

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610124388.1

[51] Int. Cl.

C07C 59/245 (2006.01)

C07C 51/41 (2006.01)

A23L 3/3508 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1995005A

[22] 申请日 2006.12.25

[21] 申请号 200610124388.1

[71] 申请人 广东西陇化工有限公司

地址 515000 广东省汕头市潮汕路西陇中街 2 号

共同申请人 汕头市西陇化工厂有限公司

[72] 发明人 黄伟鹏 刘志平 庄景发 赵书煌
肖克强 牛友斌

[74] 专利代理机构 汕头市高科专利事务所
代理人 王少明

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

柠檬酸亚锡二钠的制备方法

[57] 摘要

本发明公开一种柠檬酸亚锡二钠的制备方法，首先在水介质中制备柠檬酸二亚锡沉淀，将柠檬酸二亚锡在乙醇介质中，和柠檬酸反应后转化成柠檬酸亚锡，再与氢氧化钠乙醇溶液，柠檬酸亚锡转化成柠檬酸亚锡二钠沉淀，过滤、烘干得到疏松的柠檬酸亚锡二钠白色粉末状固体，或者由柠檬酸三亚锡和柠檬酸三钠复合制备一种与柠檬酸亚锡二钠等效的组合物，该组合物溶于水后转化成柠檬酸亚锡二钠。本发明简化生产步骤，降低能耗，提高柠檬酸亚锡二钠固体产品的品质和外观。

1. 一种柠檬酸亚锡二钠的制备方法, 包括下列步骤:

A. 将氯化亚锡溶于水中, 于 35~60℃搅拌下加入氢氧化钠水溶液至反应体系的 pH 值为 8~10;

B. 在上述反应体系中按氯化亚锡与柠檬酸摩尔比 1:0.45~0.55 的比例加入柠檬酸水溶液, 保温 40~55℃, 搅拌 0.5~10 小时, 再冷至室温, 过滤、洗涤除去氯化钠, 制得柠檬酸二亚锡沉淀物;

C. 将上述柠檬酸二亚锡按重量比 1:1.5~4 的比例加入乙醇, 均匀搅拌后于 40~65℃加入与步骤 B 等量柠檬酸的柠檬酸, 继续搅拌 0.5~10 小时, 柠檬酸二亚锡转化为柠檬酸亚锡;

D. 步骤 C 的体系中加入氢氧化钠的乙醇溶液, 温度保持 50~70℃, 搅拌 1~10 小时, 冷至室温, 过滤, 固体烘干, 得柠檬酸亚锡二钠产物。

2. 权利要求 1 所述的柠檬酸亚锡二钠的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 A 在金属锡粉存在下将氯化亚锡溶解在 60~100℃热水中。

3. 权利要求 1 所述的柠檬酸亚锡二钠的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 A 中, 加入氢氧化钠水溶液至反应体系的 pH 值为 8.5~9.5;

4. 权利要求 1 所述的柠檬酸亚锡二钠的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 C 中, 加入柠檬酸的反应温度为 45~55℃。

5. 权利要求 1 所述的柠檬酸亚锡二钠的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 C 中, 乙醇的含水量小于 15%。

6. 权利要求 5 所述的柠檬酸亚锡二钠的制备方法, 其特征在于, 所述乙醇的含水量小于 5%。

7. 权利要求 1 所述的柠檬酸亚锡二钠的制备方法, 其特征在于, 其中步骤 D 中, 反应温度为 55~60℃。

8. 一种柠檬酸亚锡二钠的制备方法, 其特征在于, 包括下列步骤:

A. 将氯化亚锡溶于水中，于 40~55℃搅拌下加入氢氧化钠水溶液至反应体系的 pH 值为 8~10；

B. 在上述体系中按氯化亚锡与柠檬酸的摩尔比 3 : 0.9~1.0 的比例柠檬酸水溶液，加完后继续搅拌 0.5~3 小时，冷至室温，过滤、洗涤，固态物在 20~60℃下真空烘干，粉碎；

C. 步骤 B 所得固体物与柠檬酸三钠粉末混合，按重量比 1.1~1.2 : 1 的比例混合、搅拌、研磨 5~30 分钟，制得柠檬酸亚锡二钠等效组合物，该组合物在使用时加水转化为柠檬酸亚锡二钠。

9. 权利要求 8 所述柠檬酸亚锡二钠制备方法，其特征在于，所述柠檬酸三钠是无水柠檬酸三钠，由二水柠檬酸三钠经烘干脱水后制备。

10. 权利要求 7 所述柠檬酸亚锡二钠制备方法，其特征在于，其中步骤 C 固体物与柠檬酸三钠的混合研磨时间为 10~15 分钟。

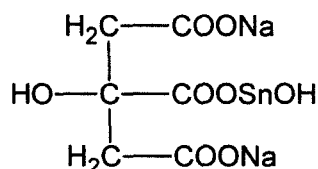
柠檬酸亚锡二钠的制备方法

技术领域

本发明涉及一种食品添加剂的制备方法，具体是柠檬酸亚锡二钠的制备方法。

背景技术

柠檬酸亚锡二钠又名柠檬酸亚锡酸二钠、柠檬酸亚锡钠、8301 护色剂，分子式 $C_6H_6O_8SnNa_2$ ，分子量 370.79，结构式如下：



柠檬酸亚锡二钠为白色粉状固体，极易溶于水，易吸湿潮解，极易氧化。熔点为 $250^{\circ}C$ （分解）， $260^{\circ}C$ 开始变黄， $283^{\circ}C$ 变成棕色。小鼠口服的 LD_{50} 为 $2700mg/Kg$ ，致突、致畸试验为阴性，属微毒性化学品。本品有强还原性，在食品添加剂中作为抗氧化剂、防腐剂和护色剂。根据 2003-05-28 修订的《食品添加剂使用卫生标准》(GB2760-1996)，柠檬酸亚锡二钠适用于蘑菇、苹果、柠檬、板栗、银杏、青梅、百合、柑橘、核桃、芦笋、青豆、荔枝、胡萝卜、甜菜根、果汁等果蔬罐头食品，因此是一种应用广泛的食品添加剂。柠檬酸亚锡二钠之所以能发挥抗氧化、防腐和护色作用，保持食品的色质与风味的原理是基于其能逐渐消耗罐头中残余氧气， Sn^{2+} 被氧化成 Sn^{4+} 。由于其毒性低，能安全有效地替代含硫护色剂，而且护色效果优于含硫化合物。

柠檬酸亚锡二钠作为食品添加剂在国外就已得到广泛使用。但至今国外专利或公开的资料均无柠檬酸亚锡二钠的制备方法介绍。中国食品添加剂产业网 (www.faic.cn) 在稳定和凝固剂一栏中简单介绍了柠檬酸亚锡二钠制备方法，是由氯化亚锡、柠檬酸与氢氧化钠反应制得。但从氯化亚锡为原料制

备柠檬酸亚锡二钠有两大缺点，一是氯化钠含量高；其次是容易获得大量难溶于水的固体物质，所得产物难以达到标准的要求。

凌关庭主编的《食品添加剂手册》第二版提到的制法为先由柠檬酸、氯化亚锡和氢氧化钠生成柠檬酸二亚锡沉淀，再加氢氧化钠和柠檬酸反应后，得柠檬酸亚锡二钠水溶液，经真空浓缩、滤去不溶物后真空干燥而成。此法虽然可以解决产物中氯离子高的问题，但由于柠檬酸亚锡二钠很难结晶，柠檬酸亚锡二钠溶液的浓缩一定要到完全干燥才能拿出块状固体，经粉碎后才能得到无定形粉末，产物在干燥过程中粘壁很严重，产品取出较困难，而且大量水分的蒸发能耗极大。《食品添加剂手册》提及的方法由于经历浓缩过程，由于氧化的原因，水不溶物通常也难以达到中国企标的要求。

发明内容

本发明的目的在于克服上述缺陷，提供一种获得柠檬酸亚锡二钠结晶沉淀的方法，从而简化生产步骤、降低能耗、提高产品品质的柠檬酸亚锡二钠固体粉末生产方法。

为实现上述目的，本发明首先在水介质中制备柠檬酸二亚锡沉淀，将柠檬酸二亚锡在乙醇介质中，由于柠檬酸二亚锡在乙醇的溶解度大于柠檬酸亚锡，柠檬酸亚锡在乙醇的溶解度大于柠檬酸亚锡二钠，将柠檬酸二亚锡和柠檬酸在乙醇介质中反应后，柠檬酸二亚锡逐步溶解而转化成柠檬酸亚锡，再与氢氧化钠乙醇溶液，柠檬酸亚锡转化成柠檬酸亚锡二钠，沉淀物过滤、烘干后得到疏松的柠檬酸亚锡二钠白色粉末状固体。具体的包括以下步骤：

A. 将氯化亚锡溶于水中，于 35~60℃搅拌下加入氢氧化钠水溶液至反应体系的 pH 值为 8~10；

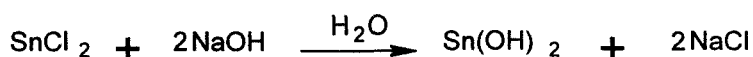
B. 在上述反应体系中按氯化亚锡与柠檬酸摩尔比 1：0.45~0.55 的比例加入柠檬酸水溶液，保温 40~55℃，搅拌 0.5~10 小时，再冷至室温，过滤、

洗涤除去氯化钠，制得柠檬酸二亚锡沉淀物；

C. 将上述柠檬酸二亚锡按重量比 1 : 1.5~4 的比例加入乙醇，搅拌均匀后于 40~65℃加入与步骤 B 等量柠檬酸的柠檬酸，继续搅拌 0.5~10 小时，柠檬酸二亚锡转化为柠檬酸亚锡；

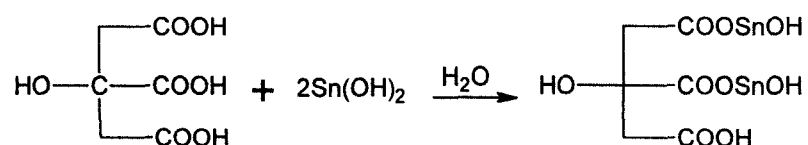
D. 步骤 C 的体系中加入氢氧化钠的乙醇溶液，温度保持 50~70℃，搅拌 1~10 小时，冷至室温，过滤，固体烘干，得柠檬酸亚锡二钠产物。

步骤 A 中发生的化学反应为：

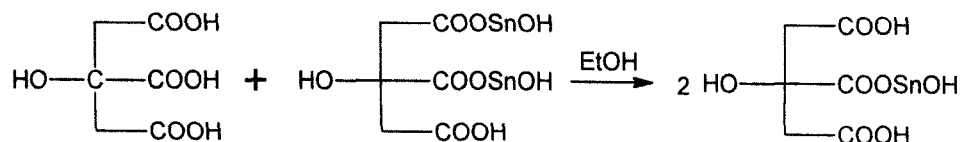


为防止亚锡的氧化和加速溶解过程，在氯化亚锡最好溶解在 60~100℃热水中，并在热水中加入少量的金属锡粉。加入氢氧化钠溶液进行反应时，体系 pH 值优选 8.5~9.5，更优选是 8.5~9，体系温度优选是 40~55℃。

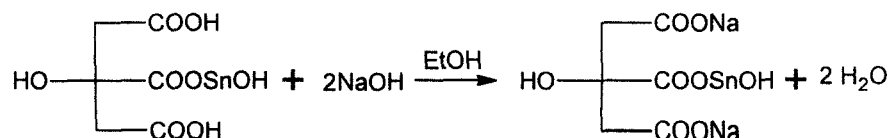
步骤 A 中生成的氢氧化亚锡是絮状固体，充分分散在反应体系中成为悬乳液，因此可以直接在步骤 B 中与柠檬酸反应，生成柠檬酸二亚锡沉淀。柠檬酸二亚锡同样是不溶于水的固体，但容易过滤，通过过滤、洗涤可以方便地除去生成的氯化钠。步骤 B 发生的化学反应为：



步骤 C 中，加入柠檬酸的反应温度优选为 45~55℃。乙醇的含水量最好小于 15%，优选的含水量小于 5%。步骤 C 发生的化学反应为：



步骤 D 发生的化学反应为：



由于柠檬酸二亚锡不溶于水，但在乙醇中有较大的溶解度，而柠檬酸亚锡二钠在水中的溶解度很大，而在乙醇中的溶解度很小，因此可直接从乙醇反应液中形成固体析出，使后续过滤，烘干工艺十分简单，得到的柠檬酸亚锡二钠产物为疏松的白色粉末状固体，产品外观比较优美。

本发明的另一制备方法是制备一种与柠檬酸亚锡二钠等效的组合物，该组合物溶于水后转化成柠檬酸亚锡二钠。该方法包括下列步骤：

A. 将氯化亚锡溶于水中，于 40~55℃ 搅拌下加入氢氧化钠水溶液至反应体系的 pH 值为 8~10；

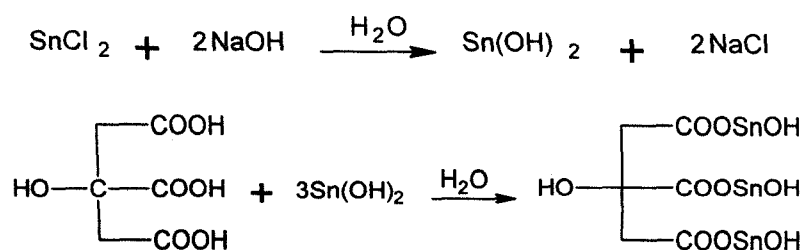
B. 在上述体系中按氯化亚锡与柠檬酸的摩尔比 3 : 0.9~1.1 的比例柠檬酸水溶液，加完后继续搅拌 0.5~3 小时，冷至室温，过滤、洗涤，固态物在 20~60℃ 下真空烘干，粉碎；

C. 步骤 B 所得固体物与柠檬酸三钠粉末混合，按重量比 1.1~1.2 : 1 的比例混合、搅拌、研磨 5~30 分钟，制得柠檬酸亚锡二钠等效组合物，该组合物的使用时加水转化为柠檬酸亚锡二钠。

上述柠檬酸三钠优选无水柠檬酸三钠，可以由二水柠檬酸三钠经烘干脱水后制备。

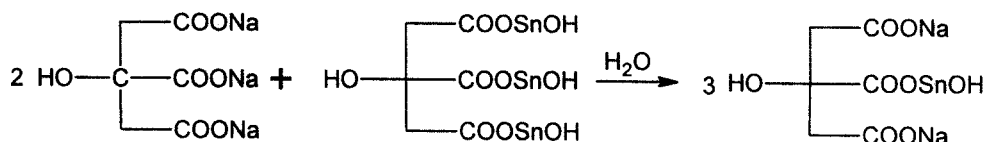
上述固体物与柠檬酸三钠的混合研磨时间优选 10-15 分钟。

上述固体物经分析是柠檬酸三亚锡，固体物的制备中化学反应为：



柠檬酸三亚锡虽不溶于水，但在柠檬酸三钠存在下，很容易转化为柠檬

酸亚锡二钠而溶于水。将柠檬酸三亚锡与柠檬酸三钠复合水溶后经检验，理化指标与柠檬酸亚锡二钠水溶液完全相同，因此可代替柠檬酸亚锡二钠在水性体系中使用，制造方法更为简单。在水性体系中，柠檬酸三亚锡与柠檬酸三钠发生如下转化：



本发明方法制造的产品纯度高，不含氯化钠，水不溶物含量低，避免了较困难的生产操作和投入较大的真空浓缩设备的配制，大大降低能耗，所得产物的外观、流动性和水不溶物均优于浓缩法。

具体实施方式

实施例 1:

将 160 克氢氧化钠搅拌下溶于 500mL 纯水，过滤后备用。称取 450 克氯化亚锡溶于 250 克 80℃ 的热水，加入 0.5 克金属锡粉，保温搅拌反应半小时，热过滤。于 50℃ 搅拌下将澄清氢氧化钠溶液加入氯化亚锡滤液中，至体系的 pH 值为 9，制得氢氧化亚锡悬浮物。50℃ 下加入 210 克柠檬酸溶于 150 克纯水的溶液，加完后继续搅拌反应 1 小时，冷至室温，离心过滤、洗涤除去氯化钠后，尽量将水离心脱干，制得柠檬酸二亚锡中间体。将湿的柠檬酸二亚锡加入 1000mL 95% 乙醇中，搅拌均匀后于 50℃ 加入 210 克柠檬酸，继续搅拌反应 1 小时，再加入 160 克氢氧化钠溶于 1500mL 95% 乙醇的溶液，加完后 60℃ 继续搅拌 2 小时。然后冷至室温，离心过滤，烘干，得 710 克固体产物。固体产物经元素分析和化学性质检验，与柠檬酸亚锡二钠完全相同，因此可以确定固体物是柠檬酸亚锡二钠。产品理化指标分析结果如下：

外观:	疏松的白色粉末状固体;
锡含量 (重量%):	30.8;

砷（以 As 计，重量%）：	0.00005；
重金属（以 Pb 计，重量%）：	0.0002；
水不溶物（重量%）：	0.001；
氯（以 Cl^- 计，重量%）：	0.005。

实施例 2：

将 240 克氢氧化钠搅拌下溶于 750mL 纯水，过滤后备用。称取 677 克氯化亚锡溶于 380 克 80℃ 的热水，加入 0.8 克金属锡粉，保温搅拌反应半小时，热过滤。于 50℃ 搅拌下将澄清氢氧化钠溶液加入氯化亚锡滤液中，至体系的 pH 值为 9，制得氢氧化亚锡悬浮物。50℃ 下加入 210 克柠檬酸溶于 150 克纯水的溶液，加完后继续搅拌反应 1 小时，冷至室温，离心过滤、洗涤除去氯化钠后，尽量将水离心摔干，由于氢氧化亚锡悬浮物粒度极小，在过滤中部分没有转化的氢氧化锡也被过滤掉，得到的固体物在 55℃ 下真空烘干，得白色固体产物 570-580 克，粉碎备用。将无水柠檬酸三钠粉碎，以柠檬酸三亚锡与无水柠檬酸三钠重量比 1.1~1.2：1 的比例混合研磨 10-15 分钟，即得柠檬酸亚锡二钠复配型产物。产物溶于水后经检验化学性质和使用效果与柠檬酸亚锡二钠水溶液完全相同，产品理化指标分析结果为：

外观：	疏松的白色粉末状固体；
锡含量（重量%）：	30.2；
砷（以 As 计，重量%）：	0.00006；
重金属（以 Pb 计，重量%）：	0.00016；
水不溶物（重量%）：	0.0012；
氯（以 Cl^- 计，重量%）：	0.004。