



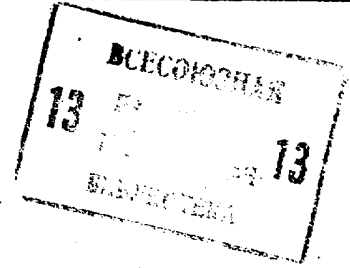
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1194286** **A**

(5D) 4 С 12 Р 19/24

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 3526949/28-13
- (22) 09.11.82
- (31) Р 3148603.7
- (32) 09.12.81
- (33) DE
- (46) 23.11.85. Бюл. № 43
- (71) Кали-Хеми АГ (DE)
- (72) Гюнтер Вейденбах, Дирк Бонзе и Борис Мейер (DE)
- (53) 663.53(088.8)
- (56) Патент ФРГ № 2726188, кл. С 07 G 7/02, опублик. 1978.
- (54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛЮКОЗОФРУКТОЗНОГО СИРОПА путем контактирования раствора глюкозы с катализатором, представляющим собой

глюкозоизомеразу, адсорбированную на двуокиси кремния, отличающийся тем, что, с целью повышения производительности процесса и увеличения срока службы катализатора, исходный раствор предварительно подвергают контактированию с брикетами из двуокиси кремния или алюмосиликата при соотношении масс катализатора и указанных брикетов 1:(1-3).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут при соотношении масс катализатора и брикетов из двуокиси кремния или алюмосиликата 1:1.

(19) **SU** (11) **1194286** **A**

Изобретение касается способа приготовления раствора, содержащего глюкозу и фруктозу, путем преобразования раствора глюкозы на катализаторе, который создан на основе носителя SiO_2 и обладает глюкозоизомеразной активностью.

В последнее время ферментативное превращение глюкозы в глюкозо-фруктозную смесь имеет все более возрастающее значение. При этом такая смесь реализуется главным образом, в виде сиропа, называемого изомерозой, и прежде всего предназначена заменить в пищевой и безалкогольной промышленности более дорогой и все реже встречающийся в мире кристаллический сахар (тростниковый сахар, свекольный сахар, сахарозу), полученный из тростника или сахарной свеклы. В качестве источника глюкозы, необходимой для приготовления глюкозофруктозной смеси, служат натуральные крахмалы, например кукурузный и картофельный крахмалы, которые преобразуются в глюкозу посредством кислого или ферментативного гидролиза.

Для ферментативного превращения глюкозы во фруктозу используют водный раствор глюкозы, при необходимости с добавлением веществ, способствующих изомеризации (например, ионов кобальта или магния), при воздействии которых можно достигнуть заданной степени изомеризации, после чего введенные добавки из раствора выделяют, а раствор стгущают до консистенции сиропа.

Целью изобретения является повышение производительности процесса и увеличение срока службы катализатора.

Способ приготовления предлагаемого раствора, содержащего глюкозу и фруктозу, основан на том, что раствор глюкозы (субстрат) пропускают через реактор, в котором имеется катализатор-носитель с глюкозоизомеразной активностью, причем исходный раствор предварительно подвергают контактированию с брикетами из двуокиси кремния или алюмосиликата при соотношении масс катализатора и указанных брикетов 1:(1-3), преимущественно 1:1.

Конкурентоспособность изомеразы по отношению к натуральной сахарозе

наряду с ценой, главным образом, определяется содержанием фруктозы, так как это является мерилем сладости. В противоположность натуральной сахарозе, дисахарозу из глюкозы и фруктозы, в которой молекулярное соотношение глюкозы и фруктозы 1:1, содержание глюкозы и фруктозы в изомеразе и, следовательно, ее сладость колеблются и зависят от времени действия глюкозоизомеразы на раствор глюкозы и от температуры, при которой это воздействие имеет место. Термодинамическое равновесие, которое максимально достигается при 60°C спустя достаточно длительное время, имеет место при степени изомеризации 51%, т.е. на 100 введенных молекул глюкозы приходится 51 молекула фруктозы. Известная изомераза содержит 42% фруктозы в сухой субстанции. Так как содержание глюкозы технического исходного продукта составляет 90-95%, на практике необходимо иметь степень изомеризации 44-47% для достижения указанной концентрации фруктозы. Чтобы достигнуть такой степени изомеризации, катализаторы на носителе с глюкозоизомеразной активностью могут иметь только определенную объемную скорость, соответствующую их активности. Современные высокоактивные катализаторы могут перемещаться с начальной объемной скоростью от 10 до $20 \text{ }^{\text{V}}/\text{Vh}$.

С увеличением времени обработки активность известных катализаторов снижается более или менее быстро в зависимости от температуры реакции.

Продолжительность эксплуатации катализатора с глюкозоизомеразной активностью на основе SiO_2 можно увеличить более, чем вдвое, если раствор глюкозы перед реакцией на катализаторе-носителе контактирует с брикетами SiO_2 или алюмосиликата. Соотношение масс катализатора и брикетов изменяется в интервале 3:1 - 1:3, предпочтительно равно 1:1.

При таком способе производительность катализатора также удваивается. Производительность определяется количеством субстрата, в расчете на сухую субстанцию (кг), которое при заданной степени изомеризации может быть обработано 1 кг катализатора до его остаточной активности, равной 20% начальной активности.

В устройстве для непрерывного процесса преобразования глюкозы во фруктозу, в котором наряду с реактором для катализатора-носителя с глюкозоизомеразной активностью содержатся еще такие необходимые элементы, как запасной и приемный резервуары, трубопроводы, насосы, измерительные приборы, регуляторы температуры перед реактором имеется колонна для брикетов SiO_2 или алюмосиликата. При этом объем колонны по отношению к объему реактора должен быть таким, чтобы с учетом насыпных весов катализатора и материала, заполняющего колонну, соотношение их масс имело указанные значения.

Предлагаемый способ непрерывного действия осуществляется таким образом, что водный раствор глюкозы, в котором содержание сухого вещества составляет преимущественно 40-50% и имеющий pH 7-8,5, раствор подогревается до 55-60°C и после этого нагнетается насосом через колонну предварительной обработки с SiO_2 или с алюмосиликатом и далее через реактор, заполненный катализатором-носителем на основе SiO_2 с глюкозоизомеразной активностью. Стекающий раствор глюкозы и фруктозы на определенных промежутках анализируется на содержание фруктозы, например посредством поляриметрического анализа и НТКС. Объемная скорость катализатора устанавливается такой, чтобы в стекающем растворе содержание фруктозы составляло 42 вес.% от сухого вещества.

Наиболее предпочтительно, чтобы размер частиц материала, находящегося в колонне для предварительной обработки был 0,5-5,0 мм и размер частиц катализатора-носителя 0,08-0,5 мм.

В том случае, если для приготовления катализатора-носителя с глюкозоизомеразной активностью применяется *Streptomyces Albus* глюкозоизомераза, наиболее целесообразно иметь значение pH раствора 7,0-8,5 и нагревать этот раствор до 55-65°C.

Кроме того, при применении *Streptomyces Albus* глюкозоизомеразы для ускорения изомеризации оказывается благоприятным в раствор глюкозы добавлять ионы $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Mg}(\text{II})$, предпочтительно в виде их воднораство-

римых солей, например, хлориды или сульфаты, в количестве 0,1-2 ppm $\text{Co}(\text{II})$ и в количестве 10-200 ppm $\text{Mg}(\text{II})$.

5 Является также предпочтительным в раствор глюкозы добавлять стабилизирующее количество антиокислителя, преимущественно SiO_2 в количестве 100-600 ppm в форме сульфитов или бисульфитов щелочных металлов.

10 До концентрирования раствора глюкозы и фруктозы в сироп или до окончательного применения раствора рекомендуется удалять из него нежелательные ионные компоненты, например ухудшающие вкус, посредством анионитов и катионитов.

15 П р и м е р 1. 5 г катализатора-носителя с глюкозоизомеразной активностью вводят в реактор, перед которым имеется колонна, в которой находится 5 г товарного, водоупорного, пористого, шаровидного алюмосиликата (например, типа KCT-WS Kali-Chemie Ag, содержащий 97 вес.% SiO_2 и 3 вес.% Al_2O_3). Через эту систему 25 насосом нагнетается раствор глюкозы, нагретый до 60°C. Объемная скорость (относится к объему реактора, занятому катализатором), устанавливается такой, чтобы степень изомеризации в течение всего времени работы постоянно была 46,5%. Степень изомеризации вытекающего субстратного раствора измеряется поляризометрическим методом. Катализатор, 35 наполнитель предварительной ступени (колонны) и способ характеризуются следующими параметрами:

- | | | |
|----|---------------------------------|---|
| | 1. Катализатор | |
| | 1.1 носитель | SiO_2 |
| 40 | 1.2 активность, U/г | 9000 |
| | 1.3 зернистость, мм | 0,1-0,2 |
| | 1.4 насыпной вес (сухого) | 0,45 кг/1 |
| | 2. Наполнитель | |
| 45 | колонны | |
| | 2.1 материал | KCT-WS
(Kali-Chemie Ag) |
| | 2.2 размер зерен, мм | 1-2 |
| 50 | 2.3 насыпной вес (сухого), кг/1 | 0,70 |
| | 3. Способ | |
| | 3.1 субстрат | 45 вес.%
глюкозы в водном
растворе |
| 55 | 3.2 добавки | 120 ppm $\text{Mg}(\text{II})$
1 ppm $\text{Co}(\text{II})$
200 ppm SO_2 (в Na_2SO_3) |

3.3 pH	7,5
3.4 плотность субстрата, кг/л	1,2
3.5 температура субстрата на входе, °C	60
3.6 степень изомеризации, %	46,5
3.7 начальная объемная скорость, ч ⁻¹	13,0
4. Определение активности раствора глюкозоизомеразы	

Активность раствора глюкозоизомеразы, предназначенного для пропитки катализатора, определяется методом Takasaki. Единица активности (U) определяется количеством фермента, при помощи которого в инкубационных условиях образуется 1 мг фруктозы.

Инкубационные условия:

температура, °C	65
время реакции, ч	1
субстрат	0,1 глюкозы × × H ₂ O (Merck 8342) в 0,5 м фосфатного буфера, pH 8,0, с 0,0004 м MgSO ₄

Получают следующие результаты:
 период полураспада, ч 1300
 время работы до остаточной активности 20%, ч 3800
 средняя активность после, % 44 (по отношению к начальной активности 100%)
 3800 ч работы

производительность 26.000 кг TS
 после 3800 ч работы с 46,5% фруктозы) кг катализатора

- 5 П р и м е р 2. 5 г катализатора-носителя по примеру 1 вводились в реактор, перед которым имеется колонна, содержащая 10 г товарного шаровидного, водоупорного, пористого SiO₂ (например, типа AF 125 der. Kali-Chemie Ag, в котором содержание SiO₂ составляет более 99 вес.%)
 10 Способ осуществлялся также, как и в примере 1. Наполнитель колонны имел следующие характеристики:
 1. Материал AF 125 (Kali-Chemie Ag)
 2. Размер зерен, мм 1-2
 20 3. Насыпной вес (сухого), кг/л 0,45

Результаты были идентичны результатам примера 1.

- 25 П р и м е р 3. Для сравнения опыт проводят с катализатором, соответствующим примеру 1, однако без предварительной ступени обработки в колонне, и при прочих равных условиях. Получают следующие результаты:
 30 время полураспада, ч 670
 время работы до достижения 20%-ной остаточной активности, ч 1700
 35 средняя активность после 1700 ч, % 47,2 (относительно начальной активности)
 производительность 12.500 кг TS
 после 1700 ч с 46,5% фруктозы/кг катализатора.

Составитель О.Скородумова

Редактор В.Иванова

Техред С.Мигунова

Корректор Е.Рошко

Заказ 8119

Тираж 524

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4