



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111548377 A

(43)申请公布日 2020.08.18

(21)申请号 202010525844.3

(22)申请日 2020.06.10

(71)申请人 贵阳单宁科技有限公司

地址 550299 贵州省贵阳市修文县扎佐镇  
兴红村

(72)发明人 陈超 潘卫东 李珂 罗志军  
王绍江

(74)专利代理机构 贵阳春秋知识产权代理事务  
所(普通合伙) 52109

代理人 杨云

(51) Int. Cl.

C07H 13/08(2006.01)

C07H 1/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种纯化单宁酸的新方法

(57)摘要

本发明公开了一种纯化单宁酸的新方法,将单宁酸粗品通过水溶解后采用乙酸乙酯萃取,同时加入一定量的有机碱或无机碱或混合碱,充分搅拌反应后,采用硅胶或硅藻土过滤,然后采用乙酸乙酯连续萃取3次得到的乙酸乙酯层,合并乙酸乙酯层并加入无水硫酸钠,采用减压蒸馏法后除去溶剂,真空干燥得到高纯度单宁酸,利用本发明所公开的方法得到单宁酸纯度可达到99%以上,其中没食子酸和焦倍酸总含量低于0.2%。

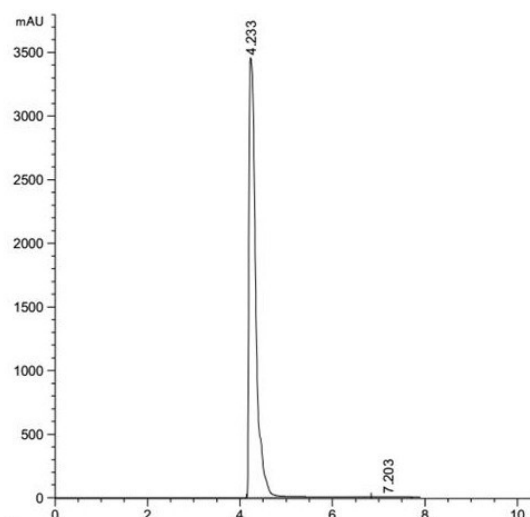


图3 (纯度 99.00%)

1. 一种纯化单宁酸的新方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤A:溶解,采用纯水进行溶解,按照单宁酸粗品与纯水的质量比为1/2.5-5加入纯水溶解单宁酸粗品,搅拌0.5-1小时,过滤不溶杂质后得到溶液A;

步骤B:脱酸,向溶液A中加入有机碱或无机碱或混合碱,搅拌1-2小时,然后加入乙酸乙酯进行反应,反应后采用硅胶或硅藻土过滤,得到乙酸乙酯和水的混合溶液,静置分离后得到乙酸乙酯层,其中水层继续加入乙酸乙酯萃取,连续萃取2次,将得到的乙酸乙酯层合并即为溶液B;

步骤C:干燥浓缩,向溶液B加入无水硫酸钠,静置1-2 h后,采用减压蒸馏法后除去溶剂,真空干燥后得到单宁酸纯品。

2. 根据权利要求1所述的一种纯化单宁酸的新方法,其特征在于,所述的步骤A中所述的纯水是去离子水,且水温度为-20℃至50℃。

3. 根据权利要求1所述的一种纯化单宁酸的新方法,其特征在于,其中步骤B中有机碱包括三乙胺、柠檬酸钠、二乙胺、N,N-二甲基乙胺、N,N-二甲基乙二胺胺、吡啶、哌啶、4-甲基哌啶中的任意一种或多种组合;无机碱包括NaOH、KOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、LiOH、CsCO<sub>3</sub>、氨水、NH<sub>4</sub>OH、KHCO<sub>3</sub>、LiHCO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>其中的一种或多种组合。

4. 根据权利要求1所述的加入无水硫酸钠,当纯度要求99%以上时,才需要加入。

5. 根据权利要求1所述的一种纯化单宁酸的新方法,其特征在于,所述的步骤B中加入有机碱或无机碱或混合碱的重量份数为溶液A重量的2%-10%。

6. 根据权利要求1所述的一种纯化单宁酸的新方法,其特征在于,所述的步骤B中加入乙酸乙酯的重量为单宁酸粗品质量的3-5倍。

7. 根据权利要求1所述的一种纯化单宁酸的新方法,其特征在于,所述的步骤B中所述的硅胶的目数60-300目。

8. 根据权利要求1所述的一种纯化单宁酸的新方法,其特征在于,所述的步骤C中向溶液B加入的无水硫酸钠的质量为单宁酸粗品的15-30%。

9. 根据权利要求1所述的一种纯化单宁酸的新方法,其特征在于,所述的步骤C中减压蒸馏的温度为40-60℃,真空干燥的真空度为-0.85-0.95Mpa。

10. 根据权利要求1-7任意一项所述的一种纯化单宁酸的新方法,其特征在于,该方法制备的单宁酸纯品的纯度大于99%,没食子酸和焦倍酸总含量小于0.2%。

## 一种纯化单宁酸的新方法

[0001]

### 技术领域

[0002] 本发明是单宁酸的纯化工艺研究,具体涉及一种有效的去除单宁酸中的杂质没食子酸和焦倍酸的纯化方法。

### 技术背景

[0003] 单宁酸存在于多种树木的树皮和果实中,如中国五倍子、土耳其五倍子、塔拉果荚、石榴、漆树叶、黄栌、金缕梅树等,也是这些树木受昆虫侵袭而生成的虫瘿(galls) 中的主要成分,含量为50%~70%。此外,约70% 以上的中草药如地榆、大黄、诃子、肉桂、芒果及仙鹤草等均含有大量单宁酸。单宁酸广泛应用于医药、酿酒、饮料、制革、冶金、日化工业等领域,特别是高纯度单宁酸产品有较大的市场需求量。目前国内对单宁酸纯化工艺主要有活性炭吸附、大孔树脂吸附、膜分离技术、离子交换技术、分子蒸馏技术、冷冻澄清、溶剂萃取等单元纯化方法以及多元组合纯化方法,其中活性炭吸附会产生大量的废碳,活性碳也会吸附大量单宁酸且活性碳不易分离,收率低的同时只能除去1%的没食子酸;大孔树脂吸附不适合大规模的工业化生产,同时操作也不方便且会产生大量大孔树脂废弃物,没食子酸的分离效果不理想;膜分离技术也不适合工业化生产,膜容易堵塞;离子交换技术与大孔树脂有同样的问题;分子蒸馏技术效率低且耗电量大,成本高,效果不理想;冷冻技术对于只含有1%-4%的没食子酸且单宁酸与没食子酸分子间形成氢键的情况下,无法除去没食子酸且条件要求高;溶剂萃取只能除去树脂和蛋白,不能除去没食子酸;多元组合纯化方法虽然效果相对较好,但操作步骤多总收率低,生产成本低,都不适合于工业化生成,只适用于小量制备食品级单宁酸。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决的问题是提供一种工艺简单,操作方便,成本低,单宁酸含量高,可有效除去杂质没食子酸和焦倍酸的高纯度单宁酸的纯化方法。

[0005] 本发明可以通过控制碱的量来限定单宁酸中没食子酸和焦倍酸的总含量。为实现上述目的所采用的技术方案如下:

一种纯化单宁酸的新方法,该方法包括以下步骤:

步骤A:溶解,采用纯水进行溶解,按照单宁酸粗品与纯水的质量比为1/2.5-5加入纯水溶解单宁酸粗品,搅拌0.5-1小时,过滤不溶杂质后得到溶液A;

步骤B:脱酸,向溶液A中加入有机碱或无机碱或混合碱,搅拌1-2小时,然后加入乙酸乙酯进行反应,反应后采用硅胶或硅藻土过滤,得到乙酸乙酯和水的混合溶液,静置分离后得到乙酸乙酯层,其中水层继续加入乙酸乙酯萃取,连续萃取2次,将得到的乙酸乙酯层合并即为溶液B;

步骤C:干燥浓缩,向溶液B加入无水硫酸钠,静置1-2 h后,采用减压蒸馏法后除去溶

剂,真空干燥后得到单宁酸纯品。

[0006] 所述的步骤A中所述的纯水是去离子水,且水温度为-20℃至50℃。

[0007] 所述的步骤B中有机碱包括三乙胺、柠檬酸钠、二乙胺、N,N-二甲基乙胺、N,N-二甲基乙二胺、吡啶、哌啶、4-甲基哌啶中的任意一种或多种组合;无机碱包括NaOH、KOH、Mg(OH)<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、LiOH、CsCO<sub>3</sub>、氨水、NH<sub>4</sub>OH、KHCO<sub>3</sub>、LiHCO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>其中的一种或多种组合。

[0008] 所述的步骤B中加入有机碱或无机碱或混合碱的重量份数为溶液A重量的2%-10%。

[0009] 所述的步骤B中加入乙酸乙酯的重量为单宁酸粗品质量的3-5倍。

[0010] 所述的步骤B中所述的硅胶的目数60-300目。

[0011] 所述的步骤C中向溶液B加入的无水硫酸钠的质量为单宁酸粗品的15-30%。

[0012] 所述的步骤C中减压蒸馏的温度为40-60℃,真空干燥的真空度为-0.85-0.95Mpa。

[0013] 该方法制备的单宁酸纯品的纯度大于99%,没食子酸和焦倍酸总含量小于0.2%。

### 附图说明

[0014] 图1比利时Omnichem公司单宁酸纯度色谱图。

[0015] 图2国内某公司销售的单宁酸纯度色谱图。

[0016] 图3本发明实施例1纯化后的单宁酸纯度色谱图。

### 具体实施方案

#### [0017] 实施例1

取100g粗品单宁酸溶解于500mL水中,搅拌0.5h后过滤,向水层中缓慢滴加1M的NaOH溶液,直到用HPLC测没食子酸含量低于0.2%后停止滴加,加入乙酸乙酯300mL,搅拌1h后,用铺上一层硅胶或硅藻土的1000 mL布氏漏斗过滤,滤完后用500mL乙酸乙酯洗硅胶层或硅藻土层,分液得到有机层,再分别用200mL和100mL乙酸乙酯各萃取一次,合并三次有机相,用无水硫酸钠20g干燥,静置2h后,过滤减压除去溶剂,真空干燥得到高纯度单宁酸,其中单宁酸含量大于99%,没食子酸和焦倍酸总含量低于0.2%,见图1。

#### [0018] 实施例2

取100g粗品单宁酸溶解于500mL水中,搅拌0.5h后过滤,向水层中加滴加饱和NaHCO<sub>3</sub>水溶液直到没有气泡产生,加入乙酯乙酯300mL,搅拌1h后,用铺上一层硅胶或硅藻土的1000 mL布氏漏斗过滤,滤完后用100mL 乙酸乙酯洗硅胶层或硅藻土层,分液到有机层,再分别用200 mL和100mL乙酸乙酯各萃取一次,合并三次有机相,用无水硫酸钠20g干燥,静置2h后,过滤减压除去溶剂,真空干燥得到高纯度单宁酸,其中单宁酸含量大于99%,没食子酸和焦倍酸总含量低于0.2%。

#### [0019] 实施例3

取100g粗品单宁酸溶解于500mL水中,搅拌1h后过滤,向水层中加滴加饱和氨水水溶液直到没有气泡产生,加入乙酯乙酯500mL,搅拌1h后,用铺上一层硅胶或硅藻土的1000 mL布氏漏斗过滤,滤完后用100mL 乙酸乙酯洗硅胶层或硅藻土层,分液到有机层,再用分别用200mL和100mL乙酸乙酯各萃取一次,合并三次有机相,用无水硫酸钠20g干燥,静置2h

后,过滤减压除去溶剂,真空干燥得到高纯度单宁酸,其中单宁酸含量大于99%,没食子酸和焦倍酸总含量低于0.2%。

[0020] 为了进一步验证本发明方法的显著进步,采用HPLC分析了比利时Omnichem公司单宁酸(样品编号1)、国内某公司销售的单宁酸(样品编号2),以及本发明实施例1方法纯化得到的单宁酸纯品(样品编号3)。仪器为安捷伦1260高效液相色谱,色谱条件为:洗脱剂为0.3%磷酸水溶液:甲醇=75:25,洗脱时间为10分钟,柱温为30℃,波长为276。通过分析得到三种单宁酸的纯度如表1所示,色谱图见图1-3。

[0021] 表1 不同纯化方法得到的单宁酸纯度比较

样品编号	纯度 (%)	来源	检测方法
1	98.00%	比利时 Omnicem 公司销售的单宁酸	HPLC 色谱分析法
2	95.00%	国内某公司销售的单宁酸纯品	
3	99.00%	本发明实施例 1 纯化后的样品	

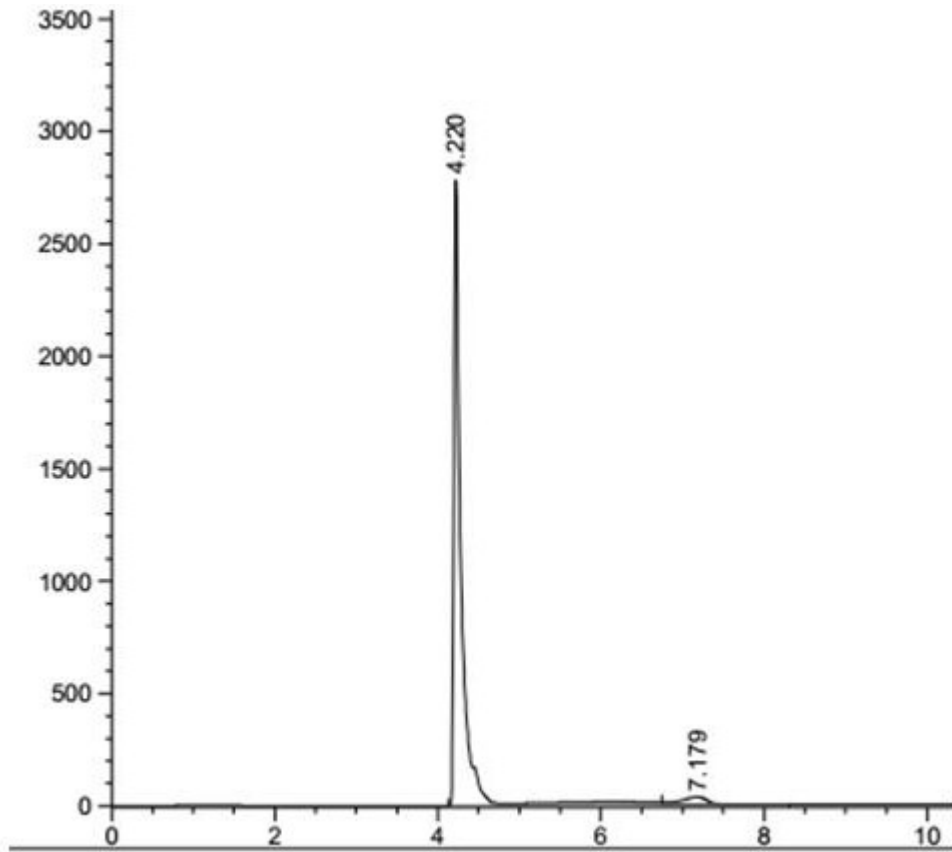


图 1 (纯度 98.00%)

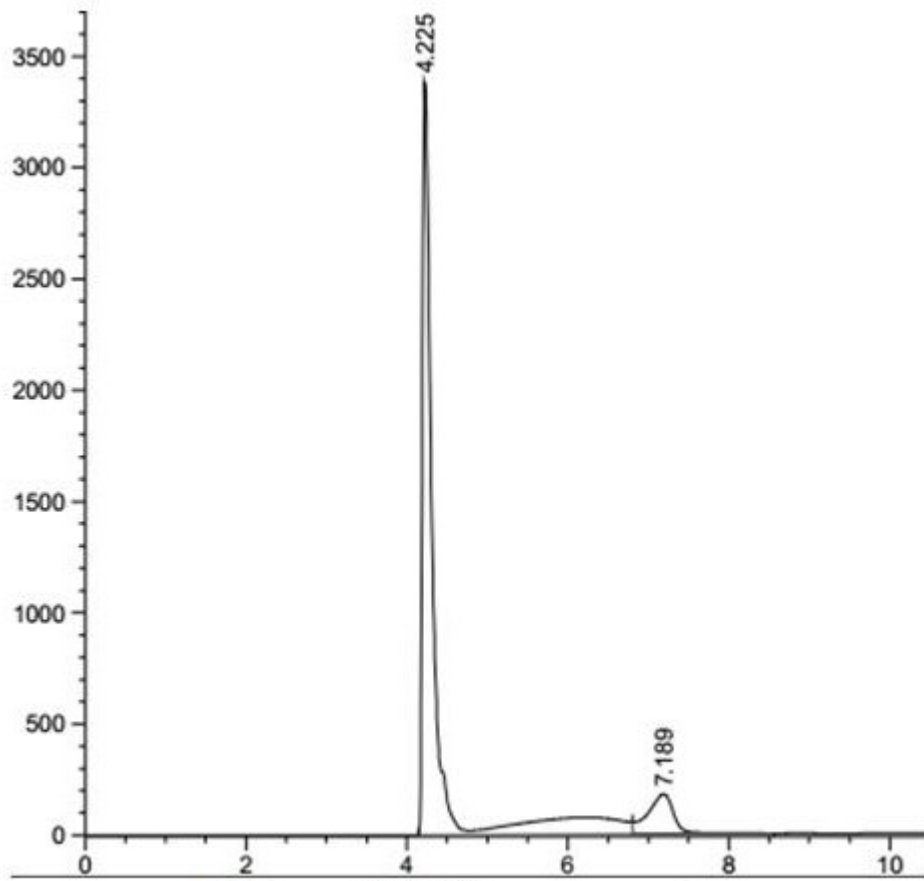


图 2 (纯度 95.00%)

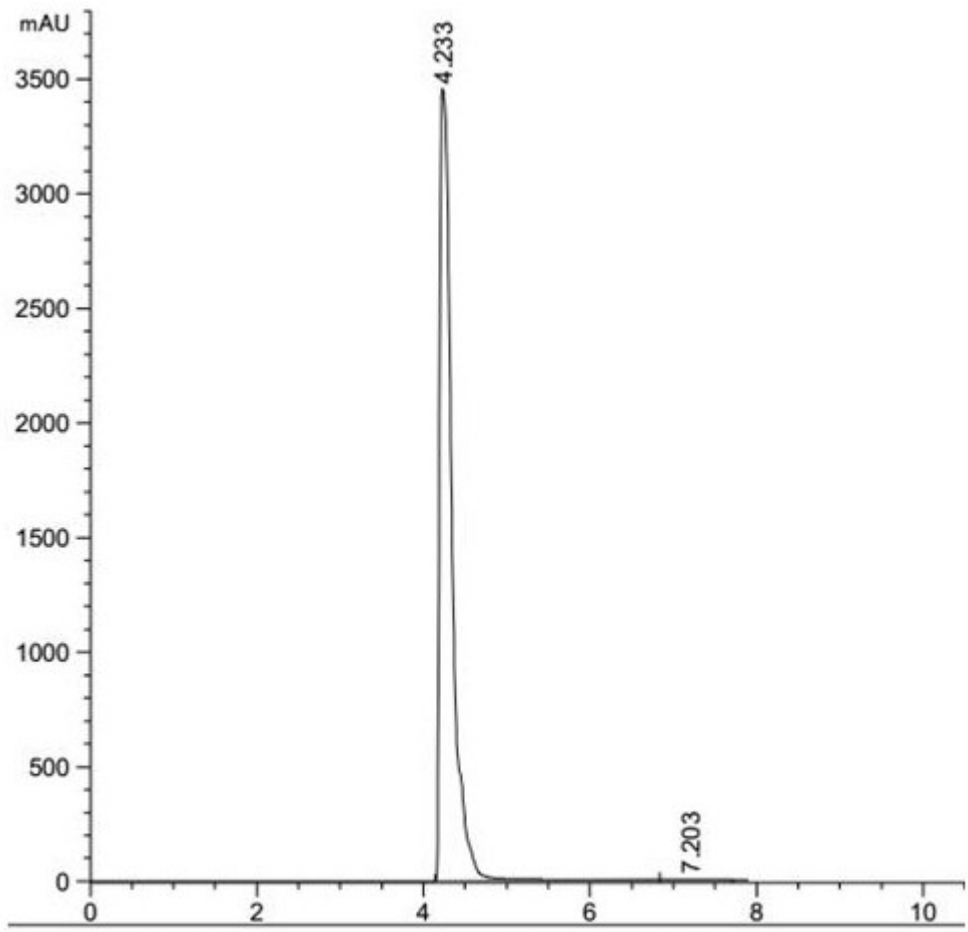


图 3 (纯度 99.00%) 摘要附图