

# 电子级高纯没食子酸的中试工艺研究

张 薇,朱建国,徐景轶

(贵州省化工研究院,贵州 贵阳 550002)

**摘要:**在小试工艺的基础上,分析了工业没食子酸中所含杂质及存在的形式,提出了分离和纯化过程机理。采用大孔强酸性离子交换树脂和 EDTA 型螯合树脂除去没食子酸中的微量金属离子,结合重结晶的方法,中试规模制备了适合微电子工业使用的高纯没食子酸。结果表明,样品中所含各种金属离子(Na、K、Fe、Cu、Pb、Al、Cr、Zn、Mn、Ni)含量均 $\leq 0.1$  mg/kg,没食子酸质量分数 $\geq 99.5\%$ ,总收率达 75%。

**关键词:**没食子酸;纯化;离子交换树脂;中试研究

中图分类号:TQ254.4

文献标识码:B

文章编号:0253-4320(2009)05-0080-03

## Pilot scale research of electronic grade high-purity gallic acid

ZHANG Wei, ZHU Jian-guo, XU Jing-yi

(Guizhou Research Institute of Chemical Industry, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** An analysis is made to find out the impurities contained in industrial gallic acid and their existing forms on the basis of a small trial process, and the mechanism of separation and purification process is put forward. Strong acid ion-exchange resins and EDTA-chelated resin are adopted to get rid of the trace metal ions contained in gallic acid. Combined with the recrystallization method, high-purity gallic acid suitable for the microelectronics industry's use is prepared by a pilot-scale. The results show that the mass content of each metal ion (Na, K, Fe, Cu, Pb, Al, Cr, Zn, Mn and Ni) contained in the sample product is not more than 0.1 mg/kg. The purity of gallic acid is over 99.5% and the overall yield is 75%.

**Key words:** gallic acid; purification; ion-exchange resin; pilot research

没食子酸(Gallic Acid)又称鞣酸、五倍子酸,化学名称为 3,4,5-三羟基苯甲酸,是以五倍子或塔拉(Tara,国内学名刺云实,一种生长在南美秘鲁等国的豆科类植物)为原料生产的重要精细化工产品。没食子酸的应用范围很广,主要应用于有机合成、医药、染料、国防、食品和轻工业等领域。以没食子酸为原料合成的主要产品及中间体有焦性没食子酸、没食子酸酯、三羟基苯甲酰胺、三甲氧基苯甲酸、三甲氧基肉桂酸和甲氧基苄氨吡啶等<sup>[1]</sup>。随着科学技术不断发展,微电子工业对材料提出了超纯的要求。超净高纯试剂(国际上称为 Process Chemicals)是超大规模集成电路制作过程中的关键性基础化工材料之一,主要用于芯片的清洗和腐蚀,它的纯度和洁净度对集成电路的成品率、电性能及可靠性都有十分重要的影响<sup>[2]</sup>。由于高纯没食子酸具有特殊的功效,它对金属离子的络合性较强,利用此特性可除去集成电路上微量金属杂质。近年来,美国微电子工业使用高纯没食子酸清洗大规模集成电路板,其主

要质量指标为 3,4,5-三羟基苯甲酸纯度 $\geq 99.5\%$ ,金属离子 Na、K、Fe、Cu、Pb、Al、Cr、Zn、Mn、Ni 含量均 $\leq 0.1$  mg/kg,因此,除去没食子酸中的微量金属离子是制备高纯没食子酸的关键。

高纯没食子酸的研制和生产国内外相关报道较少,国内有 1 种用低碳有机极性溶剂溶解制备没食子酸,再通过强酸型和混合型阴-阳离子交换树脂柱除去其中的微量金属离子<sup>[3]</sup>;还有 1 种络合-树脂吸附相结合制备电子级没食子酸的工艺<sup>[4]</sup>。目前,国内分析纯和工业特级品没食子酸每公斤产品中含各种金属离子从几毫克到几十毫克不等,没食子酸纯度最高也仅为 99%。本文中以工业没食子酸为原料,从理论上分析了其中所含杂质及存在的形式,提出了分离和纯化过程机理,在小试工艺<sup>[5]</sup>的基础上研究了中试工艺条件。采用大孔强酸型和 EDTA 型螯合树脂串联处理,除去没食子酸中的微量金属离子,并结合重结晶的方法制备了电子级高纯没食子酸,该工艺不使用有机溶剂,且重结晶的母液可循环利用。

收稿日期:2009-01-12;修回日期:2009-03-18

基金项目:贵州省科技型中小企业创新基金项目(2001-740)

作者简介:张薇(1964-),女,大学,高级工程师,主要从事精细化工及环境影响评价工作,zp4323@sina.com。

## 1 分离和纯化过程机理

### 1.1 没食子酸中杂质及存在的形式

以五倍子或塔拉为原料生产没食子酸通常采用酸水解法、碱水解法和发酵法<sup>[6]</sup>。其工艺过程一般都经过浸提、水解、中和、过滤、活性炭脱色等一系列

化工单元生产过程,并伴随有副反应和副产物产生,物料接触酸、碱、无机盐和金属容器等,虽然经过了过滤、脱色、结晶、精制等,仍不可避免地没食子酸中残留了一定量的金属离子,未反应完全的单宁酸、副产物焦性没食子酸等其他杂质,没食子酸纯度只能达到 98.5% ~ 99.0% (见表 1)。

表 1 工业没食子酸中金属离子含量及产品纯度分析

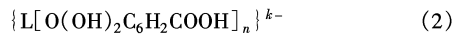
原料来源	没食子酸 纯度/%	金属离子含量/mg·kg <sup>-1</sup>									
		Na	K	Fe	Al	Zn	Cr	Ni	Mn	Cu	Pb
遵义林源化工有限公司(酸法)	98.5	36.5	2.11	5.43	0.37	0.35	0.21	0.18	0.07	0.15	0.12
凯里林化厂(发酵法)	99.0	2.30	12.80	8.09	0.76	0.76	0.33	0.16	0.02	0.09	0.08

### 1.2 分离和纯化过程机理

没食子酸分子中的多元活性官能团,具有配位电对和极性离子键的特性,使得多种金属离子能以各自适宜的化学键(如络合配位键和离子键等)较强地与没食子酸结合形成化合物。其形式如式(1)、(2):

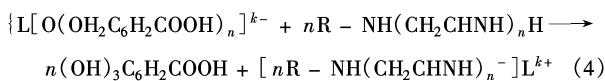
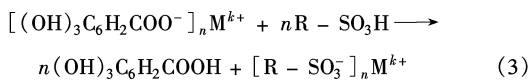


式中 M 为金属离子,  $n = k, k = 1, 2, 3$



式中 L 为络合金属离子,  $n = 4, 6, k = n/2$

在常规生产工艺中,这些金属离子很难除去,当有比没食子酸分子对它具有更强结合力的条件出现时,这些金属离子也可以转移到新的结合物上,使之脱离没食子酸分子。例如,在体系中加入各种选择性较强的离子交换树脂,即可将金属离子结合到离子交换树脂上,反应式如式(3)、(4):



结合了金属离子的树脂用数倍于金属离子的 H<sup>+</sup> 进行置换再生,重复利用<sup>[7]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 主要药品及仪器设备

工业没食子酸,遵义林源化工有限公司;盐酸、氢氧化钠均为优级纯;大孔强酸型树脂(D72)、EDTA型螯合树脂(D401),南开大学化工厂;纯水(电阻率优于 10 MΩ);PE603 原子吸收光谱仪,美国热电公司;100 L 搪玻璃釜、10 cm × 200 cm 搪玻璃交换柱,重庆中州化工机械有限公司。

### 2.2 中试制备工艺

没食子酸是白色或淡黄色晶体,通常是以一水合物的形式存在。利用没食子酸溶于热水,微溶于冷水的特性,采用重结晶的方法提纯没食子酸,同时采用 2 组不同结构的离子交换树脂串联使用,除去其中的金属离子。工艺流程:工业没食子酸→加热溶解→冷却结晶→过滤→晶体(母液浓缩回收没食子酸)→加热溶解→大孔强酸型树脂→EDTA 型螯合树脂→冷却结晶→过滤→晶体(母液返回前工序)→真空干燥→高纯度没食子酸。

(1)树脂的预处理。分别取 D72 型和 D401 树脂各 8 000 mL 用 5% 盐酸(质量分数,下同)和 5% NaOH 碱液(质量分数,下同)溶液交替处理 3 次,酸碱处理之间用 5 倍树脂体积的去离子水洗涤,每次酸碱用量为树脂体积的 2 倍,最后一次处理过程用 2 倍的 5% 盐酸,使树脂从 Na 型转成 H 型,再用去离子水洗至中性。

(2)树脂的装柱及交换速度。将已处理过的树脂带水装柱,装柱时应防止树脂内产生气泡,因为有气泡存在会引起交换液的滞留,影响交换质量及交换速度。树脂的填装量为柱长的 1/2 ~ 2/3 位置,交换速度通常控制在 200 ~ 400 mL/min。

(3)树脂的再生。将使用过的树脂分别用去离子水洗涤,流速控制在 200 mL/min,洗至交换柱内无没食子酸时为止。检测 pH 为中性,再用 15% HCl 再生,流速控制在 100 ~ 200 mL/min,再生完后,用去离子水洗涤至中性备用。

### 2.3 工艺放大实验

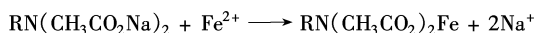
把 15 kg 没食子酸、70 kg 纯水投入到 100 L 搪瓷反应釜中加热溶解,加热温度为 70 ~ 80℃,待没食子酸完全溶解后,过滤除去不溶物,然后冷却结晶,结晶温度一般为 0 ~ 10℃。之后把晶体抽滤出

来,结晶母液经浓缩后回收没食子酸,晶体加入纯水溶解后,依次通过已预处理的离子交换树脂,流速控制在 200~400 mL/min。通过树脂处理后的没食子酸溶液,冷却结晶,抽滤,把抽滤后的晶体置于真空烘箱干燥,干燥温度为 80~90℃,干燥时间 6~8 h,烘干后共得产物 11.2 kg,总收率 75%。

表 2 高纯没食子酸中试样品质量分析结果

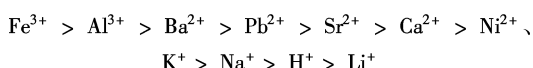
没食子酸质量分数/%	金属离子含量/mg·kg <sup>-1</sup>									
	Fe	Na	K	Cu	Al	Cr	Zn	Ni	Mn	Pb
≥99.5	0.10	0.08	0.07	0.02	0.08	0.01	0.06	0.03	0.01	0.01

对于含有多种微量金属离子的没食子酸溶液来说,由于各种离子与没食子酸的相互作用不同,以及在通过树脂时对树脂的亲合力不同,其被除去的难易程度亦不相同。在质量指标规定的 10 种金属离子中,Fe、Al、Na、K 较难除去,尤其是铁离子最难除掉,因为铁能与没食子酸形成稳定的络合物。为了破坏这种稳定的络合物,采用大孔强酸型和 EDTA 型螯合树脂串联处理除去没食子酸中的 Fe、Al、Na、K 等微量金属离子。螯合树脂具有螯合基团,相当于大分子螯合试剂,有螯合分离的能力<sup>[8]</sup>:

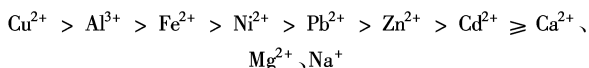


大孔树脂具有孔隙多、离子扩散速度和交换速度快(比凝胶型树脂快约 10 倍)、耐溶胀及耐温度变化;可通过分子间的范德华引力产生分子吸附作用,对有机大分子物质较易吸附和交换。D72 型和 D401 型树脂在稀溶液中对金属离子的选择性顺序为:

#### D72 型树脂



#### D401 型树脂



当所选择的离子交换树脂的功能基对没食子酸溶液中的金属离子具有更强的亲合力时,这些金属离子就可以转移到离子交换树脂,从而达到除去金属离子的目的。

### 3.2 溶解和结晶温度的影响

没食子酸是热敏性物质,成品具有怕氧、避光、避高温的特点。溶解温度过高,容易导致没食子酸色泽加深,溶解温度一般为 70~80℃ 为宜;结晶温度一般为 0~10℃。温度过高,没食子酸容易随母液流失;温度低于 0℃,过滤后造成没食子酸晶体含水量太高。

### 3.3 设备的选型和材质

在没食子酸的加热溶解、冷却结晶、过滤蒸发及

## 3 结果及讨论

### 3.1 离子交换树脂对金属离子的选择性

中试样品经中国科学院地球化学研究所资源环境测试分析中心检测,达到高纯度没食子酸质量要求(见表 2),其他技术指标符合 GB 5309—1985 标准。

离子交换树脂处理过程中,为了避免金属离子的介入,中试工艺中的反应罐、冷凝器、蒸发器和离子交换树脂柱均选择搪玻璃材质的设备,它具有玻璃化学稳定性和钢制容器承压能力的双重优点。其他辅助设备均为内衬聚丙烯材质。

## 4 结语

从理论上分析研究了没食子酸中所含杂质及存在的形式,提出了分离和纯化过程机理。采用大孔强酸型和 EDTA 型螯合树脂串联处理的方法,除去工业没食子酸中的微量金属离子,结合重结晶的方法制备高纯没食子酸(各种金属离子含量均 ≤ 0.1 mg/kg,没食子酸纯度 ≥ 99.5%);工艺条件:溶解温度 70~80℃,结晶温度为 0~10℃。该工艺具有操作方便,产品得率高(没食子酸收率 ≥ 75%)、母液可浓缩回收没食子酸等优点。它对于提高我国五倍子深加工技术,开发高附加值产品具有重要价值。

**致谢:**样品分析测试由中国科学院地球化学研究所资源环境测试分析中心主任莫德明研究员完成,特此致谢。

## 参考文献

- [1] 张宗和. 五倍子加工及利用[M]. 北京:中国林业出版社,1991:140-158.
- [2] 沈哲瑜. 超大规模集成电路的重要支撑材料—超净高纯试剂[J]. 中国集成电路,2008(3):70-73.
- [3] 张宗和,仲崇茂,黄嘉玲,等. 没食子酸除微量金属杂质的精制:中国,1887842[P].2007-01-03.
- [4] 吕秀阳,吕丽. 络合-树脂吸附结合法制备电子级没食子酸:中国,101024610[P].2007-08-09.
- [5] 张薇,张强,马福波,等. 高纯度没食子酸的研究[J]. 贵州工业大学学报,2000,29(3):70-73.
- [6] 陈箭鸿. 我国没食子单宁化学利用现状与展望[J]. 林产化学与工业,2006,20(2):71-87.
- [7] 李洲. 分离技术的进展[J]. 化工进展,1993(1):17-22.
- [8] 钱庭宝,刘维琳. 离子交换树脂应用手册[M]. 天津:南开大学出版社,1986:4-10,662-665. ■