

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 9 月 29 日 (29.09.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/149993 A1

- (51) 国际专利分类号:
C13K 13/00 (2006.01) *C07H 3/02* (2006.01)
C07H 1/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/078439
- (22) 国际申请日: 2015 年 5 月 7 日 (07.05.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510130975.0 2015 年 3 月 24 日 (24.03.2015) CN
- (71) 申请人: 浙江大学 (ZHEJIANG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号,
Zhejiang 310027 (CN)。
- (72) 发明人: 鲍宗必 (BAO, Zongbi); 中国浙江省杭州市
西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。黄敏慧
(HUANG, Minhui); 中国浙江省杭州市西湖区浙大
路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。张治国 (ZHANG,
Zhiguo); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号,
Zhejiang 310027 (CN)。杨启炜 (YANG, Qiwei); 中
国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang
310027 (CN)。苏宝根 (SU, Baogen); 中国浙江省杭
州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。邢

华斌 (XING, Huabin); 中国浙江省杭州市西湖区浙
大路 38 号, Zhejiang 310027 (CN)。任其龙 (REN,
Qilong); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号,
Zhejiang 310027 (CN)。杨亦文 (YANG, Yiwenn); 中
国浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号, Zhejiang
310027 (CN)。

(74) 代理人: 杭州天勤知识产权代理有限公司 (HANG-
ZHOU TIANQIN INTELLECTUAL PROPERTY
AGENCY CO., LTD.); 中国浙江省杭州西湖区竞舟
路 1 号筑品金座 501 室, Zhejiang 310013 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保
护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保
护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,
RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,

[见续页]

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING HIGH-PURITY L-ARABINOSE BY USING ARABIC GUM AS RAW MATERIAL

(54) 发明名称: 一种以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺

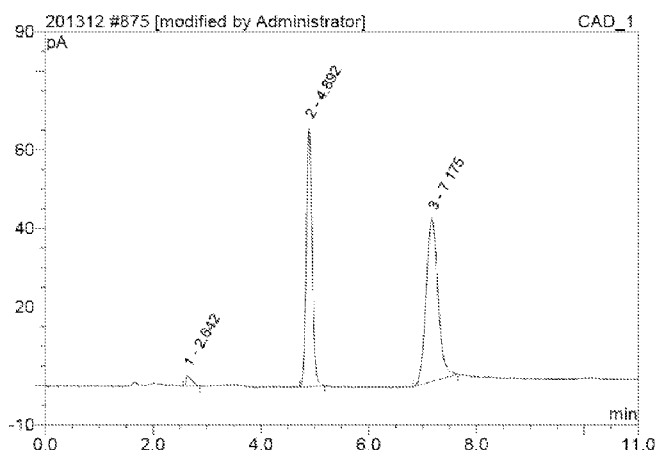


图 1

(57) Abstract: A process for preparing high-purity L-arabinose by using Arabic gum as a raw material comprises: subjecting Arabic gum, which is used as the raw material, to acid hydrolysis, alkali neutralization, adsorptive decoloration, electrodialysis desalination, removal of impurities by adsorption and separation, crystallization and finally purification to obtain L-arabinose having a purity of more than 98%. The yield can be up to 25%-29% by mass of the initial raw material Arabic gum. The fundamental principle of the entire process consists in low cost and greenness and environmental protection, and the working sections are simple, reliable and easy to operate, making this process suitable for industrial production on a large scale.

(57) 摘要: 一种以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺: 以阿拉伯胶为原料经酸水解、碱中和、吸附脱色、电渗析脱盐、吸附分离去杂质以及结晶, 最终纯化得到纯度达 98% 以上的 L-阿拉伯糖, 且收率可达

最初原料阿拉伯胶质量的 25%~29%。整个工艺的基本原则是低成本、绿色环保, 且工段简单可靠、易操作, 适应于工业规模化生产。



BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺

技术领域

本发明属于化学工程技术领域，特别涉及到一种以阿拉伯胶为原料制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺。具体而言，是利用水解、中和、脱色、吸附及结晶等反应分离工序，从阿拉伯胶中提取分离得到高纯度的 L-阿拉伯糖。

背景技术

L-阿拉伯糖作为一种新型的功能性糖，可作为合成医药的中间体，可用来合成阿糖胞苷、L-核糖等抗癌、抗病毒和治疗心血管疾病的药物，并可用于生化领域中细菌培养基的制备以及香料合成等。此外，近年来发现 L-阿拉伯糖具有很强的非竞争性抑制蔗糖吸收的功能，能够抑制吸收蔗糖引起的血清中葡萄糖浓度升高，可以预防肥胖、预防并治疗与高血糖有关的疾病，使得它在减肥、控制糖尿病等方面的应用前景被广泛看好。L-阿拉伯糖已被美国食品药品监督管理局（FDA）和日本厚生省批准列入健康食品添加剂，美国医疗协会也将其列入抗肥胖剂的营养补充剂或非处方药。由此可见，L-阿拉伯糖在医药、食品行业具有广泛的前景。

天然的 L-阿拉伯糖通常以 L-阿拉伯聚糖、L-阿拉伯-木聚糖和 L-阿拉伯聚糖-D-半乳糖等形式存在于植物果浆、半纤维素、果胶酸中。现阶段，L-阿拉伯糖主要通过水解天然原料并进行后处理来获得，在本发明之前，以阿拉伯胶水解制备 L-阿拉伯糖有如下文献报道制备方法。

公开号为 CN102146102A 的中国专利文献公开了一种从阿拉伯胶中提取 L-阿拉伯糖和 D-半乳糖的方法。用酸催化水解阿拉伯胶，碱液中和后得到的中和液浓缩后用酮类有机试剂醚化生成醚化物，再用醇萃取醚化物，再脱醚，从而分别获得纯的 L-阿拉伯糖和 D-半乳糖，L-阿拉伯糖的收率为原料阿拉伯胶质量的 15%~24%。此工艺能同时得到两种单糖，但工艺过程涉及大量有机溶剂，严重污染环境，是环境非友好型工艺。同时，所得晶体纯度未能达到保证。

S.Mukherjee and A.N.S Shrivastava 以阿拉伯 SUNDRA 胶为原料, 水解后用大量丁醇的半饱和水溶液为洗脱液进行柱分离, 得到 L-阿拉伯糖、D-半乳糖和鼠李糖 (*J Sci. Ind. Research India*, 1956, 168, 566-7)。公开号为 CN1373135A 中国专利文献公开了利用两柱法从阿拉伯胶提取 L-阿拉伯糖的方法, 以阿拉伯胶为原料, 经无机酸水解, 碱中和后浓缩, 醇初提取, 4 倍量乙酸热溶提纯, 再用正丁醇、乙酸乙酯、异丙醇、乙酸等有机溶剂结合双柱分离制得纯度为 96%~99.5%的 L-阿拉伯糖, 收率为原料阿拉伯胶质量的 16%~18%。EP0115068 欧洲专利文献公开了一种以阿拉伯 PYCNANTHA 胶为原料制备 L-阿拉伯糖的工艺, 将原料用酸水解, 用阴离子 IR-4B (OH) 树脂中和, 乙醇萃取, 再用大量乙酸乙酯半饱和液结合柱分离以制备 L-阿拉伯糖及其衍生物。上述方法所产生的水解混合溶液对精制提取技术要求高, 用于洗脱分离的有机溶剂消耗大, 分离后 L-阿拉伯糖浓度低, 馏分浓缩时的能耗大, 成本高, 并不适合工业大规模生产。

公开号为 CN101993826A 的中国专利文献公开了一种以阿拉伯胶酶产生的新菌株-镰刀菌 (*Fusarium sp.*) BYB2 进行选择性的酶水解阿拉伯胶, 后续采用传统的分离纯化工艺, 从而得到纯的 L-阿拉伯糖, L-阿拉伯糖的收率为原料阿拉伯胶质量的 18%。酶催化水解的优点是反应条件温和, 对设备损耗较低。但该方法存在参数可控性不强以及酶水解的效率低下的缺点, 难以工业化生产。

发明内容

本发明提供了一种以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺, 最终纯化得到了纯度达 98%以上的 L-阿拉伯糖, 且收率可达最初原料阿拉伯胶质量的 25%~29%。整个工艺的基本原则是低成本、绿色环保, 且工段简单可靠、易操作, 适应于工业规模化生产。

一种以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺, 包括如下步骤:

(1) 水解: 将阿拉伯胶溶解后加入无机酸, 控制混合溶液的 pH 值至 0.2~1, 在 70~100℃进行水解反应, 反应结束后向反应液中加碱水溶液中和至 pH 值 4~7, 得含有阿拉伯糖的水解中和液。

优选地, 所述碱水溶液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、碳酸钠溶液

和碳酸钾溶液中的一种或任意几种组合，其摩尔浓度为 10~20mol/L。进一步优选氢氧化钠，其摩尔浓度为 15mol/L，价廉易得，且已广泛应用于工业。

优选地，所述无机酸为硫酸、盐酸、磷酸中的一种或两种组合，氢离子摩尔浓度为 1~6mol/L。

所述水解反应时间优选 1~5 小时，进一步优选为 1~3h，水解时间不宜太长，以防水解出过多的杂糖，不利于后续分离。

当固液比（阿拉伯胶溶解时的固液比）过大，阿拉伯胶溶解速度慢，不利于均匀搅拌，水解液中阿拉伯糖和杂糖浓度均提高，不利于后续分离纯化处理。当固液比过小，水解液的粘度小，虽能给过滤、搅拌等操作带来方便，但增加后续浓缩的能耗和时间，降低生产效率。因此，阿拉伯胶溶解时优选固液比为 1 kg: (8~12) L。

进一步优选，步骤（1）中的水解条件为：氢离子摩尔浓度为 1~2mol/L 的硫酸在 90~100℃下水解 1~3h，阿拉伯胶溶解时固液比 1:10。

所述的阿拉伯胶较难溶解于冷水，应先进行一定程度的粉碎，用热水溶解后再加入酸溶液，提高热效率，缩短水解时间。

（2）脱色：将步骤（1）所得水解中和液连续通过装有吸附剂 A 的固定床，收集流出液为脱色液。

优选地，所述吸附剂 A 为颗粒活性炭、非极性大孔型聚苯乙烯系吸附树脂、弱极性大孔型聚苯乙烯系吸附树脂、非极性大孔型丙烯酸系吸附树脂、弱极性大孔型丙烯酸系吸附树脂、非极性凝胶型聚苯乙烯系吸附树脂、弱极性凝胶型聚苯乙烯系吸附树脂、非极性凝胶型丙烯酸系吸附树脂和弱极性凝胶型丙烯酸系吸附树脂中的任意一种。

以上吸附剂对水解液中的色素具有良好的吸附选择性，脱色效果好，且吸附速率快，目标物回收率在 95%以上，脱色率在 95%以上。另外，以上吸附剂本身物化性质稳定，机械强度高，易于再生，可循环利用性高。

进一步优选，所述吸附剂 A 为颗粒活性炭、非极性大孔型聚苯乙烯系吸附树脂或非极性大孔型丙烯酸系吸附树脂。所述颗粒活性炭优选为 200~400 目的活性炭。

水解中和液累积通入体积为固定床体积的 2~12 倍。

优选地，该步骤中脱色条件为：温度 20~40℃，水解中和液流速为 0.5~3

床层/小时。

脱色温度不宜太高，色素吸附脱附速率均增大，色素脱除能力差。

因此进一步优选，步骤（2）中脱色条件为：温度 25~30℃，流速为 0.8~1.5 床层/小时。

（3）脱盐：将步骤（2）所得脱色液过水系微孔滤膜得预处理液，将所述预处理液进行电渗析脱盐得脱盐液。

步骤（3）中所述电渗析脱盐过程如下：

以预处理液和纯水分别作为浓相和稀相，用 Na_2SO_4 溶液作为极水，在泵的驱动下，预处理液、纯水、极水分别在浓室、稀室、极室循环，控制流速，在恒定的操作电压下脱盐 2~5 小时。

所述水系微孔滤膜的孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 。

补给盐浓度不宜过高，会对电渗析仪器造成一定腐蚀损耗。纯水所用 量越大，除盐效率越大，但后续的废水量体积较大，回收处理能耗较大，因此纯水用量不宜太大。优选地，所述 Na_2SO_4 溶液质量分数浓度为 3%~8%，极水、预处理液和纯水的体积比为 0.25:1:1~3。

优选地，该步骤中电渗析条件为：操作电压 20~30V，各液体流量为 10~30L/h。

此除盐方式具有处理量大、效率高、酸碱消耗少、废水量小、除盐条件可控等优点，同时，设备结构紧凑、美观合理，占地面积小。该方法明显优于传统的离子交换或反渗透脱盐工艺。

最优选地，所述脱盐步骤为：

将步骤（2）所得脱盐液过 $0.45\mu\text{m}$ 水系微孔膜得预处理液，质量分数浓度为 3%~8% Na_2SO_4 溶液为极水、在泵的驱动下，预处理液、纯水、极水分别在浓室、稀室、极室循环，控制流速 20L/h，在恒定的操作电压（25V）下脱盐 2.5 小时，极水、预处理液和纯水的体积比为 0.25:1:1~3。

（4）吸附分离：将步骤（3）所得脱盐液在室温下通过装有吸附剂 B 的固定床，收集洗脱液，将所述洗脱液于 45~60℃减压浓缩得过饱和糖浆。

优选地，所述吸附剂 B 为非极性大孔型聚苯乙烯系吸附树脂、非极性大孔型丙烯酸系吸附树脂、非极性凝胶型聚苯乙烯系吸附树脂、非极性凝胶型丙烯酸系吸附树脂、颗粒活性炭、键合有 C_{18} 的硅胶和键合有 C_{30} 的硅胶中的任意一种。

以上吸附剂对阿拉伯糖和其他杂糖有很高的选择性，吸附容量大，得到的阿拉伯糖的回收率在 85% 以上。且以上吸附剂机械强度大，易于再生。

进一步优选，所述吸附剂 B 为颗粒活性炭、非极性大孔型聚苯乙烯系吸附树脂或非极性大孔型丙烯酸系吸附树脂。

优选地，该步骤中上样液（脱盐液）固形物浓度为 75mg/mL~120mg/mL，取步骤（3）所得脱盐液 5~8BV 以 0.5~1.5BV/h 的流速加入，收集流出液。优选 6~7BV 的脱盐液，流速为 0.8~1.5BV/h。

步骤（4）中减压浓缩得到的糖浆中的含水量为 60%~200%。

（5）结晶：将步骤（4）所得过饱和糖浆经结晶、干燥处理得 L-阿拉伯糖白色粉末。

步骤（5）所述结晶、干燥过程如下：

将（4）得到的过饱和糖浆用醇进行热溶，再逐步降温至室温后，加入阿拉伯糖晶种进行诱导结晶，冷却结晶 24~72 小时后过滤，50~60℃ 真空干燥得到纯度高达 98% 以上的 L-阿拉伯糖白色粉末。

所述醇为甲醇或乙醇，加入量和过饱和糖浆的比例为（6~10）L:1 kg。

逐步降温的降温幅度为 0.2~3℃/min，结晶温度为 -5~10℃。

所述热熔过程如下：

过饱和糖浆在 60~85℃ 下溶于体积百分浓度为 70%~90% 的甲醇或乙醇溶液中，甲醇或乙醇溶液和过饱和糖浆体积比例为 1:6~1:10，加热回流的 1~3h，优选 70%~80% 的乙醇，体积比例为 1:7~1:8。

进一步优选，该步骤中得到溶液自然冷却后，加入阿拉伯糖晶种进行诱导结晶，并放至 -5~10℃ 环境下结晶 24~72h，进一步优选 0~5℃，结晶 48~56h。

本发明中的回收率和纯度的计算方法如下：

回收率 = 处理后溶液中 L-阿拉伯糖质量 / 处理前溶液中 L-阿拉伯糖质量

纯度 = 处理液中 L-阿拉伯糖的质量 / 处理液中固形物的总质量

本发明中所涉及到的术语意义具体解释如下：

固形物浓度为 75~120mg/mL 的溶液，是指每毫升溶液浓缩至质量不变时含有 75~120mg 固形物，由于溶液成分复杂，会有一定的不溶物质，计算总质量时指的是整个体系的总质量，包括悬浮或沉淀的质量。

BV: 床层体积, 指步骤 (2)、(4) 中固定床吸附柱中活性炭吸附剂装填的床层体积。

BV/h: 流动相每小时流过 (2)、(4) 中固定床吸附剂的床层体积数。

本发明的工艺流程绿色环保, 以 L-阿拉伯糖含量最高且价廉的天然产物阿拉伯胶为原料, 通过集成多种高效的分离单元操作, 阿拉伯胶用无机酸水解得到含有阿拉伯糖的水解液, 利用活性炭对色素的吸附能力强于阿拉伯糖的特点, 选择性吸附色素, 达到脱色效果, 进一步电渗析脱盐方便后续分离及纯化过程。各步骤间共同作用使最终得到了纯度达 98% 以上的高纯度 L-阿拉伯糖, 整个工艺易于实现, 参数便于控制。

与现有技术相比, 本发明的有益效果是所提供的工艺路线具有产生三废少、工艺简单、收率高、生产成本低、适合大规模化生产等优点, 具有明显的商业实施价值和经济效益。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 中所得产品的 HPLC 色谱图;

图 2 为本发明实施例 1 提取制备的高纯度 L-阿拉伯糖晶体的实物照片。

具体实施方式

下面结合高纯度 L-阿拉伯糖的制备方法和测试结果对本发明进一步说明。

实施例 1

(1) 水解: 取 1000mL 圆底三口烧瓶, 加入 350mL 去离子水。采用油浴加热使温度上升至 80℃, 加入约 50g 阿拉伯胶, 开动磁力搅拌 (转速=300~400rpm) 至阿拉伯胶溶解, 并继续加热至 90℃, 此时加入经预热的 150mL H₂SO₄ 溶液 (浓度 1mol/L, 即用移液管量取 50mL 50%发烟硫酸再加水定容至 1L), 上述过程温度会小幅下降, 约降至 74~78℃, 最终反应液中硫酸浓度=0.3mol/L (pH=0.51)。反应时间从加入硫酸开始计时, 反应 1 小时即停止搅拌和加热, 随后水解液转移至 2 升锥形瓶中并密封, 再用冷水浴迅速冷却以终止反应。共得到 537mL 料液, 阿拉伯糖为 23.42g,

纯度为 51%。用 15M NaOH 中和至 pH=7。

(2) 脱色：将料液加入到装有 200~400 目的活性炭固定床中（高 30.0cm，内径 1.5cm）采用湿法装填，并经大流速纯水压实。所用活性炭柱床层体积(BV)=53mL，上柱过程，流速为 1.32mL/min，即 1.5BV/h。收集所有流出液，为 506mL 脱色液，阿拉伯糖为 21.1g，此阶段的回收率高达 90%。

(3) 脱盐：将得到的脱色液过 0.45 μ m 水膜，再加入到电渗析槽中，用 5wt% Na₂SO₄ 作为极水，电渗析条件为：电压 25V、各物料流量为 20L/h。其中，极水、预处理液和纯水的体积比为 0.25:1:1。电渗析脱盐 2.5 小时至淡化室电导率由最初的 11.2mS/cm 降低到 340 μ S/cm，导出料液为 481mL，阿拉伯糖为 19.51g，此工艺操作回收率约为 92%，纯度提高至 60%。

(4) 吸附分离：将料液加入到装有 200~400 目的活性炭固定床中（高 25.0cm，内径 1.0cm）采用湿法装填，并经较大流速纯水压实。所用活性炭柱床层体积(BV)=20mL，上柱过程，流速为 0.5mL/min，即 1.5BV/hr。收集 4~11BV 的流出液，得到 371mL 溶液，阿拉伯糖为 16.71g，此阶段回收率约为 85%，纯度提高 88%。

(5) 结晶：取步骤（4）得到的流出液减压蒸馏至糖浆，加入 80% 的乙醇溶液，糖浆与乙醇溶液固液比为 1:8，92℃水浴加热回流 3h。自然回流冷却至室温，加入少量阿拉伯胶晶体，放入 5℃冰箱中冷却结晶 56h 后，过滤，滤饼用适量无水乙醇冲洗，滤液经浓缩回收溶剂后循环至步骤

（4）加以套用。充分抽干后，放入真空干燥箱中 25℃干燥 4h，得 14.51g，纯度为 98.5%，以最初水解液中 L-阿拉伯糖为基准，整个工艺 L-阿拉伯糖的回收率为 62%，质量为最初阿拉伯胶投料量的 29%，所得产品的 HPLC 色谱图如图 1 所示，实物图片如图 2 所示。

实施例 2

(1) 水解：取 1000mL 圆底三口烧瓶，加入 450mL 去离子水。采用油浴加热使温度上升至 80℃，加入约 40g 阿拉伯胶，开动磁力搅拌（转速=300~400rpm）至阿拉伯胶溶解，并继续加热至 90℃，此时加入经预热的 50mL H₂SO₄ 溶液（浓度 1mol/L，即用移液管量取 50mL 50%发烟硫酸再加水定容至 1L），上述过程温度会小幅下降，约降至 74~78℃，最终反应液

中硫酸浓度=0.1mol/L (pH=0.70)。反应时间从加入硫酸开始计时,反应 3 小时即停止搅拌和加热,随后水解液转移至 2 升锥形瓶中并密封,再用冷水浴迅速冷却以终止反应。共得到 523mL 料液,阿拉伯糖为 19.23g,纯度为 49%。用 15M NaOH 中和至 pH=7。

(2) 脱色: 将料液加入到装有 200~400 目的非极性大孔型聚苯乙烯系吸附树脂固定床中(高 25.0cm, 内径 1.5cm)采用湿法装填,并经大流速纯水压实。所用活性炭柱床层体积(BV)=44mL, 上柱过程,流速为 0.75mL/min, 即 1BV/h。收集所有流出液,为 502mL 脱色液,阿拉伯糖为 17.56g, 此工艺回收率高达 91%。

(3) 脱盐: 将得到的脱色液过 0.45 μ m 水膜, 再加入到电渗析槽中, 用 5wt% Na₂SO₄ 作为极水, 电渗析条件为: 电压 25V、各物料流量为 15L/h。电渗析脱盐 2 小时至淡化室电导率由最初的 10.05mS/cm 降低到 278 μ S/cm, 导出料液为 475mL, 阿拉伯糖为 15.94g, 此阶段回收率约为 91%, 纯度提高 62%。

(4) 吸附分离: 将料液加入到装有 200~400 目的活性炭固定床中(高 25.0cm, 内径 1.0cm)采用湿法装填, 并经大流速纯水压实。所用活性炭柱床层体积(BV)=20mL, 上柱过程, 流速为 0.4mL/min, 即 1.2BV/hr。收集 3~9BV 的流出液, 得到 354mL 溶液, 阿拉伯糖为 13.75g, 此阶段回收率约为 86%, 纯度提高 88%。

(5) 结晶: 取将得到的流出液减压蒸馏至糖浆, 加入 80%的乙醇溶液, 糖浆与乙醇溶液固液比为 1:8, 92℃水浴加热回流 3h。自然回流冷却至室温, 加入少量阿拉伯胶晶体, 放入 5℃冰箱中冷却结晶 56h 后, 过滤, 滤饼用适量无水乙醇冲洗, 滤液经浓缩回收溶剂后循环至步骤(4)加以套用。充分抽干后, 放入真空干燥箱中 25℃干燥 4h, 得 11.45g, 纯度为 98.2%, 以最初水解液中 L-阿拉伯糖为基准, 整个工艺 L-阿拉伯糖的回收率为 60%, 质量为最初阿拉伯胶投料的 28%。

L-阿拉伯糖浓度测定方法

以上实施例均采用以下方法测试 L-阿拉伯糖、D-半乳糖、鼠李糖等各单糖浓度。

采用美国戴安 D3000 超高效液相色谱仪建立 UHPLC 分析方法, 检测

器为电化学喷雾检测器 (CAD); 色谱柱为: GRACE Prevail Carbohydrate ES(250mm×4.6mm, 5μm); 进液量: 5μL; 流动相为乙腈-水(75:25,v/v); 流速: 1mL/min; 柱温: 30℃。

各单糖线性范围:

阿拉伯糖: 0.5~4g/L; 半乳糖: 0.1~1g/L; 鼠李糖: 0.1~1.5g/L

各单糖标准曲线:

阿拉伯糖: $y = 0.0036x^2 + 0.2665x$, $R^2 = 0.9991$; 半乳糖: $y = 0.0017x^2 + 0.1329x$, $R^2 = 0.9998$; 鼠李糖: $y = 0.0014x^2 + 0.0331x$, $R^2 = 0.9995$ 。x——峰面积, y——浓度。

以上所述仅是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明技术原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将阿拉伯胶溶解后加入无机酸，控制混合溶液的 pH 值至 0.2~1，在 70~100℃ 进行水解反应，反应结束后向反应液中加碱水溶液中和至 pH 值 4~7，得含有阿拉伯糖的水解中和液；

(2) 将步骤 (1) 所得水解中和液连续通过装有吸附剂 A 的固定床，收集流出液为脱色液；

(3) 将步骤 (2) 所得脱色液过水系微孔滤膜得预处理液，将所述预处理液进行电渗析脱盐得脱盐液；

(4) 将步骤 (3) 所得脱盐液在室温下通过装有吸附剂 B 的固定床，收集洗脱液，将所述洗脱液于 45~60℃ 减压浓缩得过饱和糖浆；

(5) 将步骤 (4) 所得过饱和糖浆经结晶、干燥处理得 L-阿拉伯糖白色粉末。

2、根据权利要求 1 所述以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺，其特征在于，所述无机酸为硫酸、盐酸、磷酸中的一种或两种组合，氢离子摩尔浓度为 1~6mol/L。

3、根据权利要求 1 所述以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺，其特征在于，所述水解反应时间为 1~5 小时。

4、根据权利要求 1 所述以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺，其特征在于，所述吸附剂 A 为颗粒活性炭、非极性大孔型聚苯乙烯系吸附树脂、弱极性大孔型聚苯乙烯系吸附树脂、非极性大孔型丙烯酸系吸附树脂、弱极性大孔型丙烯酸系吸附树脂、非极性凝胶型聚苯乙烯系吸附树脂、弱极性凝胶型聚苯乙烯系吸附树脂、非极性凝胶型丙烯酸系吸附树脂和弱极性凝胶型丙烯酸系吸附树脂中的任意一种。

5、根据权利要求 1 所述以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺，其特征在于，步骤 (2) 中脱色条件为：温度 20~55℃，水解中和液的流速为 0.5~3 床层/小时。

6、根据权利要求 1 所述以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺，其特征在于，所述电渗析脱盐过程如下：

以预处理液和纯水分别作为浓相和稀相，用 Na_2SO_4 溶液作为极水，在泵的驱动下，预处理液、纯水、极水分别在浓室、稀室、极室循环，控制流速，在恒定的操作电压下脱盐 2~5 小时。

7、根据权利要求 6 所述以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺，其特征在于，所述 Na_2SO_4 溶液质量分数为 3%~8%，预处理液和纯水的体积比为 1:1~3。

8、根据权利要求 6 所述以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺，其特征在于，电渗析条件为：操作电压 20~30V，各液体流量为 10~30L/h。

9、根据权利要求 1 所述以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺，其特征在于，所述吸附剂 B 为非极性大孔型聚苯乙烯系吸附树脂、非极性大孔型丙烯酸系吸附树脂、非极性凝胶型聚苯乙烯系吸附树脂、非极性凝胶型丙烯酸系吸附树脂、颗粒活性炭、键合有 C_{18} 的硅胶和键合有 C_{30} 的硅胶中的任意一种。

10、根据权利要求 1 所述以阿拉伯胶为原料提取制备高纯度 L-阿拉伯糖的工艺，其特征在于，所述结晶、干燥过程如下：

将步骤（4）得到的过饱和糖浆用醇热溶，逐步降温至室温后，加入阿拉伯糖品种进行诱导结晶，冷却结晶 24~72 小时后过滤，50~60℃真空干燥得到纯度高达 98%以上的 L-阿拉伯糖白色粉末；

所述醇为甲醇或乙醇，加入量和过饱和糖浆的比例为（6~10） L:1kg，逐步降温的降温幅度为 0.2~3℃/min，结晶温度为-5~10℃。

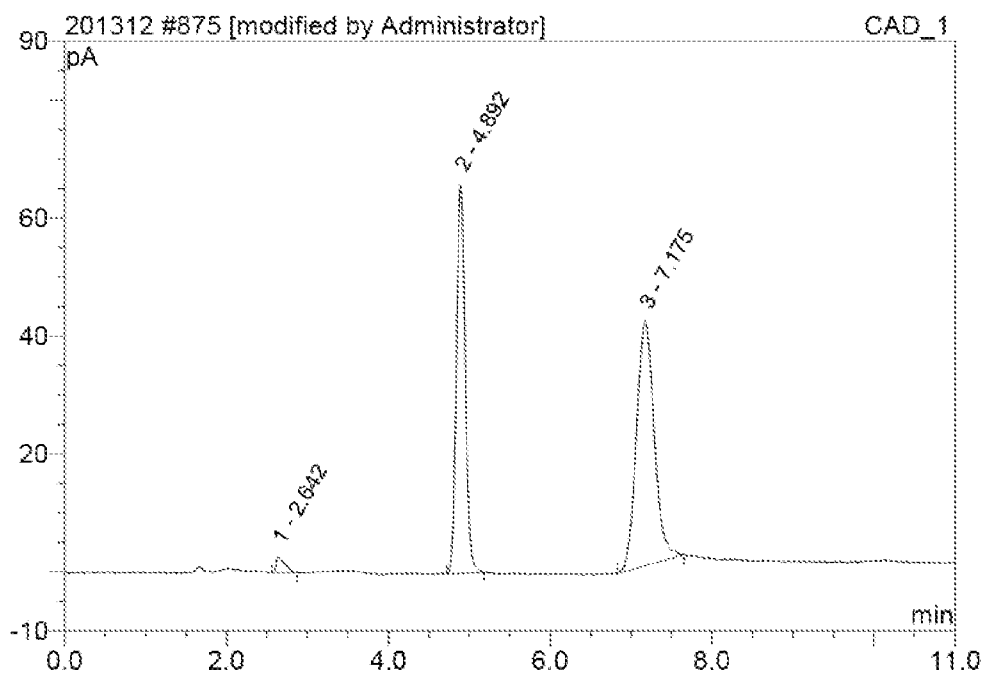


图 1

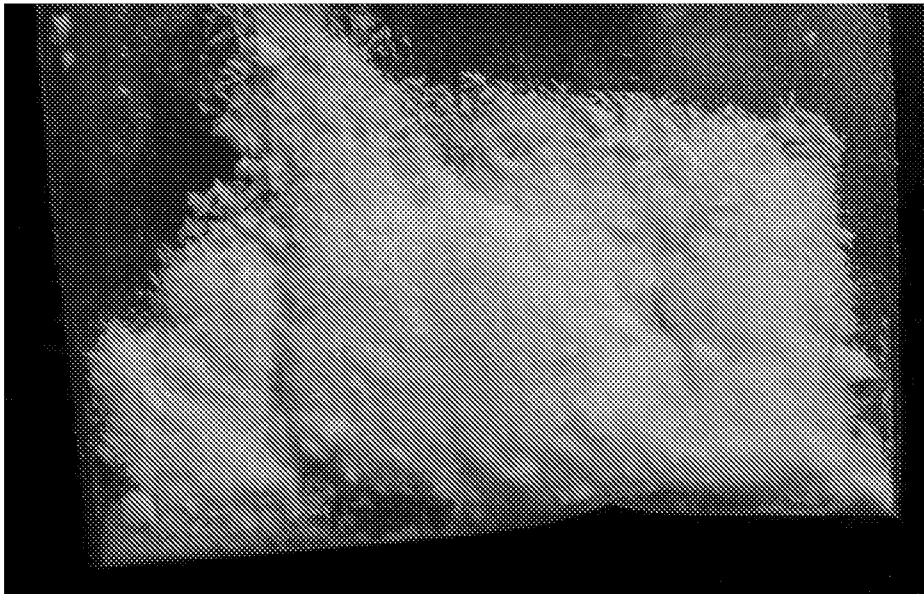


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/078439

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C13K 13/00 (2006.01) i; C07H 1/08 (2006.01) i; C07H 3/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C13K 13/-; C07H 1/-; C07H 3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, DWPI, CNPAT, CNKI: Arabic gum, crystal, ZHEJIANG UNIVERSITY, arabinose, arabic, gum, hydrolysis, hydroly+, decoloration, adsorp+, desalination, eletrodialysis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102146102 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 10 August 2011 (10.08.2011), description, paragraphs 0005-0010 and 0025	1-10
A	CN 101475607 A (ZHEJIANG CHENG YI PHARMACEUTICAL CO., LTD.), 08 July 2009 (08.07.2009), the whole description	1-10
A	CN 102634612 A (GUANGXI UNIVERSITY), 15 August 2012 (15.08.2012), the whole description	1-10
A	GB 2407573 A (DANISCO SWEETENERS OY), 04 May 2005 (04.05.2005), the whole description	1-10
A	US 6506897 B1 (DANISCO FINLAND OY), 14 January 2003 (14.01.2003), the whole description	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 November 2015 (11.11.2015)	Date of mailing of the international search report 11 December 2015 (11.12.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer FENG, Mingyan Telephone No.: (86-10) 01062413722

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/078439

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102146102 A	10 August 2011	None	
CN 101475607 A	08 July 2009	CN 101475607 B	27 February 2013
CN 102634612 A	15 August 2012	CN 102634612 B	13 February 2013
		WO 2013159263 A1	31 October 2013
GB 2407573 A	04 May 2005	None	
US 6506897 B1	14 January 2003	DE 69824868 T2	28 July 2005
		EP 1012349 B1	30 June 2004
		WO 9910542 A1	04 March 1999
		FI 980119 A	27 February 1999
		JP 2001514018 A	11 September 2001
		EP 1012349 A1	28 June 2000
		DE 69824868 D1	05 August 2004
		FI 104500 B	15 February 2000
		AU 8981598 A	16 March 1999

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/078439

A. 主题的分类

C13K 13/00(2006.01)i; C07H 1/08(2006.01)i; C07H 3/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C13K13/-; C07H1/-; C07H3/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EPODOC, DWPI, CNPAT, CNKI:阿拉伯胶, 阿拉伯糖, 水解, 脱色, 吸附, 脱盐, 电渗析, 结晶, 浙江大学arabinose, arabic, gum, hydrolysis, hydroly+, decoloration, adsorp+, desalination, eletrodialysis

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102146102 A (浙江工业大学) 2011年 8月 10日 (2011 - 08 - 10) 说明书第0005-0010、0025段	1-10
A	CN 101475607 A (浙江诚意药业有限公司) 2009年 7月 8日 (2009 - 07 - 08) 说明书全文	1-10
A	CN 102634612 A (广西大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 说明书全文	1-10
A	GB 2407573 A (DANISCO SWEETENERS OY) 2005年 5月 4日 (2005 - 05 - 04) 说明书全文	1-10
A	US 6506897 B1 (DANISCO FINLAND OY) 2003年 1月 14日 (2003 - 01 - 14) 说明书全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2015年 11月 11日

国际检索报告邮寄日期

2015年 12月 11日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

封明艳

电话号码 (86-10)01062413722

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/078439

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102146102	A	2011年 8月 10日	无			
CN	101475607	A	2009年 7月 8日	CN	101475607	B	2013年 2月 27日
CN	102634612	A	2012年 8月 15日	CN	102634612	B	2013年 2月 13日
				WO	2013159263	A1	2013年 10月 31日
GB	2407573	A	2005年 5月 4日	无			
US	6506897	B1	2003年 1月 14日	DE	69824868	T2	2005年 7月 28日
				EP	1012349	B1	2004年 6月 30日
				WO	9910542	A1	1999年 3月 4日
				FI	980119	A	1999年 2月 27日
				JP	2001514018	A	2001年 9月 11日
				EP	1012349	A1	2000年 6月 28日
				DE	69824868	D1	2004年 8月 5日
				FI	104500	B	2000年 2月 15日
				AU	8981598	A	1999年 3月 16日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)