



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102924268 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201210496104. 7

(22) 申请日 2012. 11. 29

(71) 申请人 云南瑞宝生物科技有限公司

地址 651701 云南省昆明市嵩明县杨林工业
园区天创路6号

(72) 发明人 欧敏功 代刚 苏记 王晓云
潘颀 李磊

(74) 专利代理机构 昆明协立知识产权代理事务
所(普通合伙) 53108

代理人 谢嘉

(51) Int. Cl.

C07C 65/03(2006. 01)

C07C 51/47(2006. 01)

C07C 51/43(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种制备没食子酸的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种制备没食子酸的方法。回收单宁酸生产废液,加入明胶与单宁酸结合生成沉淀,过滤除去单宁酸;再经大孔吸附树脂富集没食子酸,并用结晶法进行纯化得到没食子酸精品。本发明克服了发酵法、酶水解法生产没食子酸周期长、技术不成熟;酸水解、碱水解法辅料消耗量大、设备腐蚀严重、环境污染大的缺点,是一种新型的没食子酸来源途径,可作为单宁酸生产过程中的副产品生产,不仅提高了经济效益,同时减少了污染物排放,减轻污水处理的压力。

1. 一种制备没食子酸的方法,其特征在于:回收单宁酸生产废液,加入明胶与单宁酸结合生成沉淀,过滤除去单宁酸;再经大孔吸附树脂富集没食子酸,并用结晶法进行纯化得到没食子酸精品。

2. 根据权利要求1所述的制备没食子酸的方法,其特征在于具体包括以下步骤:

(1)预处理:在单宁酸生产废液中加入明胶搅拌混匀,明胶的添加量为废液的0.05%~0.30%;

(2)过滤:将经步骤(1)处理后的单宁酸生产废液用硅藻土压滤机过滤,除去明胶单宁沉淀以及不溶性杂质;

(3)树脂吸附:过滤后的单宁酸生产废液匀速通过大孔吸附树脂柱,吸附结束后,用2~4倍树脂量的纯水淋洗树脂,以除去树脂吸附的部分杂质;

(4)洗脱:用1~2倍树脂量的50%~70%乙醇水溶液对树脂进行洗脱,洗脱流速为每小时0.3~0.5倍树脂量,洗脱液减压浓缩至原重量的3%~6%;

(5)调酸:步骤(4)所得浓缩液用盐酸或硫酸调pH值至2.0~2.5;

(6)一次结晶:将调酸后的浓缩液转移至结晶罐结晶,结晶温度10℃~15℃,结晶时间10h~15h,经离心机分离后得到粗晶;

(7)二次结晶:用5~10倍粗晶重量的纯水溶解粗晶,再加入粗晶重量10%~15%的活性炭,加热至50℃~60℃脱色20min~40min;板框压滤除去活性炭得到脱色后的没食子酸溶液,将此溶液转移至结晶罐,保持10℃~15℃,结晶10h~15h;再经离心机分离后得到没食子酸湿晶体,湿晶体烘干后得到没食子酸精品。

3. 根据权利要求2所述的制备没食子酸的方法,其特征在于:步骤(3)所述的树脂为LSA系列树脂,优选LSA-21。

一种制备没食子酸的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机化工技术领域,具体涉及一种制备没食子酸的方法。

背景技术

[0002] 没食子酸是一种重要的有机化工原料,在电子、医药、轻纺、食品、石油化工领域有广泛的应用。目前,没食子酸的生产主要以五倍子、塔拉粉或两者提取所得的单宁酸为原料,通过水解反应生成没食子酸。生产方法主要有酸水解法、碱水解法、发酵法、酶水解法等。这些方法均有一定的缺点,如酸水解法和碱水解法,均需消耗较多的辅料,对生产设备腐蚀大,且污染严重,在提倡低碳环保生产的今天,这两种方法面临巨大的环保压力,均不是理想的生产方法;发酵法和酶水解法虽然污染较轻,但生产周期长,需要较多的生产设备,且技术还不成熟,不适用于工业化生产。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种制备没食子酸的方法,从塔拉单宁酸生产废液中回收制备没食子酸,在提高经济效益的同时,减少污染物排放,降低单宁酸生产过程中的污水处理难度。

[0004] 本发明的目的通过以下技术方案实现。

[0005] 本发明的技术方案主要基于以下认识:塔拉单宁酸生产过程中,由于单宁酸的自然水解作用,生成了一部分的没食子酸。因此在单宁酸溶液经大孔吸附树脂吸附后的废液中含有一定量的没食子酸,对这部分没食子酸进行回收处理,再经过精制,可得到没食子酸产品。

[0006] 除非另有说明,本发明所采用的百分数均为重量百分数。

[0007] 一种制备没食子酸的方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 预处理:在单宁酸生产废液中加入明胶搅拌混匀,明胶的添加量为废液的 0.05% ~ 0.30%;

[0009] (2) 过滤:将经步骤(1)处理后的单宁酸生产废液用硅藻土压滤机过滤,除去明胶单宁沉淀以及不溶性杂质;

[0010] (3) 树脂吸附:过滤后的单宁酸生产废液匀速通过大孔吸附树脂柱,吸附结束后,用 2 ~ 4 倍树脂量的纯水淋洗树脂,以除去树脂吸附的部分杂质;

[0011] (4) 洗脱:用 1 ~ 2 倍树脂量的 50% ~ 70% 乙醇水溶液对树脂进行洗脱,洗脱流速为每小时 0.3 ~ 0.5 倍树脂量,洗脱液减压浓缩至原重量的 3% ~ 6%;

[0012] (5) 调酸:步骤(4)所得浓缩液用盐酸或硫酸调 pH 值至 2.0 ~ 2.5;

[0013] (6) 一次结晶:将调酸后的浓缩液转移至结晶罐结晶,结晶温度 10 °C ~ 15 °C,结晶时间 10 h ~ 15 h,经离心机分离后得到粗晶;

[0014] (7) 二次结晶:用 5 ~ 10 倍粗晶重量的纯水溶解粗晶,再加入粗晶重量 10% ~ 15% 的活性炭,加热至 50 °C ~ 60 °C 脱色 20 min ~ 40 min;板框压滤除去活性炭得到脱色后

的没食子酸溶液,将此溶液转移至结晶罐,保持 10 °C ~ 15 °C,结晶 10 h ~ 15 h;再经离心机分离后得到没食子酸湿晶体,湿晶体烘干后得到没食子酸精品。

[0015] 步骤(2)中,硅藻土颗粒大小为 100 目~300 目

[0016] 所述的树脂为中极性或极性大孔吸附树脂。

[0017] 所述的树脂为 LSA 系列树脂,优选 LSA-21。

[0018] 本发明克服了发酵法、酶水解法生产没食子酸周期长、技术不成熟;酸水解、碱水解法辅料消耗量大、设备腐蚀严重、环境污染大的缺点,是一种新型的没食子酸来源途径,可作为单宁酸生产过程中的副产品生产,不仅提高了经济效益,同时减少了污染物排放,减轻污水处理的压力,不失为一种具有可操作性的没食子酸制备方法。

具体实施方式

[0019] 下面通过实施例对本发明作进一步的详细说明,但实施例并不是对本发明技术方案的限定。

[0020] 实施例 1

[0021] 取单宁酸吸附树脂流出的废液 200 kg,加入 0.1 kg 明胶,充分搅拌 0.5 h,过硅藻土压滤机,所用的硅藻土粗细为 100 目。过滤得到的滤液匀速通过 LSA-40 大孔吸附树脂。吸附结束后用 40 L 纯水淋洗树脂,以除去树脂吸附的杂质。水洗结束后用 20 L 的 50% 乙醇水溶液以 6 L/h 的流速洗脱,收集洗脱液,浓缩至 0.6 L。往没食子酸浓缩液中加入浓盐酸调 pH 至 2.0。调酸后进行结晶,温度 10 °C,时间 10 h。结晶时间到后用离心机分离得到 3.0 kg 没食子酸粗晶。用 15 kg 纯水溶解粗晶,再加入 0.3 kg 活性炭,60°C 脱色 20 min。过滤除去活性炭,用 80 °C 纯水洗活性炭 3 次,收集滤液进行二次结晶,结晶温度 10 °C,时间 10 h。离心分离得到没食子酸湿晶,烘干得 0.95 kg 晶体,经分析含量为 99.61%。

[0022] 实施例 2

[0023] 取单宁酸过柱废液 300 kg,加入 0.6 kg 明胶,充分搅拌 0.5 h,过硅藻土压滤机,所用的硅藻土粗细为 200 目。过滤得到的滤液匀速通过 LSA-5B 大孔吸附树脂。吸附结束后用 90 L 纯水淋洗树脂,以除去树脂吸附的杂质。水洗结束后用 30 L 的 60% 乙醇水溶液以 12 L/h 的流速洗脱,收集洗脱液,浓缩至 1.5 L。往没食子酸浓缩液中加入浓盐酸调 pH 至 2.2。调酸后进行结晶,温度 13 °C,时间 13 h。结晶时间到后用离心机分离得到 4.3 kg 没食子酸粗晶。用 30 kg 纯水溶解粗晶,再加入 0.5 kg 活性炭,55 °C 脱色 30 min。过滤除去活性炭,用 80°C 纯水洗活性炭 3 次,收集滤液进行二次结晶,结晶温度 13 °C,时间 13 h。离心分离得到没食子酸湿晶,烘干得 1.41 kg 晶体,经分析含量为 99.51%。

[0024] 实施例 3

[0025] 取单宁酸过柱废液 400 kg,加入 1.2 kg 明胶,充分搅拌 0.5 h,过硅藻土压滤机,所用的硅藻土粗细为 300 目。过滤得到的滤液匀速通过 LSA-21 大孔吸附树脂。吸附结束后用 160 L 纯水淋洗树脂,以除去树脂吸附的杂质。水洗结束后用 40 L 的 70% 乙醇水溶液以 20 L/h 的流速洗脱,收集洗脱液,浓缩至 2.4 L。往没食子酸浓缩液中加入硫酸调 pH 至 2.5。调酸后进行结晶,温度 15°C,时间 15 h。结晶时间到后用离心机分离得到 6.2 kg 没食子酸粗晶。用 62 kg 纯水溶解粗晶,再加入 0.93 kg 活性炭,50°C 脱色 40 min。过滤除去活性炭,用 80 °C 纯水洗活性炭 3 次,收集滤液进行二次结晶,结晶温度 15 °C,时间 15 h。

离心分离得到没食子酸湿晶,烘干得 1.95 kg 晶体,经分析含量为 99.76%。

[0026] 对比情况

[0027] 为比较本发明与传统工艺没食子酸生产方法中最常用的碱水解法的区别,下面用两个表分别加以对比。其中表 1 主要从原材料及成本方面进行比较(以制备 1kg 没食子酸计算);表 2 主要从工艺流程方面进行比较。

[0028] 表 1

[0029]

原材料	碱水解法		本发明的方法	
	重量 (kg)	价钱 (元)	重量 (kg)	价钱 (元)
单宁酸	2	80	0	0
氢氧化钠	1.5	6	0	0
浓盐酸	2	10	0.5	2.5
明胶	0	0	0.15	6
硅藻土	0	0	0.25	0.75
吸附树脂	0	0	共需 20L 树脂,但可 重复利用,折到每次 成本约 0.5 元	0.5
乙醇	0	0	9.5	72
活性炭	0.4	4	0.2	2
合计		100		83.75

[0030] 表 2

[0031]

工艺流程	碱水解法	本发明的方法
获得没食子酸的工艺流程	以单宁酸为原料，加入氢氧化钠，加热至约110℃反应生成没食子酸。此工序需在高压反应釜进行，存在一定的安全隐患及污染性，加热所需能耗高	从单宁酸生产废液用树脂富集回收获得没食子酸。减少了单宁酸生产过程中废液的排放，能耗低
调酸	用酸量大，造成废水污染度高	用酸量仅为碱水解法的1/4，废水污染度低
纯化	产品颜色深，脱色所需活性炭量大	产品颜色浅、脱色所需活性炭少

[0032] 从上表可以看出，本发明各项数据与原传统工艺相比，成本明显降低，并且对辅料的用量减少，对环境的污染也相对减少。