(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102796830 B
(45)授权公告日 2014.06.18

(21)申请号 201210111193.9
(22)申请日 2012.04.12
(73)专利权人 淮北中润生物能源技术开发有限公司
地址 235047 安徽省淮北市经济技术开发区龙湖工业园云龙路29号
(72)发明人 朱作霖 孙萌 苏春高 赵红梅 马雪梅 王皖 梁昌云
(51)Int.Cl.
C12P 19/02(2006.01)
C12P 7/10(2006.01)
C13K 13/00(2006.01)
C09K 15/34(2006.01)
C12P 7/06(2006.01)
C07H 3/02(2006.01)

审查员 张波

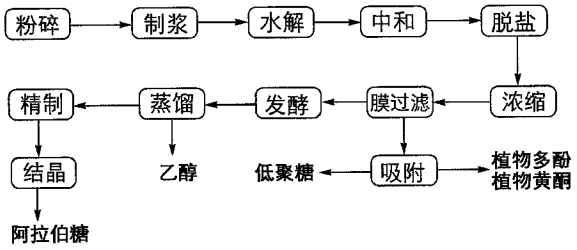
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

联产多种产品的阿拉伯糖生产方法

(57)摘要

本发明提供一种联产多种产品的阿拉伯糖生产方法，包括如下步骤：(a)提供纤维素生物质，所述纤维素生物质同时水解除纤维素和木质素外其它所有组分，得到水解液；(b)水解液进行中和、脱盐、任选的浓缩处理、和膜过滤，得到分离的单糖溶液部分和非单糖溶液部分；(c1)单糖溶液部分进行发酵，所得发酵液进行蒸馏，得到分离的乙醇副产品和阿拉伯糖溶液部分；所述阿拉伯糖溶液部分进行精制，得到阿拉伯糖产品；(c2)非单糖溶液部分进行树脂吸附，得到分离的植物多酚和植物黄酮副产品，以及低聚糖溶液副产品。本发明使用一步水解法，条件温和、工艺简单，产品丰富，产出阿拉伯糖同时，副产植物多酚和植物黄酮、低聚糖、乙醇，提高了产品的综合价值。



CN 102796830 B

1. 一种联产多种产品的阿拉伯糖生产方法，其特征在于，包括如下步骤：

(a) 提供纤维素生物质，所述纤维素生物质同时水解除纤维素和木质素外其它所有组分，得到水解液，所述的同时水解采用酸催化水解；

(b) 所述步骤 (a) 的水解液进行中和、脱盐、任选的浓缩处理、和膜过滤，得到分离的单糖溶液部分和非单糖溶液部分，所述的中和是调节水解液到 pH=5-7 之间，所述的膜过滤采用超滤膜和纳滤膜，超滤膜的分子量截留为 8000 以上，纳滤膜的分子量截留为 600 以下；

(c1) 所述步骤 (b) 的单糖溶液部分进行发酵，所得发酵液进行蒸馏，得到分离的乙醇副产品和阿拉伯糖溶液部分；所述的发酵采用耐高糖发酵菌种，发酵时间 12-30 小时，发酵温度 34-37 °C，使得所述步骤 (b) 的单糖溶液部分中的六碳糖和木糖发酵为乙醇；

所述阿拉伯糖溶液部分进行精制，所述的精制是经脱色、除盐、浓缩至糖浓度 30-80% 后加入乙醇析出，得到阿拉伯糖产品；

(c2) 所述步骤 (b) 的非单糖溶液部分进行树脂吸附，得到分离的植物多酚和植物黄酮副产品，以及低聚糖溶液副产品；所述的用于吸附的树脂为大孔吸附树脂。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述步骤 (c2) 中的大孔吸附树脂优选聚苯乙烯类大孔吸附树脂。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述的聚苯乙烯类大孔吸附树脂是 DA201-C 树脂。

4. 一种纤维素生物质的用途，其特征在于，采用权利要求 1 所述的方法制备阿拉伯糖及其副产物。

5. 如权利要求 4 所述的用途，其特征在于，用于制备阿拉伯糖，并得到包括乙醇、低聚木糖、植物多酚和植物黄酮在内的副产物。

联产多种产品的阿拉伯糖生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及由纤维素生物质生产阿拉伯糖，并副产多种高附加值产品的新工艺，更具体地说是在较温和条件下，水解纤维素生物质中除纤维素和木质素外所有其它有机组分，包括：植物多酚和植物黄酮、淀粉、胶质、蛋白质、和半纤维素等，经发酵糖液中的木糖、葡萄糖和半乳糖制备乙醇，并分离、纯化不被发酵的组分，得到以阿拉伯糖为主产品，副产乙醇、低聚木糖、植物多酚和植物黄酮的新工艺。

背景技术

[0002] L-阿拉伯糖是一种低热量的甜味剂，对蔗糖的代谢转化具有显著阻断作用，已被应用于减肥、控制糖尿病等方面，是国际上公认的健康食品添加剂。同时，L-阿拉伯糖还用于治疗白血病、癌症以及抗乙肝的药物原料。低聚木糖具有保健功能，是聚合糖类中增值双歧杆菌功能最强的品种之一，它能促进双枝杆菌在增值过程中产生大量有机酸，降低肠道pH，抑制有害菌生长，使益生菌得到大量繁殖。植物多酚和植物黄酮类化合物中，有相当一部分具有显著的生理及药理活性，例如抗氧化、抗病毒、抗炎、调节血管渗透性，改善记忆，抗抑郁、抗焦虑、中枢抑制、神经保护等功能，诸多生理和药理特性使其广泛应用于食品、医药等领域。

[0003] 因此，这几类产品都具有相当大的市场。然而，迄今为止，所有生产阿拉伯糖、或植物多酚和植物黄酮的工艺，都是产品单一、成本高昂，造成这些产品的价格居高不下。纤维素生物质为原料，经预处理去除木质素、纤维素酶水解、发酵生产燃料乙醇的工艺，因繁琐的预处理、高昂的纤维素酶成本及较低的乙醇浓度（＜10g/l）而一直未能产业化。纤维素生物质中易于水解的组分为植物多酚和植物黄酮、淀粉、胶质和半纤维素等，约占植物的30-40％，而且这类物质来源充足，种类丰富，又是可再生资源，若是能综合利用这些有效组分生产阿拉伯糖、植物多酚和植物黄酮这些产品，将是一条可行之路。

[0004] 半纤维素是木聚糖和葡聚糖等的混合体，结构复杂，酶水解困难。但因其结构松散，酸水解条件比纤维素容易得多。随着木糖发酵生产乙醇的菌种不断被开发、驯化，如管囊酵母(Pachysolen tannophilus)、树干毕赤酵母(Pichia stipits)和休哈塔假丝酵母(Candida shehatae)等，利用半纤维素生产燃料乙醇的技术已日趋成熟。

[0005] 综上所述，本领域缺乏一种生产成本大幅降低，可以生产以阿拉伯糖为主产品，同时得到有价值的副产品的生产工艺。因此，本领域迫切需要开发一种生产成本大幅降低，可以生产以阿拉伯糖为主产品，副产乙醇、植物多酚和植物黄酮，同时若控制水解条件还可得到低聚木糖产品的阿拉伯糖联产方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于获得一种生产成本大幅降低，可以生产以阿拉伯糖为主产品，副产乙醇、植物多酚和植物黄酮，同时若控制水解条件还可得到低聚木糖产品的阿拉伯糖联产方法。本发明的目的在于获得一种纤维素生物质的用途。

[0007] 本发明的第一方面提供一种联产多种产品的阿拉伯糖生产方法，其包括如下步骤：

[0008] (a) 提供纤维素生物质，所述纤维素生物质同时水解除纤维素和木质素外其它所有组分，得到水解液；

[0009] (b) 所述步骤 (a) 的水解液进行中和、脱盐、任选的浓缩处理、和膜过滤，得到分离的单糖溶液部分和非单糖溶液部分；

[0010] (c1) 所述步骤 (b) 的单糖溶液部分进行发酵，所得发酵液进行蒸馏，得到分离的乙醇副产品和阿拉伯糖溶液部分；

[0011] 所述阿拉伯糖溶液部分进行精制，得到阿拉伯糖产品；

[0012] (c2) 所述步骤 (b) 的非单糖溶液部分进行树脂吸附，得到分离的植物多酚和植物黄酮副产品，以及低聚糖溶液副产品。

[0013] 在本发明的一个具体实施方式中，所述步骤 (a) 的同时水解采用酸催化水解。

[0014] 在一个具体实施方式中，所述酸催化水解使用的酸催化剂选自无机酸催化剂：或 5 个碳以下的有机酸催化剂。

[0015] 在一个优选例中，所述无机酸催化剂包括如硫酸、盐酸、磷酸或其组合。

[0016] 在一个优选例中，所述 5 个碳以下的有机酸包括单酸和双酸。

[0017] 更优选的，所述酸催化水解使用的酸催化剂为盐酸。

[0018] 在一个具体实施方式中，所述纤维素生物质进行同时水解之前进行前处理。所述前处理例如包括进行粉碎或是制浆。具体的，所述前处理包括粉碎，优选颗粒大小为 1-2mm。或者，所述前处理包括制浆，优选固液比高于 1 ： 7 或更高。最优选的，先进行上述粉碎，再进行上述制浆。

[0019] 在一个具体实施方式中，所述步骤 (b) 的浓缩步骤中，浓缩后溶液的干物质浓度为 5-20％，以溶液总重量计算。

[0020] 在一个具体实施方式中，所述同时水解中，纤维素生物质中除纤维素和木质素外所有其它组分，例如半纤维素、植物多酚和植物黄酮、淀粉、胶质、蛋白质、等，同时进行水解。

[0021] 在本发明的一个具体实施方式中，所述步骤 (b) 的中和，调节水解液到 pH ＝ 5-7 之间。

[0022] 在本发明的一个具体实施方式中，所述步骤 (b) 的膜过滤中，采用超滤膜和纳滤膜。

[0023] 在本发明的一个具体实施方式中，所述超滤膜的分子量截留为 8000 以上，纳滤膜的分子量截留为 600 以下。

[0024] 在本发明的一个具体实施方式中，所述步骤 (c1) 的发酵中，采用耐高糖发酵菌种，发酵时间 12-30 小时，发酵温度 34-37 度，使得所述步骤 (b) 的单糖溶液部分中的六碳糖和木糖发酵为乙醇。

[0025] 在一个具体实施方式中，在 40-100 度条件下将步骤 (c1) 中发酵得到的乙醇蒸出，分离得到阿拉伯糖溶液部分。

[0026] 在本发明的一个具体实施方式中，所述步骤 (c1) 的精制中，所述阿拉伯糖溶液部分经脱色、除盐、浓缩至糖浓度 30-80％后加入乙醇析出阿拉伯糖产品。

[0027] 在本发明的一个具体实施方式中，所述步骤 (c2) 中，用于分离所述的植物多酚和植物黄酮副产物的吸附树脂为大孔吸附树脂，优选聚苯乙烯类大孔吸附树脂，例如 DA201-C 树脂。在一个优选实施方式中，得到的植物多酚和植物黄酮，其抗氧能力可以通过温和的氢化反应得到明显提高 (见实施例一中的步骤 12) ？ 。

[0028] 在一个具体实施方式中，所述步骤 (c2) 中，低聚糖溶液副产品经过脱色、浓缩、喷雾干燥后得到低聚糖产品。

[0029] 在一个具体实施方式中，所述步骤 (c2) 中，分离的植物多酚和植物黄酮副产品经蒸馏回收乙醇、真空干燥得到植物多酚和植物黄酮产品。

[0030] 在一个具体实施方式中，所述的方法包括步骤 ：

[0031] (1) 粉碎，优选颗粒大小为 1-2mm ；

[0032] (2) 制浆，优选固液比高于 1 ： 7 或更高 ；

[0033] (3) 同时水解纤维素生物质中除纤维素和木质素外其它所有组分，例如半纤维素、植物多酚和植物黄酮、淀粉、胶质、蛋白质、等 ；

[0034] (4) 调节水解液到 pH ＝ 5-7 之间 ；

[0035] (5) 脱盐 ；

[0036] (6) 浓缩 ；

[0037] (7) 膜过滤 ；

[0038] (8) 经树脂吸附提取植物多酚和植物黄酮，同时得到低聚糖溶液，乙醇洗脱树脂得到植物多酚和植物黄酮溶液 ；

[0039] (9) 膜过滤得到的单糖溶液中加入耐高糖发酵菌种，发酵所有六碳糖和木糖成为乙醇，发酵时间 12-30 小时，发酵温度 34-37 度，在 40-100 度条件下将发酵溶液中的乙醇蒸出，剩阿拉伯糖溶液 ；

[0040] (10) 阿拉伯糖溶液经脱色、除盐、浓缩至糖浓度 30-80％后加入乙醇析出阿拉伯糖 ；

[0041] (11) 膜过滤得到的低聚糖溶液经过脱色、浓缩、喷雾干燥后得到低聚糖产品 ；

[0042] (12) 经蒸馏回收乙醇、真空干燥得到植物多酚和植物黄酮产品。

[0043] 本发明的第二方面提供一种纤维素生物质的用途，其用于联产制备阿拉伯糖及其副产物。

[0044] 在本发明的一个具体实施方式中，用于制备阿拉伯糖，并得到包括乙醇、低聚木糖、植物多酚和植物黄酮在内的副产物。

附图说明

[0045] 附图为本发明的工艺路线流程示意图。

具体实施方式

[0046] 本发明人经过广泛而深入的研究，通过改进制备工艺，在较温和条件下，水解纤维素生物质中所有易于水解的有机组分，包括 ：植物多酚和植物黄酮、淀粉、胶质、和半纤维素等，经发酵糖液中的木糖、葡萄糖和半乳糖制备乙醇，并分离、纯化不被发酵的组分，得到以阿拉伯糖为主产品，副产乙醇、低聚木糖、植物多酚和植物黄酮的新工艺。在此基础上完成

了本发明。

[0047] 发明人对目前生产阿拉伯糖的工艺以及纤维素生物质的生产进行了考察，发现：迄今为止，所有生产阿拉伯糖、或植物多酚和植物黄酮的工艺，都是产品单一、成本高昂，造成这些产品的价格居高不下。而纤维素生物质为原料，经预处理去除木质素、纤维素酶水解、发酵生产燃料乙醇的工艺，因繁琐的预处理、高昂的纤维素酶成本及较低的乙醇浓度（＜ 10g/l）而一直未能产业化。

[0048] 故此，发明人提出了以下的技术构思：

[0049] 纤维素生物质中易于水解的组分为植物多酚和植物黄酮、淀粉、胶质和半纤维素等，约占植物的 30-40％，而且这类物质来源充足，种类丰富，又是可再生资源，若是能综合利用这些有效组分生产阿拉伯糖、植物多酚和植物黄酮这些产品，将是一条可行之路。

[0050] 本发明中，术语“含有”或“包括”表示各种成分可一起应用于本发明的混合物或组合物中。因此，术语“主要由 ... 组成”和“由 ... 组成”包含在术语“含有”或“包括”中。

[0051] 以下对本发明的各个方面进行详述：

[0052] 本发明的一种联产多种产品的阿拉伯糖生产方法，其包括如下步骤：

[0053] (a) 提供纤维素生物质，所述纤维素生物质同时水解除纤维素和木质素外其它所有组分，得到水解液；

[0054] (b) 所述步骤 (a) 的水解液进行中和、脱盐、任选的浓缩处理、和膜过滤，得到分离的单糖溶液部分和非单糖溶液部分；

[0055] (c1) 所述步骤 (b) 的单糖溶液部分进行发酵，所得发酵液进行蒸馏，得到分离的乙醇副产品和阿拉伯糖溶液部分；

[0056] 所述阿拉伯糖溶液部分进行精制，得到阿拉伯糖产品；

[0057] (c2) 所述步骤 (b) 的非单糖溶液部分进行树脂吸附，得到分离的植物多酚和植物黄酮副产品，以及低聚糖溶液副产品。

[0058] 为了实现上述的技术构思，发明人提出了以上的技术方案。本发明只需将纤维素生物质中易于水解的组分在温和的条件下同时水解，不用触及结构复杂的木质素和结构非常严密的纤维素，就能得到多种产品。水解后的混合产物由植物多酚和植物黄酮、六碳糖、阿拉伯糖和木糖组成，水解条件温和，分离提纯工艺简单，对比所有已知技术，生产成本大幅降低，可以生产以阿拉伯糖为主产品，副产乙醇、植物多酚和植物黄酮，同时若控制水解条件还可得到低聚木糖产品。

[0059] 所述 (c1) 和 (c2) 步骤并不意味着二者必须按照顺序进行。也即 (c1) 和 (c2) 步骤可同时进行；或是按照 (c1) 和 (c2) 步骤的顺序进行，或是按照 (c2) 和 (c1) 步骤的顺序进行。

[0060] 所述步骤 (a) 的水解液可通过多次复用，用于制备低聚糖产品。也即，所述步骤 (a) 的水解液在过滤除去纤维素和木质素固体后，可以再次和纤维素生物质进行制浆，然后再次水解，以大幅提高进入步骤 (b) 液体的产物含量。

[0061] 步骤 (a)

[0062] 在一个具体实施方式中，所述同时水解中，纤维素生物质中除纤维素和木质素外其它所有组分，例如半纤维素、植物多酚和植物黄酮、淀粉、胶质、蛋白质、等，同时进行水解。同时水解植物多酚、植物黄酮、半纤维素、淀粉、胶质、蜡质等，可以使用酸催化剂催化水

解，也可以不使用催化剂。

[0063] 在本发明的一个具体实施方式中，所述步骤 (a) 的同时水解采用酸催化水解。

[0064] 在一个具体实施方式中，所述酸催化水解使用的酸催化剂选自无机酸催化剂；或 5 个碳以下的有机酸催化剂。

[0065] 在一个优选例中，所述无机酸催化剂包括如硫酸、盐酸、磷酸或其组合。

[0066] 在一个优选例中，所述 5 个碳以下的有机酸包括单酸和双酸。

[0067] 更优选的，所述酸催化水解使用的酸催化剂为盐酸。

[0068] 酸催化剂一般用量为液体浓度 1％ (wt/v)。同时水解使用酸催化剂时，水解温度优选 121±3℃；不使用催化剂时，反应温度介于 185-195℃。温度太低，水解效果较差；温度太高，会产生较多的酸等副产物，都不优选。

[0069] 在一个具体实施方式中，所述纤维素生物质进行除纤维素和木质素外其它所有组分的同时水解之前进行前处理。所述前处理例如包括进行粉碎或是制浆。具体的，所述前处理包括粉碎，优选颗粒大小为 1-2mm。或者，所述前处理包括制浆，优选固液比高于 1 ： 7 或更高。

[0070] 最优选的，先进行上述粉碎，再进行上述制浆。

[0071] 在生产工艺中，纤维素生物质粉碎的大小优选 1-2mm。颗粒太大，实现所需组分的完全水解较难，不优选；颗粒太小，粉碎的能耗太大，也不优选。

[0072] 在生产工艺中，粉碎的纤维素生物质颗粒制浆，选用的固液比尽可能高，最高可达 1 ： 6。固液比太高，流动性不好，不优选；固液比太低，水相中产品的浓度太低，也不优选。

[0073] 步骤 (b)

[0074] 在步骤 (b) 中，所述步骤 (a) 的水解液进行中和、脱盐、任选的浓缩处理、和膜过滤，得到分离的单糖溶液部分和非单糖溶液部分。

[0075] 在中和之前还可以进行固液分离。所述固液分离可以采用本领域的常规方式。具体地，固液分离一般采用板框压滤，滤布优选 2000 目。滤布小于 2000 目，压滤固液分离较慢；滤布大于 2000 目，较多的微小颗粒会透过。

[0076] 在本发明的一个具体实施方式中，所述步骤 (b) 的中和中，调节水解液到 pH ＝ 5-7 之间。中和优选可产生溶解度较大的盐 (同步水解液基本都是酸性)。常用碱金属的氢氧化物，如氢氧化钠、氢氧化钾等。碱土金属的氧化物、氢氧化物等，易于导致电渗析膜的变化，一般不采用。

[0077] 脱盐可采用电渗析方法，脱盐到电导率小于 500μs/cm。

[0078] 在一个具体实施方式中，所述步骤 (b) 的浓缩步骤中，浓缩后溶液的干物质浓度为 5-20％，以溶液总重量计算。糖混合液一般优选浓缩，浓缩到单糖的浓度大于 15％ (wt/v)。浓度太低，膜过滤速度太慢、发酵液乙醇浓度太低；浓度太高，影响膜过滤速度。

[0079] 在本发明的一个具体实施方式中，所述步骤 (b) 的膜过滤中，采用超滤膜和纳滤膜。在本发明的一个具体实施方式中，所述超滤膜的分子量截留为 8000 以上，纳滤膜的分子量截留为 600 以下。通常，膜过滤一般采用超滤和纳滤组合。超滤用于除去板框压滤透过的微小颗粒，一般优选分子截留为 8000 以上的膜；纳滤将单糖和植物多酚及植物黄酮分离，一般分子截留为 300-600 的膜。

[0080] 步骤 (c1)

[0081] 在步骤(c1)中,所述步骤(b)的单糖溶液部分进行发酵,所得发酵液进行蒸馏,得到分离的乙醇副产品和阿拉伯糖溶液部分;所述阿拉伯糖溶液部分进行精制,得到阿拉伯糖产品。

[0082] 在本发明的一个具体实施方式中,所述步骤(c1)的发酵中,采用耐高糖发酵菌种,发酵时间12-30小时,发酵温度34-37度,使得所述步骤(b)的单糖溶液部分中的六碳糖和木糖发酵为乙醇。

[0083] 发酵使用的耐高糖发酵菌种选择能将单糖溶液部分中的六碳糖和木糖发酵为乙醇的耐高糖发酵菌种种类。例如为毕赤酵母(Pichia stipits)、或是其他能将单糖溶液部分中的六碳糖和木糖发酵为乙醇的耐高糖发酵菌种。

[0084] 优选地,毕赤酵母(Pichia stipits)首先经过耐糖量的培养,逐步从5%开始,最后提高到15%,反应过程采用液相色谱法测定木糖浓度,直到木糖含量减少到原量的1%以下,一般耗时24-30小时。多极糖浓度驯化的耐高糖浓度毕赤酵母,用量优选为溶液体积的0.5-1%(w/v)。

[0085] 在一个具体实施方式中,在40-100度条件下将步骤(c1)中发酵得到的乙醇蒸出,分离得到阿拉伯糖溶液部分。具体地,发酵后的乙醇溶液采用直接蒸馏法提取乙醇,同时破坏酵母菌。

[0086] 在本发明的一个具体实施方式中,蒸出乙醇后的阿拉伯糖的提取精制采用脱色、脱盐、结晶等方法。更具体地,所述步骤(c1)的精制中,所述阿拉伯糖溶液部分经脱色、除盐、浓缩至糖浓度30-80%后加入乙醇析出阿拉伯糖产品。脱色阿拉伯糖一般采用活性炭吸附法,活性炭用量一般为约1%(wt/v)。脱盐采用离子交换法。

[0087] 步骤(c2)

[0088] 步骤(c2)中,所述步骤(b)的非单糖溶液部分进行树脂吸附,得到分离的植物多酚和植物黄酮副产品,以及低聚糖溶液副产品。

[0089] 植物多酚和植物黄酮的提取分离优选树脂吸附方法,一般采用聚苯乙烯大孔吸附树脂。吸附饱和后,洗脱一般选用食用级乙醇,洗脱温度一般为50-60℃。

[0090] 在本发明的一个具体实施方式中,所述步骤(c2)中,用于分离所述的植物多酚和植物黄酮副产物的吸附树脂为大孔吸附树脂,优选聚苯乙烯类大孔吸附树脂,例如DA201-C树脂。

[0091] 在一个优选实施方式中,得到的植物多酚和植物黄酮,其抗氧能力可以通过温和的氢化反应得到明显提高(见实施例一中的步骤12)。

[0092] 在一个具体实施方式中,所述步骤(c2)中,低聚糖溶液副产品经过脱色、浓缩、喷雾干燥后得到低聚糖产品。

[0093] 在一个具体实施方式中,所述步骤(c2)中,分离的植物多酚和植物黄酮副产品经蒸馏回收乙醇、真空干燥得到植物多酚和植物黄酮产品。

[0094] 水解液的复用

[0095] 当低聚木糖作为主产品之一时,同时水解液一般优选复用,复用次数优选为3次。

[0096] 优选的具体实施方式

[0097] 在一个具体实施方式中,所述的方法包括步骤:

[0098] 在本发明中,使用自然干燥的纤维素生物质(植物)为原材料,含水率≤10%,粉

碎至颗粒大小为 1-2m。本发明提供了一种阿拉伯糖、燃料乙醇、低聚木糖、植物多酚和植物黄酮的制备方法，所述的方法包括步骤：

[0099] 1. 粉碎；

[0100] 2. 制浆；

[0101] 3. 同时水解植物多酚、植物黄酮、半纤维素、淀粉、胶质、蜡质等；

[0102] 4. 固液分离；

[0103] 5. 中和；

[0104] 6. 脱盐；

[0105] 7. 浓缩或直接进入下一步骤；

[0106] 8. 膜过滤得到截流的溶液 S 和滤出的溶液 O；

[0107] 9. 截流的溶液 S 树脂吸附植物多酚和植物黄酮，低聚糖溶液不吸附。洗脱附植物多酚和植物黄酮得洗脱液 P；

[0108] 10. 发酵滤出的溶液 O；

[0109] 11. 蒸出发酵液中乙醇；

[0110] 12. 蒸出乙醇溶液经脱色、除盐、浓缩、结晶后得到阿拉伯糖；

[0111] 13. 低聚糖溶液经过脱色、浓缩、喷雾干燥后得到低聚糖产品；

[0112] 14. 洗脱液 P 蒸馏干燥得到植物多酚和植物黄酮产品。

[0113] 用途

[0114] 本发明还提供一种纤维素生物质的用途，其用于联产制备阿拉伯糖及其副产物。更具体地，用于制备阿拉伯糖，并得到包括乙醇、低聚木糖、植物多酚和植物黄酮在内的副产物。本发明的目的在于提供一种使用纤维生物质为原料，经过水解、发酵、精制阿拉伯糖，同时联产乙醇、植物多酚和植物黄酮的生产工艺和方法。

[0115] 优点

[0116] 本发明采用了以纤维素生物质生产阿拉伯糖及多种副产品的方法，本发明的优点在于：

[0117] 1、使用一步水解法，条件温和、工艺简单、生产过程中有机碳的损失被降低到最低，从而实现大幅降低生产成本的目标；

[0118] 2、产品丰富，产出阿拉伯糖同时，副产植物多酚和植物黄酮、低聚糖、乙醇，提高了产品的综合价值；其中，乙醇产量接近植物中纤维素可产出乙醇量的一半，意义重大；

[0119] 3、发酵是在糖液浓度较高的条件下进行，六碳糖和木糖总浓度可达 12%，即乙醇浓度可超过 6%，因此，乙醇蒸馏成本降低；

[0120] 4、该生产工艺可以产出低聚糖产品，主要为低聚木糖；

[0121] 5、采用了电渗析除盐的方式，减少了大量的废水。

[0122] 如无具体说明，本发明的各种原料均可以通过市售得到；或根据本领域的常规方法制备得到。除非另有定义或说明，本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0123] 上述合成方法只是本发明部分化合物的合成路线，根据上述例子，本领域技术人员可以通过调整不同的方法来合成本发明的其他化合物，或者，本领域技术人员根据现有

公知技术可以合成本发明的化合物。合成的化合物可以进一步通过柱色谱法、高效液相色谱法或结晶等方式进一步纯化。

[0124] 本发明的其他方面由于本文的公开内容，对本领域的技术人员而言是显而易见的。

[0125] 下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件进行。除非另外说明，否则所有的份数为重量份，所有的百分比为重量百分比，所述的聚合物分子量为数均分子量。

[0126] 除非另有定义或说明，本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0127] 实施例一

[0128] 1. 向搪瓷反应釜内加入 1000g 秸秆粉末（干重），然后加入 9L 浓度为 1％ (w/v) 的盐酸溶液，密封，升温到 121℃，保温 1 小时。冷却到室温，过滤，固体用纯水洗涤后留作它用，洗涤液和得到的液体产物合并。HPLC 检测溶液中糖浓度：木糖浓度约为 40g/l，阿拉伯糖浓度约为 4g/l，葡萄糖浓度约为 15g/l，半乳糖浓度为 10g/l。紫外－可见分光光度计检测溶液中植物多酚和植物黄酮含量约为 2-3g/l。固体产物检测没有半纤维素残留。

[0129] 2. 滤去固体产物的液体，使用 30％的氢氧化钠将 pH 调至 5.5-6.5，加入液体体积的 1％

[0130] (w/v) 的活性炭脱色至透光率大于 40％，过滤。

[0131] 3. 液体使用电渗析脱盐，苯乙烯系磺酸基离子交换膜，流量为 9L/M^2/hr，电压从 50V 逐步升高到 150V，电流基本稳定在 10A 左右，电渗析快完成时，电流下降到 8A 左右，电渗析脱盐至溶液电导率低于 500μs/cm。

[0132] 4. 电渗析后的液体，负压浓缩至原体积 1/3，冷却至常温收集。

[0133] 5. 将浓缩液经过分子量为 8500 的超滤膜超滤，去除大分子物质及可能存在的微小颗粒；然后使用分子量截留为 300 的纳滤，截留液为植物多酚和植物黄酮，内含低聚糖，滤出液为单糖的糖溶液。

[0134] 6. 植物多酚和植物黄酮使用 DA201-C 吸附树脂精制，进出吸附柱的吸光度相同时吸附饱和。然后用 50-60℃乙醇洗脱，洗脱液经蒸馏回收乙醇、真空干燥，得黄褐色固体植物多酚和植物黄酮产品，产量为 18g，收率 1.8％。

[0135] 7. 单糖的糖溶液加入滤液体积 0.5-1.0％的已驯化耐高糖酵母，36℃度发酵 24 小时。

[0136] 8. 60 度水浴，负压蒸出溶液中的乙醇，乙醇浓度可达 50％，总乙醇产量为 73g。

[0137] 9. 蒸出乙醇后的剩余液体再加入其体积的 1％ (w/v) 的活性炭脱色至透光率大于 40％。

[0138] 10. 透光度大于 40％的阿拉伯糖水溶液，电渗析除盐至溶液电导率低于 500μs/cm，然后离子交换树脂除盐至电导率低于 10us/cm。

[0139] 11. 60 度水浴，负压浓缩至液体糖浓度大于 70％，迅速取出糖液，加热至微沸后加入等体积乙醇沉淀粗阿拉伯糖，经重结晶得到纯度＞ 99％的阿拉伯糖 26g。

[0140] 12. 植物多酚和植物黄酮的抗氧化能力可以通过氢化反应提高。植物多酚和植物黄酮产品的乙醇溶液，在180℃、3MPa氢气、流量为每分钟0.5ml液体/10ml的5％Pd/C催化剂。氢化后的液体为淡黄色，经蒸馏回收乙醇、真空干燥，得黄褐色固体植物多酚和植物黄酮产品。抗氧能力采用自由基捕集能力衡量，使用浓度0.003％(w/v)表皮细胞NCTC2544，对照样品中分别加入氢化强化植物多酚和植物黄酮、直接分离得到的植物多酚和植物黄酮、和不加植物多酚和植物黄酮。加入叔丁基过氧化物，测定其中丙二醛(MDA)的产生量。直接分离得到的植物多酚和植物黄酮，MDA减少33％；氢化强化植物多酚和植物黄酮，MDA减少64％

[0141] 实施例二

[0142] 向搪瓷反应釜内加入1000g秸秆(干重)，然后加入9L 1％(w/v)的马来酸溶液，密封，升温到121℃，保温1小时。冷却到室温，过滤，固体用纯水洗涤后留作它用。HPLC的糖分析结果和紫外-可见的植物多酚和植物黄酮含量与实施例一基本一致。

[0143] 本实施例的其它步骤与实施例一相同，得到阿拉伯糖22g，乙醇75g，植物多酚和植物黄酮18g，有机酸和无机酸的催化水解效果等同。

[0144] 实施例三

[0145] a)向搪瓷反应釜内加入1000g秸秆粉末(干重)，然后加入9浓度为1％(w/v)的盐酸溶液，密封，升温到121℃，保温1小时。冷却到室温，过滤，固体用纯水洗涤后留作它用，洗涤液和液体产物合并。HPLC检测溶液中糖浓度：木糖浓度约为40g/l，阿拉伯糖浓度约为4g/l，葡萄糖浓度约为15g/l，半乳糖浓度为10g/l。紫外-可见分光光度计检测溶液中植物多酚和植物黄酮含量约为2-3g/l。固体产物检测没有半纤维素残留。

[0146] b)分离得到的液体被当成溶剂，重新进行水解反应，条件和步骤1相同，固液分离得到的液体，HPLC检测溶液中糖浓度：木糖浓度约为43g/l，阿拉伯糖浓度约为4g/l，葡萄糖浓度约为11g/l，半乳糖浓度为12g/l。紫外-可见分光光度计检测溶液中植物多酚和植物黄酮含量约为5g/l。单糖浓度基本没有升高。这个溶液再复用2次，单糖浓度基本不变，但是，植物多酚和植物黄酮含量增高到约为9g/l

[0147] c)得到的液体，使用30％的氢氧化钠将pH调至5.5-6.5，加入液体体积的1％(w/v)的活性炭脱色至透光率大于40％，过滤。

[0148] d)液体使用电渗析脱盐，苯乙烯系磺酸基离子交换膜，流量为9L/M^2/hr，电压从50V逐步升高到150V，电流基本稳定在10A左右，电渗析快完成时，电流下降到8A左右，电渗析脱盐至溶液电导率低于500μs/cm。

[0149] e)将电渗析脱盐得到的液体产物经过分子量为8500的超滤膜超滤，去除大分子物质及可能存在的微小颗粒；然后使用分子量截留为300的纳滤，截留液为植物多酚和植物黄酮和低聚糖，滤出液为单糖的糖溶液。

[0150] f)植物多酚和植物黄酮使用DA201-C吸附树脂精制，进出吸附柱的吸光度相同时吸附饱和。然后用50-60℃乙醇洗脱，洗脱液经蒸馏回收乙醇、真空干燥，得黄褐色固体植物多酚和植物黄酮产品，产量为66g，收率1.6％。

[0151] g)脱除植物多酚和植物黄酮的低聚糖水溶液，离子交换树脂除盐至电导率低于10us/cm，喷雾干燥，得淡黄色固体产品280g。

[0152] h)单糖的糖溶液加入滤液体积0.5-1.0％的已驯化耐高糖酵母，36℃度发酵24小

时。

[0153] i)60 度水浴，负压蒸出溶液中的乙醇，乙醇浓度可达 50％，总乙醇产量为 99g。

[0154] j) 蒸出乙醇后的剩余液体再加入其体积的 1％ (w/v) 的活性炭脱色至透光率大于 40％。

[0155] k) 透光度大于 40％的阿拉伯糖水溶液，电渗析除盐至溶液电导率低于 500μs/cm，然后离子交换树脂除盐至电导率低于 10us/cm。

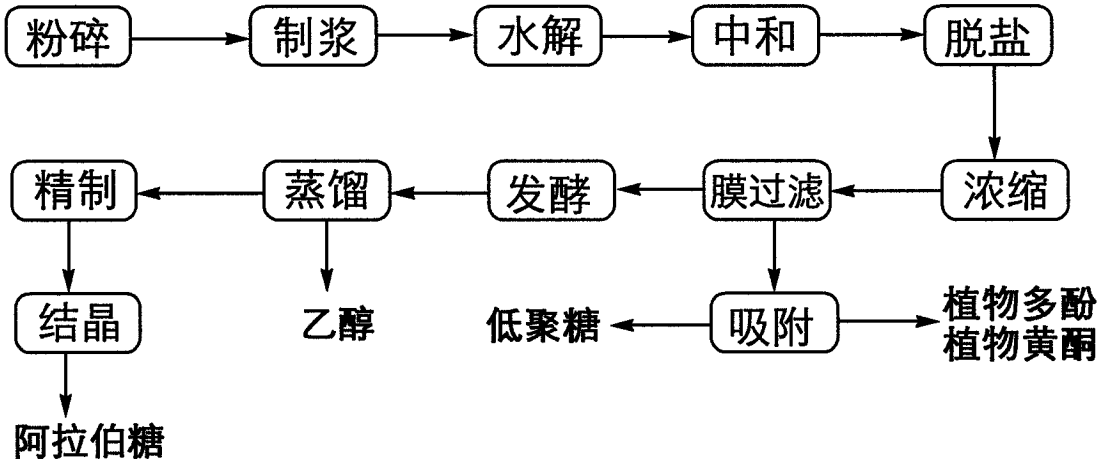
[0156] l)60 度水浴，负压浓缩至液体糖浓度大于 70％，迅速取出糖液，加热至微沸后加入等体积乙醇沉淀粗阿拉伯糖，经重结晶得到纯度＞ 99％的阿拉伯糖 37g。

[0157] 结论：

[0158] 本发明首次揭示了一种全新的阿拉伯糖生产工艺，其特点为同时水解纤维素生物质中除纤维素和木质素外所有其它组分，包括半纤维素、植物多酚和植物黄酮、淀粉、胶质、和部分蛋白质，然后通过一系列的提取分离步骤，得到植物多酚和植物黄酮、乙醇、低聚糖、和阿拉伯糖等产品。新发明的生产工艺，产品丰富、产率高。

[0159] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并非用以限定本发明的实质技术内容范围，本发明的实质技术内容是广义地定义于申请的权利要求范围中，任何他人完成的技术实体或方法，若是与申请的权利要求范围所定义的完全相同，也或是一种等效的变更，均将被视为涵盖于该权利要求范围之中。

[0160] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。


粉碎
制浆
水解
中和
脱盐
浓缩
膜过滤
发酵
蒸馏
精制
结晶
阿拉伯糖
乙醇
低聚糖
吸附
植物多酚
植物黄酮