



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111454143 A

(43)申请公布日 2020.07.28

(21)申请号 202010402622.2

C07H 1/06(2006.01)

(22)申请日 2020.05.13

C08B 37/06(2006.01)

(71)申请人 遵义市倍缘化工有限责任公司

地址 563115 贵州省遵义市汇川区沙湾镇
沙湾村(原3655厂)

(72)发明人 张基明 杨长满 胡敬 黄泽琦

(74)专利代理机构 重庆强大凯创专利代理事务
所(普通合伙) 50217

代理人 左康艳

(51) Int. Cl.

C07C 51/09(2006.01)

C07C 65/03(2006.01)

C07C 51/42(2006.01)

C07H 3/02(2006.01)

C07H 1/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法

(57)摘要

本申请公开了硫酸水解制备技术领域的副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,包括以下步骤:1、在反应釜中加入单宁生物质的粉末、水和硫酸,温度控制在110~160℃,水解5~8小时;2、水解后进行过滤得水解液和残渣,在水解液中加入碳酸钡调节pH值,进行压滤,将压滤液进行浓缩,浓缩液进行冷冻结晶,离心分离得到第一母液和粗品没食子酸;3、重复1和2步骤2~5次,得到2~5批第一母液,将2~5批第一母液混合并冷冻结晶,离心分离,得到第二母液和粗品;4、第二母液中加入氢氧化钠,使第二母液pH值为5~7,将第二母液加入到刮板蒸发器中进行蒸发至干燥,即可得到葡萄糖粉和果胶。本方案解决了现在的没食子酸制造成本高,环境污染严重、得率低的问题。

1. 副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤一、在反应釜中加入单宁生物质的粉末、足量的水和浓度为1%~3%的硫酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为13%~16%,对反应釜进行升温,温度控制在110~160℃,水解5~8小时;

步骤二、水解完成后,进行过滤得到水解液和残渣,在水解液中加入碳酸钡进行中和,调节pH值至3~4,然后再进行压滤除去硫酸钡沉淀,将除去了碳酸钡沉淀的水解液浓缩后进行冷冻结晶、离心分离,得到第一母液和一部分没食子酸;

步骤三、合并2~5批步骤二中所述的第一母液,合并后的第一母液浓缩后再进行冷冻结晶、离心分离,得到第二母液和另一部分没食子酸;

步骤四、在第二母液中加入氢氧化钠,使第二母液pH值为5~7,然后将第二母液蒸发至干燥,即可得到葡萄糖粉。

2. 根据权利要求1所述的副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:所述单宁生物质粉末为五倍子粉末。

3. 根据权利要求1或2所述的副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤一中的硫酸浓度为2%。

4. 根据权利要求3所述的副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤一中反应釜进行升温后,温度控制在140℃,水解7小时。

5. 根据权利要求4所述的副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤二中进行冷冻结晶时,冷冻温度为10~15℃。

6. 根据权利要求5所述的副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤三中合并制备5批步骤二中的第一母液。

7. 根据权利要求6所述的副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤四中在第二母液中加入氢氧化钠,使第二母液的pH值为6.5。

副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硫酸水解制备技术领域,具体涉及副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法。

背景技术

[0002] 没食子酸,又名五倍子酸,化学名为3,4,5-三羟基苯甲酸,为白色或淡黄色针状结晶或粉末,是一种重要的化工原料,被广泛用于市场,如有机合成、涂料、染料、医药、食品、日化等等。现有技术中,没食子酸的生产,主要是以五倍子、塔拉为原料用化学水解法进行水解获得。而这里的化学水解法最多的是酸水解和碱水解。

[0003] 酸水解是直接采用硫酸水解五倍子中的单宁酸,其水解过程中采用的辅料少,纯度高,没食子酸活性强,质量好,但是含有硫酸根离子,使得生产过程中的条件难以控制,容易出现水解过头,导致没食子酸生成焦性没食子酸或者其他产物,使得产品的得率较低,甚至还会因为硫酸的作用,导致碳化现象,造成没食子酸的得率较低,甚至影响品质;碱水解是用氢氧化钠作用于五倍子中的单宁酸,但是获得的产品纯度较低,活性较弱,容易含有未水解的单宁酸,辅助设备较多,生产周期较长,成本较高。

[0004] 鉴于此,有研究者采用缓冲液水解没食子酸,具体做法为五倍子粉碎后,加入磷酸二氢钠溶液中,再加入硫酸,调整pH值为1-2,加蒸汽升温至120℃,调整并保持混合物的pH值为1-2,反应2-4h,冷却结晶,过滤,脱水,脱色,结晶,干燥等步骤生产。但此种进行生产时会产生较多废水,若不对废水进行处理则会污染环境,而进行处理又会增加生产成本。

发明内容

[0005] 本发明意在提供副产物可利用的硫酸水解没食子酸的方法,以解决现在的水解制备没食子酸制造成本高、污染环境的问题。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供如下技术方案:副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一、在反应釜中加入单宁生物质的粉末、足量的水和浓度为1%~3%的硫酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为13%~16%,对反应釜进行升温,温度控制在110~160℃,水解5~8小时;

[0008] 步骤二、水解完成后,进行过滤得到水解液和残渣,在水解液中加入碳酸钡进行中和,调节pH值至3~4,然后再进行压滤除去硫酸钡沉淀,将除去了碳酸钡沉淀的水解液浓缩后进行冷冻结晶、离心分离,得到第一母液和一部分没食子酸;

[0009] 步骤三、合并2~5批步骤二中所述的第一母液,合并后的第一母液浓缩后再进行冷冻结晶、离心分离,得到第二母液和另一部分没食子酸;

[0010] 步骤四、在第二母液中加入氢氧化钠,使第二母液pH值为5~7,然后将第二母液蒸发至干燥,即可得到葡萄糖粉。

[0011] 本发明的有益效果:

[0012] 1、本方案中使用1%~3%浓度的硫酸,再限定反应釜中单宁酸的质量浓度为13%~16%,这样的用量比例下,在温度110~160℃,水解5~8小时即可使得单宁酸的转化率达到90%以上,进而充分水解制备没食子酸,与现有的采用6%浓度的硫酸制备没食子酸相比,本方案中使用的硫酸浓度低,对环境污染小,同时节约的生产成本,且提高了没食子酸获得率。

[0013] 2、在步骤三中通过合并2~5批步骤二中产生的第一母液,将合并后的第一母液浓缩后第二次进行冷冻结晶并离心分离,最大程度的提取出了单宁生物质粉末中的没食子酸,提高了没食子酸的提取率。

[0014] 3、在经过二次结晶后的第二母液中添加氢氧化钠,中和第二母液中仅剩的少量没食子酸,然后进行蒸发,可以提取到葡萄糖粉及果胶等,对提取的原料进行了充分的利用,进而达到了废水零排放的有益效果,降低了提取时的成本、提高了经济效益。

[0015] 进一步,所述单宁生物质粉末为五倍子粉末。

[0016] 进一步,步骤一中的硫酸浓度为2%。其目的是,该浓度下的硫酸即可满足催化充分水解没食子酸,同时低浓度的硫酸也可以节约成本。

[0017] 进一步,步骤一中反应釜进行升温后,温度控制在140℃,水解7小时。其目的是该条件下水解更加充分。

[0018] 进一步,步骤二中进行冷冻结晶时,冷冻温度为10~15℃。其目的是,该温度范围下即满足冷冻结晶的条件,避免过低温度时导致的制冷设备的电力消耗,又避免了温度过高时无法完全结晶的情况。

[0019] 进一步,步骤三中合并制备5批步骤二中的第一母液。

[0020] 进一步,步骤四中在第二母液中加入氢氧化钠,使第二母液的pH值为6.5。

具体实施方式

[0021] 实施例1

[0022] 副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,包括以下步骤:

[0023] 步骤一、在反应釜中加入五倍子的粉末、足量的水和浓度为1%的硫酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为13%,对反应釜进行升温,温度控制在110℃,水解5小时。

[0024] 步骤二、水解完成后,进行过滤得到水解液和五倍子渣,在水解液中加入碳酸钡进行中和,调节pH值至3,然后再进行压滤除去硫酸钡沉淀,将除去了碳酸钡沉淀的水解液浓缩后在温度为10℃的条件下进行冷冻结晶、离心分离,得到第一母液和一部分没食子酸。

[0025] 步骤三、合并2批步骤二中的第一母液,合并后的第一母液浓缩后在温度为10℃的条件下进行冷冻结晶、离心分离,得到第二母液和另一部分没食子酸。

[0026] 步骤四、在第二母液中加入氢氧化钠,使第二母液pH值为5,然后将第二母液加入到刮板蒸发器中进行蒸发至干燥,即可得到葡萄糖粉。

[0027] 实施例2

[0028] 副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,包括以下步骤:

[0029] 步骤一、在反应釜中加入五倍子的粉末、足量的水和浓度为2%的硫酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为14%,对反应釜进行升温,温度控制在140℃,水解7小时。

[0030] 步骤二、水解完成后,进行过滤得到水解液和五倍子渣,在水解液中加入碳酸钡进

行中和,调节pH值至4,此时在进行压滤除去硫酸钡沉淀,将除去了碳酸钡沉淀的水解液浓缩后在温度为12℃的条件下进行冷冻结晶、离心分离,得到第一母液和一部分没食子酸。

[0031] 步骤三、合并5批步骤二中的第一母液,将合并后的第一母液浓缩后在温度为12℃的条件下进行冷冻结晶、离心分离,得到第二母液和另一部分没食子酸;

[0032] 步骤四、在第二母液中加入氢氧化钠,使第二母液pH值为6.5,然后将第二母液加入到刮板蒸发器中进行蒸发至干燥,即可得到葡萄糖粉。

[0033] 实施例3

[0034] 副产物可利用的硫酸水解制备没食子酸的方法,包括以下步骤:

[0035] 步骤一、在反应釜中加入五倍子的粉末、足量的水和浓度为3%的硫酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为16%,对反应釜进行升温,温度控制在160℃,水解8小时。

[0036] 步骤二、水解完成后,进行过滤得到水解液和五倍子渣,在水解液中加入碳酸钡进行中和,调节pH值至3.5,然后再进行压滤除去硫酸钡沉淀,将除去了碳酸钡沉淀的水解液浓缩后在温度为15℃的条件下进行冷冻结晶、离心分离,得到第一母液和一部分没食子酸。

[0037] 步骤三、合并3批步骤二中的第一母液,合并后的第一母液浓缩后在温度为15℃的条件下进行冷冻结晶、离心分离,得到第二母液和另一部分没食子酸。

[0038] 步骤四、在第二母液中加入氢氧化钠,使第二母液pH值为7,然后将第二母液加入到刮板蒸发器中进行蒸发至干燥,即可得到葡萄糖粉。