



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102380227 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201110359477. 5

3 段到第 5 页第 6 段及图 1.

(22) 申请日 2011. 11. 14

CN 1463782 A, 2003. 12. 31, 全文.

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所  
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1 号

审查员 孙群

(72) 发明人 邢慧芳 杨良嵘 黄焜 刘会洲

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332

代理人 陈慧珍

(51) Int. Cl.

B01D 11/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101231899 A, 2008. 07. 30, 说明书第 2 页第 1 段到第 8 页第 4 段.

US 4175092 A, 1979. 11. 20, 全文.

CN 101231899 A, 2008. 07. 30, 说明书第 2 页第 1 段到第 8 页第 4 段.

CN 1298752 A, 2001. 06. 13, 说明书第 2 页第

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种极低浓度萃取方法

(57) 摘要

本发明涉及一种极低浓度萃取方法, 该萃取方法是将少量萃取剂分散附着于大量小球表面, 再将小球置于旋转混合器中与待萃取溶液相中充分混合, 将萃取剂均匀地分散在待萃取溶液相中。可在 1 : 1000 或更悬殊相比的情况下操作, 实现均匀分散, 对溶液的剪切力小, 避免了乳化现象, 设备投资小, 易操作, 动力消耗低, 有利于保持生物大分子的活性, 适用于冶金、生物产品分离中的极低浓度萃取。

1. 一种极低浓度萃取方法,其特征在于,所述方法是将萃取剂附着于小球表面,将小球置于待萃取溶液中进行搅拌,将萃取剂均匀地分散在待萃取溶液中;所述方法包括以下步骤:

(1) 将萃取剂溶于溶剂中,将小球放入溶液中搅拌,溶剂挥发完毕,得到表面附有萃取剂的小球;所述溶剂为易挥发性溶剂,小球尺寸小于 10mm;

(2) 将表面附有萃取剂的小球及待萃取溶液通过具塞进/出料口(3)加入到混合室中,旋转,直到充分混合;所述小球总体积为待萃取溶液总体积的  $1/10 \sim 1/2$ ;

(3) 通过带过滤网的具塞出料口(4)将料液取出,静置分层,分离两相,完成萃取;

所述极低浓度为相比比 1:1000 更小的相比;

所述小球材质为玻璃。

2. 如权利要求 1 所述方法,其特征在于,步骤(1)中所述溶剂为醚类、酮类或醇类中的 1 种或至少 2 种的混合物。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述溶剂为乙醚、丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇中的 1 种或至少 2 种的混合物。

4. 如权利要求 1-3 任一项所述的方法,其特征在于,萃取完成后通过具塞进/出料口(3)取出小球。

5. 如权利要求 1-3 任一项所述的方法,其特征在于,所述小球尺寸小于 8mm。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述小球尺寸小于 5mm。

7. 如权利要求 1-3 任一项所述的方法,其特征在于,所述小球总体积为待萃取溶液总体积的  $1/7 \sim 1/3$ 。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述小球总体积为待萃取溶液总体积的  $1/5 \sim 1/3$ 。

## 一种极低浓度萃取方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种医药、冶金或生化领域中液-液两相溶剂萃取方法,具体涉及一种极低浓度萃取方法,特别涉及于一种 1 : 1000 或更悬殊相比易乳化体系的萃取。

### 背景技术

[0002] 溶剂萃取简称萃取,是当前绿色化学的一个重要发展分支,是一种用液态的萃取剂处理与之不互溶的双组分或多组分溶液,实现组分分离的传质分离过程。萃取技术可根据分离对象和工艺要求选择适当的萃取体系和流程,具有选择性高,分离效果好,易于操作和适应性强等特点。随着萃取在原子能化工、湿法冶金和石油化工等方面的广泛应用,生产规模日益扩大,对萃取设备也提出了越来越高的要求。近三十年来,萃取设备在理论和实践方面都得到了迅速的发展,许多高效萃取设备的出现各具特点,应用于各个不同体系。

[0003] 在生物产品的分离纯化中,由于生物体系对酸碱、有机溶剂和机械剪切力等都非常敏感,采用普通搅拌桨剧烈混合的萃取方式容易产生乳化现象,乳状液的形成对于萃取过程很不利,乳化导致萃余的废发酵液夹带溶媒,降低产品收率,同时,有机相中夹带发酵液也给回收利用造成困难。另外,因经济成本等要求,生化体系的萃取过程常常要求在悬殊相比的条件下操作,萃取溶剂分散困难,萃取过程受到平衡和传质效率的限制难以进一步提高分离效率。

[0004] “液液萃取过程和设备”(原子能出版社,费维扬等,1993年)指出,萃取设备的结构设计常常要考虑有利于特定萃取体系的两相传质过程和相分离过程。根据使用目的的不同,常见的萃取设备主要包括三大类:混合澄清萃取器、塔式或柱式萃取器、离心萃取器。根据操作方式的不同,又可分为两类:逐级连续式萃取设备和连续接触式萃取设备。

[0005] 混合澄清萃取器采用逐级接触式萃取操作,两相的混合和澄清有明显的阶段性。两相液流错流接触时,每一级的相接触均进行两相混合并达到平衡而后在澄清相分离,级效率高,且级数可变,操作弹性好,操作适应性强,在较宽相比或流比范围内可稳定操作,设备制造简单,容易放大,且可靠性高。由于混合和澄清是两个相对矛盾的过程,实际过程中难于同时兼顾。特别是对于一些易乳化体系,过度混合导致相分离困难,只能依靠增加澄清室的沉降面积,延长澄清时间,减少两相的相夹带。这样又导致混合澄清萃取器的占地面积过大,澄清室内溶剂萃取滞存量过大,运行成本高等缺点。

[0006] 塔式或柱式萃取器采用连续接触式萃取操作,处理能力大。两相在垂直的塔或柱内分别做上下连续逆流流动进行相接触并传质。由于两相的混合和相分离在垂直方向上进行,占地面积小,密封性好。但因两相传质过程中浓度从上到下连续变化,若流速控制不好,极易造成相传质还未达到真正平衡或两相分离尚未彻底就排出塔外,降低了分离效率。此方法不适用于两相流比高的情况,且难以处理易乳化体系。

[0007] 目前,为解决混合溶剂的乳化问题,工业上采用高效的离心萃取器进行离心萃取。离心萃取器是进行两相快速充分混合,并利用离心力代替重力快速分相的萃取设备,虽能解决分相困难的问题,但缺点是结构复杂,制造、操作和维修费用较高。另外由于快速搅拌,

剪切力较大易造成较严重的乳化现象,因此工艺过程中必须使用破乳剂。以华北制药厂为例,每年青霉素生产工艺中,需要的破乳剂用量就达百万元以上。

[0008] 为了解决易乳化萃取体系的混相传质和澄清分相这对矛盾, CN 1310034A 公开了一种轻相或重相分散低剪切力自吸式搅拌萃取装置和操作方法,所述自吸式搅拌萃取装置包括电动机、轴套、搅拌器、混合槽和挡板,所述搅拌器在混合槽中,该搅拌器是自吸式搅拌器,自吸式搅拌器在分散轻相时转轴的上段为较细圆轴,下段为带有空腔的圆轴;在转盘的上方或下方的圆轴上开有一个或多个与空腔的顶端或上部相通的小孔,转轴的下端连接中空的转鼓,转轴的空腔与转鼓的空腔相通;在转鼓上开有与空腔相通的小孔;位于转轴中部的转盘由上圆片、下圆片和叶片组成,或为一个或多个圆片组成,其中所述的叶片以转轴为圆心均匀分布于转轴四周并垂直连接于上下圆片之间;所述在混合槽中的自吸式搅拌器在分散重相时转轴的上段为较细圆轴,转轴的下段为中空开口的圆轴,中空的转鼓位于转轴的中部;转轴的空腔和转鼓的空腔通过转轴上的小孔相连通;小孔可以开在转轴位于空腔的顶端或上部;转鼓上开有与空腔相通的小孔;转盘位于转轴的下部,转盘由上圆片、下圆片和叶片组成,或为一个或多个圆片组成,其中所述的叶片以转轴为圆心均匀分布于转轴四周并垂直连接于上下圆片之间。所述装置和方法特别适用于反胶团萃取蛋白质过程中轻相或重相分散低剪切力自吸式搅拌萃取,其在保持两相界面清晰的情况下,可以进行间歇和连续操作。但是,该装置仍然不能在低能耗,低均剪切力和保持生物大分子活性的条件下实现萃取。

[0009] CN 1324683A 公开了一种串联自吸式多通道相分散萃取装置,所述萃取装置包括电动机、搅拌器、反应器,搅拌器为自吸式多通道相分散搅拌器,该自吸式多通道相分散搅拌器包括空心转轴及与空心转轴相连接并驱动空心转轴旋转的电动机,空心转轴轴壁上设有进料口,空心转轴的底端或中部固定连接侧壁上设有出料口的液相分散器,液相分散器为一空心圆柱体,在液相分散器的上面固定安装一个、二个或多个与空心转轴同心的敞口向上的套筒,或在液相分散器的下面固定安装一个、二个或多个与空心转轴同心的敞口向下的套筒,两个自吸式多通道相分散搅拌器串联成一体。该装置可以在三相中进行传递式轻相分散于重相的过程,能解决三相一步法乳化导致的分相困难问题。但是该装置在进行相分散时,不能在低均剪切力,低能耗,保持生物物质活性不变的条件下实现萃取。

[0010] CN 1318422A 申请公开了一种低转速自吸式萃取设备,所述萃取设备的萃取罐内安装轴壁上带有进料口的空心转轴及固定于空心转轴上的液相分散器,转轴与马达相连,该液相分散器由两个以上单通道简单液相分散器串联组成,各个简单分散器均有进料口,空心转轴和空心转鼓,并且相通。但各个简单分散器之间不通过空心转轴相通,在上 N-1 级简单液相分散器的通道出口处设有方向朝下的外罩。能解决混合溶剂萃取工艺中相分离困难的问题,并有效地避免乳化现象,但难以实现 1 : 1000 或更悬殊相比的分离。

[0011] 因此如何发展一种极低浓度萃取方法,以有效地解决混合溶剂萃取工艺中 1 : 1000 或更悬殊相比相分离困难的问题,并有效地避免乳化现象,是所属技术领域面临的难题。

## 发明内容

[0012] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种极低浓度萃取方法,所述

方法可有效地解决混合溶剂萃取工艺中 1 : 1000 或更悬殊相比相分离困难的问题,能有效地避免乳化现象,显著降低能耗,减小搅拌剪切力,保持生物大分子生物活性,而且该设备投资小,易操作,适用于生物化工、制药工业、湿法冶金、油脂工业、食品工业等易乳化悬殊相比的萃取体系。

[0013] 所述极低浓度萃取方法在现有技术的旋转混合器中进行。

[0014] 本发明所述的极低浓度萃取方法,其萃取方法是将萃取剂附着于小球表面,再将小球置于待萃取溶液中进行搅拌,将萃取剂均匀地分散在待萃取溶液中。

[0015] 所述极低浓度萃取方法包括以下步骤:

[0016] (1) 将萃取剂溶于溶剂中,将小球放入溶液中搅拌,溶剂挥发完毕,得到表面附有萃取剂的小球;

[0017] (2) 将表面附有萃取剂的小球及待萃取溶液通过具塞进 / 出料口 3 加入到混合室中,旋转,直到充分混合;

[0018] (3) 通过带过滤网的具塞出料口 4 将料液取出,静置分层,分离两相,完成萃取。

[0019] 优选地,步骤 (1) 中所述溶剂为易挥发性溶剂,进一步优选为醚类、酮类或醇类中的 1 种或至少 2 种的混合物,更优选为乙醚、丙酮、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇中的 1 种或至少 2 种的混合物,所述组合典型但非穷尽的例子有:乙醚与丙酮的组合,丙酮、甲醇、乙醇的组合,甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇的组合等;所属领域技术人员可根据其掌握的专业知识选择与萃取剂互溶且易挥发的溶剂。

[0020] 优选地,萃取完成后通过具塞进 / 出料口 3 取出小球。

[0021] 优选地,所述小球可为任意形状,例如球形、圆柱形、圆锥形、正方体、长方体、椭圆柱体、不规则形等。

[0022] 优选地,所述小球尺寸小于 10mm,进一步优选小于 8mm,特别优选小于 5mm。

[0023] 优选地,所述小球总体积为待萃取溶液总体积的 1/10 ~ 1/2,进一步优选为 1/7 ~ 1/3,特别优选为 1/5 ~ 1/3。

[0024] 优选地,所述小球材质为不会对萃取过程产生任何污染且在萃取过程中萃取剂易于从其脱离到待萃取溶液相中的任意材质,特别优选为玻璃。

[0025] 本发明所述悬殊相比是指比 1 : 1000 更小的相比,例如 1 : 1001、1 : 1500、1 : 1800、1 : 2000、1 : 5000、1 : 10000 等。

[0026] 本发明的有益技术效果是,本发明所述的萃取装置特别适用于悬殊相比、易乳化体系。将轻相均匀地分散在重相的过程中,可在 1 : 1000 或更悬殊相比的情况下连续操作,避免了乳化现象,设备投资小,易操作,电机转速要求低,动力消耗低,对溶液的剪切力小,有利于保持生物大分子的活性。

#### 附图说明

[0027] 图 1 为旋转混合器。

[0028] 图 1 中附图标记如下:

[0029] 1- 转轴; 2- 混合室; 3- 具塞进 / 出料口;

[0030] 4- 带过滤网的具塞出料口; 5- 带有萃取剂的小球。

### 具体实施方式

[0031] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0032] 现有技术的极低浓度萃取方法中所述的旋转混合器,其结构如图 1 所示,其包括与马达相连的转轴 1,1 与混合室 2 相连,混合室 2 的左上部具有具塞进 / 出料口 3,右下端有带过滤网的具塞出料口 4。

#### [0033] 实施例一

[0034] 将 17mg 苏丹红染色的萃取剂 TBP 0.5mL 溶于 60mL 无水乙醇,然后均匀分散于 200mL 直径 3mm 的玻璃球,待无水乙醇自蒸发干后,再将玻璃球加入到 500mL 水相中用旋转混合器转动一段时间,有机相与水相之比为 1 : 1000,取液面附近和底部样品分别测量吸光度值为 0.117 和 0.119,说明萃取剂 TBP 已在水相中分散均匀。

#### [0035] 实施例二

[0036] 将 0.5mL 萃取剂对二甲苯溶于 60mL 乙醚中,然后均匀分散于 250mL 直径 5mm 的玻璃球,待乙醚自蒸发干后,再将玻璃球加入到 500mL 含有质量浓度为 0.01% 的对甲基苯甲酸的水相中,用旋转混合器转动一段时间,有机相与水相之比为 1 : 1000。通过带过滤网的具塞出料口 4 将料液取出,静置,分层,分离两相,经色谱分析,对甲基苯甲酸的萃取率为 93%。

#### [0037] 实施例三

[0038] 将 0.25mL 萃取剂甲苯溶于 60mL 丙酮中,然后均匀分散于 50mL 直径 10mm 的玻璃球,待丙酮自蒸发干后,再将玻璃球加入到 500mL 含有质量浓度为 0.01% 的苯胺的水相中,用旋转混合器转动一段时间,有机相与水相之比为 1 : 2000。通过带过滤网的具塞出料口 4 将料液取出,静置,分层,分离两相,经色谱分析,苯胺的萃取率为 91%。

[0039] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

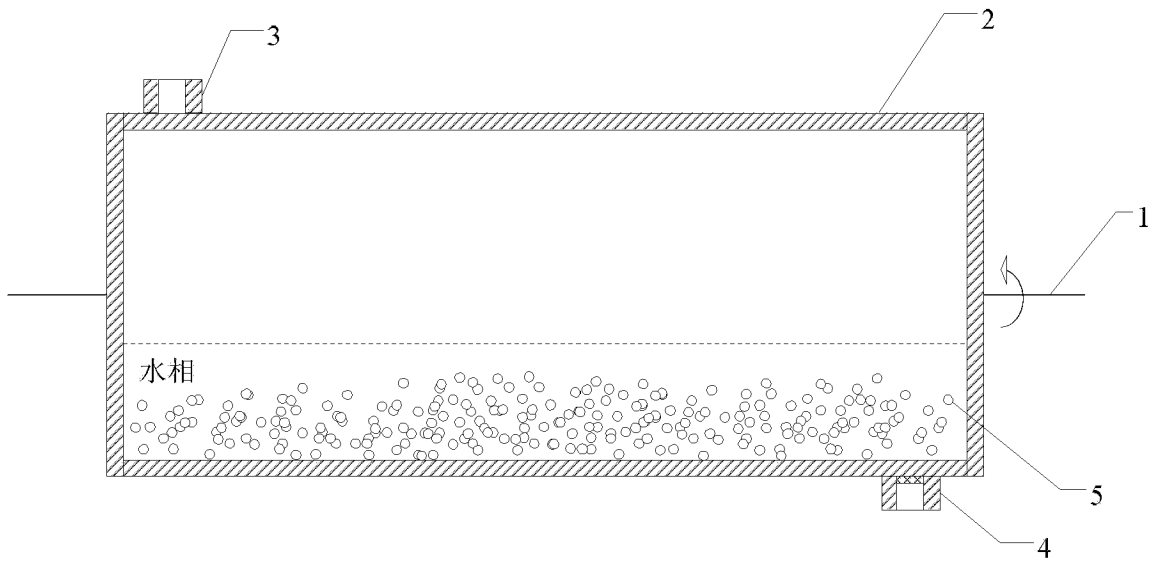


图 1