[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 59/265
C25B 3/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99119538.8

[45]授权公告日 2002 年 5 月 22 日

[11]授权公告号 CN 1085196C

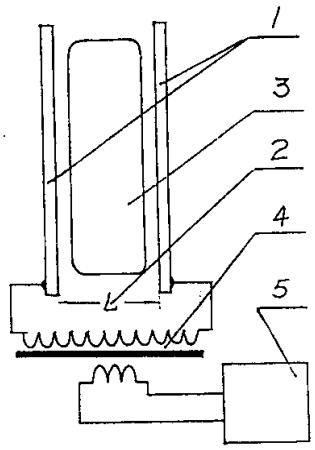
[22]申请日 1999.9.2
[21]申请号 99119538.8
[73]专利权人 邹纪平
地址 100080 北京市海淀区中关村 817(乙)楼 302 室
共同专利权人 邹大纲
[72]发明人 邹纪平 邹大纲
[56]参考文献
CN1066443A 1992.11.25 C07C59/265
审查员 罗 玲

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 活性柠檬酸钙、其合成方法以及合成用的装置

[57]摘要

本发明涉及柠檬酸钙的合成方法和专用装置,特别是涉及使用高 能物理手段对含有结晶水的柠檬酸钙分子强化其合成的一种方法和装 置。柠檬酸钙是螯合物,在生命体内是重要物质,为了增加柠檬酸钙 的活性,在其合成过程中,外加超高压交变强电场进行强化,改变了分子空间构型,使配位化合物外界离子的结合弱化,从而导致溶解度 增大,由此增加了柠檬酸钙在生物体内的活性。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种合成活性柠檬酸钙的方法，其特征在于将含结晶水的柠檬酸钙装入绝缘容器内，并置于两平行金属极板所形成的 80—110KV 超高压、频率为 380—450Hz、极板距离为 10—20 厘米的交变强电场中，进行强化.

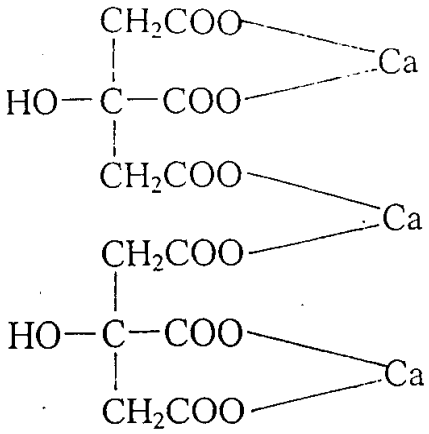
2. 一种权利要求 1 所述活性柠檬酸钙合成方法所用的专用装置，它包括两块平行的金属极板 1，绝缘容器 3，升压变压器 4，变压器 4 连接有方波脉冲发生器 5，其特征在于绝缘容器 3 放置在两块平行的金属电极板 1 之间，金属电极板上的超高电压由升压变压器 4 供给。

说　　明　　书

活性柠檬酸钙、其合成方法以及合成用的装置

本发明涉及活性柠檬酸钙的合成方法和装置，以及由此合成方法得到的活性柠檬酸钙。具体讲，本发明涉及使用高能物理手段对含有结晶水的柠檬酸钙进行强化，合成其活性形式的一种方法及其专用装置。

柠檬酸钙原是精细化学工业制取柠檬酸工艺中提纯柠檬酸的一种中间产物。国内外大多数工厂都采用钙盐法从柠檬酸发酵液中提取柠檬酸。例如，宋启煌主编、化学工业出版社出版的《精细化工工艺学》一书中具体描述了这种钙盐法，该法“一般采用高温中和，先将柠檬酸滤液加热到 80℃，再加入碳酸钙，也可用石灰乳。中和终点的 pH 值为 5.0～5.5，滴定残酸为 0.2%，80℃保温 0.5 小时，然后放入真空吸滤桶中洗糖，用 80℃热水翻洗多次”，随后再通过酸解、脱色、浓缩、结晶等工艺得到柠檬酸。现已发现，柠檬酸钙在食品添加剂中具有螯合剂、钙营养强化剂、缓冲剂、凝固剂等作用、从而使得柠檬酸钙已经成为食品工业中一个独立的品种，并且大多采用下述制法：将柠檬酸水溶液用石灰或碳酸钙中和，生成的沉淀过滤洗净后，干燥即可（参见《食品添加剂手册》，第二版，化学工业出版社，凌关庭主编，1997 年）。上述制取方法是在自然条件下合成的，分子量为 570.50，分子式是：$Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$，结构式如式（1）所示：



（1）

性状：白色细粉、无臭、稍有吸湿性。极难溶于水（0.095g/100mL，25℃），几乎不溶于乙醇（0.0089g/100mL，25℃），结晶水加热至 100℃时逐渐失去，120℃时完全失去。室温（20℃）下，在含 10%HCI 的 10mL 稀盐酸液中，柠檬酸钙的最大溶解量是 5000mg，解离方程是：$Ca(CaCit)_2 \rightarrow Ca^{2+}+2CaCit^-$，（其中的 Cit 为柠檬酸的缩写）。柠檬酸钙在生物体内是重要物质，可以用于人体补钙。为了增加柠檬酸钙在生物体内的活性，希望提高柠檬酸钙在稀盐酸中的最大溶解量。然而，在自然条件下合成的柠檬酸钙很难达到这一点。

本发明一方面提供了一种使用外加超高压、交变强电场来强化柠檬酸钙分子合成活性柠檬酸钙的方法及该方法的专用装置。通过高能场调整螯合物内界的配合位置，从而增加了柠檬酸钙分子的活性。

本发明的另一方面提供了按上述方法得到的活性柠檬酸钙。

本发明的活性柠檬酸钙的合成按照下述方式进行：将含结晶水的干燥柠檬酸钙加入到绝缘容器内，也可以将中和终点、pH 值为 5.0～5.5、80℃温度的含结晶水的潮湿柠檬酸钙无需干燥直接加入到绝缘容器内，然后将该绝缘容器放置在两平行金属极板中间，在两极板之间通入超高压，该超高压可以为 80－110KV，使其形成频率为 380－450Hz 的交变强电场，在这样的高能物理场中进行强化（强化时间通常为 60－90 分钟），从而活化柠檬酸钙分子。柠檬酸钙是配位化合物中的螯合物，在人为高能变化电场影响下，配合物的内界中心离子与配合体之间改变了空间构型（或称改变了螯合分支），这样就影响了配合物外界的离子与内界的配合位置，使得外界离子的结合相对弱化。

下面结合附图对本发明合成方法用的装置进行详细说明。

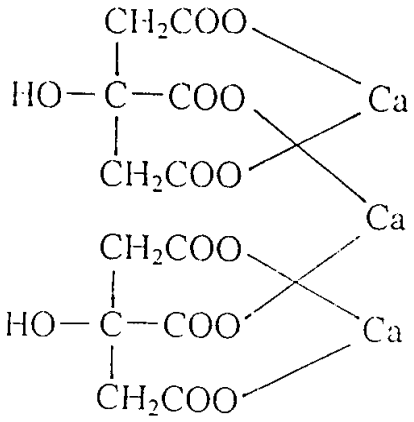
图 1 是本发明装置的主视结构示意图。

参见图 1，本发明合成活性柠檬酸钙的装置结构为：包括两块平行的金属电极板 1，在两块电极板 1 之间放有绝缘容器 3，向电极板供给超高压电压的升压变压器 4，变压器 4 连接有方波脉冲发生器 5。

在上述本发明装置中，金属电极板可以是任何导电金属板，如铜板、铁板、锌板、银板等，但通常使用导电性能良好、价格又不是特别昂贵的

铜板。每块金属板的面积为 $1M^2$，厚度为 5mm。两板之间的平行距离 2 所表示的 L 等于 10－20cm，优选为 15cm，其数值的改变将影响电极间的电场强度，因此距离 2 所表示的 L 不宜超出上述范围。3 是装含结晶水的柠檬酸钙的容器，该容器必须是由绝缘材料制成的，例如，可以由玻璃、陶瓷、塑料等材料制成，不过优选玻璃容器，并且该容器无需密封。容器的宽度必须小于 2 所示 L 的宽度，并应能在两极板之间自由移动。容器 3 与极板 1 之间平行的面积要小于极板面积，也就是说要在极板所形成的电场之内。4 是升压变压器，负责向两极板 1 施加交变电压（超高压）80－110KV，优选 100KV，使其形成频率为 380－450Hz 的交变强电场。5 是方波脉冲发生器，采用开关型斩波器即可，占空比为 0.5。

按照上述方法强化合成的活性柠檬酸钙分子，分子式不变，分子量也不变，在水中的溶解，基本上无变化，但在稀盐酸中的溶解，与强化前不同：室温（20℃）下，在含 10%氯化氢的稀盐酸液 10mL 中，本发明活性柠檬酸钙的最大溶解量可达到 10000mg。据此认为按照本发明方法得到的活性柠檬酸钙的分子结构如下式（2）所示：



（2）

因此，在保证柠檬酸钙原有基本性质不变的情况下，从而增加了柠檬酸钙在生物体内的活性。这样，本发明的活性柠檬酸钙特别适宜用作食品添加剂，补钙剂等各种用途。

下面，结合实施例，对本发明作进一步说明，但应当理解，这些实施例仅用于说明本发明而不是限制本发明的范围。

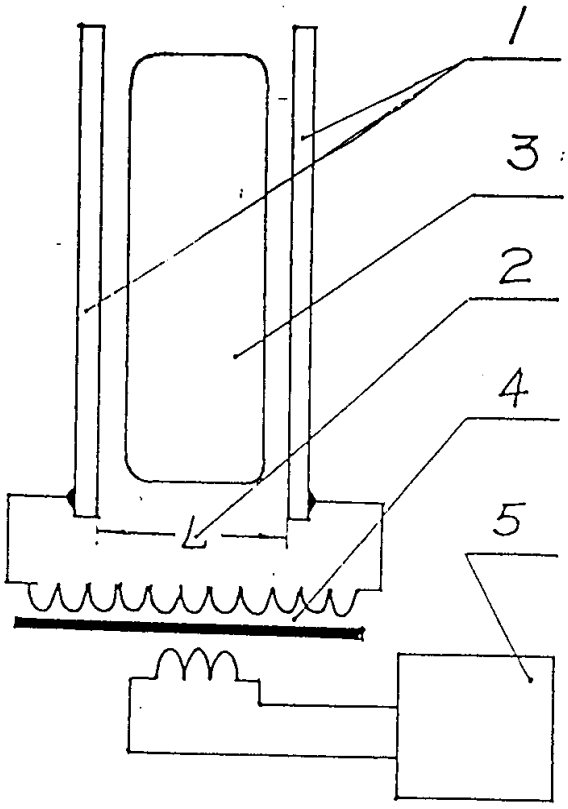
实施例 1

将含结晶水的柠檬酸钙（20g）[该柠檬酸钙按照宋启煌主编、化学工业出版社出版的《精细化工工艺学》一书第 157 页所述方法制备]在室温下放入到敞口的玻璃绝缘容器内，然后将该绝缘容器置于两块铜极板之间，每块面积均为 $1M^2$，铜板厚度为 5mm。两极板间的距离 L 为 15cm。向两极板 1 所加交变电压为 100KV，频率为 400Hz，功率 8KW。方波脉冲发生器 5 的占空比为 0.5，频率为 400Hz，功率为 10KW。将上述柠檬酸钙在这样的高能物理场中强化 70 分钟。随后关闭电压，取出玻璃绝缘器，冷却至室温干燥后称重其中的柠檬酸钙，发现柠檬酸钙重量未发生变化，这说明柠檬酸钙的组成未发生变化。

实施例 2

将中和终点、pH 为 5.0～5.5、80℃的含结晶水的柠檬酸钙（20g，该重量是将所述柠檬酸钙冷却至室温后的干重）[该柠檬酸钙按照宋启煌主编、化学工业出版社出版的《精细化工工艺学》一书第 157 页所述方法制备]放入到敞口的玻璃绝缘容器内，然后将该绝缘容器置于两块铜极板之间，每块面积均为 $1M^2$，铜板厚度为 5mm。两极板间的距离 L 为 15cm。向两极板 1 所加交变电压为 100KV，频率为 400Hz，功率 8KW。方波脉冲发生器 5 的占空比为 0.5，频率为 400Hz，功率为 10KW。将上述柠檬酸钙在这样的高能物理场中强化 70 分钟。随后关闭电压，取出玻璃绝缘器，冷却至室温干燥后称重其中的柠檬酸钙，发现柠檬酸钙重量未发生变化。

说 明 书 附 图



图（1）