



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103664578 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201310676508. 9

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. REGISTRY ;RN

(22) 申请日 2013. 12. 11

93302-89-7. 《STN on the web》. 1984, 1-8.

(73) 专利权人 东南大学

审查员 范鑫鑫

地址 210096 江苏省南京市玄武区四牌楼 2 号

(72) 发明人 王怡红 魏术海 康丽红 李新辈
章仟益

(74) 专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所
(普通合伙) 32249

代理人 冯慧

(51) Int. Cl.

C07C 59/255 (2006. 01)

C07C 51/41 (2006. 01)

C01B 3/26 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3152863 A, 1964. 10. 13, 权利要求 1、6.

US 3152863 A, 1964. 10. 13, 权利要求 1、6.

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种酒石酸复盐及其制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种酒石酸复盐及其制备和应用。一种酒石酸复盐, 为 L- 酒石酸、D- 酒石酸、内消旋酒石酸、外消旋酒石酸中的任一种或任几种的混合物、亚铁盐与铵盐和 / 或钙盐形成的复盐; 其中, Fe^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 0. 2 ~ 2; 铵根离子与酒石酸的摩尔比为 0. 5 ~ 3; Ca^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 0. 2 ~ 3。该复盐的原料易得, 制备方法操作简单, 产率高, 对人体没有安全隐患, 对环境无污染, 能应用为盐类的防结块剂, 其添加量少, 为 0. 01%-0. 1%。

1. 一种酒石酸复盐,其特征在于,为 L-酒石酸、D-酒石酸、内消旋酒石酸、外消旋酒石酸中的任一种或任几种的混合物、亚铁盐与铵盐和钙盐形成的复盐;或者为 L-酒石酸、D-酒石酸、内消旋酒石酸、外消旋酒石酸中的任一种或任几种的混合物、亚铁盐与钙盐形成的复盐;其中, Fe^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 $0.2 \sim 2$;铵根离子与酒石酸的摩尔比为 $0.5 \sim 3$; Ca^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 $0.2 \sim 3$;所述的亚铁盐为 FeCl_2 或 FeSO_4 ;所述的铵盐为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 NH_4HCO_3 ;所述的钙盐为 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$;所述的酒石酸复盐的制备方法为:向酒石酸水溶液中加入铵盐和钙盐、亚铁盐,调节 pH 值为酸性使固体全部溶解,维持温度在 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 反应 $0.5 \sim 2\text{h}$,混合液浓缩、结晶、过滤、洗涤、干燥得到产物酒石酸复盐。

2. 制备权利要求 1 所述的酒石酸复盐的方法,其特征在于,向酒石酸水溶液中加入铵盐和钙盐、亚铁盐,调节 pH 值为酸性使固体全部溶解,维持温度在 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 反应 $0.5 \sim 2\text{h}$,混合液浓缩、结晶、过滤、洗涤、干燥得到产物酒石酸复盐。

3. 如权利要求 2 所述的制备酒石酸复盐的方法,其特征在于,酒石酸水溶液的质量百分比浓度为 $30\% \sim 70\%$ 。

4. 如权利要求 2 所述的制备酒石酸复盐的方法,其特征在于,反应在无氧条件下进行。

一种酒石酸复盐及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种酒石酸盐的制备及其应用,特别涉及盐类防结块剂的应用。

背景技术

[0002] 众所周知,酒石酸,即 2,3-二羟基丁二酸,是一种羧酸,存在于多种植物中,也是葡萄酒中主要的有机酸之一。酒石酸分子中有两个不对称碳原子,一般有四种异构体存在,分别为 L-酒石酸、D-酒石酸、内消旋酒石酸和外消旋酒石酸。相应的酒石酸盐也存在四种,即 L-酒石酸盐、D-酒石酸盐、内消旋酒石酸盐和外消旋酒石酸盐。虽然现在国内有酒石酸盐的制备方法,而且酒石酸盐的种类也已很多,如酒石酸铵、酒石酸氢钾、酒石酸钙、酒石酸铁等,但是有关酒石酸复盐方面的制备方法还很少。

[0003] 目前,在盐类防结块方面,通常采用添加防结块剂,如阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、亚铁氰化钾、磷酸三钙等,或者采用真空密封储存的方法储存盐,以隔绝外界环境,达到防止盐结块的目的。但是亚铁氰化钾存在安全隐患,其余防结块剂虽不存在安全隐患,但其添加用量较多,而真空储存方法投入比普通封装储存方法的投入高,不利于降低盐产品的成本,因此新的防结块剂将得到盐类生产厂家的迫切需求。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种酒石酸复盐及其制备和应用,其原料易得,制备方法操作简单,产率高,在作为防结块剂较低剂量下也有很好的效果。

[0005] 本发明的技术方案为:一种酒石酸复盐,为 L-酒石酸、D-酒石酸、内消旋酒石酸、外消旋酒石酸中的任一种或任几种的混合物、亚铁盐与铵盐和 / 或钙盐形成的复盐;其中, Fe^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 $0.2 \sim 2$;铵根离子与酒石酸的摩尔比为 $0.5 \sim 3$; Ca^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 $0.2 \sim 3$ 。

[0006] 所述的亚铁盐为 FeCl_2 或 FeSO_4 。

[0007] 所述的铵盐为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 NH_4HCO_3 。

[0008] 所述的钙盐为 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 。

[0009] 制备所述的酒石酸复盐的方法,向酒石酸水溶液中加入铵盐和 / 或钙盐、亚铁盐,调节 pH 值为酸性使固体全部溶解,维持温度在 $40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 反应 $0.5 \sim 2\text{h}$,混合液浓缩、结晶、过滤、洗涤、干燥得到产物酒石酸复盐。

[0010] 酒石酸水溶液的质量百分比浓度为 $30\% \sim 70\%$ 。

[0011] 所述的酒石酸复盐作为盐类防结块剂的应用。

[0012] 所述的盐类为氯化钠或氯化钾,添加量为总质量的 $0.01\text{--}0.1\text{wt}\%$ 。

[0013] 有益效果

[0014] 本发明制备的酒石酸复盐作为盐类防结块剂,成本低,不存在安全隐患,也不会对人体造成伤害,对环境无污染,而且添加量较少,添加量在 $0.01\text{--}0.1\text{wt}\%$ 即有很好的效果,盐类采用普通封装储存的方法就可以得到好的抗结块效果。

具体实施方式

[0015] 一种酒石酸复盐,为 L- 酒石酸、D- 酒石酸、内消旋酒石酸、外消旋酒石酸中的任一种或任几种的混合物、亚铁盐与铵盐和 / 或钙盐形成的复盐 ;其中, Fe^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 0.2 ~ 2 ;铵根离子与酒石酸的摩尔比为 0.5 ~ 3 ; Ca^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 0.2 ~ 3。

[0016] 所述的制备方法包括以下步骤 :

[0017] (1) 制备含水混合物。其包含 30%-70%wt,优选 40%-60% 质量浓度的 L- 酒石酸、D- 酒石酸、内消旋酒石酸、外消旋酒石酸任一种或任几种的混合物溶于水,制成一定浓度的水溶液 ;

[0018] (2) 将铵盐和 / 或钙盐加入到所得混合溶液中,搅拌,调节溶液的 pH 为 2-7,优选为 4-7 ;

[0019] (3) 水浴或油浴加热,并将温度控制在 40℃ -100℃,优选 60℃ -80℃ ;

[0020] (4) 将亚铁(II) 盐加入到上述混合物中,搅拌,维持温度在 60℃ -80℃ 下反应 0.5-2h。

[0021] (5) 将混合液浓缩、结晶、过滤、洗涤、干燥,得产物。

[0022] 优选在步骤(2) 中加入的铵盐为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 NH_4HCO_3 的水溶液,或这两种铵盐的固体形式,并保证铵根离子与酒石酸的摩尔比为 0.5-3,优选为 0.8-1.5。

[0023] 优选在步骤(2) 中加入的钙盐为 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的水溶液,或这两种钙盐的固体形式,并保证钙离子与酒石酸的摩尔比为 0.2-3,优选为 0.5-1.5。

[0024] 优选在步骤(4) 中加入的亚铁(II) 盐为 FeCl_2 或 FeSO_4 的水溶液,或这两种亚铁(II) 盐的固体形式,并保证亚铁(II) 离子与酒石酸的摩尔比为 0.2-2,优选为 0.4-1。应注意,为防止亚铁离子在反应过程中被氧化,最好在无氧条件下反应,优选在 N_2 环境下进行反应。

[0025] 实施例 1 :

[0026] 一种酒石酸复盐,原料组成为 :L- 酒石酸、 FeCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 形成的复盐 ;其中, Fe^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 0.5 ;铵根离子与酒石酸的摩尔比为 1。

[0027] 本实施例中所使用的盐为干燥氯化钠 $\geq 98\text{wt}$ 。

[0028] 本发明制备的酒石酸复盐可以用来作为盐类的防结块剂,采用普通封装储存的方法,进行短期强化实验,通过检测待测盐样品的强度和松散度来检测酒石酸复盐的抗结块效果。

[0029] 在盐中加入水以引起结块并干燥样品至 $>99\text{wt}$ 的水蒸发。需要花费的时间取决于加入抗结块剂的浓度。

[0030] 在多个容器中分别装入 100g 氯化钠盐样品,在其中加入不同比例的酒石酸复盐,混合均匀后加入少量的水使混合样品充分润湿,置于烘箱中干燥至样品含水量低于 1%,之后各装入规格为 10cm $\times$ 8cm 的小包装袋中,密封,用可以产生 $\geq 3.5\text{KPa}$ 压力的重物将样品压实,放置在 25 $\pm$ 1℃,湿度为 43 $\pm$ 1% 的环境下 15 天之后,取出测定其样品强度和松散度。

[0031] 作为对照试验,选取的防结块剂为亚铁氰化钾 ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),加入的含量为 0.001% (10ppm,食用盐 GB5461-2000),其余操作和上述操作相同。

[0032] 样品强度结果为 :

[0033]

样品编号	防结块剂	添加量	强度 (kg/cm ²)
1	无	—	25
2	酒石酸复盐	0.02%	8.5
3	K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O	0.001%	8

[0034] 样品松散度结果为：

[0035]

样品编号	防结块剂	添加量	松散度 (%)
1	无	—	44.8
2	酒石酸复盐	0.02%	90.0
3	K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O	0.001%	91.7

[0037] 被测样品的强度和松散度反应了该样品的抗结块情况。当强度值越小,说明该样品的抗结块能力越好;松散度越小,其样品的抗结块性越强。从上述强度和松散度分析结果可以看出,本发明制备的酒石酸复盐可以作为一种有效的氯化钠防结块剂,其添加量在 0.02% 时就可以产生和 0.001% 添加量的 K₄[Fe(CN)₆] · 3H₂O 相近的抗结块效果。

[0038] 实施例 2：

[0039] 一种酒石酸复盐,原料组成为:D-酒石酸、内消旋酒石酸摩尔比为 1:1 的混合物、FeCl₂、Ca(HCO₃)₂ 形成的复盐;其中,Fe²⁺ 与酒石酸的摩尔比为 1;Ca²⁺ 与酒石酸的摩尔比为 1。

[0040] 本实施例中所使用的盐为干燥氯化钾 ≥ 98%。

[0041] 本发明制备的酒石酸复盐用来作为氯化钾的防结块剂,其添加量在 0.01%-0.1% 之间。采用普通封装储存的方法,进行短期强化实验,通过检测待测盐样品的强度和松散度来检测酒石酸复盐的抗结块效果。

[0042] 在多个容器中分别装入 100g 氯化钾盐样品,在其中加入不同比例的酒石酸复盐,混合均匀后加入少量的水使混合样品充分润湿,置于烘箱中干燥至样品含水量低于 1%,之后各装入规格为 10cm×8cm 的小包装袋中,密封,用可以产生 ≥ 3.5KPa 压力的重物将样品压实,放置在 25±1℃,湿度为 43±1% 的环境下 15 天之后,取出测定其样品强度和松散度。

[0043] 作为对照试验,选取的防结块剂为 KF-862(上海博易和化工有限公司提供)。加入的含量为 0.04%,其余操作和上述操作相同。

[0044] 样品强度结果为：

[0045]

样品编号	防结块剂	添加量	强度 (kg/cm ²)
1	无	—	27

2	酒石酸复盐	0.02%	9
3	KF-862	0.04%	10

[0047] 样品松散度结果为：

[0048]

样品编号	防结块剂	添加量	松散度 (%)
1	无	—	43.5
2	酒石酸复盐	0.02%	90.2
3	KF-862	0.04%	88.6

[0049] 从上述强度和松散度分析结果可以看出,本发明制备的酒石酸复盐可以作为一种有效的氯化钾防结块剂,其在较低的添加量 0.02% 时就有比较好的抗结块效果。

[0050] 实施例 3

[0051] 一种酒石酸复盐,原料组成为:L-酒石酸、D-酒石酸、内消旋酒石酸、外消旋酒石酸摩尔比 1:1:1:1 的混合物、 FeCl_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 形成的复盐;其中, Fe^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 2;铵根离子与酒石酸的摩尔比为 0.5; Ca^{2+} 与酒石酸的摩尔比为 0.8。