ainsi microfiltré est séparé en deux pour constituer un hydrolysate A et un hydrolysate B.

[0076] L'hydrolysate A n'est pas déminéralisé. L'hydrolysate B est quant à lui déminéralisé par passage sur noir de carbone et résine.

[0077] Chacun des hydrolysates A et B est soumis à une nanofiltration sous les conditions opératoires suivantes :

- Membrane DESAL 5 DL

- Température : 45°C

EP 1 041 161 A1

- Pression : 25 bars

[0078] Les caractéristiques des perméats et rétentats de nanofiltration A et B des hydrolysats A et B sont les suivantes :

5

	glucose / pureté	Activité enzymatique
Perméat A	99,7 %	0 U/l
Rétentat A	80 %	7 U/l
Perméat B	98,5 %	0 U/l
Rétentat B	80 %	0 U/l

10

[0079] EXEMPLE 2

[0080] On effectue la liquéfaction et la saccharification d'un lait d'amidon comme décrit dans l'exemple 1.

15

[0081] Après 12 heures de saccharification, on obtient un hydrolysate ayant le spectre glucidique suivant :

glucose	75,8 %
DP2	2,1 %
DP3 et supérieurs	20,1 %

20

[0082] L'activité enzymatique mesurée est de 3 U/l.

[0083] L'hydrolysate ainsi saccharifié est ensuite filtré par microfiltration sur membranes, dans les mêmes conditions que l'exemple 1.

25

[0084] L'activité enzymatique mesurée est de 2,5 U/l

[0085] L'hydrolysate ainsi microfiltré est séparé en deux pour constituer un hydrolysate C et un hydrolysate D.

[0086] L'hydrolysate C n'est pas déminéralisé. L'hydrolysate D est quant à lui déminéralisé par passage sur noir de carbone et résine.

[0087] Chacun des hydrolysats C et D est soumis à une nanofiltration sous les conditions opératoires suivantes :

30

- Membrane DESAL 5 DL

- Température : 45°C

35

- Pression : 25 bars

[0088] Les caractéristiques des perméats et rétentats de nanofiltration C et D des hydrolysats C et D sont les suivantes :

40

	glucose / pureté	Activité enzymatique
Perméat C	99,4 %	0 U/l
Rétentat C	50 %	7 U/l
Perméat D	97,9 %	0 U/l
Rétentat D	50 %	0 U/l

45

EXEMPLE 3

[0089] Le perméat A de l'exemple 1 (99,4 % de richesse en glucose) est concentré à une matière sèche de 80 %, par évaporation à 70°C, et placé dans un évaporateur rotatif de laboratoire de volume utile de 2 l commercialisé par la société BÜCHI.

50

[0090] On maintient la température à 70°C, et on amorce la cristallisation par l'ajout de 5 g de dextrose α anhydre.

[0091] L'évapo-cristallisation est conduite pendant 6 h, en alimentant en continu avec le sirop de glucose concentré à 30 % de M.S. à un débit de 1 l/h.

55

[0092] En fin d'évapo-cristallisation, on obtient 3 kg d'une masse cristalline renfermant 50,8 % en poids de cristaux individualisés.

[0093] Les cristaux sont ensuite séparés de la liqueur mère par centrifugation à 1000 g pendant 10 min avec uneessoreuse de laboratoire commercialisée par la société ROUSSELET.

EP 1 041 161 A1

[0094] Pendant cette centrifugation, on procède au clairçage des cristaux avec 200 ml d'eau déminéralisée.

[0095] Les cristaux sont enfin séchés dans un séchoir à lit fluidisé pendant 15 min à 60°C.

[0096] Le rendement de cristallisation est de 56 % en poids, exprimé en poids de dextrose α anhydre cristallisé sur le poids total de matière sèche.

5 [0097] La pureté des cristaux récupérés est de 99,7 % sur sec. La teneur en eau est de 0,2 %.

Revendications

10 1. Procédé de préparation d'un dextrose α anhydre cristallin, caractérisé par le fait que l'on :

(a) prépare un hydrolysat d'amidon ;

(b) nanofiltre sur membranes ledit hydrolysat d'amidon de manière à obtenir un perméat de nanofiltration constituant un sirop à haute teneur en glucose et un rétentat de nanofiltration ;

15 (c) concentre ledit sirop à haute teneur en glucose à une matière sèche d'au moins 70 % en poids de glucose et à une température comprise entre 50 et 110°C ;

(d) cristallise ledit sirop concentré par évaporation et agitation de manière à obtenir une masse cristalline renfermant au moins 30 % en poids de cristaux ;

(e) sépare, récupère et sèche les cristaux de dextrose α anhydre ainsi obtenus.

20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit hydrolysat d'amidon est un hydrolysat d'amidon brut obtenu par :

- liquéfaction d'un lait d'amidon à l'aide d'une α -amylase de façon à obtenir un lait d'amidon liquéfié, et

25 - saccharification dudit lait d'amidon liquéfié à l'aide d'une enzyme glucogénique de manière à obtenir un hydrolysat saccharifié brut, et

- éventuellement, microfiltration dudit hydrolysat saccharifié brut de manière à recueillir un perméat de microfiltration comprenant ledit hydrolysat d'amidon brut et un rétentat de microfiltration.

30 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit hydrolysat d'amidon est un hydrolysat d'amidon brut obtenu par :

- liquéfaction d'un lait d'amidon à l'aide d'une α -amylase de façon à obtenir un lait d'amidon liquéfié,

35 - saccharification dudit lait d'amidon liquéfié à l'aide d'une enzyme glucogénique de manière à obtenir un hydrolysat d'amidon saccharifié brut d'une richesse d'au maximum 80 % en poids, et de préférence d'au maximum 75 % en poids, et

- microfiltration de l'hydrolysat saccharifié brut de manière à recueillir un perméat de microfiltration comprenant ledit hydrolysat d'amidon brut et un rétentat de microfiltration.

40 4. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que l'on effectue la microfiltration de l'hydrolysat saccharifié brut à une température inférieure ou égale à la température d'inhibition de l'enzyme glucogénique.

45 5. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 3 et 4, caractérisé par le fait que l'on mélange au moins une partie du rétentat de nanofiltration avec le perméat de microfiltration pour former un mélange et que l'on effectue une saccharification dudit mélange.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on effectue :

50 - une saccharification d'au moins une partie du rétentat de nanofiltration de façon à obtenir un rétentat de nanofiltration saccharifié ;

- un tamisage moléculaire dudit rétentat de nanofiltration saccharifié de manière à obtenir une fraction enrichie en glucose, et

- un mélange de ladite fraction enrichie en glucose avec ledit sirop à haute teneur en glucose.

55 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le sirop à haute teneur en glucose présente une teneur en glucose supérieure à 97 %, de préférence supérieure à 99 %.

EP 1 041 161 A1

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'étape de concentration du sirop à haute teneur en glucose est effectué par évaporation à une température de l'ordre de 70°C.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que les cristaux de dextrose α anhydre obtenus à l'étape de cristallisation du sirop à haute teneur en glucose concentré sont collectés par centrifugation et séchés à une température de l'ordre de 60°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 00 40 0882

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	EP 0 452 238 A (ARCHER DANIELS MIDLAND CO) 16 octobre 1991 (1991-10-16) * revendications; figures *	1-9	C13K1/08 C13K1/10 C13D3/16
A	GB 2 014 578 A (CPC INTERNATIONAL INC) 30 août 1979 (1979-08-30) * revendications *	1	
A	US 5 853 487 A (GERHARDT ROBERT ET AL) 29 décembre 1998 (1998-12-29) * revendications; figure *	1-9	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C13K C13D
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
LA HAYE	15 mai 2000	Van Moer, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 03.02. (P04C02)

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

EP 00 40 0882

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.

15-05-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0452238 A	16-10-1991	CA 2038485 A	24-09-1991
		JP 4218400 A	07-08-1992
		US 5869297 A	09-02-1999
GB 2014578 A	30-08-1979	AU 522329 B	27-05-1982
		AU 4311479 A	16-08-1979
		JP 54117043 A	11-09-1979
		MY 17783 A	31-12-1983
US 5853487 A	29-12-1998	EP 0953578 A	03-11-1999
		JP 2000001502 A	07-01-2000

EPO FORM P0460

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