



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111517924 A

(43)申请公布日 2020.08.11

(21)申请号 202010333248.5

(22)申请日 2020.04.24

(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 张洪滔 胡敬
黄泽琦

(74)专利代理机构 贵州派腾知识产权代理有限
公司 52114

代理人 周黎亚

(51)Int.Cl.

C07C 39/10(2006.01)

C07C 37/50(2006.01)

C07C 37/70(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法

(57)摘要

本发明属于焦性没食子酸生产技术领域,具体涉及一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,以单宁酸为原料,在水相环境中经高温水解反应后,将产物经减压蒸发、真空蒸发、真空升华,制成焦性没食子酸;本发明具有良好的环保性,实现了零排放,无须使用酸、碱、EDTA、活性炭等化工原料、相催化剂或者表面活性剂等化学试剂,同时具有良好的低成本性,缩短了工艺路线,实现了单宁酸直接反应生成焦性没食子酸。

1. 一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,其特征在于,以单宁酸为原料,在水相环境中经高温水解反应后,将产物经减压蒸发、真空蒸发、真空升华,制成焦性没食子酸。

2. 如权利要求1所述的一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,其特征在于,具体步骤如下:将单宁酸与水按照1:(1-10)的质量比投入压力反应釜内,升温至130-220℃、压力升到0.3-2.5MPa后,在恒温恒压条件下高温水解反应3-10h,然后经减压蒸发、真空蒸发后,放入升华釜内,在真空度-0.06~-0.095MPa、110-220℃条件下升华6-12h。

3. 如权利要求2所述的一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,其特征在于,所述升温,其速率为50-100℃/h。

4. 如权利要求2所述的一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,其特征在于,所述减压蒸发是将盛放高温水解反应产物的压力反应釜的压力从0.3-2.5MPa减至常压,温度降至60-80℃。

5. 如权利要求1或2所述的一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,其特征在于,所述真空蒸发,其真空度为-0.035~-0.06MPa,温度为40-60℃。

6. 如权利要求1所述的一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,其特征在于,所述单宁酸,其在投入压力反应釜之前,包括或不包括预处理步骤,其预处理步骤为:将单宁酸与水混合溶解后,经复合膜过滤处理;所述复合膜由上至下依次为聚砜膜、活化麦饭石层、纤维素膜,其中活化麦饭石层厚度为3-5cm。

7. 如权利要求6所述的一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,其特征在于,所述聚砜膜的截留分子量为6000-8000。

8. 如权利要求6所述的一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,其特征在于,所述纤维素膜的截留分子量 ≥ 3000 。

9. 如权利要求6所述的一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,其特征在于,所述活化麦饭石是将麦饭石研磨至过20-30目后,在功率为100-300W条件下微波处理10-30s。

一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法

技术领域

[0001] 本发明属于焦性没食子酸生产技术领域,具体涉及一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法。

背景技术

[0002] 焦性没食子酸,又称焦栲酚或连苯三酚,是一种具有多种用途的化学试剂和化工原料,广泛用于医药合成、染料、食品、农药及电子产品等,作为显影剂、热敏剂、高分子材料的助剂以及化学分析试剂等。目前生产焦性没食子酸的主要原料是没食子酸,没食子酸是由林产品五倍子或塔拉经水解制得的,焦性没食子酸的制备工艺主要有三种:1)对没食子酸直接高温脱羧,该工艺需要在高温下进行人工翻炒,不仅劳动强度大,产品得率较低,质量也不稳定;2)是采用催化剂对没食子酸进行加热催化脱羧,该工艺具有得率高、操作简便的优点,但产品中容易残留微量催化剂;3)微生物转化法,单宁酸在单宁酶的作用下发生降解生成没食子酸,没食子酸可在没食子酸脱羧酶(GAD)的作用下发生脱羧反应生成焦性没食子酸,该法具有反应条件温和、生物量积累快、转化时间短、转化酶表达效率高的特点,但是微生物法对菌种、发酵时间、温度、pH、底物添加方法、酶抑制剂、酶诱导剂、生长调节剂的要求严格。为此,本领域技术人员也做了需要改进和研究,比如:

[0003] 专利号CN2015106393314公开了一种微波超声辅助水解提取塔拉果荚没食子酸的方法,以塔拉果荚粉末为原料,加入去离子水,冷凝回流,过滤得滤液,滤液加离子交换树脂催化剂、抗氧化试剂,在的辅助下加热提取没食子酸,加热过程中,在离子液体的催化作用下,单宁酸会分解成为没食子酸,可有效提高没食子酸产率。

[0004] 专利号2013100671355公开了五倍子多酚的提取方法,包括如下步骤:a、将五倍子干燥,粉碎;b、溶剂微波提取:将五倍子与溶剂混合,然后置于功率为119~539W的微波场中提取30~90s;其中,五倍子与溶剂的料液比为1:10~30g/ml,所述溶剂为水、甲醇、乙醇或丙酮;c、过滤、浓缩、干燥,得到五倍子多酚粗提取物。通过本发明方法,可有效的提取五倍子中多酚类物质,如单宁酸、没食子酸等,且具有较高的提取率。

[0005] 专利号CN201110417867.3公开了一种超滤膜分离富集生产倍花单宁酸的方法,将倍花原料加入纯化水在32~35℃下浸提时间3~4小时,然后经过滤,精滤,过卷式超滤膜系统分离,喷雾干燥而成。本发明采用低温快速浸提控制倍花单宁酸转化没食子酸速率,提高浸提液中单宁酸浓度,浓缩倍数可达9~12倍,单宁酸含量达81~89%,倍花净料产品得率22.4~26.6%,而且生产工艺节能环保,生产成本大大降低,产品质量稳定性好。

[0006] 专利号CN201110229669.4公开了一种制备没食子酸的方法及装置,包括以下步骤:(1)固定化单宁酶的制备:将单宁酶的固定化载体用去离子水浸泡、戊二醛交联后,加入单宁酶完成单宁酶的固定化;(2)没食子酸制备:将含单宁酸的原料用水浸提、过滤后,在所得单宁酸浸提液中加入固定化单宁酶进行酶水解,再经脱色、过滤、浓缩、结晶、离心、真空干燥,即成。本发明还包括一种制备没食子酸的装置,包括单宁酶的固定化装置和没食子酸的制备装置。本发明通过对单宁酶的固定,提高酶的热稳定性和pH适应范围;操作简便、安

全、稳定;生产成本低,便于规模化生产。

[0007] 专利号CN201911138515.7公开了一种用五倍子浸提液直接生产焦性没食子酸的工艺技术,包括如下步骤:将五倍子浸提液浓缩,使浓度达18-20婆梅;将浓缩后的五倍子浸提液泵料进高温高压导热油加热釜中,控制水解温度为150-160℃,压力为0.3-0.35Mpa,加固体酸催化剂水解4-6h,得到没食子酸水解液;常压条件下,蒸馏没食子酸水解液,使水解液中水分全部蒸发;控制高温高压导热油加热釜温度为230-250℃,使没食子酸水解液脱羧,生成焦性没食子酸,待液面无气泡生成完成脱羧工艺;真空条件下,控制温度在130-150℃,升华反应4-6h,获得焦性没食子酸产品。本发明提供的用五倍子浸提液直接生产焦性没食子酸的工艺技术,整个工艺流程在一个反应釜中进行,工艺简单、生产效率高、产品质量好。

[0008] 综上,目前焦性没食子酸是以没食子酸为原料,在高温、水相高温、催化剂条件下进行脱羧反应生成焦性没食子酸粗品,再经过减压升华、混料包装得到焦性没食子酸产品,但这都会在生产过程中产生大量废水和废渣,且废水和废渣处理难,这对环境污染非常不利;并且现有技术中还没有直接利用单宁酸生产焦性没食子酸的工艺。

发明内容

[0009] 本发明针对现有技术的不足,提出了一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法。

[0010] 具体是通过以下技术方案来实现的:

[0011] 一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,以单宁酸为原料,在水相环境中经高温水解反应后,将产物经减压蒸发、真空蒸发、真空升华,制成焦性没食子酸。

[0012] 一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,具体如下:将单宁酸与水按照1:(1-10)的质量比投入压力反应釜内,升温至130-220℃、0.3-2.5MPa后,在恒温恒压条件下高温水解反应3-10h,然后经减压蒸发、真空蒸发后,放入升华釜内,在真空度-0.06~-0.095MPa、110-220℃条件下升华6-12h。

[0013] 所述水为蒸馏水、去离子水、超纯水中任意一种。

[0014] 所述升温,其速率为50-100℃/h。

[0015] 所述减压蒸发是将盛放高温水解反应产物的压力反应釜的压力从0.3-2.5MPa减至常压,温度降至60-80℃。

[0016] 所述真空蒸发,其真空度为-0.035~-0.06MPa,温度为40-60℃。

[0017] 所述单宁酸来源包括但不限于五倍子、茶叶、落叶松树皮、蔗汁、橡子果实、悬钩子中任意一种。

[0018] 所述单宁酸,其在投入压力反应釜之前,还可经预处理,其预处理步骤为:将单宁酸与水混合溶解后,经复合膜过滤处理。

[0019] 所述复合膜由上至下依次为聚砜膜、活化麦饭石层、纤维素膜,其中活化麦饭石层厚度为3-5cm。

[0020] 所述聚砜膜的截留分子量为6000-8000。

[0021] 所述纤维素膜的截留分子量 ≥ 3000 。

[0022] 所述活化麦饭石是将麦饭石研磨至过20-30目后,在功率为100-300W条件下微波处理10-30s。

[0023] 有益效果:

[0024] 本发明具有良好的环保性,实现了零排放;无须使用酸、碱、EDTA等溶剂、相催化剂或者表面活性剂等化学试剂,避免了生产过程中产生大量工业废水、废渣。

[0025] 本发明具有良好的低成本性;本发明不仅降低了化学试剂的投入,还实现了单宁酸直接反应生成焦性没食子酸,打破了单宁酸生产没食子酸,再由没食子酸生产焦性没食子酸的传统工艺模式。

[0026] 本发明利用升温结合保温反应,使得单宁酸在水相介质中发生连续分解,直接生成焦性没食子酸,提高了转化率;再利用减压蒸发和真空蒸发,提高了水的回收率,尤其是利用真空蒸发,加快蒸发速度,缩短蒸发时间,保护焦性没食子酸不被高温氧化,达到了提质降耗的作用;利用真空升华,降低了升华温度和保护焦性没食子酸不被氧化,先进行真空蒸水再进行升华,这缩短了升华时间,产品含量达到了99.5%以上的效果。

[0027] 本发明将单宁酸在高温水解前进行过滤处理,配合不同的滤膜材料,对单宁酸溶解物进行了纯化分离,降低了单宁酸储运过程中引入的杂质,进而提高了焦性没食子酸的纯度和质量,降低了杂质影响,同时保证了单宁酸结构、物化性能不受影响,有效分离了单宁酸原料中大分子和小分子杂质物,这不仅提高了焦性没食子酸的产量,还有利于促进单宁酸分解。本发明利用聚砜具有良好的热稳定性和抗氧化性,作为首层过滤膜,能够适应反应产物的温度,孔隙不受温度影响而发生破损或形变,有效去除大分子杂质,还具有耐用性;由于纤维素膜不耐酸碱、易水解,所以在一级过滤后再利用纤维素膜有效降低了过滤的成本投入,还提高了杂质去除率,同时还提高了纤维素膜的重复利用次数,这使得复合膜的重复利用性得以提高,成本投入得以降低。再结合活化麦饭石,能够吸附小分子杂质,通过机械活化以及微波激发的麦饭石具有吸附选择性,且吸附性能优,被吸附于麦饭石上的小分子经干燥、磁选即可实现与麦饭石的分离,这有利于提高麦饭石粉的重复利用率。

具体实施方式

[0028] 下面对本发明的具体实施方式作进一步详细的说明,但本发明并不局限于这些实施方式,任何在本实施例基本精神上的改进或代替,仍属于本发明权利要求所要求保护的范畴。

[0029] 实施例1

[0030] 一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,包括如下步骤:

[0031] 1) 将五倍子单宁酸与超纯水按照1:1的质量比投入压力反应釜内,以50℃/h的速率升温至130℃、0.3MPa后,在恒温恒压条件下高温水解反应3h;

[0032] 2) 将盛放高温水解反应产物的压力反应釜的压力从0.3MPa降至常压,温度降至60℃后,停止减压蒸发;

[0033] 3) 将减压蒸发产物置于真空度为-0.035MPa,温度为60℃进行真空蒸发回收蒸馏水;

[0034] 4) 将真空蒸发产物放入升华釜内,在真空度为-0.06MPa,温度110℃条件下升华6h。

[0035] 实施例2

[0036] 一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,包括如下步骤:

[0037] 1) 将茶叶单宁酸与去离子水按照1:1-10的质量比投入压力反应釜内,以100℃/h的速率升温至220℃、2.5MPa后,在恒温恒压条件下高温水解反应10h;

[0038] 2) 将盛放高温水解反应产物的压力反应釜的压力从2.5MPa降至常压,温度降至80℃后,停止减压蒸发;

[0039] 3) 将减压蒸发产物置于真空度为-0.06MPa,温度为60℃进行真空蒸发回收水;

[0040] 4) 将真空蒸发产物放入升华釜内,在真空度为-0.095MPa、温度为220℃条件下升华12h。

[0041] 实施例3

[0042] 一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,包括如下步骤:

[0043] 1) 将悬钩子单宁酸与蒸馏水按照1:5的质量比投入压力反应釜内,以80℃/h的速率升温至176℃、1.67MPa后,在恒温恒压条件下高温水解反应6h;

[0044] 2) 将盛放高温水解反应产物的压力反应釜的压力从1.67MPa降至常压,温度降至70℃后,停止减压蒸发;

[0045] 3) 将减压蒸发产物置于真空度为-0.046MPa,温度为50℃进行真空蒸发回收水;

[0046] 4) 将真空蒸发产物放入升华釜内,在真空度为-0.01MPa、温度为170℃条件下升华9h。

[0047] 实施例4

[0048] 一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,包括如下步骤:

[0049] 1) 将橡子果实单宁酸与超纯水按照1:3的质量比混合溶解后,经复合膜过滤处理后,将滤液投入压力反应釜内,以60℃/h的速率升温至158℃、2.1MPa后,在恒温恒压条件下高温水解反应3-10h;

[0050] 2) 将盛放高温水解反应产物的压力反应釜的压力从2.1MPa降至常压,温度降至66℃后,停止减压蒸发;

[0051] 3) 将减压蒸发产物置于真空度为-0.043MPa,温度为56℃进行真空蒸发回收水;

[0052] 4) 将真空蒸发产物放入升华釜内,在真空度为-0.01MPa、温度为119℃条件下升华8h;

[0053] 所述复合膜由上至下依次为聚砜膜、活化麦饭石层、纤维素膜,其中活化麦饭石层厚度为3cm;

[0054] 所述聚砜膜的截留分子量为6000;

[0055] 所述纤维素膜的截留分子量为4000;

[0056] 所述活化麦饭石是将麦饭石研磨至过20目后,在功率为100W条件下微波处理10s。

[0057] 实施例5

[0058] 一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,包括如下步骤:

[0059] 1) 将蔗汁单宁酸与蒸馏水按照1:9的质量比混合溶解后,经复合膜过滤处理后,将滤液投入压力反应釜内,以90℃/h的速率升温至212℃、1.92MPa后,在恒温恒压条件下高温水解反应9h;

[0060] 2) 将盛放高温水解反应产物的压力反应釜的压力从1.77MPa降至常压,温度降至70℃后,停止减压蒸发;

[0061] 3) 将减压蒸发产物置于真空度为-0.05MPa,温度为57℃进行真空蒸发回收水;

- [0062] 4) 将真空蒸发产物放入升华釜内,在真空度为-0.083MPa、温度为179℃条件下升华10h;
- [0063] 所述复合膜由上至下依次为聚砜膜、活化麦饭石层、纤维素膜,其中活化麦饭石层厚度为5cm;
- [0064] 所述聚砜膜的截留分子量为8000;
- [0065] 所述纤维素膜的截留分子量为3000;
- [0066] 所述活化麦饭石是将麦饭石研磨至过30目后,在功率为300W条件下微波处理30s。
- [0067] 实施例6
- [0068] 一种用单宁酸生产焦性没食子酸的方法,包括如下步骤:
- [0069] 1) 将落叶松树皮单宁酸与去离子水按照1:4的质量比混合溶解后,经复合膜过滤处理后,将滤液投入压力反应釜内,以7℃/h的速率升温至200℃、1.5MPa后,在恒温恒压条件下高温水解反应6h;
- [0070] 2) 将盛放高温水解反应产物的压力反应釜的压力从1.5MPa降至常压,温度降至70℃后,停止减压蒸发;
- [0071] 3) 将减压蒸发产物置于真空度为-0.055MPa,温度为55℃进行真空蒸发回收水;
- [0072] 4) 将真空蒸发产物放入升华釜内,在真空度为-0.033MPa、温度为136℃条件下升华9h;
- [0073] 所述复合膜由上至下依次为聚砜膜、活化麦饭石层、纤维素膜,其中活化麦饭石层厚度为4cm;
- [0074] 所述聚砜膜的截留分子量为7000;
- [0075] 所述纤维素膜的截留分子量为3500;
- [0076] 所述活化麦饭石是将麦饭石研磨至过25目后,在功率为200W条件下微波处理20s。
- [0077] 对比例1
- [0078] 在实施例1的基础上,与实施例1的区别在于:未经真空蒸发。
- [0079] 对比例2
- [0080] 在实施例2的基础上,与实施例2的区别在于:未经减压蒸发。
- [0081] 对比例3
- [0082] 在实施例3的基础上,与实施例3的区别在于:将真空升华替换为减压升华,具体是将真空蒸发产物放入升华釜内,在4.5h内从常压降至0.01MPa,再恒压升华9h。
- [0083] 对比例4
- [0084] 在实施例4的基础上,与实施例4的区别在于:将减压脱水替换为常压脱水。
- [0085] 对比例5
- [0086] 在实施例5的基础上,与实施例5的区别在于:将减压脱水替换为加压脱水,具体是将高温水解反应产物经在压力釜中在5h内将压力从常压加压至5.3MPa,停止加压蒸发。
- [0087] 对比例6
- [0088] 在实施例6的基础上,与实施例6的区别在于:复合膜中不含活化麦饭石粉。
- [0089] 对比例7
- [0090] 在实施例6的基础上,与实施例6的区别在于:将复合膜中活化麦饭石替换为麦饭石。

[0091] 一、对上述实施例所得的高温水解反应产物、实施例及对比例的所得最终产品进行焦性没食子酸得率含量的测定：

[0092] 通过高效液相色谱法测定反应原料、高温水解反应产物、最终产品中焦性没食子酸的组成和纯度：色谱柱为Spherigel C18 (200×4.6mm)；流动相体积比为(v/v)：甲醇：水：磷酸=30：70：0.5；流速为1m L/min；检测波长为280nm；柱温：室温；进样量为10μL；保留时间：焦性没食子酸为4.1min；

[0093] 标准溶液的配置与测定：称取0.05g焦性没食子酸(99.0%)于250mL的容量瓶中，用流动相溶液甲醇溶解并稀释到刻度，超声半小时，用0.45μm的针头式过滤器过膜，收集滤液；待仪器稳定后，用20μL注射器进样，标准溶液和样品溶液分别测定两次，同一样品进样所得的峰面积的差值不超过0.05%，取两次峰面积的平均结果；

[0094] 焦性没食子酸含量(%) = $100 \times A1 \times m2 \times P / (A2 \times m1)$ ；其中，A1为所测的样品中焦性没食子酸平均峰面积，m1为所称取样品的质量；A为标准溶液中焦性没食子酸平均峰面积，m2为所称取标准品的质量；P为标准品种焦性没食子酸的纯度；

[0095] 结果如表1所示：

[0096]	项目	高温水解反应产物	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
	含量/%		99.16	99.48	99.23	99.55	99.62	99.45
[0096]	项目	最终产品	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
	含量/%		99.56	99.73	99.61	99.87	99.80	99.92
[0096]	项目	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4	对比例5	对比例6	对比例7
	含量/%	91.34	95.46	93.25	97.98	98.15	99.31	99.08

[0097] 二、对上述实施例以及对比例的所得最终产品对亚硝酸盐清除的测定

[0098] 在数支10mL比色管中分别加入2mL柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲液(pH3)，各管依次加入0.4g/L各组焦性没食子酸溶液，随后各管均加入0.001mol/L NaNO₂1mL并定容至刻度，于37℃水浴1h，取出后立即加入0.4%对氨基苯磺酸2mL，摇匀静置5min，加入0.1%盐酸萘乙二胺1mL，静置10min，于波长525nm处测定吸光度，做3次平行取平均值，计算亚硝酸盐清除率；

[0099] 样品液对亚硝酸盐清除率公式为： $R = (A0 - AX) / A0$ ；式中：R为清除率，%；A0为未加样品的NaNO₂的吸光度值；AX为加样品液后NaNO₂的吸光度值；

[0100] 结果如表2所示：

[0101]

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	
清除率 /%	90.17	89.66	93.15	96.24	95.18	97.05	
项目	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7
清除率 /%	73.11	82.94	65.25	77.41	69.38	92.27	91.69