



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111548262 A

(43)申请公布日 2020.08.18

(21)申请号 202010402632.6

C01D 3/04(2006.01)

(22)申请日 2020.05.13

C01D 3/14(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)

C07H 3/02(2006.01)

C07H 1/06(2006.01)

C01B 7/07(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法

(57)摘要

本方案公开了没食子酸的获取技术领域的副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,在反应釜中加入水、含单宁酸物质的粉末和1mol盐酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为13%~15%;升温至110℃~130℃,水解4~6h;水解产物进行低温真空浓缩回收盐酸;浓缩液冷却结晶、离心后得到没食子酸和母液;合并制备2~5批没食子酸过程中的母液,合并后的母液再进行低温真空浓缩回收盐酸,得到的浓缩液加入氢氧化钠中和至第二母液的pH值为7,将中和后的母液蒸发至干燥。本发明方法单宁酸的转换率达到90%以上,没食子酸的纯度达到99.5%以上。回收利用盐酸,且盐酸的回收率可达到85%~90%以上,降低了生产成本,具有较好的经济效益,无废水排放,具有环保效果。

1. 副产物可利用的盐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、在反应釜中加入水、含单宁酸物质的粉末和盐酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为13%~15%、盐酸的浓度为2%~4%;升温至110℃~130℃,水解4~6h;

步骤二、将步骤一的水解产物进行低温真空浓缩回收盐酸;浓缩液冷却结晶、离心后得到一部分没食子酸和第一母液;

步骤三、合并制备2~5批没食子酸过程中步骤二所述的第一母液,合并后的第一母液再进行低温真空浓缩回收盐酸,得到的浓缩液冷冻结晶,离心分离后得另一部分没食子酸与第二母液,第二母液加入氢氧化钠中和至第二母液的pH值为7,将中和后的第二母液蒸发得葡萄糖粉。

2. 根据权利要求1所述的副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:所述含单宁酸物质的粉末为五倍子粉。

3. 根据权利要求2所述的副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤一中升温至120℃,反应时间为5h。

4. 根据权利要求1~3任意一项所述的副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤二和步骤三中所述低温真空浓缩的温度为50~80℃。

5. 根据权利要求4所述的副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤二所述浓缩液冷却结晶的冷却温度为10~15℃。

6. 根据权利要求5所述的副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤三合并制备5批没食子酸过程中步骤二所述的第一母液。

7. 根据权利要求6所述的副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤三中蒸发中和后的第二母液所使用的蒸发器为刮板蒸发器。

## 副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于没食子酸的获取技术领域,特别涉及副产物可利用的盐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,白色针状晶体,易溶于水、乙醇、甘油中,不溶于氯仿和苯,被广泛应用于医药、食品和电子工业。现有技术中,对于没食子酸的水解制备工艺中,其主要采用酸水解,碱水解,发酵法等将含单宁酸物质中的没食子酸水解出来后,再将其浓缩处理后,提取,纯化获得产品。

[0003] 酸水解通常采用的是硫酸、盐酸等成分,将其作为催化剂加入后,进而实现酸的水解,该水解过程中,其采用的硫酸或者盐酸的浓度较高,至少达到4%以上的质量浓度,使得对水解过程中的设备要求较高,要具有较强的耐酸性,因此成本较大,而且萃取浓缩过程中,使得酸挥发或者残留在水解液中,并在萃取后,随着废液排放,造成了环境的污染,而且最终获得的没食子酸的纯度低。

[0004] 鉴于此,有研究者开始考虑在没食子酸水解制备过程中,对其直接采用高压水相不加入催化剂生产处理,使得在高压水相下,其实现水电离的氢氧根离子或者氢离子,溶液出现弱酸或者弱碱状态后,实现没食子酸的水解;但是,其在处理过程中,需要将温度提高到160℃以上,并且压力是随着水蒸气的产量逐步增大,进而对设备的要求较高,能耗较大,使得制备没食子酸的成本较高。

[0005] 再者,对于碱水解,其依然存在着众多的缺陷,如设备腐蚀性较强,而且还需要中和反应处理,原料制剂用量较多,导致原料成本较高,工艺流程复杂。

[0006] 而发酵法是将含单宁酸物质提取后,将其以葡萄糖作为碳源进行微生物发酵处理,由于其在发酵处理过程中的条件比较苛刻,使得没食子酸采用该法制备的成本较高。所以目前也基本采用酸水解和碱水解。

[0007] 鉴于上述各种方法的不足,对没食子酸进行水解制备中采用的酸的浓度进行界定和选取,以确保没食子酸的得率较高的前提下,提高没食子酸的纯度,同时降低酸的用量,降低制备成本;为没食子酸采用盐酸水解制备提供了一种新思路。

### 发明内容

[0008] 本发明意在提供副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,以解决现有技术中制备没食子酸的成本高,没食子酸纯度不高的问题。

[0009] 本方案中的副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤一、在反应釜中加入水、单宁酸物质的粉末和盐酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为13%~15%、盐酸的质量浓度为2%~4%;升温至110℃~130℃,水解4~6h;

[0011] 步骤二、将步骤一的水解产物进行低温真空浓缩回收盐酸;浓缩液冷却结晶、离心后得到一部分没食子酸和第一母液;

[0012] 步骤三、合并制备2~5批没食子酸过程中步骤二所述的第一母液,合并后的第一母液再进行低温真空浓缩回收盐酸,得到的浓缩液冷冻结晶,离心分离后得另一部分没食子酸与第二母液,第二母液加入氢氧化钠中和至第二母液的pH值为7,将中和后的第二母液蒸发得葡萄糖粉。

[0013] 本发明的有益技术效果是:

[0014] 1、本发明将作为催化剂的盐酸进行回收,可重复使用,降低生产成本。

[0015] 2、采用本发明方法回收盐酸的回收率可达到85%~90%。

[0016] 3、本发明将反应釜中的单宁酸的质量浓度控制在13%~15%,盐酸作为催化剂,且反应釜中盐酸重量浓度为3%,升温至110℃~130℃,水解4~6h就可使得单宁酸的转换率达到90%以上,没食子酸的纯度达到99.5%以上。可见本发明降低了盐酸的浓度和消耗,节约生产成本,具有较好的经济效益。

[0017] 4、经过将水解产物的低温真空浓缩的操作,以及多批次的第一母液合并后再低温真空浓缩,显著的降低了废水的排放,达到环保的效果。

[0018] 5、第一母液合并回收盐酸后的第二母液中和并蒸发水分,可得葡萄糖粉,存储方便,还能作为药用、饲料和燃料等。

[0019] 进一步,所述含单宁酸物质的粉末为五倍子粉。五倍子又名百虫仓、百药煎、楛子,为同翅目蚜虫科的角倍蚜或倍蛋蚜雌虫寄生于漆树科植物“盐肤木”及其同属其他植物的嫩叶或叶柄,刺伤而生成一种囊状聚生物虫瘿,经烘焙干燥后所得。市场上容易采购获得,而且其中的单宁酸含量较高,可达到55%左右,降低购买成本,提高了没食子酸的获得率。

[0020] 进一步,步骤一中升温至120℃,反应时间为5h。这样的条件下反应釜中发生的水解反应比较充分,进一步提高了没食子酸的获得率。

[0021] 进一步,步骤二和步骤三中所述低温真空浓缩的温度为50~80℃。

[0022] 进一步,步骤二所述浓缩液冷却结晶的冷却温度为10~15℃。

[0023] 进一步,步骤三合并制备5批没食子酸过程中步骤二所述的第一母液。实际生产中通常不会进行无限次的循环操作,目的是降低所得附加产品中掺杂的其它成分,而进行5个批次的第一母液合并混合,这样既节约成本又可降低所得附加产品中掺杂的其它成分,使得到的葡萄糖粉纯度相对较高。

[0024] 进一步,步骤三中蒸发中和后的第二母液所使用的蒸发器为刮板蒸发器。采用刮板蒸发器蒸发,浓缩液由于受到重力、离心力和旋转刮板刮带作用,浓缩液在器内壁形成下旋的薄膜,并在此过程中被蒸发浓缩,完成液在底部排出;蒸发面停留时间短,约±10秒左右,不结焦,不结垢,得到的氯化钠和葡萄糖的特性不受影响。

## 具体实施方式

[0025] 下面通过具体实施方式进一步详细说明:

[0026] 实施例1:副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,包括以下步骤:

[0027] 步骤一、在反应釜中加入水、五倍子粉和盐酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为13%、盐酸的浓度为2%;升温至130℃,水解6h;

[0028] 步骤二、将步骤一的水解产物进行低温真空浓缩回收盐酸,所述低温真空浓缩的温度为80℃;浓缩液冷却结晶、离心后得到一部分没食子酸和第一母液;所述冷却的温度为

10℃;

[0029] 步骤三、合并制备4批没食子酸过程中步骤二所述的第一母液,合并后的第一母液再进行低温真空浓缩回收盐酸,得到的浓缩液冷冻结晶,离心分离后得另一部分没食子酸与第二母液,第二母液加入氢氧化钠中和至第二母液的pH值为7,将中和后的第二母液使用刮板蒸发器蒸发得葡萄糖粉。

[0030] 本方案所得没食子酸的纯度平均达到99.5%。

[0031] 实施例2:副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,包括以下步骤:

[0032] 步骤一、在反应釜中加入水、五倍子粉和盐酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为15%、盐酸的浓度为3%;升温至120℃,水解5h;

[0033] 步骤二、将步骤一的水解产物进行低温真空浓缩回收盐酸,所述低温真空浓缩的温度为65℃;浓缩液冷却结晶、离心后得到一部分没食子酸和第一母液;所述冷却的温度为13℃;

[0034] 步骤三、合并制备5批没食子酸过程中步骤二所述的第一母液,合并后的第一母液再进行低温真空浓缩回收盐酸,得到的浓缩液冷冻结晶,离心分离后得另一部分没食子酸与第二母液,第二母液加入氢氧化钠中和至第二母液的pH值为7,将中和后的第二母液使用刮板蒸发器蒸发得葡萄糖粉。

[0035] 本方案所得没食子酸的纯度平均达到99.8%。

[0036] 实施例3:副产物可利用的盐酸水解制备没食子酸的方法,包括以下步骤:

[0037] 步骤一、在反应釜中加入水、五倍子粉和盐酸,反应釜中单宁酸的质量浓度为14%、盐酸的浓度为4%;升温至110℃,水解4h;

[0038] 步骤二、将步骤一的水解产物进行低温真空浓缩回收盐酸,所述低温真空浓缩的温度为50℃;浓缩液冷却结晶、离心后得到一部分没食子酸和第一母液;所述冷却的温度为15℃;

[0039] 步骤三、合并制备2批没食子酸过程中步骤二所述的第一母液,合并后的第一母液再进行低温真空浓缩回收盐酸,得到的浓缩液冷冻结晶,离心分离后得另一部分没食子酸与第二母液,第二母液加入氢氧化钠中和至第二母液的pH值为7,将中和后的第二母液使用刮板蒸发器蒸发得葡萄糖粉。

[0040] 本方案所得没食子酸的纯度平均达到99.5%。