



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111747848 A

(43) 申请公布日 2020.10.09

(21) 申请号 202010535944.4

C07C 65/03 (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.12

B01J 31/10 (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 张洪滔 胡敬

黄泽琦 周婷婷

(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 67/08 (2006.01)

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 69/84 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法

(57) 摘要

本发明属于没食子酸丙酯生产技术领域,具体涉及一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,是以单宁酸和正丙醇为原料,以木质素基催化剂为催化剂,通过水解、酯化制得;所述木质素基催化剂由磺化木质素、硫酸盐木质素、磺酸树脂组成;采用本发明方法制备的没食子酸丙酯产率高,工艺安全性高,简化了工艺步骤,工艺条件易控制,生产时间短,产品纯度优,解决了设备腐蚀问题。

1. 一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,其特征在于,是以单宁酸和正丙醇为原料,以木质素基催化剂为催化剂,通过水解、酯化制得;所述木质素基催化剂由磺化木质素、硫酸盐木质素、磺酸树脂组成。

2. 如权利要求1所述木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,其特征在于,所述木质素基催化剂,按重量份计由如下组分组成:磺化木质素3-12份、硫酸盐木质素2-5份、磺酸树脂1-9份。

3. 如权利要求1或2所述木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,其特征在于,所述木质素基催化剂,其制备方法为:将磺化木质素、硫酸盐木质素置于球磨机中机械活化2-5min,然后按水料质量比为1:(0.1-0.4)的比例置于水中,升温至70-80℃时保温处理5-10min,迅速加入磺酸树脂,磁力搅拌50-90min,再置于120-140℃条件烘干即得。

4. 如权利要求3所述木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,其特征在于,所述机械活化,其转速为600-1000转/min。

5. 如权利要求3所述木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,其特征在于,所述升温,其速率为3-6℃/min。

6. 如权利要求1所述木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 水解:将单宁酸、水、木质素基催化剂按1:(0.1-1):(0.04-0.1)的摩尔比投料,加热至135-155℃回流反应2-4h,减压蒸水;

2) 酯化:向步骤1)所得物中加入正丙醇,加热至100-120℃回流反应4-6h后;

3) 提纯:向步骤2)所得物转入微波釜中,加入活性炭,加热至80-85℃,保温处理5-10min,过滤,在80-82℃条件下蒸馏出正丙醇,经冷却结晶、离心分离、真空干燥,即得。

7. 如权利要求6所述木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,其特征在于,所述正丙醇,其与单宁酸的摩尔比为(3-7):1。

8. 如权利要求6所述木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,其特征在于,所述减压蒸水是将压力减至真空度0.06-0.08MPa下进行蒸水。

9. 如权利要求6所述木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,其特征在于,所述活性炭用量为催化剂用量10-20%。

10. 如权利要求6所述木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,其特征在于,所述蒸馏出正丙醇,其蒸馏压力为0.1-0.2MPa。

一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于没食子酸丙酯生产技术领域,具体涉及一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法。

背景技术

[0002] 没食子酸丙酯化学名称为3,4,5-三羟基苯甲酸丙酯,天然存在于无患子科植物栲树的叶,蔷薇科植物多花蔷薇的果实,以及漆树科植物盐肤木叶等植物中,有如下性能:1)表现出低毒性,使用安全性高,对热的高耐受性可用作食品添加剂,主要添加到含有油脂的食品中以防止氧化。经长期研究发现,没食子酸丙酯降低AAO和CCO活性,对脂氧合酶活性的抑制作用优于食品抗氧化剂BHA和BHT,加入柠檬酸和抗坏血酸还可以增强这种抑制作用;没食子酸丙酯已被FAO和WTO批准用于油脂抗氧化剂。2)表现出较强的抗氧化、抗肿瘤、抗菌和抗病毒性能,能够诱导肿瘤细胞凋亡并抑制淋巴细胞增殖,也会用于药品和化妆品工业中。3)三连位酚羟基非常活跃,对金属离子具有强烈的螯合能力,可用于制作螯合捕收剂。

[0003] 在没食子酸丙酯的传统工业合成工艺中,通常以浓硫酸、浓盐酸或固体酸等强酸为催化剂,通过没食子酸和过量正丙醇的回流和脱水制成,但是该法容易腐蚀设备,并且催化剂难于与反应产物分离,导致没食子酸丙酯的产率不高,所以利用单宁酸生产没食子酸酯类物尤为重要。

[0004] 在文献《单宁酸制备没食子酸丙酯的工艺研究》中公开了采用单宁酸为原料,通过酯交换法制备没食子酸丙酯,酯交换反应的催化剂可以是酸、碱或金属氧化物。通常选择的酸催化剂是浓硫酸、甲基磺酸、对苯磺酸或烷基磺酸等,碱及金属氧化物催化剂有氢氧化钠、氢氧化钾、氧化钙等。但文献分别以浓硫酸、氢氧化钠、氧化钙为催化剂,结果显示仅浓硫酸为催化剂时,有产品生产,其原因在于单宁酸是没食子酸与葡萄糖苷羟基形成酯键,碱催化剂在单宁酸的酯交换法中效果不如酸催化剂。另单宁酸具有邻酚结构,单宁酸水溶液在pH值>3.5时,邻酚结构氧化速度将加快,但以浓硫酸为催化剂的缺陷体现在:(1)硫酸酸性强,使用过程中安全系数低,同时含酸废液排放到环境中易导致污染;(2)浓硫酸具有强氧化性和脱水性,溶解时大量放热,会导致一系列副反应的发生,反应产物中常伴有醚、硫酸酯、羰基化合物等;(3)粗产品后处理还要经过中和、水洗等步骤分离除去,催化剂回收重复使用难,不但工艺路线长,而且易造成产品损失,影响收率;(4)设备腐蚀严重。

发明内容

[0005] 本发明针对现有技术的不足,提出了一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法。

[0006] 具体是通过以下技术方案来实现的:

[0007] 一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,是以单宁酸和正丙醇为原料,以木质素基催化剂为催化剂,通过水解、酯化制得;所述木质素基催化剂由磺化木质素、硫酸盐木质素、磺酸树脂组成。

[0008] 所述木质素基催化剂,按重量份计由如下组分组成:磺化木质素3-12份、硫酸盐木质素2-5份、磺酸树脂1-9份。

[0009] 所述木质素基催化剂,其制备方法为:将磺化木质素、硫酸盐木质素置于球磨机中机械活化2-5min,然后按水料质量比为1:(0.1-0.4)的比例置于水中,升温至70-80℃时保温处理5-10min,迅速加入磺酸树脂,磁力搅拌50-90min,再置于120-140℃条件烘干即得。

[0010] 所述机械活化,其转速为600-1000转/min。

[0011] 所述升温,其速率为3-6℃/min。

[0012] 一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,包括如下步骤:

[0013] 1) 水解:将单宁酸、水、木质素基催化剂按1:(0.1-1):(0.04-0.1)的摩尔比投料,加温至135-155℃回流反应2-4h,减压蒸水;

[0014] 2) 酯化:向步骤1)所得物中加入正丙醇,加热至100-120℃回流反应4-6h后;

[0015] 3) 提纯:向步骤2)所得物转入微波釜中,加入活性炭,加热至80-85℃,保温处理5-10min,过滤,在80-82℃条件下蒸馏出正丙醇,经冷却结晶、离心分离、真空干燥,即得。

[0016] 所述正丙醇,其与单宁酸的摩尔比为(3-7):1。

[0017] 所述减压蒸水是将压力减至真空度0.06-0.08MPa下进行蒸水。

[0018] 所述活性炭用量为催化剂用量10-20%。

[0019] 所述蒸馏出正丙醇,其蒸馏压力为0.1-0.2MPa。

[0020] 有益效果:

[0021] 采用本发明方法制备的没食子酸丙酯产率高,工艺安全性高,简化了工艺步骤,工艺条件易控制,生产时间短,产品纯度优,解决了设备腐蚀问题。

[0022] 本发明利用磺化木质素、硫酸盐木质素、磺酸树脂制成催化剂,不仅对磺酸树脂骨架进行了改良,改对酸活性中心进行了改良,防止了磺酸基的脱落,强化了酸性和移动性,为催化场所提供了充足的空间,进而对单宁酸水解具有良好的催化活性;更重要的是易于过量的正丙醇和反应产物没食子酸丙酯分离,木质素结构易于被活性炭吸附,减少了活性炭的使用量,加强了分离效果。

[0023] 本发明未使用带水剂,减少了带水剂脱除工序,由于木质素结构具有吸水性,进而能够吸附反应产生的水,使得酯化反应正向进行。

[0024] 本发明在减压蒸水过程中严格控制真空度,最大程度地保证了催化剂的交联结构,防止了磺酸基脱落或者结构过于紧密而无法移动。

[0025] 本发明在蒸馏正丙醇时严格控制压力和温度,有利于正丙醇的快速馏出,最大程度地保证了没食子酸丙酯的结构完整性。

[0026] 本发明在催化剂制备过程中,先利用水溶性木质素进行机械活化,使两者容易发生缠绕,并受热膨胀化,增大空间占比。

具体实施方式

[0027] 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围内。

[0028] 实施例1

[0029] 一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,包括如下步骤:

[0030] 1) 水解:将单宁酸、水、木质素基催化剂按1:1:0.1的摩尔比投料,加温至155℃回流反应4h后,将压力减至真空度0.08MPa下进行蒸水,脱出水分;

[0031] 2) 酯化:向步骤1)所得物中加入正丙醇,加热至120℃回流反应6h后;其中,正丙醇与单宁酸的摩尔比为7:1;

[0032] 3) 提纯:向步骤2)所得物转入微波釜中,加入木质素基催化剂用量20%的活性炭,加热至85℃,保温处理10min,过滤,在80-82℃、压力为0.2MPa条件下蒸馏出正丙醇,经冷却结晶、离心分离、真空干燥,即得;

[0033] 所述木质素基催化剂,按重量份计由如下组分组成:磺化木质素12份、硫酸盐木质素5份、磺酸树脂9份;

[0034] 所述木质素基催化剂,其制备方法为:将磺化木质素、硫酸盐木质素置于球磨机中,在1000转/min的转速下机械活化5min,然后按水料比为1:0.4的比例置于水中,以6℃/min的速率升温至80℃时保温处理10min,迅速加入磺酸树脂,磁力搅拌90min,再置于140℃条件烘干即得。

[0035] 实施例2

[0036] 一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,包括如下步骤:

[0037] 1) 水解:将单宁酸、水、木质素基催化剂按1:0.1:0.04的摩尔比投料,加温至135℃回流反应2h后,将压力减至真空度0.06MPa下进行蒸水,脱出水分;

[0038] 2) 酯化:向步骤1)所得物中加入正丙醇,加热至100℃回流反应4h后;其中,正丙醇与单宁酸的摩尔比为3:1;

[0039] 3) 提纯:向步骤2)所得物转入微波釜中,加入木质素基催化剂用量10%的活性炭,加热至80℃,保温处理5min,过滤,在80-82℃、压力为0.1MPa条件下蒸馏出正丙醇,经冷却结晶、离心分离、真空干燥,即得;

[0040] 所述木质素基催化剂,按重量份计由如下组分组成:磺化木质素3份、硫酸盐木质素2份、磺酸树脂1份;

[0041] 所述木质素基催化剂,其制备方法为:将磺化木质素、硫酸盐木质素置于球磨机中,在600转/min的转速下机械活化2min,然后按水料比为1:0.1的比例置于水中,以3℃/min的速率升温至70℃时保温处理5min,迅速加入磺酸树脂,磁力搅拌50min,再置于120℃条件烘干即得。

[0042] 实施例3

[0043] 一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法,包括如下步骤:

[0044] 1) 水解:将单宁酸、水、木质素基催化剂按1:0.5:0.07的摩尔比投料,加温至145℃回流反应3h后,将压力减至真空度0.07MPa下进行蒸水,脱出水分;

[0045] 2) 酯化:向步骤1)所得物中加入正丙醇,加热至110℃回流反应4-6h后;其中,正丙醇与单宁酸的摩尔比为4:1;

[0046] 3) 提纯:向步骤2)所得物转入微波釜中,加入木质素基催化剂用量15%的活性炭,加热至82℃,保温处理7min,过滤,在80-82℃、压力为0.15MPa条件下蒸馏出正丙醇,经冷却结晶、离心分离、真空干燥,即得;

[0047] 所述木质素基催化剂,按重量份计由如下组分组成:磺化木质素8份、硫酸盐木质

素3份、磺酸树脂5份；

[0048] 所述木质素基催化剂，其制备方法为：将磺化木质素、硫酸盐木质素置于球磨机中，在800转/min的转速下机械活化4min，然后按水料比为1:0.2的比例置于水中，以5℃/min的速率升温至75℃时保温处理7min，迅速加入磺酸树脂，磁力搅拌70min，再置于130℃条件烘干即得。

[0049] 实施例4

[0050] 一种木质素基催化剂催化合成没食子酸丙酯的方法，包括如下步骤：

[0051] 1) 水解：将单宁酸、水、木质素基催化剂按1:0.2:0.05的摩尔比投料，加温至140℃回流反应2.5h后，将压力减至真空度0.075MPa下进行蒸水，脱出水分；

[0052] 2) 酯化：向步骤1) 所得物中加入正丙醇，加热至115℃回流反应4.5h后；其中，正丙醇与单宁酸的摩尔比为5:1；

[0053] 3) 提纯：向步骤2) 所得物转入微波釜中，加入木质素基催化剂重量用量11%的活性炭，加热至84℃，保温处理8min，过滤，在80-82℃、压力为0.12MPa条件下蒸馏出正丙醇，经冷却结晶、离心分离、真空干燥，即得；

[0054] 所述木质素基催化剂，按重量份计由如下组分组成：磺化木质素12份、硫酸盐木质素2份、磺酸树脂1份；

[0055] 所述木质素基催化剂，其制备方法为：将磺化木质素、硫酸盐木质素置于球磨机中，在800转/min的转速下机械活化3min，然后按水料比为1:0.3的比例置于水中，以4℃/min的速率升温至70℃时保温处理5min，迅速加入磺酸树脂，磁力搅拌70min，再置于130℃条件烘干即得。

[0056] 对比例1

[0057] 在实施例3的基础上，所述催化剂不含有硫酸盐木质素。

[0058] 对比例2

[0059] 在实施例3的基础上，所述催化剂为磺酸树脂。

[0060] 试验组1

[0061] 分析检测：通过高效液相色谱法测定反应原料和产品内没食子酸正丙酯的组成和纯度；色谱柱：Iner Sustain Swift TM C18 (5μm4.6*250mm)，流动相：THF:0.3%磷酸水溶液(45:55v/v)；流速：0.3mL/min；检测波长：254nm；柱温：25℃；进样量：3μL。保留时间：没食子酸为12.7min，没食子酸正丙酯为19.3min。

[0062] 标准溶液的配制与测定：称取0.010g没食子酸正丙酯(99.0%)于50mL的容量瓶中，用流动相溶液四氢呋喃溶解并稀释到刻度，超声半小时，用0.45μm的针头式过滤器过滤，收集滤液。待仪器稳定后，用10μL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。按照实施例和对比例的方法进行制备，各组单宁酸定量取0.1mol，PG含量和产量如表1所示；

[0063] 表1

	项目	PG 含量/%	产量/g
[0064]	实施例 1	93.8	19.1
	实施例 2	94.7	18.6
	实施例 3	95.2	19.7
	实施例 4	95.5	19.4
[0065]	对比例 1	93.6	17.7
	对比例 2	90.9	18.8