

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01D 15/02

G01N 30/58



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00801467.1

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1170612C

[22] 申请日 2000.7.21 [21] 申请号 00801467.1

[30] 优先权

[32] 1999.7.21 [33] JP [31] 205728/1999

[86] 国际申请 PCT/JP2000/004877 2000.7.21

[87] 国际公布 WO2001/005482 日 2001.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.21

[71] 专利权人 奥加诺株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 小川裕路

审查员 李小南

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

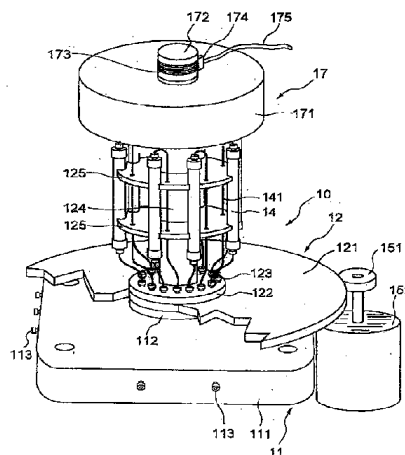
代理人 黄永奎

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称 间歇移动层式色谱分离装置

[57] 摘要

一种间歇移动层式色谱分离装置，旋转阀 10 的旋转部 12 搭载着组成环形循环通路 16 的色谱柱 14 旋转，从含有 2 种以上成分的原料液中分离出成分 A 和成分 C。浓度传感器 17 插入连接在色谱柱 14 之间的配管 141 中，装在与色谱柱 14 成一体旋转的旋转部 12 上，测定循环通路 16 中成分 A 的浓度。根据浓度传感器 17 的测定结果微控各流程开始的时间及持续时间，以提高色谱分离装置的分离性能。



ISSN 1008-4274

1. 一种间歇移动层式色谱分离装置，其旋转阀（10）带有略成圆筒状或圆板状面的固定部（11）以及有在上述圆筒状或圆板状的面上滑动的旋转面并按所规定的时间间歇旋转的旋转部（12），其特征在于，包括：所述旋转部（12）支撑着有入口出口的 4 个以上的色谱柱（14）并与其成一体旋转，同时在所述旋转面上有与所述入口和出口连通的旋转喷嘴，所述固定部在固定面上有与所述旋转喷嘴对应配置的固定喷嘴，通过与此固定喷嘴连通的管路（15，113）将所述色谱柱（14）连接到循环通路（16）上的旋转阀；

在上述循环通路上配置有分别输入含有 2 种以上成分的原料液、洗提液的第一和第二注入管（24，34）；

配置有从循环通路（16）将上述原料液中的第一成分及第二成分分别抽取的第一和第二抽取管（52，42）；

在上述旋转部分（12）上有由其支撑、与其成一体旋转并与上述循环通路（16）连接的浓度传感器（17）；该浓度传感器（17）的外部端子通过汇电环（173）和集电刷（174）与外部连接。

## 间歇移动层式色谱分离装置

5

本发明涉及色谱分离装置，更详细地说涉及装在间歇移动层式色谱分离装置上的浓度传感器。

色谱分离装置在制糖和制药等制造工业部门广泛用于从通过天然或化学反应获得的多组份原材料液中抽取一种以上成分。色谱分离装置除  
10 以往采用间歇固定层式之外，最近提出了种种移动层式装置。

图 4 为分离塔（色谱柱）剖面模式图，示出一般移动层式色谱分离装置原理。分离塔 60 中预先填充了填充剂（吸附剂）62，并充满了洗提液。具有两种成分 A 和 C 的原料液由原料输入口 F 输入，洗提液由洗提液输入口 D 以一定的线速度输入。成分 A 和 C 根据与洗提液亲合力  
15 之差在分离塔 60 内以不同的线速度移动，如亲合力小的成分 A 以大的线速度移动，亲合力大的成分 C 则以小的线速度移动。因此，若在 2 个适当的位置将循环液抽出，就可将原料液分离成含成分 A 多的液体（以下简称成分 A）和含成分 C 多的液体（以下简称成分 C）。

在移动层式色谱分离装置中，填充剂以介于成分 A 和成分 C 移动速度的中间速度成向与洗提液流动相反的方向移动的状态。这样如图所示，以原料液的输入位置为界线，从循环液的流动方向看，成分 A 可在原料输入位置 F 的前方抽取，成分 C 可在原料输入位置 F 的后方抽取。由于难于使填充剂匀速移动，所以实际上此种方式在工业上使用有困难。  
20

目前填充剂不用移动也可获得与上述移动方式同等性能的分装置已经实用化了。图 5 示出此种装置的原理。在此种方式中，将分离塔 60 分割成多个（图中为 12 个）色谱柱 64，并把它们连接在环形循环通路上。代替填充剂移动的是，使原料液 F 及洗提液 D 的输入位置和成分 A 及成分 C 的抽取位置按洗提液的流动方向移动。随着时间的推移，系统  
30 内的液体分布按循环液的流动方向移动。经过一定时间后，当此浓度分

布移动出一个色谱柱位置后，原料液及洗提液的输入位置和成分 A 及成分 C 的抽取位置也在循环液的流动方向上移动一个色谱柱的位置。这样的操作反复进行，就可以保持在最佳位置输入各液和抽取。原料液和洗提液的输入位置以及成分 A 和成分 C 抽取位置可采取三种移动方式，即，  
5 将电磁阀等组成的液体注入阀和液体抽取阀相组合并依次切换的模拟移动层式、和用带多个喷嘴的旋转阀的模拟移动层方式，以及用带多个喷嘴的旋转阀，使填充塔移动的间歇移动层方式均已实用化。

另外，上述原料液及洗提液的输入位置和成分 A 及成分 C 的抽取位置的移动、各个流程的切换最好是根据循环通路中成分 A 及成分 C 的浓度分布进行。也就是说，希望测定循环通路中的浓度分布，  
10 根据此浓度调整液体输入位置及抽取位置、调节原料液和洗提液的输入时间。但是，这样的控制历来是根据规定的时间表进行。

特开平 9—206502 号公报报道的模拟移动层式色谱分离装置采用带多个喷嘴的旋转阀，在此种模拟移动层方式中，色谱柱间设置有浓度传感器，色谱分离装置可根据浓度传感器信号修正前述时间表。此方式可根据浓度测定结果控制原料液及洗提液输入位置、成分 A 及成分 C 抽取位置、液体输入量等，因此可以提高色谱分离装置的分离效率。  
15

上述公报报道的模拟移动层式色谱分离装置中，因为色谱柱是静止的，由旋转阀控制各液体输入位置及抽取位置的移动，所以在循环通路中很容易设置浓度传感器。但在用上述带多个喷嘴的旋转阀、使填充塔移动的间歇式移动层色谱分离装置中为了在色谱柱的适当位置设置浓度传感器，需要在色谱柱和浓度传感器之间设置专用旋转阀，用于向浓度传感器输入循环通路中的液体。  
20

然而，浓度传感器一旦设置专用旋转阀，色谱分离装置循环通路的结构就会变得复杂，这不仅使分离装置的价格提高而且也有可能降低分离性能。其结果是这种形式的色谱分离装置中从来就没有用过浓度传感器。  
25

本发明是鉴于上述情况而提出，其目的在于提供一种间歇移动层式色谱分离装置，即，用带多个喷嘴的旋转阀，改进填充塔移动的间歇移动层式色谱分离装置，在适当位置设置浓度传感器，并根据其测定结果  
30

调整对分离装置的控制来提高分离性能。

本发明的间歇移动层式色谱分离装置，其分离装置的旋转阀带有略成圆筒状或圆板状面的固定部以及有在上述圆筒状或圆板状的面上滑动的旋转面并按所规定的时间间歇旋转的旋转部，其特征在于，上述旋转部支撑着有入口出口的 4 个以上的色谱柱并与其成一体旋转，同时在上  
5 述旋转面上有与上述入口和出口连通的旋转喷嘴；上述固定部在固定面上有与上述旋转喷嘴对应配置的固定喷嘴，通过与此固定喷嘴连通的管路将上述色谱柱连接到循环通路上的旋转阀；在上述循环通路上配置有分别输入含有 2 种以上成分的原料液和洗提液的第一和第二注入管；配  
10 置有从循环通路将上述原料液中的第一成分及第二成分分别抽取的第一和第二抽取管；在上述旋转部上有由其支撑、与其成一体旋转并与上述循环通路连接的浓度传感器，该浓度传感器的外部端子通过汇电环和集电刷与外部连接。

本发明的间歇移动层式色谱分离装置采用浓度传感器由旋转部支撑并带动旋转，而且浓度传感器的配线通过汇电环和集电刷与外部连接的结构，所以浓度传感器可以配置在循环通路中的适当位置，根据其测定结果对分离装置的控制进行微调，因此能够提高间歇移动层式色谱分离装置  
15 的分离性能。

以下对附图作简单说明。

20 图 1 为本发明的间歇移动层式色谱分离装置实施例的方块图。

图 2 为图 1 所示间歇移动层式色谱分离装置的旋转阀周围模式的透视图。

图 3 为表示图 1 所示间歇移动层式色谱分离装置各流程中各要素的工作的表。

25 图 4 为示出一般间歇移动层式色谱分离装置的原理、分离塔（色谱柱）模式的剖视图。

图 5 为示出一般模拟移动层式分离装置原理、分离塔（色谱柱）模式的剖视图。

实施例

30 下面参照图并根据实施例进一步说明本发明。图 1 为本发明的色谱

分离装置实施例的方块图。色谱分离装置是用带多个喷嘴的旋转阀移动色谱柱的间歇移动层式色谱分离装置。

本分离装置有 2 台泵即 20 和 30，及选择将泵 20 和 30 插入循环通路 16 的循环模式还是选择将液体注入管 24 和 34 连接到泵 20 和 30 的吸入口上的液体注入模式所用的切换阀 23 和 33。在一个流程中，若选择第一及第二切换阀 23、33 为循环模式，那末填充有填充剂的 8 个色谱柱（填充塔）14 则通过旋转阀 10 的各喷嘴 13 及第一和第二泵 20、30 连接成无接头的环状，形成循环通路 16。循环通路中的液流按图示 A 方向（顺时针方向）流动。第一及第二泵 20、30 是对每种流体来讲都提供相同流量的定量泵。

从液流方向 A 来看，循环通路 16 由从第 1 泵 20 的排出口 21 到第 2 泵 30 的吸入口 32 包括第 1~第 4 色谱柱在内的第一循环半程 16A 和从第 2 泵 30 的排出口 31 到第 1 泵 20 的吸入口 22、包括第 5~第 8 色谱柱 14 和浓度传感器 17 在内的第 2 循环半程 16B 组成。原料液储存槽 25 通过原料液注入管 24 及第 1 切换阀 23 连接到第 1 泵 20 的吸入侧 22 上，经过第 1 泵 20 连接到第 1 循环半程 16A 的一端。洗提液储存槽 35 通过洗提液注入管 34 及第 2 切换阀 33 连接到第 2 泵 30 的吸入口 32 上、再通过第 2 泵 30 连接到第 2 循环半程 16B 的一端。原料液注入管 24 及洗提液注入管 34 由与其相对应的切换阀 23 或 33 切换到液体注入模式就可以连接循环通路 16 注入原料液或洗提液。

成分 A 的抽取管 42 通过成分 A 抽取阀 41 从连接第 1 循环半程 16A 的第 3 色谱柱 14 的出口和第 4 色谱柱 14 的入口的管路抽取，其末端连接成分 A 储存槽 43。成分 C 的抽取管 52 通过成分 C 抽取阀 51 从连接第 2 循环半程 16B 的第 5 色谱柱 14 的出口和第 6 色谱柱 14 的入口的管路抽取，其末端连接成分 C 储存槽 53。

浓度传感器 17 连接到配置在第 2 循环半程 16B 末尾的第 8 色谱柱 14 的出口和与其对应的喷嘴 13 之间，测定成分 A 或成分 C 的浓度乃至纯度。浓度传感器 17 根据成分 A 及成分 C 的种类决定其采用的形式，如利用近紫外线、紫外线、可见光、红外线、远红外线等电磁波的浓度传感器，示差折射计，浊度计，利用超声波的浓度传感器，利用离子电

极的浓度传感器，利用 pH 计的浓度传感器，利用旋光计的浓度传感器等。

图 2 为示出上述色谱分离装置旋转阀周围模式的透视图。旋转阀 10 有略成平板状的固定部 11 和装在其上面可旋转的圆板状旋转部 12。固定部分 11 上有方形的平板部分 111 和在其上固定的圆板状固定轴 112，固定轴 112 的上面形成固定面，该固定面与旋转部 12 的旋转面接触。在固定面的圆周方向上并列配置有多个喷嘴（图 1，13），各喷嘴 13 与平板部 111 的侧面形成的孔 113 连通。各孔 113 如图 1 所示，与相应的泵 20、30，相应的液体储存槽 25、35、43、53 连接。

旋转部 12 有齿轮 121 和装在其上面成一体旋转的旋转轴 122，直径比电动机 15 还小的齿轮 151 啮合在齿轮 121 上。旋转轴 122 上配置有多个孔 123，各孔 123 与齿轮 121 下面即露出旋转面的喷嘴接通，同时通过配管 141 与相应的色谱柱 14 的出口及入口以及浓度传感器 17 连通。在旋转轴 122 的上面固定有圆筒状支撑柱 124，支撑柱 124 在垂直方向上隔开一定距离支撑着 2 块圆板 125。旋转部 12 上装着 8 根竖色谱柱 14，各色谱柱 14 由 2 块圆板 125 支撑着、排列在旋转部的圆周方向上。

浓度传感器 17 上有大直径的圆筒状主体 171 及在其上面固定的小直径圆筒状集电用突起 172，支撑柱 124 的上端支撑着圆筒状主体部 171。在集电用突起 172 的外周配置着 3 个汇电环 173，各汇电环 173 由集电刷 174 连接外部电缆 175。集电刷 174 由图中没有示出的支撑构件固定支撑。浓度传感器 17 由汇电环 173 和集电刷 174 连接没有图示出的外部电源及信号处理回路。

在上述色谱分离装置中的旋转部 12 由电动机 152 旋转间歇旋转。各色谱柱 14 随着旋转部 12 的间歇旋转一次旋转一个色谱柱的距离。旋转阀 10 在静止中时，各色谱柱 14 的入口和出口在各循环半程 16A、16B 中分别通过旋转阀 10 的各个喷嘴与先行的色谱柱 14 的出口及后来的色谱柱 14 的入口连接。

图 3 以表的形式示出上述分离装置各个流程中仪器的工作状态。分离装置按照洗提液注入及成分 A 抽取约 20 秒的第 1 流程、原料液注入及成分 A 抽取约 20 秒的第 2 流程、液流循环约 40 秒的第 3 流程、洗提

液注入及成分 C 抽取约 40 秒的第 4 流程、液流停止后包括色谱柱 14 (分离塔) 在内的旋转阀 10 旋转 1 个色谱柱位置约 5 秒的第 5 流程的顺序依次反复工作。

在第 1 流程中, 第 1 及第 2 切换阀 23、33 分别选择循环及液体注入模式, 阀 41、51 则分别打开及关闭, 使第 1 及第 2 泵 20、30 运行, 不断注入洗提液以抽取成分 A。在随后的第 2 流程中, 第 1 及第 2 切换阀 23、33 均选为液体注入模式, 阀 41、51 继续打开及关闭, 使第 1 泵 20 运行, 第 2 泵 30 停止运行, 使原料液不断注入以抽取成分 A。第 3 流程 (循环流程) 中, 第 1 及第 2 切换阀 23、33 均选择为循环模式, 阀 41、51 均关闭, 第 1 及第 2 泵 20、30 运行, 使液体在循环通路中循环。接着第 4 流程中, 第 1 及第 2 切换阀 23、33 分别选择为循环及液体注入模式, 阀 41、51 分别关闭和打开, 第 1 泵 20 停止, 第 2 泵 30 运行, 不断注入洗提液抽取成分 C。接着第 5 流程中, 第 1 及第 2 切换阀 23、33 均选择循环模式, 阀 41、51 均关闭, 第 1 及第 2 泵 20、30 均停止工作, 使旋转阀 10 的旋转部分 12 按图 1 所示图面上的反时针方向旋转使液体输入位置和液体抽取位置移动一个色谱柱位置。使上述流程这样依次反复进行, 不断注入原料液及洗提液以抽取成分 A 和成分 C。

在旋转阀 10 旋转带动下液体输入位置和抽取位置移动的时间以及切换液体输入和液体抽取时间的微调中均参照浓度传感器 17 的测定信号进行。此时, 信号处理部从各流程切换后的那一时刻起就由浓度传感器 17 测定成分 A 及成分 C 的总浓度 (也可测定成分 A 或成分 C 的单独的浓度), 测定的浓度值可判断各流程中是否达到那一时刻所规定的界限浓度值, 而且可计算从那一流程的开始点到达界限浓度值所用的时间。比如若达到所规定的界限浓度值, 而且所计算的时间也基本与所规定的值相同, 说明分离装置控制良好, 可照次继续控制下去。在某个流程中没有在所规定的时间内达到所规定的界限值时, 则拉长以后的循环流程的时间。另外, 浓度达到了所规定的界限值, 但计算的时间短, 这时就要缩短以后的循环流程的时间等的控制。

在上述实施例中, 间歇移动层式色谱分离装置中没有使用专用的旋

转阀，只用一台浓度传感器有效地测定循环通路中液体的成分浓度，就可对各流程进行微细控制，提高间歇移动层式色谱分离装置的分离性能。本发明的色谱分离装置特别适于以往作微细控制困难的小型色谱分离装置。

- 5 另外在上述实施例中列举的是用带有平板状滑动面的旋转阀的作为旋转阀例子，但旋转阀的型式不仅限于此，也可用带有原筒状滑动面的。

此外，在上述实施例中只是简单地示出了色谱分离装置各部分的形状、结构以及各流程的持续时间、流程的顺序等，它们均可变更和修改。



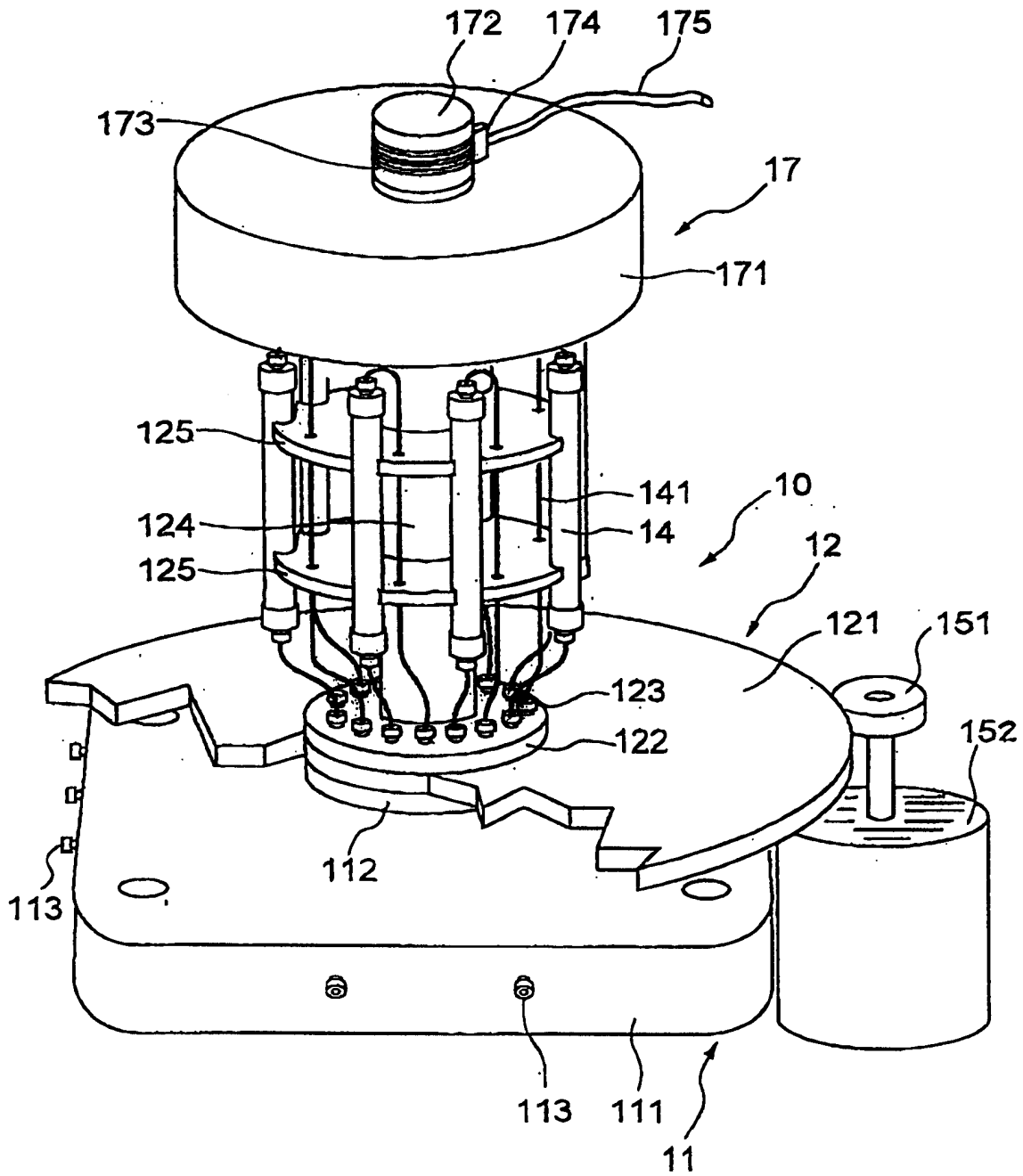


图 2

流程	流程名称	第 1 切换阀	第 1 泵	阀 41	第 2 切换阀	第 2 泵	阀 51	时间秒
1	D 输入, A 抽取	循环	运行	开	注入	运行	闭	20
2	F 输入, A 抽取	注入	运行	开	注入	停止	闭	20
3	循环	循环	运行	闭	循环	运行	闭	40
4	D 输入, C 抽取	循环	停止	闭	注入	运行	开	40
5	分离塔旋转	循环	停止	闭	循环	停止	闭	5

图 3

