



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **97127** (13) **C2**
(51) **МПК** (2011.01)
C11C 1/00
B01J 8/02 (2006.01)
C12N 11/18 (2006.01)
C11C 3/10 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ БЕЗПЕРЕРВНОЇ ФЕРМЕНТАТИВНОЇ ОБРОБКИ КОМПОЗИЦІЇ, ЩО МІСТИТЬ ЛІПІД, ТА СИСТЕМА ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ

1

2

(21) а200906940
(22) 08.12.2006
(24) 10.01.2012
(86) PCT/US2006/047018, 08.12.2006
(31) 11/567,318
(32) 06.12.2006
(33) US
(46) 10.01.2012, Бюл.№ 1, 2012 р.
(72) ДЕЙТОН КРИСТОФЕР Л.Г., US, САНТОС
МАРСЕЛУ АУГУСТУ, BR
(73) БАНДЖ ОЙЛЗ, ІНК., US
(56) US 5061498 A, 29.10.1991
US 5288619 A, 22.02.1994
US 4416991A, 22.11.1983
US 4861716 A, 29.08.1989
US 2003/054509 A1, 20.03.2003
WEN-HSIUNG LIU AND YONG-CHUNG CHI: "Inter-
esterification of vegetable oils using immobilized li-
pase fixed bed reactors" ZHONGGUO NONGYE
HUAXUE HUIZHI - JOURNAL OF THE CHINESE
AGRICULTURAL CHEMICAL SOCIETY, vol.36, no.2,
1998, abstract.
NIE ET AL: "Lipase catalyzed methanolysis to pro-
duce biodiesel: Optimization of the biodiesel produc-
tion" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS. B,
ENZYMATIC, vol. 43, 2006, page 142-147.
MENSAH P. AND CARTA G.: "Adsorptive control of
water in esterification with immobilized enzymes.
Continuous operation in a peridic counter-current
reactor" BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEER-
ING., vol.66, 1999, pages 137-146.
(57) 1. Спосіб безперервної ферментативної обро-
бки композиції, що містить ліпід, при, по суті, пос-
тійній швидкості потоку, спосіб включає етапи, на
яких:
а) забезпечують вихідний матеріал, що містить
ліпід,
б) здійснюють контакт вказаного вихідного матері-
алу з першою технологічною добавкою для попе-
редньої обробки вихідного матеріалу,
с) пропускають вказаний вихідний матеріал з, по
суті, постійною швидкістю потоку через систему

обробки, що включає в себе множину реакторів,
що містять ф
ермент, з нерухомим шаром, з'єднаних один з ін-
шим послідовно, і
d) відключають один з вказаних реакторів з неру-
хомим шаром тимчасово від вказаної послідовнос-
ті у той час як швидкість потоку вихідного матеріа-
лу через систему обробки залишають, по суті,
постійною, причому перша технологічна добавка
містить кремнезем, який має середній розмір пор
більше ніж 150 ангстрем і менше ніж 10 % летких
речовин по масі.
2. Спосіб за п. 1, в якому вказана технологічна
добавка розміщена в щонайменше одному з реак-
торів, що містять фермент, з нерухомим шаром.
3. Спосіб за п. 2, в якому вказана технологічна
добавка розміщена поверх вказаного ферменту, у
вказаному щонайменше одному реакторі з неру-
хомим шаром.
4. Спосіб за п. 1, в якому вказана технологічна
добавка розташована в системі попередньої об-
робки.
5. Спосіб за п. 4, в якому вказана система попере-
дньої обробки включає в себе щонайменше один
реактор з нерухомим шаром.
6. Спосіб за п. 1, в якому вказана система попере-
дньої обробки включає множину реакторів з неру-
хомим шаром, кожний із вказаних реакторів з неру-
хомим шаром може обслуговуватися
індивідуально, швидкість потоку вихідного матеріа-
лу через вказану систему попередньої обробки
залишають, по суті, постійною у випадку, якщо
один із вказаних реакторів з нерухомим шаром
системи попередньої обробки відключений для
обслуговування.
7. Спосіб за п. 1, в якому вказаний фермент являє
собой один або більше ферментів, вибраних із
групи, що складається з ліпази, естерази; ацилази;
ферментів, що підсилюють реакції ацидолізу, реа-
кції транестерифікації, синтезу складних ефірів
або реакції перестановки складних ефірів; ферме-
нтів, що мають фосфоліпазну або протеазну акти-

(19) **UA** (11) **97127** (13) **C2**

вність, включаючи активність термостабільних і термостійких гідролаз; і полінуклеотидів.

8. Спосіб за п. 1, в якому вказані ферменти мають походження з одного або більше мікроорганізмів, вибраних із групи, що складається з *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Aspergillus*, *Bacillus*, *Candida*, *Chromobacterium*, *Corynebacterium*, *Geotrichum*, *Humicola*, *Humicora*, *Mucor*, *Penicillium*, *Pseudomonas*, *Rhizomucor*, *Rhizopus*, *Staphylococcus*, *Thermomyces* і *Torulopsis*.

9. Спосіб за п. 8, в якому вказаний фермент вибраний із групи, що складається з ферментів *Mucor mihei*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizopus delemar*, *Candida cylindracea*, *Penicillium cyclopium* і *Thermomyces lanuginosus*.

10. Спосіб за п. 1, в якому вказана технологічна добавка містить кремнезем.

11. Спосіб за п. 10, в якому вказаний кремнезем вибраний з одного або більше із групи, що складається з хроматографічного кремнезему, сплавленого кремнезему, осадженого кремнезему, пірогенного кремнезему, колоїдного кремнезему, аморфного кремнезему, гідрогелю кремнезему та алюмосилікату натрію.

12. Спосіб за п. 10, в якому вказана технологічна добавка містить, по суті, вільний від вологи кремнезем.

13. Спосіб за п. 12, в якому вказаний кремнезем містить менше ніж приблизно 5 % летких речовин за вагою.

14. Спосіб за п. 12, в якому вказаний кремнезем при аналізі сухої маси складається щонайменше приблизно на 95 % з SiO_2 .

15. Спосіб за п. 14, в якому вказаний кремнезем при аналізі сухої маси складається щонайменше приблизно на 99 % з SiO_2 .

16. Спосіб за п. 15, в якому вказаний кремнеземовий продукт має середній розмір пори більше ніж 160 ангстрем.

17. Спосіб за п. 12, в якому вказаний кремнезем має рН нижче ніж приблизно 7,0.

18. Спосіб за п. 10, в якому співвідношення кремнезему та ферменту за вагою складає не більше ніж приблизно 50 %.

19. Спосіб за п. 18, в якому співвідношення кремнезему та ферменту за вагою складає не більше ніж приблизно 25 %.

20. Спосіб за п. 1, в якому вказаний вихідний матеріал, що містить ліпід, не дезодорований перед використанням способом.

21. Спосіб за п. 1, в якому вказаний вихідний матеріал, що містить ліпід, містить одну або більше олій або жирів, вибраних із групи, що складається з олій каноли, рицинової олії, кокосової олії, коріандрової олії, кукурудзяної олії, бавовняної олії, олії фундука, конопельної олії, лляної олії, олії насіння тонконога лугового, маслинової олії, пальмової олії, кісточкової пальмової олії, арахісової олії, рапсової олії, олії з рисових висівок, сафлорової олії, олії камелії олійної, соєвої олії, олії насіння соняшника, талової олії, олії японської камелії, різновидів натуральних олій, що мають змінене поєднання жирних кислот у результаті генетичної модифікації організмів (ГМО) або традиційного виведення, таких як олії з високим вмістом олеїно-

вої або низьким вмістом ліноленової кислот, низьконасичені олії (високоолеїнова олія каноли, низьколіноленова олія сої або високостеаринові олії соняшника), рослинної олії, жиру американського оселедця, жиру тихоокеанського калехіта, риб'ячого жиру, жиру хоплостета, жиру сардини, жирів оселедця, шпику, сала і сумішей будь-яких перерахованих вище жирів.

22. Спосіб за п. 1, в якому вказаний вихідний матеріал містить ліпідні матеріали, що одночасно є очищеними і вибіленими; або очищеними, вибіленими і цілком або частково гідрогенізованими; або фракціонованими, очищеними і вибіленими.

23. Спосіб за п. 1, в якому вказаний фермент функціонує з активністю щонайменше близько 1,0 кг олії/г ферменту.

24. Спосіб за п. 23, в якому вказаний фермент функціонує з активністю щонайменше близько 1,5 кг олії/г ферменту.

25. Спосіб за п. 24, в якому вказаний фермент функціонує з активністю щонайменше близько 1,8 кг олії/г ферменту.

26. Спосіб обробки ферментом композиції, що містить ліпід, який включає етап, на якому здійснюють контакт композиції, що містить ліпід, із вказаним ферментом, який **відрізняється** тим, що він включає етап, на якому здійснюють контакт композиції, що містить ліпід, з, по суті, вільним від вологи кремнеземом перед здійсненням контакту вказаної композиції з вказаним ферментом.

27. Система для безперервної обробки композиції, яка містить ліпід, що включає:

вхід для вихідного матеріалу,

вихід для продукту,

множину реакторів, що містять фермент, з нерухомим шаром, розташованих між вказаним входом і вказаним виходом,

засіб для попередньої обробки вказаного вихідного матеріалу технологічною добавкою до того, як вказаний вихідний матеріал контактує з вказаною множиною реакторів з нерухомим шаром, які містять фермент, і

керований засіб з'єднання по текучому середовищу, що з'єднує вказані реактори з нерухомим шаром один з іншим послідовно таким чином, що вихідний матеріал тече у вказану систему через вказаний вхід, потім через вказані з'єднані послідовно реактори з нерухомим шаром, і нарешті виходить із вказаної системи у вигляді обробленого продукту через вказаний вихід, вказаний засіб з'єднання по текучому середовищу містить множину клапанів, які можуть бути керованими так, що дозволяють відключати один із вказаних реакторів з нерухомим шаром, у той час як реактор, що залишився, або реактори з нерухомим шаром у вказаній послідовності залишаються в сполученні по текучому середовищу з вказаною системою, причому потік композиції, що містить ліпід, через вказану систему залишається, по суті, постійним, причому технологічна добавка містить кремнезем, який має середній розмір пор більше ніж 150 ангстрем і менше ніж 10 % летких речовин по масі.

28. Система за п. 27, що додатково включає засоби для попередньої обробки вказаної композиції, що містить ліпід, за допомогою технологічної до-

бавки до того, як композиція вступить у контакт із вказаним ферментом у щонайменше одному з вказаної множини реакторів з нерухомим шаром.

29. Система за п. 28, в якій вказана технологічна добавка являє собою, по суті, вільний від вологи кремнезем.

30. Система за п. 29, в якій співвідношення, по суті, вільного від вологи кремнезему та ферменту складає не більше ніж приблизно 50 %.

31. Система за п. 30, в якій співвідношення, по суті, вільного від вологи кремнезему та ферменту складає не більше ніж приблизно 25 %.

32. Система за п. 28, в якій вказаний засіб попередньої обробки вказаної композиції, що містить ліпід, містить вказану технологічну добавку, розта-

шовану в щонайменше одному з вказаної множини реакторів з нерухомим шаром таким чином, що композиція, яка містить ліпід, що тече у вказаний реактор, контактує з вказаною технологічною добавкою до того, як контактувати з розміщеним там вказаним ферментом.

33. Система за п. 28, в якій вказаний засіб для попередньої обробки вказаної композиції, що містить ліпід, включає один або більше реакторів попередньої обробки, що містять вказану технологічну добавку, вказані один або більше реакторів попередньої обробки розташовані послідовно з множиною реакторів з нерухомим шаром і вище за потоком від них.

Даний винахід стосується способу безперервної ферментативної обробки композиції, що містить ліпід, у декількох реакторах з нерухомим шаром і апаратів для здійснення цього способу. Більш конкретно, даний винахід стосується процесу й апарату для безперервної ферментативної обробки композицій, що містять ліпід, із застосуванням різних реакторів з нерухомим шаром, де потік композиції, що містить ліпід, залишається в основному постійним навіть у міру зміни ферментативної активності нерухомого шару згодом, і навіть у випадку, коли нерухомий шар відключений, наприклад, для ремонту, заміни або заповнення. Також винахід стосується способів і апаратів, що пропонують несподівано значне збільшення ферментативної активності шляхом проведення попередньої обробки ліпідів перед їх зіткненням з ферментами і управлінням апаратом у безперервному процесі.

Жири складаються з жирних кислот, приєднаних до тривуглецевої гліцеринової основи. Жирні кислоти складаються з ланцюгів атомів вуглецю з термінальною гідроксильною групою. Гідроксильні групи можуть приєднуватися до однієї, двох або до трьох гідроксильних груп гліцеринової основи, утворювати моно-, ди- або тригліцериди, або жири. Функціональні і поживні властивості жирів будуть залежати від різних факторів, включаючи чи є вони моноацилгліцеридами (MAG), діацилгліцеридами (DAG) або триацилгліцеридами (TAG); кількості атомів вуглецю в ланцюгах жирних кислот; чи є ланцюги насиченими, одноненасиченими, або поліненасиченими; чи знаходяться ненасичені подвійні зв'язки в ланцюзі у формі цис- або транс-ізомеру; положення подвійних зв'язків у ланцюгах; і положення різних типів жирних кислот відносно трьох атомів вуглецю гліцеринової основи.

Ліпіди є класом, що поєднує різноманітні хімічні речовини, що характеризуються як жири, олії, воски, і фосфоліпіди. У цей широкий клас включені тригліцериди, дигліцериди, моногліцериди, жирні кислоти, жирні спирти, мила і детергенти, терпени, стероїди, і вітаміни A, E, D₂, і K. Ліпіди можуть бути

одержані з насіння олійних культур, таких як соєві боби, канولا, рапс, соняшник, олійна пальма й оливки; із тваринних продуктів, таких як риба, свинина або яловичина; також вони можуть бути синтетичними сполуками або синтетичними похідними, такими як структуровані ліпіди для харчового застосування, продукти переробки олій для промислового або фармацевтичного застосування, і біодизельне паливо, використовуване в енергетичних цілях. Рослинні олії одержують шляхом пресування рослинного насіння або екстрагування з них олії за допомогою розчинника. Неочищені олії містять множини побічних компонентів. Деякі з цих компонентів можуть визначати ефективність використання або екстетичні особливості олії; інші, такі як стероли або токоферолі, є корисними поживними речовинами.

Ліпіди, одержані з олійного насіння (соєвих бобів, канולי і т.п.) шляхом екстракції розчинником або механічного пресування можуть бути очищені для видалення забруднень, що можуть призвести до виникнення небажаного кольору і/або запаху кінцевого продукту. Традиційне очищення включає обробку олії гідроксидом натрію для нейтралізації вільних жирних кислот, і видалення фосфоліпідів шляхом центрифугування. Потім олію промивають гарячою м'якою водою і центрифугують для видалення мила, що залишилося, і фосфоліпідів, що є присутніми в олії. Потім олію, що пройшла «перше очищення» відбілюють «відбілювальною землею» і фільтрують для адсорбції хлорофілу і похідних хлорофілу, а також усіх мил, що залишилися, фосфоліпідів, і слідів металу, що є присутніми в олії. Використання відбілювальної землі або глини для видалення забруднень у ліпідах добре відоме в даній галузі техніки. Перше загальне найменування матеріалу було «фулерова земля». Сучасні відбілювальні землі можуть бути нейтральними або активуватися кислотами. Зазвичай використовуються мінеральні глини, що представляють собою бентоніт, монтморилоніт, атапульгіт, смектит і/або хорміт.

Альтернативний процес, що повністю усуває ці відмивання водою і замінює їх обробкою силікагелем для адсорбції залишкових мил, фосфоліпідів і слідів металів добре відомий у даній галузі техніки як «модифіковане очищення лугом». У Pryor et al. U.S. Pat. № 5336794 і Welsh et al. U.S. Pat. № 5231201 описується двофазний спосіб, в якому олія спочатку контактує з аморфним кремнієвим адсорбентом для видалення з олії усього або, власне кажучи, усього мила або смоли або і того й іншого і зниження вмісту фосфоліпідів, після чого фільтрується через ущільнений шар препарату, що видаляє, для прояснення олії. Після центрифугування обробленої лугом олії в олію додається від 0,01 до 1,0 відсотка суспензії силікагелю. Продукти на основі силікагелю, про які відомо, що вони придатні для цих цілей, включають ті, що продаються під торговою маркою TriSyl® (silica gel) by W.R. Grace & Co. у вигляді вільнотекучого порошку, що містить від приблизно 60 до приблизно 65 відсотків вологи з розміром частинок не менше приблизно 18,0 мікрон, середнім діаметром пори між 60 і 5000 ангстрем, і об'ємною густиною приблизно 500 кг/м³. Олія перемішується із силікагелем, після чого висушується у вакуумній сушарці-розпилювачі; потім силікагель видаляється з олії фільтруванням. Якщо відбілювальна глина вже знаходиться на фільтрі, процес добре відомий як «відбілювання на ущільненому шарі». Вологість підтримує цілісність кремнієвих пор і дозволяє адсорбувати забруднення всередині пори.

В останні роки збільшився інтерес до створення альтернатив жирам з високою кількістю транс-ізомерів і продуктів укорочування, що використовуються у традиційному приготуванні їжі. За традицією, рідкі олії перероблялися в застосовувані тверді жировмісні форми для виробництва різних маргаринів і кулінарних жирів шляхом гідрогенізації з використанням нікелю. Такий процес гідрогенізації призводить до утворення транс-жирних кислот. Вважається, що жири, які містять знижену кількість транс-жирних кислот можуть забезпечувати визначений позитивний вплив на здоров'я споживача. Відповідно, багато великих виробників продуктів харчування замінюють жири з високим вмістом транс композиціями з низьким або нульовим вмістом транс. Спочатку, зусилля з одержання жирових продуктів з низьким вмістом транс фокусувалися на зменшенні рівню гідрогенізації жирових продуктів. У більш пізній період, зусилля були сфокусовані на зміні структури рідкої олії з метою зміни особливостей плавлення і функціональності без зміни поєднання жирних кислот або створення транс жирних кислот. Одним з методів досягнення цього є процес, що називається інтерестерифікацією.

Интерестерифікація являє собою відому реакцію триацилгліцеринових структур, в якій окремі залишки жирних кислот у різних положеннях інтерестерифікованого тригліцериду змінюються місцями на гліцериновій групі. Іноді цей процес згадується або описується як рандомізація, при якій залишки жирних кислот з одного гліцеринового компонента триацилгліцерину обмінюються з залишками з гліцеринового компонента іншого триа-

цилгліцерину. Це призводить до того, що структура триацилгліцеридів, в яких відбувся обмін залишками жирних кислот буде змінюватися від однієї молекули до іншої. Роботи в цій галузі включають Pellosa et al. U.S. Pat. № 5434278, Doucet U.S. Pat. № 5908655, Cherwin et al. U.S. Pat. № 6124486, і Liu et al. U.S. Pat. № 6238926.

Методика інтерестерифікації була розроблена для того щоб зробити можливим виробництво, наприклад, тригліцеридних композицій, що мають визначений профіль плавлення, що представляє інтерес для визначеного використання. Зазвичай вони згадуються як «структуровані ліпіди» для того щоб відрізнити інтерестерифіковані продукти від фізичних сумішей тих самих компонентів, не підданих інтерестерифікації. У Swern, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 3rd edition, pages 941-970 (1964) описана реестерифікація жирних кислот і гліцерину, моно- і полі- гідроксильових спиртів, інтерестерифікація (ацидоліз і алкохоліз) і трансестерифікація ліпідів хімічними методами.

Интерестерифікація може бути здійснена хімічним або ферментативним способом. Хімічна інтерестерифікація зазвичай виконується з застосуванням хімічного каталізатора, такого як метоксид натрію. Хоча хімічна інтерестерифікація може мати меншу вартість у тому, що стосується каталізатора, вона має кілька виражених недоліків. Каталізатор - метоксид натрію може бути небезпечним і складним в застосуванні. Интерестерифікація, що відбувається, є випадковою, і не надає виробнику переважного контролю за структурою кінцевого продукту. Також хімічна інтерестерифікація може призводити до відносно високого рівня втрат олії. Роботи в даній галузі включають Kaita et al. U.S. Pat. Application № 2002/0010359, Bayense et al U.S. Pat. № 6072064, Cooper et al. U.S. Pat. № 5399728, і Stipp et al. U.S. Pat. № 5142072.

При ферментативній інтерестерифікації, ферментативний каталізатор коштує більше в порівнянні з метоксидом натрію, має меншу активність і меншу стабільність. Однак ферментативний каталізатор може забезпечити високий ступінь контролю за структурою кінцевого інтерестерифікованого продукту. Зокрема, використання деяких ферментів призводить до специфічної інтерестерифікації в 1 і 3 положенні ланцюга гліцеринової основи, саме там, де це найбільш бажане. Хоча ферментативні каталізатори початково використовувалися тільки для високо прибуткових продуктів, у даний час вони все ширше використовуються при виробництві жирів і сумішей жирів масового споживання.

Ферменти являють собою складні білки, що викликають хімічну реакцію в інших сполуках, не змінюючись при цьому самі, тобто є біологічними каталізаторами. Ці біологічні каталізатори можуть експресуватися або продукуватися різними мікроорганізмами. Ферменти, придатні для використання в представленому винаході включають естеразу; ацилазу; ферменти, що сприяють реакціям ацидолізу, реакціям трансестерифікації, синтезу ефірів, або реакціям обміну ефірів; ферменти, що мають фосфоліпазну або протеазну активність, включаючи активність термостабільних і термочутливих гідролаз; і полінуклеотиди. Описувані в ро-

боті мікроорганізми включають *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Mucor*, *Geotrichum*, *Pseudomonas*, *Penicillium*, *Chromobacterium*, *Candida*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Corynebacterium*, *Humicola*, *Humicola*, *Staphylococcus*, *Rhizomucor*, *Toralopsis*, і *Bacillus*. Подібні продуковані мікроорганізмами ферменти розкриті в Sugiura et al. U.S. Pat. Application № 2001/0004462, Bosley et al. U.S. Pat. № 5773266, Quinlan U.S. Pat. № 5658768, Miyamoto et al. U.S. Pat. № 5461170, і Myojo et al. U.S. Pat. № 5219733.

У U.S. Pat. № 5508182, Schneider et al. описано різні методи виробництва амфіфільних сполук за допомогою біокаталізованої реакції гідрофільного субстрату, абсорбованого на твердій підкладці, із другим субстратом, можливо гідрофобним. У Schneider et al. описано методи одержання ізомерно чистих 1,3-дигліцеридів і 1-моногліцеридів, ефірів цукрів, ефірів амінокислот, пептидів, і гліколіпідів, а також фосфатів або спиртів, вуглеводнів і нуклеозидів. Патент описує абсорбцію різних субстратів на твердій підкладці з амінокислотою з захищеним аміном або пептидом із захищеною карбоксильною групою. По суті, реакція не протікає без присутності абсорбованого на підкладку субстрату, див. приклади 1 і 12, таким чином, підкладка діє як каталізатор реакції. Усі наведені приклади були періодичними реакціями, включаючи приклад 19, в якому вініллауреат (розчинений у *t*-BuOMe) циркулював через колонку з ущільненим шаром, що містить абсорбований на силікагелі гліцерин і фермент. Кінцевий продукт, 1,3-дилауреат віддалявся з колонки за допомогою екстракції свіжим *t*-BuOMe. Не було вказано або припущено, що гліцерин може бути повторно абсорбований і реакція може бути проведена як реакція в реакторі з наповнювачем, що не залежить від ферменту і/або силікагелю. Кількість використаного в описі силікагелю змінювалася від 60 до 1000 відсотків відносно субстрату.

Ферменти, використані в описі Schneider et al. були одержані з *Mucor mihei*, *Pseudomonas fluoresceins*, *Rhizopus delemar*, *Candida cylindracea*, і *Penicillium cyclopium*.

Одним з особливо переважних ферментативних каталізаторів є ліпаза з *Thermomyces lanuginosus*. Цей фермент є специфічним у відношенні 1 і 3 положення гліцеринової основи і є термостабільним до 75°C. Цей фермент, однак, може бути легко деактивованій радикалами, такими як пероксиди, деякими полярними домішками, такими як фосфатиди або мила, побічними продуктами окислювання, такими як альдегіди і кетони, і слідами металів. Таким чином, є важливою якість олії, що подається. У U.S. Patent Publication № 2003/0054509 описана попередня обробка олії перед ферментативною інтерестерифікацією кремнеземом. Кількість кремнезему, використовуюваного в прикладах, складала 172 відсотка від використаного в реакції ферменту (38 г кремнезему на 22 г ферментів).

Імобілізована гранульована форма ліпази з *Thermomyces lanuginosus* продається Novozymes Corporation під торговою маркою Lipozyme®TL IM. У супутній літературі, що надається з ферментом описаний процес застосування, що включає охо-

дження ліпідів до 70°C, подачу ліпідів в одну реакційну колонку або танк, і проходження олії через колонку або перемішування олії з ферментом у танку. Ліпіди контактують з ферментом у колоні або танку і піддаються безперервній інтерестерифікації. Інтерестерифіковані ліпіди можуть бути змішані з іншими ліпідами, або дезодоровані, або відправлені кінцевому споживачу.

Фактори, що повинні бути враховані при розробці процесу ферментативної інтерестерифікації включають вибір, чи повинен він бути періодичним або безперервним, включати один або декілька реакторів з нерухомим шаром, чи повинен реактор мати декілька нерухомих шарів, чи будуть шари розташовані послідовно або паралельно, чи буде швидкість потоку змінюваною або постійною, як контролювати тривалість ферментативного перетворення, і проблеми потенційної крос-контамінації. Див, наприклад, "Chemical vs. Enzymatic Interesterification, by Wim De Greyt of the DeSmet Group, Belgium, представлене на IUPAC-AOCS Workshop on Fats, Oils and Oilseeds Analyses and Production, Dec. 6-8, 2004, доступне на <http://www.aocs.org/archives/analysis/pdfs/degreyt-interesterification-modifieddw.pdf>.

Як описано тут, у випадку якщо використаний один реактор з нерухомим шаром, ферментативна активність знижується з часом. Швидкість потоку повинна бути зменшена для того, щоб переконатися, що забезпечене протікання реакції до кінця. Це потребує насоса з регульованою зміною швидкості, а також регулярного моніторингу перетворення і призводить до низької швидкості виробництва наприкінці терміну життя ферменту. Процес не може проводитися безперервно через часту необхідність видалення і заміну ферменту в колонці. Часто шар каталізатора повинен бути замінений навіть у випадку, якщо деяка кількість каталізатора в нерухомому шарі все ще залишається активним, що призводить до втрати активного каталізатора. Розмір колонки з ферментативним нерухомим шаром обмежений, оскільки якщо висота шару занадто велика, гранули ферменту внизу можуть бути роздавлені тиском, що розвивається насосом системи, а якщо занадто великий діаметр, гранульований матеріал може розподілитися таким чином, що утворюються канали, через які олія може проходити без контакту, тобто без реакції з ферментом.

У системі реакторів з декількома нерухомими шарами кожен нерухомий шар буде мати різну активність ферменту, перший нерухомий шар реактора буде мати найменшу активність, а останній - найбільшу. Це відбувається тому, що перший реактор у послідовності абсорбує більше забруднень і шкідливих компонентів, захищаючи в такий спосіб більш активний фермент у наступних реакторах. У U.S. Pat. № 4789528 описана послідовна ротація реакторів у багатореакторній системі, що використовує цеоліти, з нерухомим шаром у нафтохімічній промисловості для виробництва різних очищених нафтохімічних продуктів.

У U.S. Pat. Publication № US 2005/0014237 описаний спосіб ферментативної інтерестерифікації, в якому вихідний матеріал дезодорований пе-

ред контактом з ферментом для збільшення періоду напіврозпаду ферменту. Дезодорування описане там як зазвичай завершальний етап у звичайному процесі очищення олії, і принципово являє собою дистиляцію з пором, у процесі якої речовини з більш високою леткістю видаляються при високій температурі під вакуумом. Різні речовини, що видаляються в процесі дезодорування, включають вільні жирні кислоти і різні сполуки зі смаком і запахом, що є присутніми початково або утворилися при окислюванні жирів і олій. Також видаляються речовини, що утворилися в результаті теплового руйнування пероксидів і пігментів.

Як описано в Ten Brink et al. in US 2005/0019316, JP 08000275 попередня обробка активованою 2 процентною кислотою відбілювальною глиною протягом 20 хвилин при 110°C збільшувало період напіврозпаду ферменту. Однак, у Ten Brink et al. у U.S. Pat. Application № 2005/0019316 далі вказано, що подібні попередні спроби збільшення періоду напіврозпаду каталізатора шляхом очищення ліпідів проводилися тільки в лабораторних процесах малого масштабу, і що подібні процеси завжди закінчувалися невдачею при спробі доведення до промислових масштабів. Для того щоб справитися з цією проблемою Ten Brink et al. описують спосіб обробки «вібілених» гліцеридових жирів «цеолітною відбілювальною землею» при високій енергії зсуву від 0,5 до 2,5 Вт/кг протягом від 5 хвилин до 12 годин при температурі від 30 до 150°C перед зіткненням ліпиду з ліпазним каталізатором для протікання інтерестерифікації.

Відомі інші способи ферментативної обробки ліпідних композицій. На додаток до ліпази, ферменти, що цікавлять, можуть включати естеразу; ацилазу; ферменти, що підсилюють реакції ацидолізу, реакції транестерифікації, синтезу складних ефірів або реакції перестановки складних ефірів; ферменти, що мають фосфоліпазну або протеазну активність, включаючи активність термостабільних і термостійких гідролаз; і полінуклеотиди.

Таким чином, об'єктом винаходу є спосіб і апарат для безперервної ферментативної обробки композиції, що містить ліпід, у декількох реакційних модулях, об'єднаних у послідовності, де спосіб може виконуватися в безперервному режимі, навіть якщо один з модулів відключений для заміни або заповнення оброблювального середовища.

Таким чином, іншим об'єктом винаходу є спосіб і апарат для безперервної ферментативної обробки композиції, що містить ліпід, в якому активність ферменту пролонгована.

Іншим об'єктом винаходу є спосіб і апарат для безперервної ферментативної обробки композиції, що містить ліпід, у декількох реакторах з нерухомим шаром, об'єднаних у послідовності, де реактор з нерухомим шаром може піддаватися заміні або поповненню при підтримці процесу, власне кажучи, при постійній швидкості потоку.

Ще одним об'єктом винаходу є процес і апарат для безперервної ферментативної обробки композиції, що містить ліпід, у декількох реакторах з нерухомим шаром, об'єднаних у послідовності, де може бути використана, власне кажучи, вся актив-

ність визначеної кількості ферменту, перш ніж цю кількість ферменту буде потрібно замінити або поповнити.

Ще одним об'єктом винаходу є процес і апарат для безперервної ферментативної обробки композиції, що містить ліпід, при якому композиція не повинна бути дезодорована перед ферментативною обробкою.

Ще одним об'єктом винаходу є процес і апарат для безперервної ферментативної обробки композиції, що містить ліпід, що вимагає тільки обмеженого моніторингу процесу обробки.

Ще одним об'єктом винаходу є процес і апарат для безперервної ферментативної обробки композиції, що містить ліпід, здатний робити ліпідний продукт, що відповідає заздалегідь визначеним технічним характеристикам.

Іншим об'єктом винаходу є спосіб і апарат для безперервної ферментативної обробки композиції, що містить ліпід, у множині реакторів з нерухомим шаром, об'єднаних у послідовності, в яких швидкість потоку в основному залишається постійною, що дозволяють виробляти продукт, який містить ліпіди, що задовольняє заздалегідь визначені технічні характеристики.

Представлений винахід стосується процесу й апаратів для безперервної ферментативної обробки композиції, що містить ліпід, у різних реакторах з нерухомим шаром, де потік композиції, що містить ліпід, через реактор може залишатися в основному постійним навіть у міру того як ферментативна активність нерухомого шару зменшується згодом, і навіть коли нерухомий шар відключений для ремонту, заміни або поповнення. Відповідно до цього аспекту винаходу, спосіб безперервної обробки композиції включає етапи

(а) підготовки вихідного матеріалу, що містить ліпіди,

(b) попередньої обробки вказаного вихідного матеріалу першою технологічною добавкою,

(c) забезпечення проходження вказаного вихідного матеріалу з, власне кажучи, постійною швидкістю потоку через систему обробки, що включає різні реактори, що містять фермент, з нерухомим шаром, з'єднані послідовно один з іншим, і

(d) вказані реактори з нерухомим шаром можуть обслуговуватися індивідуально, швидкість потоку вихідного матеріалу через систему обробки залишають, власне кажучи, постійною, коли один із вказаних реакторів з нерухомим шаром відключають для обслуговування.

В одному варіанті здійснення винаходу технологічна добавка може бути поміщена в кожен реактор з нерухомим шаром, розміщуючись над ферментативним шаром таким чином, що вихідний матеріал, який тече у реактор, спочатку контактує з технологічною добавкою, а потім з ферментом. В іншому варіанті здійснення, технологічна добавка може знаходитися в одному або більше реакторів, відмінних від реактора, що містить фермент. Таким чином, в іншому аспекті винаходу, система попередньої обробки, призначена для попередньої обробки вихідного матеріалу, може включати один або більше реакторів попередньої обробки, що містять технологічну добавку для попередньої

обробки, придатну для певної композиції, що піддається обробці, яка містить ліпід, зазвичай кремнезем. Відповідно до даного аспекту винаходу може включати етапи:

(a) підготовки вихідного матеріалу, що містить ліпіди,

(b) здійснення контакту вихідного матеріалу, що містить ліпіди, з визначеною кількістю технологічної добавки в системі попередньої обробки протягом періоду часу, достатнього для того, щоб забезпечити утворення попередньо обробленого вихідного матеріалу, система попередньої обробки включає кілька реакторів попередньої обробки, об'єднаних послідовно,

(c) забезпечення проходження вказаного вихідного матеріалу з, власне кажучи, постійною швидкістю потоку через систему обробки, що включає різні реактори, що містять фермент, з нерухомим шаром, з'єднані в один з іншим в іншу послідовність, і

(d) реактори попередньої обробки можуть обслуговуватися індивідуально, швидкість потоку вихідного матеріалу через систему попередньої обробки, що залишилася, залишають, власне кажучи, постійною, коли один із вказаних реакторів попередньої обробки відключають для обслуговування.

У ще одному аспекті винаходу, винахідники також виявили, що активність ферментативних каталізаторів значно продовжується, якщо використовуваний на етапі попередньої обробки кремнезем, власне кажучи, вільний від вологи. У цьому полягає відмінність від продуктів кремнію, що намагалися використовувати в попередніх роботах, подібні продукти кремнію мали вміст вологи, що наближається до 65%. Таким чином, в іншому аспекті винаходу спосіб відповідно до представлено-го винаходу включає етапи:

(a) підготовки ліпід-вмісного вихідного матеріалу,

(b) здійснення контакту вихідного матеріалу, що містить ліпіди, з визначеною кількістю, власне кажучи, вільного від вологи кремнезему для одержання попередньо обробленого вихідного матеріалу,

(c) забезпечення проходження вказаного вихідного матеріалу з, власне кажучи, постійною швидкістю потоку через систему обробки, що включає один або більше реакторів, що містять фермент, з нерухомим шаром, послідовно з'єднаних.

У переважному варіанті здійснення цього аспекту винаходу система попередньої обробки включає різні реактори з нерухомим шаром, що можуть обслуговуватися незалежно, швидкість потоку вихідного матеріалу через систему обробки залишають, власне кажучи, постійною у випадку, якщо один з реакторів відключений для обслуговування.

У деяких варіантах здійснення вихідний матеріал може містити одну або більше композицій, що містять ліпід, який переважно є або очищеними і вибіленими; або очищеними, вибіленими і гідрогенізованими; або фракціонованими, очищеними і вибіленими. Система попередньої обробки відпо-

відно до представленого винаходу може служити для видалення небажаних компонентів вихідного матеріалу, поза залежністю від того, відомі ці компоненти або невідомі. Фермент, іммобілізований у реакторах з нерухомим шаром, може бути ліпазою; естеразою; ацилазою; ферментами, що підсилюють реакції ацидолізу, реакції трансестерифікації, синтезу ефірів, або реакції обміну ліпідів; ферментами, що мають фосфоліпазну або протеазну активність, включаючи активність термостабільних і термостійких гідролаз; і полінуклеотида-ми.

В іншому аспекті винахід стосується апарату для здійснення способу, описаного вище, апарат включає:

(a) вхід для вихідного матеріалу,

(b) вихід для продукту,

(c) систему попередньої обробки, що містить один або більше модулів обробки,

(d) систему обробки, що містить кілька реакторів з нерухомим шаром, об'єднаних послідовно,

(e) керований засіб сполучення по текучому середовищу, що дозволяє вихідному матеріалу текти в апарат через вхід для продукту, через систему попередньої обробки, через систему обробки, і залишати апарат через вказаний вихід для продукту, засіб сполучення по текучому середовищу повинен допускати настроювання щоб дозволити відключення одного з модулів попередньої обробки і/або реакторів з нерухомим шаром при збереженні потоку вихідного матеріалу через апарат, таким чином, що при відключенні модуля або реактора потік вихідного матеріалу через апарат залишають в основному постійним. У переважному варіанті здійснення система попередньої обробки містить визначену кількість, власне кажучи, вільного від вологи кремнезему, поміщеного в один або більше вказаних модулів попередньої обробки у формі реакторів з нерухомим шаром.

Оскільки модуль попередньої обробки або реактор з нерухомим шаром можуть бути відключені, у той час як процес продовжує протікати, процес не повинен піддаватися уповільненню і зупинкам, що відбуваються в попередніх системах при втраті активності ферментативним шаром. Значною перевагою способу й апарату відповідно до представленого винаходу є те, що швидкість реакції значно не знижується в міру протікання реакції, так що не є необхідним зниження швидкості подачі в апарат вихідного матеріалу, і спосіб і апарат можуть працювати, власне кажучи, з постійною швидкістю потоку, навіть якщо модуль обробки піддається поповненню або заміні. Процес і апарат відповідно до представленого винаходу робить можливим значне продовження активності ферменту, і дозволяють використання в реакторі, власне кажучи, всієї активності ферменту перше ніж реактор буде відключений для поповнення. Процес і апарат відповідно до винаходу також дозволяють проводити обробку з використанням меншого моніторингу процесу оператором, ніж це потрібно для методів обробки з одним модулем. Ще однією перевагою є те, що стає можливим виробництво обробленого продукту, який відповідає заздалегідь визначеним технічним характеристикам. Ще однією перевагою

винаходу є те, що висока якість продуктів може досягатися без дезодорування композиції, що містить ліпід, перед етапами попередньої обробки й обробки ферментом.

Фіг. 1 являє собою схематичне зображення одного з варіантів апарату, що може бути використаний для здійснення способу відповідно до представленого винаходу, апарат включає систему попередньої обробки і систему обробки.

Фіг. 2 являє собою схематичне зображення одного з варіантів реактора з нерухомим шаром з попередніх робіт, що може бути використаний як модуль обробки як частина апарату відповідно до представленого винаходу.

Фіг. 3 являє собою збільшене зображення системи попередньої обробки з Фіг. 1

Фіг. 4 являє собою збільшене зображення системи обробки з Фіг. 1

Фіг. 5 демонструє три різних типи набивних колон, придатних для використання в різних варіантах представленого винаходу.

Фіг. 6 являє собою діаграму, що показує співвідношення змін у вмісті жиру, твердого при 40° у жировому продукті, що підданий процесу попередньої обробки й обробки відповідно до представленого винаходу з кількістю днів проведення випробувань.

Відповідно до вимог, тут наведений детальний опис варіанта здійснення винаходу. Необхідно розуміти, однак, що наведений варіант здійснення є цілком демонстративним у тому, що стосується винаходу, що може бути втілений в різних формах.

Таким чином, конкретні деталі, описані тут, не повинні трактуватися як обмежуючі, але тільки як основа для формули винаходу і як репрезентативна основа для навчання фахівців у даній галузі техніки різному застосуванню різних аспектів винаходу відповідним чином.

Представлений винахід стосується процесів і апаратів для обробки вихідних матеріалів, що містять ліпід. Вихідний матеріал може містити одну або більше композицій, що містять ліпід, що переважно є очищеними і вибіленими; очищеними, вибіленими, і частково або цілком гідрогенізованими; або частково гідрогенізованими; або фракціонованими, очищеними, і вибіленими. Подібні композиції можуть містити жири й олії як з рослинних, так і з тваринних джерел. З рослинного джерела олія або жир можуть бути одержані шляхом механічного пресування або хімічної екстракції. Жири й олії, придатні для використання як композиція, що містить ліпід, включають, наприклад, але не обмежуються олією каноли, рициновою олією, кокосовою олією, коріандровою олією, кукурудзяною олією, бавовняною олією, олією фундука, конопельною олією, лляною олією, олією насіння тонконога лугового, маслиновою олією, пальмовою олією, кісточковою пальмовою олією, арахісовою олією, рапсовою олією, олією з рисових висівок, сафлоровою олією, олією камелії олійної, соєвою олією, олією насіння соняшника, таловою олією, олією японської камелії, різновидами натуральних олій, що мають змінене поєднання жирних кислот у результаті генетичної модифікації організмів (ГМО) або традиційного виведення,

такими як олії з високим вмістом олеїнової або низьким вмістом ліноленової кислот, низьконасичені олії (високоолеїнова олія каноли, низьколіноленова олія сої або високостеаринові олії соняшника), рослинною олією, жиром американського оселедця, жиром тихоокеанського калехіта, риб'ячим жиром, жиром хоплостета, жиром сардини, жирами оселедця, шпиком, салом, і сумішами будь-яких перерахованих вище жирів.

Продукти на основі кремнезему, використані на етапі попередньої обробки відповідно до представленого винаходу переважно, власне кажучи, позбавлені вологи. Під терміном «власне кажучи, позбавлені вологи» розуміється, що продукт кремнезему містить менше, ніж приблизно 10% речовини, що випаровується, і більш переважно менше, ніж приблизно 5% речовини, що випаровується. Переважно при аналізі продукт щонайменше складається з Si₂, не менше ніж приблизно на 95%, і переважно не менше ніж приблизно на 99% Si₂, розраховуючи за сухою вагою. На додаток кремнеземовий продукт може мати середній діаметр пори більше ніж приблизно 150 ангстрем, переважно більше ніж приблизно 160 ангстрем. Для того щоб уникнути утворення мил у реакторі кремнезем має рН щонайменше приблизно 7,0, рН приблизно 6,8 є особливо переважним. Було виявлено, що застосування подібного кремнезему значною мірою продовжує термін життя ферментного каталізатора в системі обробки ліпідів. Кремнеземова технологічна добавка може містити один або більше продуктів, вибраних із групи, що складається з хроматографічного кремнезему, сплавленого кремнезему, осажденного кремнезему, пірогенного кремнезему, колоїдного кремнезему, аморфного кремнезему, гідрогелю кремнезему, і алюмосилікату натрію. Було виявлено, що кремнезем хроматографічної якості придатний для використання в способі й апараті відповідно до представленого винаходу. Один із продуктів, про який відомо, що він особливо підходить для використання в системі попередньої підготовки відповідно до представленого винаходу являє собою, власне кажучи, вільний від вологи продукт на основі силікагелю, пропонується W.R. Grace & Co. під позначенням SP 535-10065. Було виявлено, що коли використовувється, власне кажучи, вільний від вологи силікагель, кількість силікагелю, використовуюваного на визначену кількість ферменту, може складати приблизно 50% або менше, переважно приблизно 25% або менше, і найбільше переважно 15% або менше.

Ферменти, використовувані в процесі й апараті відповідно до представленого винаходу являють собою іммобілізовані ферменти в реакторах з нерухомим шаром і можуть являти собою ліпазу, естеразу; ацилазу; ферменти, що сприяють ацидолізу, реакціям трансестерифікації, синтезу ефірів, або реакціям обміну ефірів; ферменти, що мають фосфоліпазну або протеазну активність, включаючи активність термостабільної і термостійкої гідролази; і полінуклеотидами. Застосовні ферменти включають, але не обмежені, ферментами, одержуваними з *Achromobacter*, *Alcaligenes*, *Aspergillus*, *Bacillus*, *Candida*, *Chromobacterium*,

Corynebacterium, *Geotrichum*, *Humicola*, *Humicora*, *Mucor*, *Penicillium*, *Pseudomonas*, *Rhizomucor*, *Rhizopus*, *Staphylococcus*, *Thermomyces*, і *Torulopsis*. Застосовувані ферменти включають, але не обмежені, ферментами, одержаними з *Mucor mihei*, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizopus delemar*, *Candida cylindracea*, *Penicillium cyclopium*, і *Thermomyces lanuginosus*. Особливо переважним ферментативним каталізатором є ліпаза з *Thermomyces lanuginosus*.

Продуктивність системи ферментативної обробки жирів або олій може бути оцінена виходячи з кількості кілограмів успішно обробленої олії, на грам ферменту в системі обробки. Успішна обробка олії або жиру означає, що оброблена олія або жир потрапляє в технічні характеристики продукту, що повинен бути одержаний у результаті ферментативної обробки. Коли певна кількість ферменту деактивується, він більше не здатний обробляти олію або жир, з яким вступає в контакт. У методі й апараті відповідно до представленого винаходу, фермент може обробити набагато більше жиру або олії в порівнянні з тим самим ферментом у процесах, описаних у попередніх роботах, навіть у випадку якщо жир або олія не були дезодоровані перед обробкою в процесі за винаходом. Відповідно до представленого винаходу, активність ферменту складає щонайменше 1 кг олії/г ферменту, більш переважно щонайменше 1,5 кг олії/г ферменту, і найбільш переважно щонайменше 1,8 кг олії/г ферменту.

Процес відповідно до представленого винаходу може давати кращі результати, якщо здійснюється в умовах керованого рН. Зазвичай, рН повинен складати менше, ніж приблизно 7,2. Гарних результатів можна чекати коли рН знаходиться в діапазоні приблизно 3-7, переважний рН складає приблизно 6,8.

На фігурах однакові посилальні позиції використані для вказівки однакових елементів.

Згідно Фіг. 1, варіант здійснення апарату 10 для використання в способі відповідно до представленого винаходу, включає вхід 12 для вихідного матеріалу, систему 20 попередньої обробки, систему 50 обробки, і вихід для продукту 90. У показаному варіанті здійснення і система 20 попередньої обробки і система 50 обробки включають кілька модулів або реакторів, з'єднаних послідовно. Необхідно, однак приймати до уваги, що не у всіх варіантах здійснення винаходу присутня система попередньої обробки. Крім того, коли є присутньою система попередньої обробки, кілька модулів або реакторів може або містити систему попередньої обробки або систему обробки або обидві системи.

Фіг. 2 ілюструє типовий реактор з нерухомим шаром, описаний у попередніх роботах, що може використовуватися як модуль для попередньої обробки або для обробки в апараті відповідно до представленого винаходу. Кожен реактор з нерухомим шаром містить бак реактора 110, що містить середовище попередньої обробки або обробки 123, що знаходиться на поверхні утримуючого засобу 121, такого як дрововий екран або інші проникні засоби, що затримують середовище оброб-

ки, при цьому що дозволяють проходити потоку вихідного матеріалу, що піддається обробці. Бак реактора 110 може складатися з основної частини 112 і кришки 114, що герметично стикається з прокладкою 116. Кришка 114 може бути знята за допомогою механічного важеля 118, що має шарнір 119. Кришка 114 забезпечена манометром 115 і оглядовим склом 117, що дозволяє відслідковувати умови всередині бака реактора 110. Основна частина 112 може бути забезпечена встановлювальними кронштейнами 113, входом 124, виходом 126, і додатковим отвором для очищення 128. Нижче виходу 126 знаходиться оглядове скло 127. Всередині бака реактора 110 знаходиться система розподілу потоку вихідного матеріалу, що має форму парасолі 125, що називається в просторіччі «китайським капелюхом». Основна частина 112, крім того, може бути забезпечена температурним зондом 129, розташованим вище засобу утримання 121 і температурним зондом 131, розташованим нижче засобу утримання 121. Переважно, відвід для добору проб 132 може бути розташований після виходу 126 за ходом потоку текучого середовища. Необхідно враховувати, що пристрій певного реактора або модуля обробки сам по собі не є критичним аспектом представленого винаходу, і що для практичного здійснення представленого винаходу можуть бути використані модулі обробки і реактори з іншою структурою або конструкцією.

Попередній опис однієї з можливих конструкцій реактора наведений для поліпшення розуміння опису винаходу.

Коли потрібна попередня обробка вихідного матеріалу, придатна система попередньої обробки може включати одиночний модуль або декілька модулів. Кожен модуль може бути представлений у вигляді реактора з нерухомим шаром, такого як показаний на Фіг. 2, або може бути реалізований в іншому варіанті, що може бути більш придатним у певній ситуації.

Фіг. 3 демонструє варіант здійснення подібної системи попередньої обробки відповідно до представленого винаходу, в якому використовується кілька модулів попередньої обробки, кожен модуль попередньої обробки представлений у вигляді реактора з нерухомим шаром, в основному такого, як зображений на Фіг. 2. У демонстрованому варіанті здійснення система попередньої обробки 20 включає реактори з нерухомим шаром 22 і 22' і регульований засіб 30 сполучення по текучому середовищі, причому даний засіб 30 включає систему трубопроводів, що підводить текуче середовище в реактори 22 і 22', з них і між ними, що містить відповідні клапани і вимірювачі, як більш повно описано нижче. Кожен реактор з нерухомим шаром містить вхідний отвір 24, 24' і вихідний отвір 26, 26'. З кожним вихідним отвором зв'язаний клапан, що дозволяє перекрити вихідний потік 27, 27'.

Кожен шар реактора забезпечений придатним середовищем попередньої обробки, не показано. У переважному варіанті здійснення середовище попередньої обробки являє собою, власне кажучи, вільний від води кремнезем. Регульований засіб 30 сполучення по текучому середовищу містить

трубопровід 32, що виходить із входу 12. Слідом за входом 12 розташований насос 14, що підтримує, власне кажучи, постійний потік вихідного матеріалу через трубопровід 32. Трубопровід 32 проходить через теплообмінник 33, що має вхід і вихід для середовища теплообмінника 31, 31', теплообмінник може застосовуватися для підтримки температури вхідного потоку вихідного матеріалу, оптимальної для конкретного середовища попередньої обробки. Одним з прийнятних середовищ для теплового обміну є вода. Трубопровід 32 забезпечений датчиком витрати 34, що відслідковує швидкість потоку вихідного матеріалу, і з'єднаннями 36 і 36', з'єднаними з вхідними отворами 24, і 24' реакторів 22 і 22', відповідно. Кожне зі з'єднань 36 і 36' забезпечене закриваючим клапаном 38, 38'. Реактори 22 і 22' також з'єднані один з іншим послідовно за допомогою основного міжреакторного з'єднувача 39, забезпеченого закриваючим клапаном 40 і з'єднуючого вихід 26 реактора 22 із входом 24' реактора 22'. Реактори 22 і 22' також з'єднані один з іншим послідовно за допомогою другого міжреакторного з'єднувача 39', забезпеченого закриваючими клапанами 40' і 41' і з'єднуючого вихід 26' реактора 22' через закриваючі клапани 41' і 40' із входом 24 реактора 22.

При нормальній роботі в засобі 30 сполучення по текучому середовищу початково клапани 38, 40 і 27' знаходяться у відкритому положенні, а клапани 38', 40', 27, і 41' у закритому положенні. При початку роботи вихідний матеріал протікає від входу 12 через трубопровід 32 за допомогою насоса 14, після чого через теплообмінник 33, потім через датчик витрати 34. Оскільки клапани 38' і 40' закриті, весь вихідний матеріал потече через відкритий клапан 38 через трубопровід 36, через вхідний отвір 24, а потім у реактор 22, де він зустрінеється з першим шаром попередньої обробки. Вихідний матеріал виходить через вихід 26. Оскільки клапан 27 на виході закритий, вихідний матеріал рухається по міжреакторному з'єднувачу 39 і через відкритий клапан 40', через вхід 24', а потім у реактор 22', де він зустрічається з другим шаром попередньої обробки. Підданий повній попередній обробці вихідний матеріал витікає через вихід 26', потім через відкритий клапан 27'. На цьому етапі вихідний з реактора 22' вихідний матеріал цілком піддасться обробці, і може бути поданий через трубопровід 42 у систему обробки 50.

Потрібно враховувати, що в процесі попередньої обробки реактор 22 спочатку буде зіштовхуватися зі значно більшою кількістю забруднень, чим реактор 22', так що реактор 22 виснажиться значно раніше, ніж реактор 22'. Отвори для відбору проб 28, 28' на кожному з реакторів 22 і 22' дозволяють оператору відбирати зразки попередньої обробленої композиції на виході з реактора для того, щоб визначити функціональність середовища попередньої обробки в реакторі. У системах відповідно до попередніх роботам результат роботи реактора було потрібно контролювати часто для того, щоб визначити, чи не зменшилася функціональність середовища обробки. Якщо наставав такий стан, швидкість обробки в реакторі 22 знижувалася, так що повинна була бути зменшена

швидкість потоку вихідного матеріалу через насос 14, вимірювана датчиком витрати 34. У кінцевому рахунку, всю систему було потрібно відключати і замінювати вміст одного або більше реакторів свіжим середовищем попередньої обробки, навіть якщо не все середовище на шарі або шарах було деактивоване.

Ці недоліки попередніх робіт подолані за допомогою способу й апарату відповідно до предстваленого винаходу. Відповідно до винаходу, у випадку, якщо визначено, що середовище попередньої обробки в реакторі 22 повинно бути замінено, виконується наступна процедура. Клапани 38 і 40 закриваються, клапан 38' відкривається. У цій конфігурації, вихідний матеріал більше не потрапляє в трубопровід 36 і в реактор 22, замість цього він тече через трубопровід 36' у реактор 22'. Оскільки клапан 40' закритий, вихідний матеріал не може текти назад через міжреакторний з'єднувач 39. Реактор 22' стає першим реактором обробки. Вихідний матеріал рухається з реактора 22' через вихід 26', потім через клапан 27' у трубопровід 42 і виходить у систему обробки 50.

На цьому етапі процесу реактор 22 відключений, що означає, що вихідний матеріал не подається ні в реактор 22, ні з нього. Реактор 22 може бути відкритий, після чого може бути замінений «витрачений» матеріал для попередньої обробки, або реактор 22 може бути підданий іншим процесам обслуговування і сервісу. Коли обслуговування реактора 22 закінчене, він може бути знову включений. Клапан 27' закривається, а клапани 41', 40' і 27 відкриваються, що дозволяє вихідному матеріалу з реактора 22' витікати через клапан 41', проходити через другий міжреакторний з'єднувач 39', потім через клапан 40' і через вхід 24, що дозволяє вихідному матеріалу вступити в контакт із новим матеріалом для попередньої обробки в реакторі 22. Тепер реактор 22 є другим реактором попередньої обробки. Підданий попередній обробці вихідний матеріал проходить через вихід 26, потім через клапан 27, і через трубопровід 42 у систему обробки 50.

Принципи, подібні з тими, що були показані й описані вище для системи попередньої обробки з двома модулями, також можуть бути застосовані для системи з декількома реакторами з нерухомим шаром, показаною на Фіг. 4. В ілюстрованому прикладі представлені п'ять модулів обробки 422, 522, 622, 722 і 822 у формі реакторів з нерухомим шаром, кожен шар містить іммобілізований фермент, придатний для обробки композиції, що містить ліпід. Кожен реактор з нерухомим шаром має вхідний отвір 424, 524, 624, 724, і 824 і вихідний отвір 426, 526, 626, 726, і 826. З кожним вихідним отвором зв'язаний закриваючий вихідний потік клапан 427, 527, 627, 727, і 827. Керований засіб 930 сполучення по текучому середовищу включає систему трубопроводів, що ведуть до реакторів, від реакторів і з'єднуючих реактори 422, 522, 622, 722, і 822, постачених датчиками і клапанами, як більш повно описано нижче. Трубопровід 932 веде від з'єднання 42 системи попередньої обробки 20. Трубопровід 932 забезпечений датчиком витрати

934, що вимірює швидкість потоку попередньо обробленого вихідного матеріалу.

Сполуки 436, 536, 636, 736, 836 ведуть до вхідних отворів 424, 524, 624, 724, і 824 реакторів 422, 522, 622, 722, і 822 відповідно. Кожне з'єднання забезпечене закриваючим клапаном 438, 538, 638, 738, 838. Реактори з'єднані один з одним послідовно за допомогою первинних з'єднань між реакторами 439, 539, 639, 739, забезпечених запірними клапанами 440, 540, 640 і 740. Реактори також з'єднані один з одним послідовно за допомогою вторинного з'єднання між реакторами 339, забезпеченого запірним клапаном 340.

При нормальному початку роботи клапани 438, 440, 540, 640, 740, і 827 відкриті, а всі інші клапани закриті. Вихідний матеріал, що пройшов попередню обробку, тече зі з'єднання 42 у трубопроводі 932, через вимірник витрати 934, потім через відкритий клапан 438. Оскільки запірні клапани 340, 538, 638, 738, і 838 закриті, весь вихідний матеріал буде текти через відкритий запірний клапан 438 у трубопроводі 436, через вхідний отвір 424, а потім у реактор 422, де він вступає в контакт із першим оброблювальним нерухомим шаром. Вихідний матеріал виходить через вихід 426. Оскільки вихідний клапан 427 закритий, вихідний матеріал потім проходить через первинне з'єднання між реакторами 439 і через відкритий клапан 440 у вхід 524, а потім у реактор 522, де він вступає в контакт із другим шаром обробки. Подібним чином, потік вихідного матеріалу продовжує рух через реактори 622, 722 і 822. На цьому етапі матеріал, що виходить з реактора 822, піддають повній обробці, оброблена ліпідна композиція може текти через з'єднання 90 і виходити з апарату.

За аналогією із системою попередньої обробки 20, перший модуль обробки в серії системи обробки 50 буде першим демонструвати зменшення ферментативної активності, і в остаточному підсумку повинен буде підданий заміні. Наступний опис застосовний у випадку відключення першого реактора 422 для обслуговування, такого як поповнення ферменту, однак опис буде настільки ж застосовний для відключення будь-якого іншого реактора, при вказівці відповідних частин. Відповідно до винаходу, якщо з'ясовано, що реактор з нерухомим шаром 422 вимагає обслуговування, виконується наступна процедура. Запірні клапани 438 і 440 закривають, запірний клапан 538 відкривають. У цій конфігурації, вихідний матеріал більше не тече через трубопроводі 436 у реактор 422, а замість цього тече через трубопроводі 536 у реактор 522. Оскільки клапан 440 закритий, вихідний матеріал не може протікати через первинне з'єднання між реакторами 439. Реактор 522 тепер є першим шаром обробки. Вихідний матеріал виходить з реактора 522 через вихід 526, потім проходить через реактори 622, 722 і 822 у такий же спосіб і виходить із системи обробки 50 через трубопроводі 90.

На цьому етапі процесу реактор 422 відключений, що означає, що вихідний матеріал не надходить у реактор 422 і не виходить з нього. Реактор 422 може бути відкритий, у ньому може бути замінений обробний матеріал або ж він може піддава-

тися іншим процедурам поточного ремонту й обслуговування. Коли обслуговування реактора 422 завершено, він може бути знову запущений. Клапан 827 закривається, клапани 340 і 427 відкриваються, що дозволяє вихідному матеріалу перетікати з реактора 822 через вихід 826 у вторинне з'єднання між реакторами 339, а потім через клапан 340 і вхід 424, дозволяючи вихідному матеріалу вступати в контакт із новим оброблювальним матеріалом у реакторі 422.

Тепер реактор 422 є останнім оброблювальним шаром. Підданий остаточній обробці вихідний матеріал далі проходить через вихід 426, потім через клапан 427, а потім через трубопроводі 90 виходить із системи обробки 50.

Подібним чином, коли приходить час заміни в реакторі 522 він піддається відключенню за таким самим принципом, реактор 622 стає першим реактором у серії, реактор 522 піддається обслуговуванню, після чого вводиться в експлуатацію як останній реактор у серії. Цей процес може бути повторений для кожного з реакторів у міру того, як ферментативні шари втрачають свою функціональність. Буде видно, що найсвіжіший шар ферменту завжди є останнім у серії, таким чином, вступаючи в контакт із ліпідною композицією після того, як вона вже пройшла через усі реактори, що залишилися. Композиція, коли вона досягає останнього реактора в серії, уже була значною мірою оброблена, і є відносно вільною від будь-яких забруднень через або їх видалення або реакції з попереднім ферментом у кожному з попередніх реакторів, забезпечуючи, власне кажучи, повне здійснення реакції в композиції. Фермент в останньому реакторі в серії зберігає свою функціональність набагато довше, ніж у випадку, якщо реактор є першим у серії. Крім того, у реакторі використовується більше ферменту, перш ніж реактор потрібно відключати знову. Несподівано було виявлено, при використанні способу й апарату відповідно до представленого винаходу може бути досягнуте шестиразове збільшення тривалості працездатного життя ферментного шару реактора в порівнянні із системами відповідно до попередніх робіт.

Спосіб і апарат відповідно до представленого винаходу пропонують значні переваги в порівнянні зі способами й апаратами для обробки ліпідних композицій, описаних в попередніх роботах. Тривалість роботи каталізатора може бути збільшена аж до шести разів. Попередня обробка за допомогою кремнезему або іншої системи попередньої обробки є безперервною і не переривається через деактивацію або заміну середовища попередньої обробки в окремому модулі попередньої обробки. Подібним чином, модифікація ліпідів є безперервною і не переривається через інактивацію ферментів або заміну іммобілізованих ферментів. Потік не тільки є безперервним, також залишається, власне кажучи, постійною його швидкість. Без будь-якого переривання або зміни швидкості потоку в процесі може бути досягнуте, власне кажучи, 100-процентне перетворення ліпідів. Для забезпечення, власне кажучи, 100-процентного перетворення потрібен обмежений моніторинг процесу. Більш того, продукти гарної якості можуть бути

одержані без необхідності етапу дезодорування до або в процесі попередньої обробки кремнеземом або ферментативної обробки.

Наступні приклади викладають розробку способу відповідно до представленого винаходу, включаючи верифікацію етапів відповідно до представленого винаходу і порівняння з іншими процесами. У тій мірі, в якій приклади стосуються заявленого тут винаходу, приклади наведені з метою ілюстрації, а не з метою обмеження і призначені для ілюстрування декількох з множини можливих шляхів, якими представлений винахід може бути здійснений практично.

Приклад 1

Підтвердження ферментативної інтерестерифікації (контроль)

Використана у всіх наступних прикладах олія являє собою суміш повністю гідрогенізованих очищених і вибілених олій, вироблених з пальмових кісточок (РК) і олійної пальми (РО) (суміш 60:40), використану як вихідний матеріал для маргаринового продукту типу « нуль-транс», що має «нуль» транс-жирних кислот, наведеного до температури плавлення і вибілено 1% відбілювальної землі і 0,5% кремнезему TrySil® відповідно до відомих методів. Вакуум порушували введенням азоту, одержаний матеріал зберігали при температурі менше 10°C, поки використовували його для різних наведених тут прикладів.

При первинному підтвердженні ферментативної інтерестерифікації, зразки суміші олій піддавалися інтерестерифікації без будь-якої попередньої обробки з використанням як традиційного методу СІЕ (хімічної інтерестерифікації) з метоксидом натрію, так і процесу ЕІЕ (ферментативної інтерестерифікації) із застосуванням іммобілізованого ферменту Novozymes Lipozyme® TL IM. У процесі СІЕ 400-500 г зневодненої суміші олій нагрівали до 95-105°C, додавали 0,1%-0,2% каталізатора - ме-

токсиду натрію, після чого дозволяли реакції протікати 40-60 хвилин при перемішуванні в скляному реакторі. У процесі ЕІЕ система ферментативної обробки лабораторного масштабу була сконструйована у вигляді серії з трьох колонок, кожна колонка була висотою 250 міліметрів і діаметром 10 міліметрів, і містила приблизно 7 грамів ферменту Novozymes Lipozyme® TL IM, кожна колонка була набита відповідно до конфігурації, що загалом відповідає колонці типу «1» на Фіг. 5. У верхній і нижній частині кожної з колонок помішували невелику кількість скляних кульок (діаметром 2 мм) між шарами скловолокна для того, щоб утримати іммобілізований фермент у колонку і не дозволити їй забивати з'єднання між колонками. Зразок суміші олій вагою 5,2 кг нагрівали до 70°C, при цій температурі вона знаходилася в рідкому стані, після чого подавали в систему обробки за допомогою насоса з постійною швидкістю потоку приблизно 2 грами олії на грам ферменту на годину. Цей процес дав 3,8 кг інтерестерифікованої ферментативним шляхом олії, що відповідає продуктивності або повного перетворення 0,14 кг олії на грам ферменту (3,8 кг/21 г ферменту).

Було виявлено, що профілі плавлення продуктів, одержаних у процесах СІЕ і ЕІЕ, були більшою частиною однакові. У таблиці 1 нижче наведений вміст твердого жиру (SFC) для кожного з продуктів СІЕ і ЕІЕ при різних цікавлячих температурах і порівняння їх зі специфікаціями бажаного маргаринового продукту з нульовим вмістом транс жирів. Рівень токоферолу в олії СІЕ складав 50% від рівня токоферолу в олії Е1. Можна бачити, що в процесі ЕІЕ зберігся, власне кажучи, весь корисний токоферол, що початково був присутнім у суміші олій до проведення кожного з методів інтерестерифікації, у той час як у процесі СІЕ було зруйновано 50% токоферолу.

Таблиця 1

	Цілком гідрогенізована основа (60% РК/40% РО)	Хімічно інтерестерифікована основа	Ферментативно інтерестерифікована основа	Специфікація
SFC 10,0°C	95,6	96,7	97,2	мін 95,5
21,1°	89,6	91,4	94,6	86,0-95,0
26,7°	79,3	79,9	84,9*	75,0-84,0
33,3°	58,5	53,0	59,1*	50,0-58,0
37,8°	51,4	27,8*	34,0	28,0-36,0
40,0°	47,8	16,4*	22,8	18,5-26,0
45,0°	37,7	1,7*	5,9	2,5-7,0
50,0°	20,7	0,0	од	-
Температура краплепадіння	54,6	45,8	47,6	48,0-51,0
Токоферол (промілі)	147	75	146	-

Для подальшої оцінки продуктів процесів СІЕ і ЕІЕ продукти включали до складу композиції олій, що містить 14% продукту інтерестерифікації, 85% соєвої олії, і 1,5% цілком гідрогенізованої пальмової олії. У таблиці 2 наведений вміст твердого жиру для двох сумішей при різних цікавлячих темпе-

ратурах. Стабільність масляних композицій, мірювана за допомогою Rancimat Metrohm (model 743) при 130°C, складала 10 годин для суміші, в якій використовували продукт СІЕ і 20 годин для суміші, в якій використані продукти ЕІЕ.

Таблиця 2

	14% хімічно інтерестерифікована основа, 85,5% соєва олія, 1,5% ФГ пальмова олія	14% ферментативно інтерестерифікована основа, 85,5% соєва олія, 1,5% ФГ пальмова олія	Специфікація
SFC 10,0°C	14,7	13,4	14,5-16,5
21,1°	8,1	7,6	8,0-10,0
26,7°	5,3	5,0	5,0-7,0
33,3°	2,6	2,4	2,5-3,5
37,8°	0,9	1,0	1,0-2,0
40,0°	0,2	0,0	0,3-0,8
Температура випадання	36,3	36,0	35,0-38,0
Rancimat (год)	10	20	

Приклад 2

Оцінка лимонної кислоти як технологічної добавки для попередньої обробки (порівняльний приклад)

Було висловлене припущення, що сліди металів, що є присутніми у маслопродуктах можуть окислювати олію і викликати передчасну деактивацію ферменту. Лимонна кислота буде діяти як хелатуючий фактор у відношенні слідів металу, що буде призводити до їх деактивації, як це описано в Dutton et al., J.A.O.C.S. (1948 і 1949). Відповідно, лимонна кислота була досліджена як технологічна добавка в процесі попередньої обробки для визначення, чи призведе її використання до продовження активності ферменту в наступному процесі ЕІЕ. Провели два дослідження лимонної кислоти як технологічної добавки на етапі попередньої обробки. Використовували систему для інтерестерифікаційної обробки в лабораторному масштабі, таку як описана в прикладі 1, але з використанням трьох з'єднаних послідовно колонок. Другий і третій колонки в серії відповідали типу «1», показаному на Фіг. 5, і були використані в прикладі 1 раніше, перша ж колонка відповідала типу «2», показаному на Фіг. 5. Кожну з трьох колонок наповнювали приблизно 7 грамами ферменту Novozymes Lipozyme® TL IM, разом зі скловолокном і скляними кульками зверху і знизу ферменту в кож-

ній колонці, як описано в прикладі 1. У першу колонку типу 2 на поверхню шару ферменту як технологічну добавку додавали 0,80 грамів гранульованої лимонної кислоти (одержаної від Tate and Lyle, код продукту 510 104 176) (1 см за висотою). У першому дослідженні усього використовували 21,57 грамів ферменту. У кожному дослідженні 5,2 кг прикладу суміші олій, описаної раніше, доводили до 70°C, після чого пропускали через систему протягом приблизно п'яти днів при швидкості потоку приблизно 2,0 г жиру/г ферменту/годину.

У таблиці 3 нижче перераховані властивості використаних у прикладах олій після їхнього відбілювання, але до того, як вони були піддані ферментативній інтерестерифікації. Можна бачити, що всі властивості крім двох знаходяться в границях внутрішніх специфікацій для цього типу продуктів.

Офіційні методи американського суспільства нафтохіміків

Вільні жирні кислоти (FFA) Ca 5a-40
Сліди металів (P, Fe, Cu, and Ni) Ca 18b-91
Анізидинове число Cd 18-90
Перикисне число (PV) Ca 8b-90
Точка краплепадіння Cc 18-80
Вологість Ca 2e-84
Вміст твердого жиру Cd 16b-93
Токофероли Ce 8-89
Rancimat Cd 12b-92

Таблиця 3

Аналіз	До ЕІЕ (після відбілювання)	Специфікація
FFA (% за олеїновою)	0,105	Макс. 0,15
Фосфор (ppm)	0,87	Макс. 5,0
Анізидинове число	0,81	Макс. 2,0
Залізо (ppm)	<0,5	Макс. 0,5
Мідь (ppm)	-	Макс. 0,5
Нікель (ppm)	-	Макс. 0,5
Пероксидне число (meq/Kg)	0,0	Макс. 2,0
Точка краплепадіння (°C)	55,0	54,0-56,0
Мило (ppm)	0,0	Макс. 5,0
SFC (%) 10,0°C	93,4	93,0-96,0
21,1°C	86,3*	87,0-91,0
26,7°C	75,4*	76,0-80,0
33,3°C	56,3	55,0-59,0
37,8°C	48,9	48,0-52,0
40,0°C	45,3	44,0-48,0
45,0°C	35,1	34,0-38,0
50,0°C	18,0	18,0-20,0
Вологість (%)	0,003	0,01

Нижче в таблиці 4 наведені властивості масляного продукту після обробки ЕІЕ на трьох колонках після попередньої обробки лимонною кислотою в першому дослідженні. Можна побачити, що

в міру продовження досліджень до п'ятого дня все більша кількість властивостей не відповідала специфікації продукту, зокрема вміст твердих жирів при підвищених температурах.

Таблиця 4

Аналіз	День 1	День 2	День 3	День 4	День 5	Спец.
Швидкість потоку (г/год)	59,97	61,0	56,73	57,49	61,65	
FFA (%) за олеїноювою	0,554	0,564	0,737	0,672	0,745	
Пероксидне число (meq/Kg)	0,91	0,29	0,84	0,70	0,49	
Точка крапле падіння (°C)	46,7	47,7	48,5	51,3*	52,3*	46,0-49,0
SFC (%) 10,0°C	96,7	96,9	96,6	95,3*	95,0	Мін. 95,0
21,1°C	91,9	92,1	91,4	89,5	88,9	88,0-94,0
26,7°C	79,9	80,1	79,5	78,0	77,1	76,0-84,0
33,3°C	53,7	54,1	54,0	53,9	53,6	52,0-58,0
37,8°C	30,3	31,4	34,1	39,6*	41,5*	29,0-36,0
40,0°C	21,0	22,9	26,6*	34,2*	36,5*	20,0-26,0
45,0°C	5,1	7,2	11,4*	20,8*	24,0*	4,0-7,0

Після двох днів продукції продукт вийшов за межі специфікації продукту SFC, що означає, що реакція більше не проходить до кінця при підтримці постійної швидкості потоку. Для досягнення більш повного протікання реакції, було необхідно понизити швидкість потоку композиції через систему, що входить у суперечність з метою представленого винаходу. Після закінчення періоду в п'ять днів (тільки в перші два з яких вироблявся прийнятний продукт) процес призвів до одержання 2,4 кг інтерестерифікованого жиру, що відповідає специфікаціям бажаного продукту, що відповідає про-

дуктивності перетворення 0,11 кг жиру на грам ферменту.

В другому дослідженні олію з того ж джерела пропускали через той самий набір колонок, що містить 0,80 грам лимонної кислоти і 20,79 грам ферменту, при тій самій швидкості потоку, що й у першому випробуванні, але протягом тільки чотирьох днів. Властивості олії після відбілювання, але перед обробкою ЕІЕ наведені нижче в таблиці 5. Цей зразок вихідної олії був відібраний з вихідної суміші, однак він має аналізовані показники, що трохи відрізняються від прикладу, використаного в першому випробуванні.

Таблиця 5

Аналіз	До ЕІЕ (після відбілювання)	Специфікація
FFA (%) за олеїноювою	0,148	Макс. 0,15
Фосфор (ppm)	1,21	Макс. 5,0
Анізидинове число	0,55	Макс. 2,0
Залізо (ppm)	<0,5	Макс. 0,5
Пероксидне число (meq/Kg)	0,07	Макс. 2,0
Точка краплепадіння (°C)	56,7*	54,0-56,0
Мило (ppm)	0,0	Макс. 5,0
SFC (%) 10,0°C	94,7	93,0-96,0
21,1°C	87,8	87,0-91,0
26,7°C	77,7	76,0-80,0
33,3°C	58,3	55,0-59,0
37,8°C	50,9	48,0-52,0
40,0°C	47,5	44,0-48,0
45,0°C	37,2	34,0-38,0
50,0°C	20,4*	18,0-20,0
Вологість (%)	0,005	0,01

Нижче в таблиці 6 наведені властивості олії після 4-х денної обробки в системі ЕІЕ. Після чотирьох днів значення вмісту жирів, твердих при

45°C значно відхилилося від специфікації і дослідження було припинене.

Таблиця 6

Аналіз	День 1	День 4	Специфікація
Швидкість потоку (г/год)	65,95	32,8	
FFA (% за олеїноюю)	0,408	0,450	
Пероксидне число (meq/Kg)	0,31	0,11	
Анізидинове число	0,89	0,84	
Точка краплепадіння (°C)	47,2	48,3	46,0-49,0
SFC (%) 10,0°C	97,1	97,3	мін 95,0
21,1°C	93,6	94,0	88,0-94,0
26,7°C	83,2	83,0	76,0-84,0
33,3°C	57,9	57,9	52,0-58,0
37,8°C	33,8	34,4	29,0-36,0
40,0°C	23,6	24,6	20,0-26,0
45,0°C	6,2	7,9*	4,0-7,0

Через чотири дні, у даному випробуванні було одержано 3,5 кг інтерестерифікованого жиру, що відповідає продуктивності 0,17 кг жиру/г ферменту. Причина розходження в продуктивності між двома випробуваннями визначена не була, але висунуте припущення, що певний вплив зробила розчинність лимонної кислоти в олії. Обидва дослідження показали дуже низький ступінь перетворення/продуктивність. Порівняння вмісту SFC 40°C у випробуванні без попередньої обробки з прикладу 1 і в випробуваннях з попередньою обробкою з прикладу 2 призводить до висновку, що лимонна кислота не подовжує термін життя ферменту, насправді вона діє як отрута.

Приклад 3

Оцінка ЕДТА як технологічної добавки для попередньої обробки (порівняльний приклад)

Оскільки зроблений висновок, що в двох випробувань із прикладу 2 лимонна кислота демонструвала «отруйну» дію на фермент, виникла ідея, що інший хелатувальний агент може робити позитивну дію на активність ферменту шляхом вида-

лення слідів металів, що є присутніми в оліях. ЕДТА (натрієва сіль етилендіамінтетраацетату) відома як хелатувальний агент для інактивації слідів металів.

Проводили два випробування ЕДТА як технологічної добавки для попередньої обробки. Колонка типу «2» і дві колонки типу «1» складали послідовно, як описано вище в прикладі 2. У трьох складених колонках містилося в цілому 21,3 г того самого ферменту, що описано вище. Для першого випробування як технологічну добавку на поверхні шару ферментів у першій колонці було використано 0,43 грами ЕДТА (одержаної від Aksell Quimica (Indaiatuba, SP Brazil), код продукту 1282710200), що утворила шар висотою 1 см. Зразок тієї ж суміші олій, що і використана в прикладах 1 і 2 пропускати через колонки протягом семи днів при швидкості потоку 2,0 г жиру/г ферменту/годину при температурі 70° Цельсія. У таблиці 7 наведені властивості олії до ферментативної обробки. У таблиці 8 наведені властивості олії після ферментативної обробки в поєднанні з попередньою обробкою ЕДТА.

Таблиця 7

Аналіз	До ЕІЕ (після відбілювання)	Специфікація
FFA (% за олеїноюю)	0,241	Макс. 0,15
Фосфор (ppm)	1,21	Макс. 5,0
Анізидинове число	0,95	Макс. 2,0
Залізо (ppm)	<0,5	Макс. 0,5
Мідь (ppm)	-	Макс. 0,5
Нікель (ppm)	-	Макс. 0,5
Пероксидне число (meq/Kg)	0,0	Макс. 2,0
Точка краплепадіння (°C)	56,7*	54,0-56,0
Мило (ppm)	0,0	Макс. 5,0
SFC (%) 10,0°C	94,7	93,0-96,0
21,1°C	87,8	87,0-91,0
26,7°C	77,7	76,0-80,0
33,3°C	58,3	55,0-59,0
37,8°C	50,9	48,0-52,0
40,0°C	47,5	44,0-48,0
45,0°C	37,2	34,0-38,0
50,0°C	20,4	18,0-20,0
Вологість (%)	-	0,01

Таблиця 8

Аналіз	День 1	День 4	День 6	Специфікація
Швидкість потоку (г/год)	53,17	49,3	55,7	
FFA (% за олеїноюю)	-	-	0,580	-
Пероксидне число (meq/Kg)	-	-	0,44	-
Анізидинове число	-	-	1,08	-
Точка краплепадіння (°C)	-	47,5	47,8	46,0-49,0
SFC (%) 10,0°C	-	97,2	97,2	мін 95,0
21,1°C	-	93,8	93,9	88,0-94,0
26,7°C	-	82,6	83,0	76,0-84,0
33,3°C	-	57,7	57,5	52,0-58,0
37,8°C	-	34,2	34,2	29,0-36,0
40,0°C	-	23,5	24,9	20,0-26,0
45,0°C	-	5,6	7,5	4,0-7,0

Дослідження були припинені через шість днів через високий тиск у насосі. Як видно, шар технологічної добавки ЕДТА виявився спресованим. У результаті цього дослідження було одержано 7,2 кг інтерестерифікованого жиру, що відповідає продуктивності або перетворенню 0,39 кг жиру на г ферменту.

Для другого випробування установка була тією ж, що і для першого випробування, 21,3 г ферменту в трьох колонках, об'єднаних послідовно при швидкості потоку 2,0 г жиру/г ферменту/годину, за

винятком того, що як технологічну добавку використовували суміш ЕДТА (0,43 грама) і скляних кульок (2 мм у діаметрі) у співвідношенні 75:25 у спробі поліпшити швидкість потоку і понизити тиск при перекачуванні. Суміш ЕДТА і скляних кульок помішували на поверхню ферменту в першій колонці шаром висотою 1 см. У таблиці 9 наведені властивості олії до ферментативної обробки, властивості олії після ферментативної обробки наведені в таблиці 10.

Таблиця 9

Аналіз	До ЕІЕ (після відбілювання)	Специфікація
FFA (% за олеїноюю)	0,096	Макс. 0,15
Фосфор (ppm)	1,09	Макс. 5,0
Анізидинове число	1,14	Макс. 2,0
Залізо (ppm)	<0,1	Макс. 0,5
Мідь (ppm)	-	Макс. 0,5
Нікель (ppm)	-	Макс. 0,5
Пероксидне число (meq/Kg)	0,0	Макс. 2,0
Точка краплепадіння (°C)	54,8	54,0-56,0
Мило (ppm)	1,4	Макс. 5,0
SFC (%) 10,0°C	94,6	93,0-96,0
21,1°C	87,8	87,0-91,0
26,7°C	77,3	76,0-80,0
33,3°C	57,3	55,0-59,0
37,8°C	50,0	48,0-52,0
40,0°C	46,6	44,0-48,0
45,0°C	36,3	34,0-38,0
50,0°C	19,9	18,0-20,0
Вологість (%)	-	0,01

Таблиця 10

Аналіз	День 1	День 4	День 6	День 8	День 9 припинено	Специфікація
Швидкість потоку (г/год)	42,44	41,6	50,96	72,5		
FFA (% за олеїноюю)	0,894	0,940	0,944	0,815	-	-
Пероксидне число (meq/Kg)	0,0	0,08	0,13	0,12	-	-
Анізидинове число	1,19	-	-	1,21	-	-
Точка краплепадіння (°C)	46,4	46,5	46,9	47,4	-	46,0-49,0
SFC (%) 10,0°C	97,0	97,0	93,0	93,3	-	мін 95,0
21,1°C	92,4	92,6	93,0	93,3	-	88,0-94,0
26,7°C	80,6	80,9	81,4	82,1	-	76,0-84,0
33,3°C	54,4	54,7	55,3	56,5	-	52,0-58,0
37,8°C	31,2	31,2	31,5	33,4	-	29,0-36,0
40,0°C	20,8	20,9	21,7	23,9	-	20,0-26,0
45,0°C	3,8*	4,2	5,2	7,3,	-	4,0-7,0

Друге випробування, як і перше випробування, показало ущільнення ЕДТА. Використані в другому випробуванні скляні зерна сповільнювали швидкість ущільнення, але після восьми днів випробування були припинені через високий тиск. Друге випробування дало 9,6 кг інтерестерифікованого жиру, що відповідає продуктивності або перетворенню 0,45 кг жиру на г ферменту. ЕДТА поліпшувала продуктивність системи приблизно на 100 відсотків у порівнянні із системою ЕІЕ із прикладу 1, в якій не застосовувалася технологічна добавка.

Приклад 4

Оцінка кремнезему як технологічної добавки для попередньої обробки

Для цього дослідження готували чотири колонки. Першу колонку у серії компонували як колонку типу «3», показану на Фіг. 5, з використанням шару кремнезему хроматографічної якості, доступного під позначенням SP 535-10065 від W.R.Grace (3,3 г кремнезему); силікагель був, власне кажучи, вільний від вологи, мав площу поверхні приблизно 316

м²/г, об'єм пор 1,029 мл/г, рН 6,8, загальний вміст летких речовин 4,4 відсотки, густина після ущільнення 358 г/л, і середню щільність пір 163 ангстрем, розподіл розмірів частинок від 100 до 300 мікронів, розмір отворів від 50 до 150, і вміст Si₂ 99, Wо сухої ваги. Інші три колонки в серії компонували як колонки типу «1», показані на Фіг. 5, у загальному в них містилося 22,0 г Novozymes Li-rozyme® TL IM, того ж іммобілізованого ферментативного продукту, що і використаний у попередніх трьох прикладах. Дослідження продовжувалося тридцять три дні при швидкості потоку 2,0 г жиру/г ферменту/год.

У таблиці 11 наведені властивості олії до ферментативної обробки, у таблицях 12 і 13 наведені властивості після ферментативної обробки в поєднанні з попередньою обробкою, власне кажучи, зневодненим силікагелем. Активність і стабільність ферментативного процесу вимірювалася за змінами даних SFC з 45 і 40°C.

Таблиця 11

Аналіз	До ЕІЕ (після відбілювання)	Специфікація
FFA (% за олеїноювою)	0,072	Макс. 0,15
Фосфор (ppm)	1,05	Макс. 5,0
Анізидинове число	1,06	Макс. 2,0
Залізо (ppm)	<0,1	Макс. 0,5
Мідь (ppm)	<0,02	Макс. 0,5
Нікель (ppm)	<0,5	Макс. 0,5
Пероксидне число (meq/Kg)	0,0	Макс. 2,0
Точка краплепадіння (°C)	54,4	54,0-56,0
Мило (ppm)	4,7	Макс. 5,0
SFC (%) 10,0°C	92,5*	93,0-96,0
21,1°C	85,2*	87,0-91,0
26,7°C	74,5*	76,0-80,0
33,3°C	55,8	55,0-59,0
37,8°C	48,8	48,0-52,0
40,0°C	45,4	44,0-48,0
45,0°C	35,3	34,0-38,0
50,0°C	19,2	18,0-20,0
Вологість (%)	0,007	0,01

Таблиця 12

Аналіз	День 3	День 6	День 8	День 10	День 13	День 15	День 17	День 20	Специфікація
Швидкість потоку (г/год)	47,5	46,8	44,7	44	44	45	46		
FFA (% за олеїноювою)	-	0,481	-	-	0,506	-	-	0,476	-
Пероксидне число (meq/Kg)		0,72			0,60			0,34	-
Анізидинове число		1,62			0,35				-
Точка краплепадіння (°C)	46,4	46,5	46,7	46,8	47,0	47,1	47,3	47,5	46,0-49,0
SFC (%) 10,0°C	96,9	96,4	96,7	97,0	97,0	97,0	97,0	97,0	мін 95,0
21,1°C	91,1	91,2	92,7	91,8	91,8	91,8	91,5	92,2	88,0-94,0
26,7°C	78,6	78,7	80,2	79,5	79,3	79,4	79,2	79,9	76,0-84,0
33,3°C	52,2	52,5	54,1	53,4	52,8	52,8	52,7	53,8	52,0-58,0
37,8°C	29,1	29,4	30,8	30,2	29,9	30,5	30,2	31,0	29,0-36,0
40,0°C	19,0*	19,3*	21,0	20,5	20,8	21,2	21,5	22,0	20,0-26,0
45,0°C	3,7*	4,0	5Д	4,8	5,3	5,8	5,7	6,2	4,0-7,0

Таблиця 13

Аналіз	День 22	День 23	День 27	День 28	День 29	День 31	День 33	День 36	Специфікація
Швидкість потоку (г/год)	44,6	44,6	42,9	41,1	48,3	44,6	39,8	42,7	
FFA (% за олеїноюю)				0,530					-
Пероксидне число (meq/Kg)				0,39					-
Анізидинове число				2,10					-
Точка краплепадіння (°C)	47,6	47,8	48,4	48,4	48,7	48,8	48,8	50,5	46,0-49,0
SFC (%) 10,0°C	97,0	96,7	97,1	97,0	96,3	97,0	96,8	96,6	мін 95,0
21,1°C	92,9	92,6	92,9	92,8	91,8	92,4	92,2	91,8	88,0-94,0
26,7°C	81,3	81,6	81,4	81,3	81,3	81,1	80,4	80,6	76,0-84,0
33,3°C	55,5	56,0	55,6	55,3	55,6	55,1	55,2	55,5	52,0-58,0
37,8°C	32,7	33,3	33,9	34,5	34,6	34,5	34,6	36,0	29,0-36,0
40,0°C	23,6	24,2	25,0	24,8	26,5*	26,4*	26,9*	28,4*	20,0-26,0
45,0°C	7,9*	8,3*	9,2*	9,3*	11,1*	10,9*	11,6*	13,4*	4,0-7,0

Процес давав 40 кг інтерестерифікованого жиру, що при стабільності системи відповідав внутрішнім специфікаціям. Продуктивність ферменту склала 1,82 кг жиру на грам ферменту, що являє собою більше ніж 1000% збільшення активності в порівнянні з ферментативною активністю без попередньої обробки, що складала 0,14 кг олії/г фе-

рменту. Аналіз олії до і після попередньої обробки, але до обробки ферментом не показував значних розходжень у зазвичай вимірюваних у промисловості критеріях. Щоб не обмежуватися певною гіпотезою, було вирішено, що, власне кажучи, вільний від вологи кремнезем видаляв з композиції, що містить ліпід, неохарактеризовану речовину.

Таблиця 14

Аналіз	До кремнезему	Після кремнезему
FFA (% за олеїноюю)	0,443	0,440
Мило (ppm)	10,30	9,06
Метали Cu	0,02	<0,02
Fe	<0,1	<0,1
Ni	<0,5	<0,5
Фосфор (ppm)	0,413	0,318
Анізидинове число	1,19	1,16
Пероксидне число (meq/Kg)	0,588	0,600

Фіг. 6. являє собою діаграму, що ілюструє дані за вмістом твердого жиру з випробувань із прикладу 1 без попередньої обробки, прикладу 2 з попередньою обробкою лимонною кислотою і прикладу 4 з, власне кажучи, вільним від вологи кремнеземом. Можна бачити, що попередня обробка лимонною кислотою дає негативний ефект, тобто результат навіть гірший, ніж одержаний зовсім без попередньої обробки. Графік даних, одержаних з використанням, власне кажучи, вільного від вологи кремнезему має значно менший нахил, оскільки процес здатний працювати протягом значно більшого періоду випробувань.

Вищезгадані результати демонструють, що лимонна кислота робить негативну дію на активність ферменту і загальне перетворення інтерестерифікованого матеріалу. Досліджена ЕДТА у формі порошку непридатна через ущільнення шару і підвищення тиску, навіть при змішуванні зі скляними кульками для поліпшення протікання процесу. Виявлено, що, власне кажучи, вільний від вологи кремнезем винятково корисний для активності і часу життя ферментативного каталізатора. Більше того, ці результати були одержані з використанням значно меншої кількості кремнезему, ніж використано в процесах лабораторного масштабу з попередніх робіт. Процес із прикладу 4, представлений тут, використовував 3,3, власне

кажучи, вільного від вологи кремнезему на 22,0 г іммобілізованого ферменту, або приблизно 15%. У U.S. Pat. Appl. Publ. № 2003/0054509 і U.S. Pat. Appl. Publ. № 2005/0014237, вказано, що для 22 грамів ферменту використано 38 грамів кремнеземного продукту, що приблизно не був вільним від вологи, тобто приблизно 172%, таким чином представлений винахід дозволяє значне зниження кількості середовища попередньої обробки, продовжуючи при цьому одержувати інтерестерифікований продукт високої якості в безперервному процесі.

Приклад 5

Промисловий процес (контроль)

Процес ферментативної інтерестерифікації (EIE) у промисловому масштабі був сконфонований відповідно до Фіг. 4, за тим виключенням, що послідовно було встановлено тільки чотири колони, наповнені 20 кг Novozymes Lipozyme® TL IM, що в цілому склало 80 кг ферменту. Продукт іммобілізованого ферменту, використаний у кожному з попередніх чотирьох прикладів, був використаний і в цьому прикладі. Промисловий процес проводили в безперервному режимі, чотири реактори були з'єднані послідовно відповідно до Фіг. 4. Реактори були позначені в межах установки як «А», «В», «С» і «D», зліва направо. Послідовність реакторів «CDBA» означає, що реактор «С» першим входить

у контакт із ліпідним матеріалом, за ним ідуть реактори "D", "B" і "A". Реактор «С» буде являти собою реактор, що довше інших пробув у включеному стані, у той час як реактор «А» був наповнений свіжим ферментом. У процесі цього випробування використовувалася конфігурація реакторів «ABCD». До початку випробувань за прикладом 5, реактори обробили 10 тонн дезодорованої вихідної олії, що відповідає специфікаціям продукту. У цьому контрольному прикладі, промислова конфігурація не була забезпечена системою попередньої обробки, технологічні добавки також не засто-

совувалися в жодній з колон. Об'єм тієї ж олії, що і використане в прикладах, 1-4 підтримували в танку при температурі вище температури плавлення (зазвичай 70-100°C), після чого прокачували при постійному потоці 200 кг/годину через теплообмінник, для того щоб остудити олію до 70°C, а потім через серію заповнених колон для здійснення контакту з ферментом.

У таблиці 15 нижче наведені властивості олії перед ферментативною обробкою, у таблиці 16 наведені властивості олії після ферментативної обробки без будь-якої попередньої обробки.

Таблиця 15

Аналіз	До ЕІЕ (після відбілювання)	Специфікація
FFA (% за олеїноюю)	0,17	Макс. 0,15
Фосфор (ppm)	1,05	Макс. 5,0
Анізидинове число	-	Макс. 2,0
Залізо (ppm)	-	Макс. 0,5
Мідь (ppm)	-	Макс. 0,5
Нікель (ppm)	нижче межі визначення	Макс. 0,5
Пероксидне число (meq/Kg)	0,0	Макс. 2,0
Точка краплепадіння (°C)	55,1*	54,0-56,0
Мило (ppm)	1,4	Макс. 5,0
SFC (%) 10,0°C	94,9	93,0-96,0
20,0°C	-	89,0-91,0
30,0°C	-	65,0-67,0
35,0°C	-	52,0-54,0
40,0°C	46,6*	44,0-46,0
50,0°C	19,9	32,0-34,0
55,0°C	18,9	18,0-20,0
50,0°C	0,0	0,0
Вологість (%)	0,007	Макс. 0,02

Таблиця 16

Аналіз	День 1	День 2	День 2	День 3	День 4	Специфікація
Швидкість потоку (кг/год)	200	200	170	170	170	-
FFA (% за олеїноюю)	0,98	-	0,67	0,52	0,75	-
Точка краплепадіння (°C)	48,7*	48,2*	49,2*	51,6*	47,8*	46,0-49,0
SFC (%) 10,0°C	96,1	96,6	96,5	96,5	96,3	Мін. 95,0
21,1°C	88,7*	92,4	92,5	92,4	90,1	88,0-94,0
26,7°C	76,2*	79,4*	80,5	80,0	76,8*	76,0-84,0
33,3°C	52,0*	53,8*	55,9	55,4	51,1*	52,0-58,0
37,8°C	31,1*	34,0	37,2*	38,9*	31,5*	29,0-36,0
40,0°C	24,8*	26,0*	27,9*	33,4*	23,7	20,0-26,0
45,0°C	8,2*	9,5*	12,7*	16,6*	7,5*	4,0-7,0

Протягом чотириденного випробування процесу було оброблено 20 метричних тонн суміші олій. Потік олії був зменшений на другий день у спробі виробництва матеріалу, що відповідає специфікації продукту. Процес був зупинено через чотири дні, тому що продукт не відповідав необхідній специфікації. Продуктивність перетворення протягом цього періоду випробувань дорівнює нулю, оскільки жоден зі вироблених масляних продуктів не відповідав необхідній специфікації.

Приклад 6

Промисловий процес з попередньою обробкою кремнеземом

Промисловий процес з використанням кремнезему був сконфігурований подібним чином із процесом із прикладу 5, за тим винятком, що коли реакторам був потрібний новий фермент, їх наповнювали 20 кг Novozymes Lipozyme® TL IM з на-

ступним додаванням 3 кг, власне кажучи, вільного від вологи хроматографічного кремнезему (SP 535-10065 sold by W.R. Grace), тобто кожна колона була наповнена як колона типу «2» на Фіг. 5 з використанням, власне кажучи, вільного від вологи кремнезему як технологічної добавки. Процес продовжували доти, поки кожна з колон не була заповнена заново як колона типу «2», після чого проводили оцінку цього прикладу. Партії тієї ж масляної суміші, що і використана вище в прикладах 1-5, прокачували через систему з постійною швидкістю потоку 200 кг/годину в перший день і 170 кг/годину на кожний наступний день, при температурі 70°C, у кожній колоні олія спочатку вступала в контакт із кремнеземом, а потім з ферментом у кожній з колон. У таблиці 17 нижче наведені характеристики сумішей олій, використаних у цьому прикладі, відібраних на перший, шістьдесят дев'я-

тий і сто перший дні оцінки перед обробкою ЕІЕ, у таблиці 18 наведені характеристики інтерестери-

фікованих олій, відібраних на ті самі дні оцінки.

Таблиця 17

Аналіз	До ЕІЕ День 1	До ЕІЕ День 69	До ЕІЕ День 101	Специфікація
FFA (% за олеїноюю)	0,09	0,112	0,15	Макс. 0,15
Фосфор (ppm)	1,1	1,2	1,2	Макс. 5,0
Анізидинове число	0,0	0,0	0,0	Макс. 2,0
Залізо (ppm)	<0,1	<0,1	<0,1	Макс. 0,5
Мідь (ppm)	<0,02	<0,02	<0,02	Макс. 0,5
Нікель (ppm)	<0,5	<0,5	<0,5	Макс. 0,5
Пероксидне число (meq/Kg)	0,0	0,0	0,0	Макс. 2,0
Точка краплепадіння (°C)	54,8	54,7	56,3	54,0-56,0
Мило (ppm)	0,0	0,0	0,0	Макс. 5,0
SFC (%) 10,0°C	95,5	95,5	95,3	93,0-96,0
21,1°C	90,7	90,1	98,8	87,0-91,0
26,7°C	78,2	78,3	77,6	76,0-80,0
33,3°C	57,2	56,3	56,4	55,0-59,0
37,8°C	49,5	48,9	48,6	48,0-52,0
40,0°C	45,8	45,3	45,2	44,0-48,0
45,0°C	37,7	35,1	35,1	34,0-38,0
50,0°C	20,3	19,5	18,1	18,0-20,0
Вологість (%)	0,0	0,0	0,0	0,01

Таблиця 18

Після ЕІЕ	День 1	День 69	День 101	Специфікація
Швидкість потоку (г/год)	200	174	172	
FFA (% за олеїноюю)	0,70	0,46	0,62	-
Пероксидне число (meq/Kg)	0,0	0,0	0,0	-
Точка краплепадіння (°C)	48,7	47,5	48,8	46,0-49,0
SFC (%) 10,0°C	96,7	96,8	96,7	Мін. 95,0
21,1°C	93,6	93,9	93,6	88,0-94,0
26,7°C	83,2	83,6	82,7	76,0-84,0
33,3°C	59,5	56,7	57,6	52,0-58,0
37,8°C	33,2	32,6	32,2	29,0-36,0
40,0°C	23,1	22,3	22,3	20,0-26,0
45,0°C	8,5*	6,3	5,8	4,0-7,0

Для того щоб визначити продуктивність використовуваного в безперервній системі ферменту був визначений «цикл» для кожної з колон. У межах циклу новий реактор підключали як четвертий, потім як третій, другий і, нарешті, як перший реактор у серії. Нижче в таблиці 1 цикл 1 являє собою

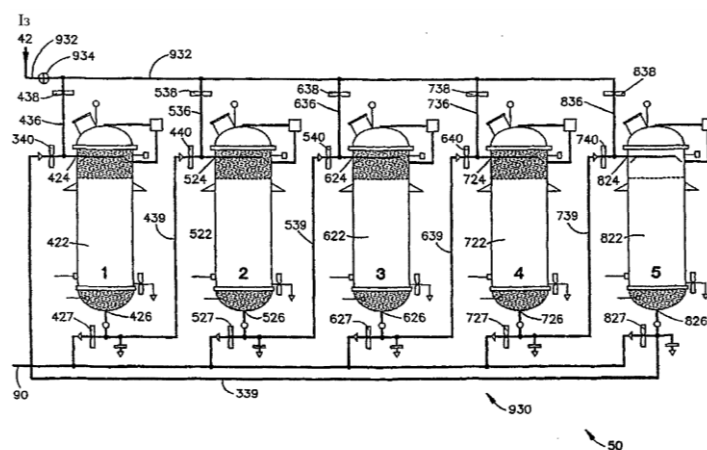
цикл для реактора «А», тобто для реактора «А» цикл 1 проходить з 1 до 69 дня. Щоразу, коли послідовність реакторів змінюється, як це показано в таблиці 18 використовується процедура, описана раніше відносно Фіг. 4, і швидкість потоку через систему залишається постійною.

Таблиця 19

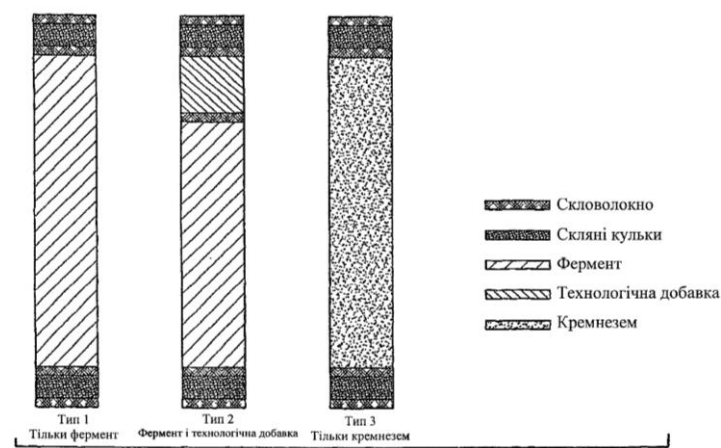
День початку	День закінчення	Послідовність реакторів	Вироблено продукту (кг)	Цикл			
				1	2	3	4
День 1	День 6	BCDA	28,000	X			
День 6	День 28	CDAB	86,000	X	X		
День 28	День 33	DABC	20,000	X	X	X	
День 33	День 69	ABCD	56,000	X	X	X	X
День 69	День 76	BCDA	29,000		X	X	X
День 76	День 90	CDBA	61,000			X	X
День 90	День 121	DABC	137,500				X

Продуктивність для циклу 1 була обчислена як сума всієї олії, що пройшла через реактор у той час поки він був включений (190,000 кг), поділена на кількість ферменту, з яким контактувала олія (80 кг), що дає продуктивність 2,38 кг олії на грам ферменту. Продуктивність усіх циклів приведена в

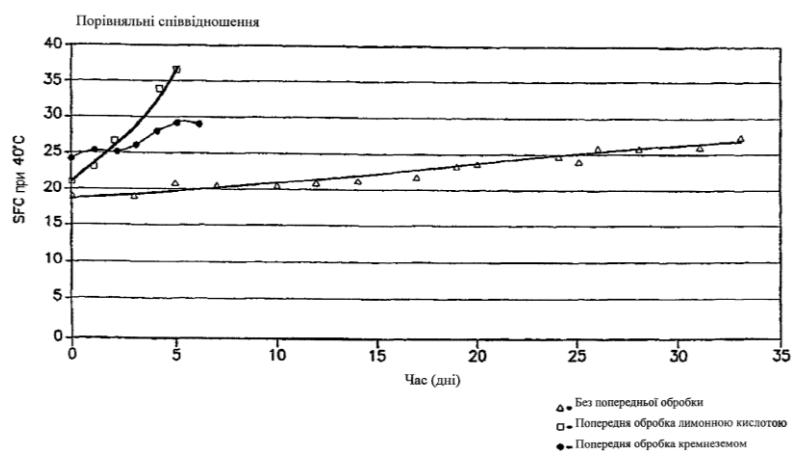
таблиці 20. Можна бачити, що всі ці значення є значним поліпшенням у порівнянні з процесами з більш ранніх робіт у прикладах 1-3 і навіть із процесом лабораторного масштабу відповідно до ви-находу з прикладу 5.



Фіг. 4



Фіг. 5



Фіг. 6