[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01D 11/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410069483.7

[43] 公开日 2005 年 1 月 5 日

[11] 公开号 CN 1559646A

[22] 申请日 2000.9.1
[21] 申请号 200410069483.7
分案原申请号 00815072.9
[30] 优先权
[32] 1999. 9. 6 [33] GB [31] 920950.4
[71] 申请人 英尼奥斯弗罗控股有限公司
地址 英国汉普郡
[72] 发明人 S·科尔 P·A·道德勒
R·E·罗 F·T·穆菲
J·D·莫里森

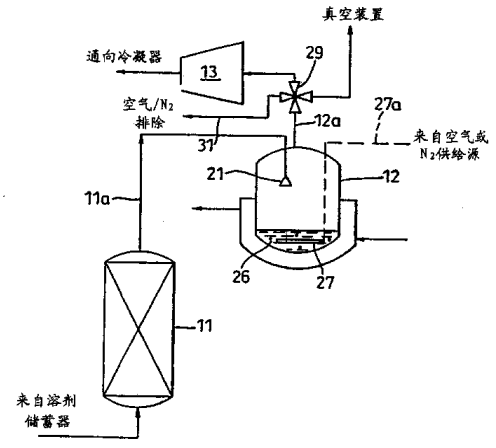
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 曾祥凌

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称 减少在由生物物质中萃取的物质中的溶剂含量的方法

[57] 摘要

本发明公开一种减少在由生物物质中萃取的一种物质中的溶剂含量的方法，该方法包括用一溶剂分离蒸气喷射液体形式的并受 HFC 溶剂污染的该物质。



ISSN1008-4274

1. 一种减少在由生物物质中萃取的一种物质中的溶剂含量的方法，该方法包括用一溶剂分离蒸气喷射液体形式的并受 HFC 溶剂污染的该物质。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述溶剂分离蒸气为空气或氮。

减少在由生物物质中萃取的物质中的溶剂含量的方法

技术领域

本发明涉及用于减少特别是在在生物物质的“萃取”以后残留的溶剂含量之装置与方法。这是从自然源的材料（这些材料在本文中称之为“生物物质”）中萃取香料、香气或药物的活性成分。

背景技术

生物物质材料的实例包括有些香味的或芳香的物质例如芫荽、丁香、星状茴香、咖啡、桔汁、茴香籽、枯茗、生姜和其他类的树皮、叶子、花、水果、块根、根状茎和种子，但并不限于这些。生物物质也可以按生物活性物质的形式萃取，例如杀虫剂和药物的活性物质或其可由例如从植物材料、细胞培养或发酵肉汤中获得的母体。

在将近临界的溶剂用于这样的萃取过程方面，其技术的和商业的重要性日益增长。这样的溶剂的实例包括液化二氧化碳，或特别重要的包括一系列基于有机氢氟碳（HFC）类的无氯溶剂。

所谓“氢氟碳”，我们指的是只包含碳、氢和氟的原子的材料，从而不包含氯。

优选的氢氟碳是氢氟烷，尤其是 C_{1-4} 氢氟烷。可以用作溶剂的 C_{1-4} 氢氟烷的适用实例包括，尤其是三氟甲烷（R-23）、氟甲烷（R-41）、二氟甲烷（R-32）、五氟乙烷（R-125）、1,1,1-三氟乙烷（R-143a）、1,1,2,2-四氟乙烷（R-134）、1,1,1,2-四氟乙烷（R-134a）、1,1-二氟乙烷（R-152a）、七氟丙烷以及特别是 1,1,1,2,3,3-七氟丙烷（R-227ea）、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷（R-236ea）、1,1,1,2,2,3-六氟丙烷(R-236cb)、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(R-236fa)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(R-245fa)、1,1,2,2,3-五氟丙烷(R-245ca)、1,1,1,2,3-五氟丙烷(R-245eb)、1,1,2,3,3-五氟丙烷(R-245ea)和 1,1,1,3,3-五氟丁烷（R-365mfc）。如有必要可以采用两种或更多种氢氟碳的混合物。

R-134a、R-277ea、R-32、R-125、R-245ca 和 R-245fa 是优选的。

一特别优选的用于本发明的氢氟碳是 1,1,1,2-四氟乙烷（R-134a）。

有可能采用其他的溶剂来实现生物物质萃取，例如各种氯氟碳（CFC）或各种氢氯氟碳（HCFC）和/或多溶剂的混合物。

已知的采用这些溶剂的萃取过程通常在闭合回路的萃取设备中进行。图 1 中示意地示出了这样一种系统的典型实例 10。

在该典型的系统中，液化溶剂可以靠重力在下游穿过存储于容器 11 中的生物物质床。然后流至蒸发器 12，在其中通过包含热流体的热交换器使挥发的溶剂蒸气蒸发，然后由压缩机 13 压缩来自危险性器 12 的蒸气。接着将压缩的蒸气输至冷凝器 14，在其中通过包含冷流体的热交换器使之液化。该液化溶剂然后可任选地收集于中间存储容器（储蓄器）15 中或直接返回萃取容器 11 以完成循环。

采用如上所述基于 HFC 的无氯溶剂和其他的溶剂从自然源的材料中萃取香料、香气或药物的活性成分在技术的和商业的重要性日益增长。采用图 1 的闭合回路萃取系统的一个原因是为了避免 HFC 或其他的溶剂的不希望的向大气的释放。

用于食品的萃取物中的残留溶剂含量在许多国家受法规的控制。用于其他用途的萃取的中的残留溶剂含量一般受不太严格地限定。即使在法规并没有规定溶剂残留物的具体含量的方面，一般也希望尽可能减少残留物含量，只要在该方面是经济的和可行的。在现有技术中，通过加热和抽真空的组合或在 CO_2 溶剂的情况下单独通过较适度的抽真空已经减少了残留的溶剂残留物。可惜，加热和抽真空的过程常常对完成的萃取物的香味产生不利的影响，许多挥发的最重要的成分被与溶剂一起排除了。

将例如 1,1,1,2-四氟乙烷溶剂用于萃取生物源的材料的主要好处之一是其可以吸收比较挥发的香料和香气成分的能力。为了保持用 R-134a 获得的萃取物的高质量，需要一种减少残留溶剂含量的方法，而该方法并不显著地影响萃取物质有机粒子的性能。

按照本发明的第一方面提供如权利要求 1 中所述的装置。

按照本发明的第二方面提供如权利要求 3 中所述的方法。

该装置和方法的优选特征确定于诸附属权利要求中。

附图说明

以下借助于非限定性的实例并参照附图描述本发明的优选实施方案。其中：

图 1 为一现有技术生物物质萃取装置的示意说明图;

图 2 示出包括按照本发明的特征改进的图 1 装置的一部分;

图 3 示出一替代的容器，其不构成如本文权利要求的本发明的一部分; 以及

图 4 和 5 为用技术图表说明包括本发明的对比实验的结果。

具体实施方式

图 2 示出按照本发明改进的图 1 系统的一部分。图 2 中凡具有如它们在图 1 的对应物的相同功能的诸部件具有同样的标号并且不再详述。

在蒸发器 12 的上部引出的溶剂蒸气排出管路 12a 是可换向地连通的，即通过流量控制阀 29 可连接于压缩机 13（当该装置用于萃取生物物质时）、可连接于一真空装置（用于在萃取过程终结时净化蒸发器 12）或可连接于喷射气体排除管路 31。

流量控制阀 29 是可控制的，例如用手或通过计算机进行。

图 2 示出一喷射棒 27，其可浸入蒸发气 12 中的生物物质萃取物溶液 26 内，该萃取物溶液 26 在萃取过程中和在萃取以后就被 HFC 溶剂污染。

棒 27 为一空心的细长元件，其中具有一个或更多个开口。棒 27 在一端是敞开的以连接于增压喷射气体如空气或氮的供给管路 27a。

棒 27 可以例如经由一入口板或开口插入蒸发器 27 中并浸入萃取物 26 的表面以下。当喷射的气体流过管路 27a 和流入空心棒 27 内时其经由棒 27 中的开口流出并充满溶液 26。

图 3 中示出一替代的装置，其中所述喷射发生在远离蒸发器 12 的空心容器 25 中。在这种情况下可以按如图 2 的同样方式采用一棒 27。或者，如图中所示，一喷射气体（空气或氮）供给源 30 经由在溶液 26 的表面的下方的入口永久连接于容器 25 或蒸发器 12 中。容器 25 并不构成如权利要求的本发明的一部分。

建议的减少残留 HFC 溶剂的方法如下: 在萃取过程完成以后，收集到的萃取物受到适度的抽真空，例如通过图 2 中的真空连接装置，以排除大部分溶剂以便回用。在这个阶段残留溶剂含量大约为 10000ppm 量级。然后将喷射气体例如采用棒 27 通入萃取物中并且以足以达到要求的溶剂残留物含量的速率和周期持续喷射，其中要求的

溶剂残留物含量典型地为 1-100ppm 量级。

在喷射过程中蒸发器或容器的出口可以连通于喷射气体排除管路 31。

这个过程可以在萃取设备的蒸发器/收集器 13 的内部（图 2 的方法）进行、在一用于萃取物的单独的容器（图 3 的方法）或存储容器 25 中进行，或者在一逆流的分离塔中进行，在后者中（液体）萃取物从与喷射气体相接触的包皮材料上方通过。虽然空气可以用作喷射气体而达到良好的效果，但采用氮是有利的因为它提供越过萃取物的惰性气体从而改善存储的稳定性，尤其是当喷射在萃取物存储容器本身中进行时是如此。当萃取物为一低熔固体或软膏的形式时，该萃取物可以有利地在喷射以前将其加热以形成液体。

本发明的方法的效能通过以下非限定性的实例来说明。

实例:

试料受到加热（达到 4℃）和抽真空的达到已知时间间隔的组合作用以及氮喷射作用。作出的图表说明 1,1,1,2-四氟乙烷（“R-134a”）的排除速率。

采用的排除方法:

	条件
A	以前
B	40℃时 10 分钟加热
C	室温时 10 分钟抽真空
D	40℃时 10 分钟抽真空
e	40℃时 20 分钟抽真空
f	室温时 N_2 喷射 10 分钟
g	室温时 N_2 喷射 20 分钟

为了确定 R-134a 的残留量，将萃取物（0.5g）称重装入～30mil 的在 Hypo 密封下的指管并且用涂覆硅酮橡胶隔膜的聚四氟乙烯（PTFE）薄薄地密封。指管被加热到 80℃达 30 分钟以便从萃取物中释放 R-134a。将指管移出加热室并用来自一喷射器的 20 毫升空气使其增压。然后喷射器可被再注满并经由一气体试料阀直接射入气体层析仪（GC）。该 GC 事先已标定过。

然后以每单位生物物质或萃取物重量的%（或 ppm）w/w R-134a

算出结果。检测的极限值在萃取物中为大约 50 ppm w/w R-134a。

图 4 和 5 示出处理的结果。

讨论:

对于用于该实验中的星状茴香来说，抽真空和加热（40℃）的采用将在较短的时间间隔内排除较大量的残留 R-134a（即在少于 20 分钟内从 2700 减至 100 ppm w/w）但为了进一步减少则需要持续长的时间。由其他的萃取物预期到类似的结果。

可以由图 5 看出，排除 R-134a 的最有效的手段是氮喷射方法（在 10 分钟内从 10000 至<1 ppm w/w）。该方法还具有附加的优点，即其不需要萃取物的任何热处理。此外，氮喷射提供一种惰性气体以便进一步存储。

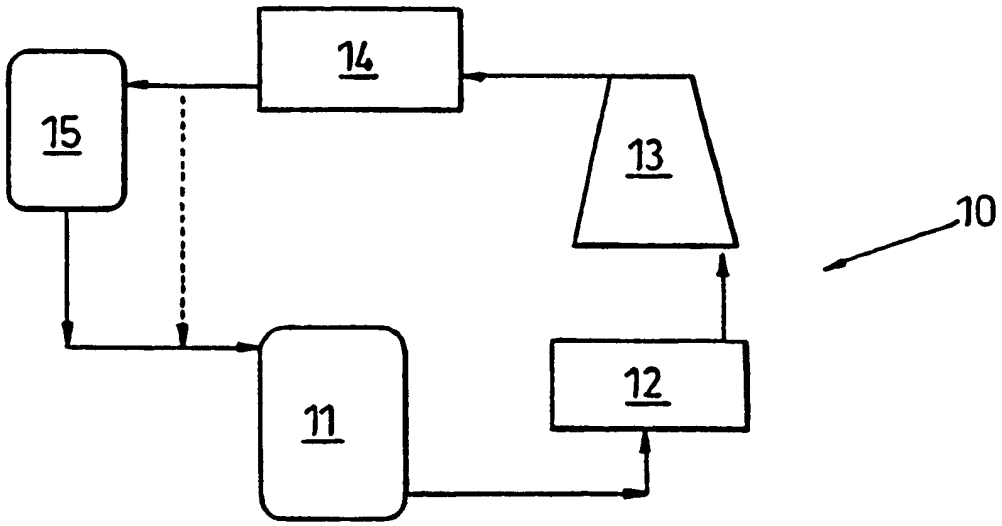


图 1

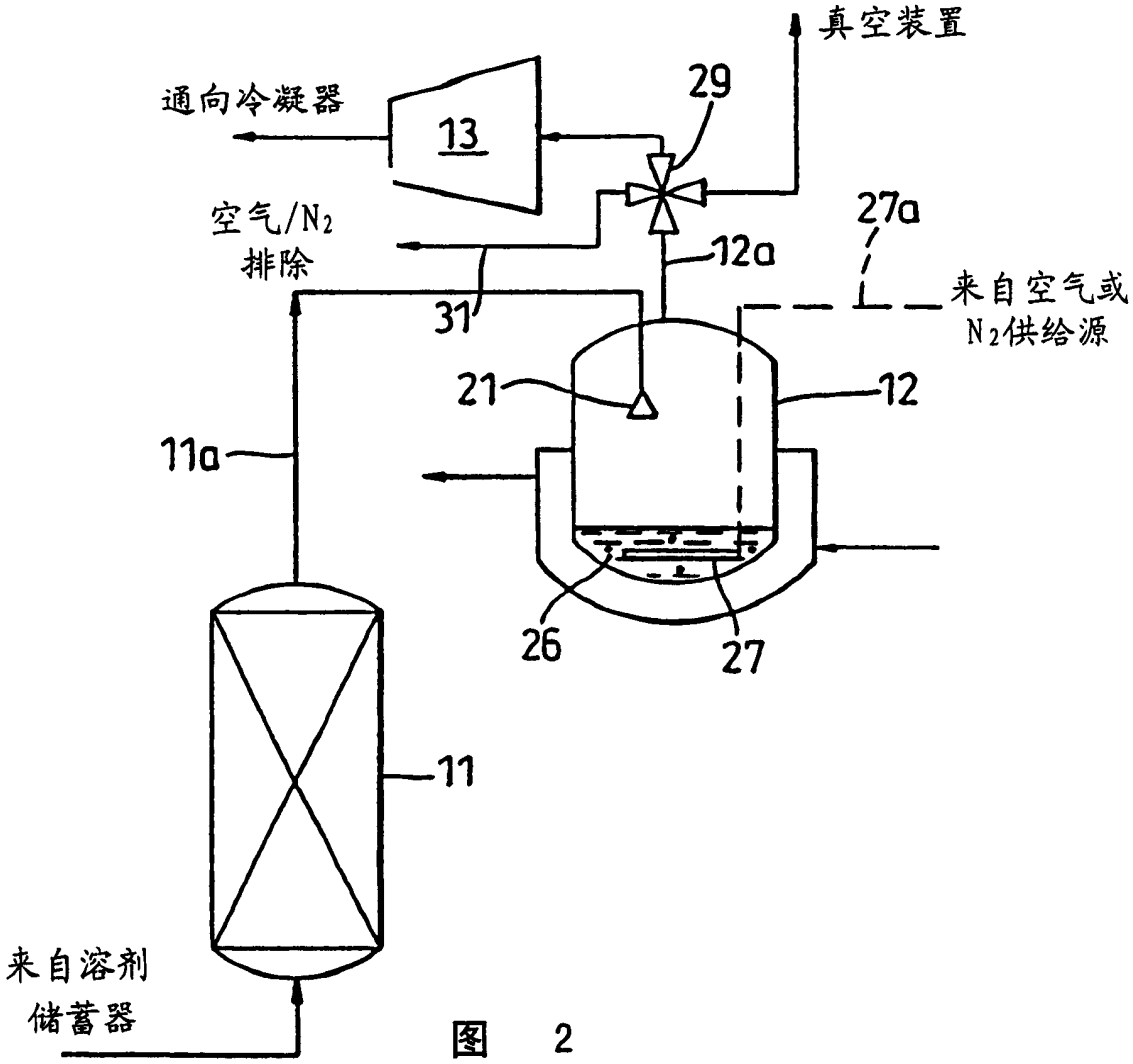

真空装置
通向冷凝器
13
29
空气/N2
排除
27a
12a
来自空气或
N2供给源
31
21
12
11a
26
27
11
来自溶剂
储蓄器

图 2

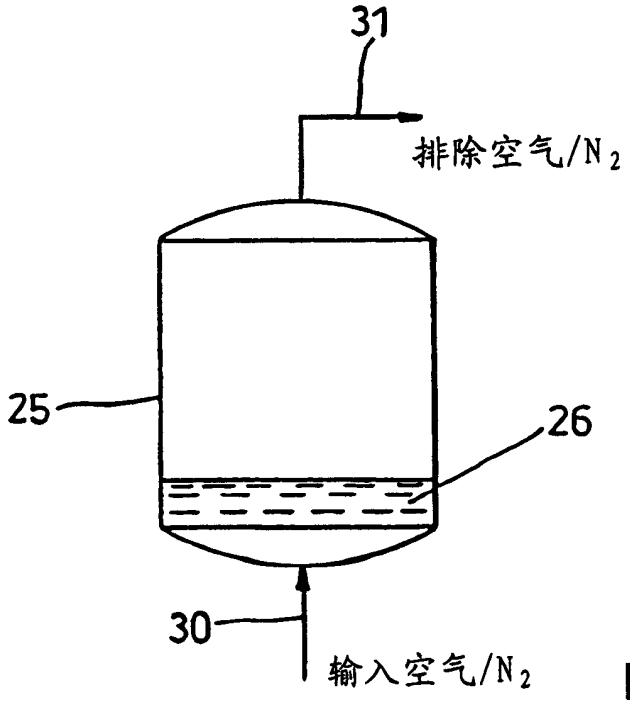
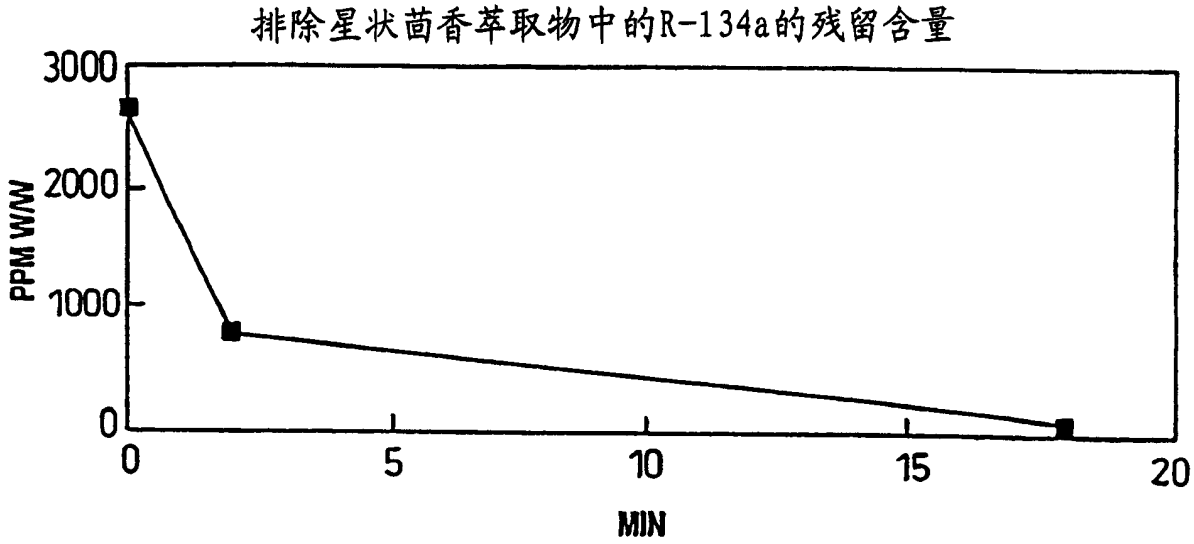
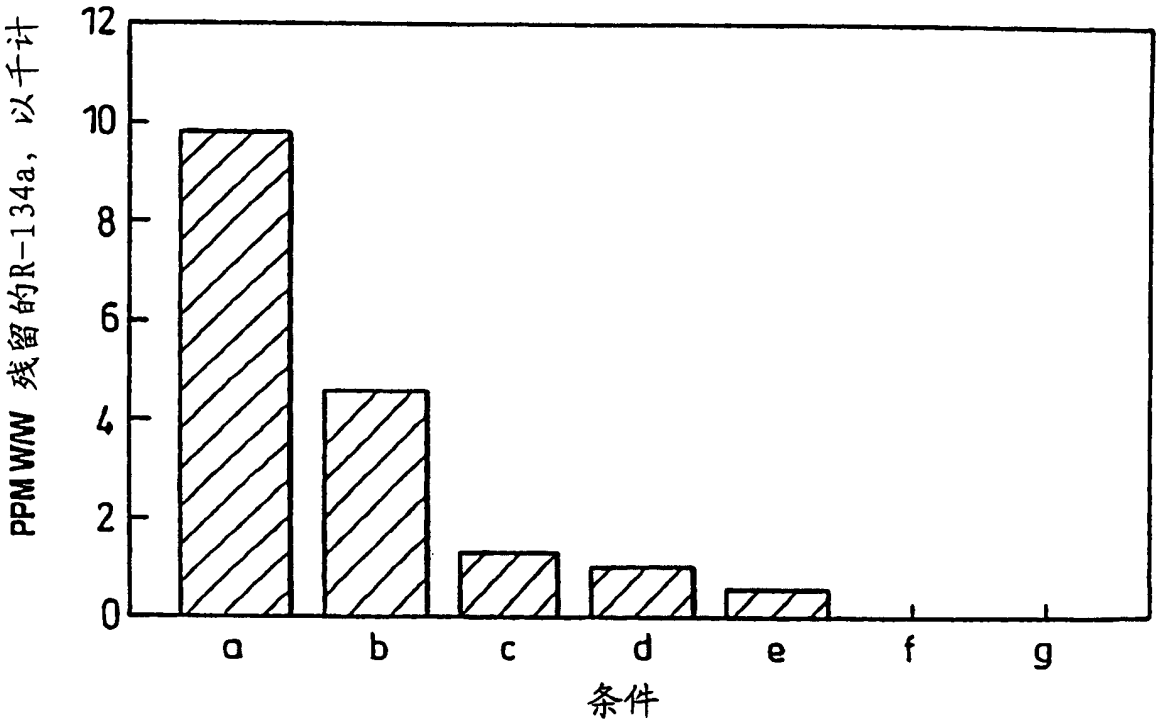

31
排除空气/N2
25
26
30
输入空气/N2

图 3



通过在40℃时抽真空从星状茴香萃取物中排除R-134a

图 4



通过不同方法从丁香萃取物中排除R-134a

图 5