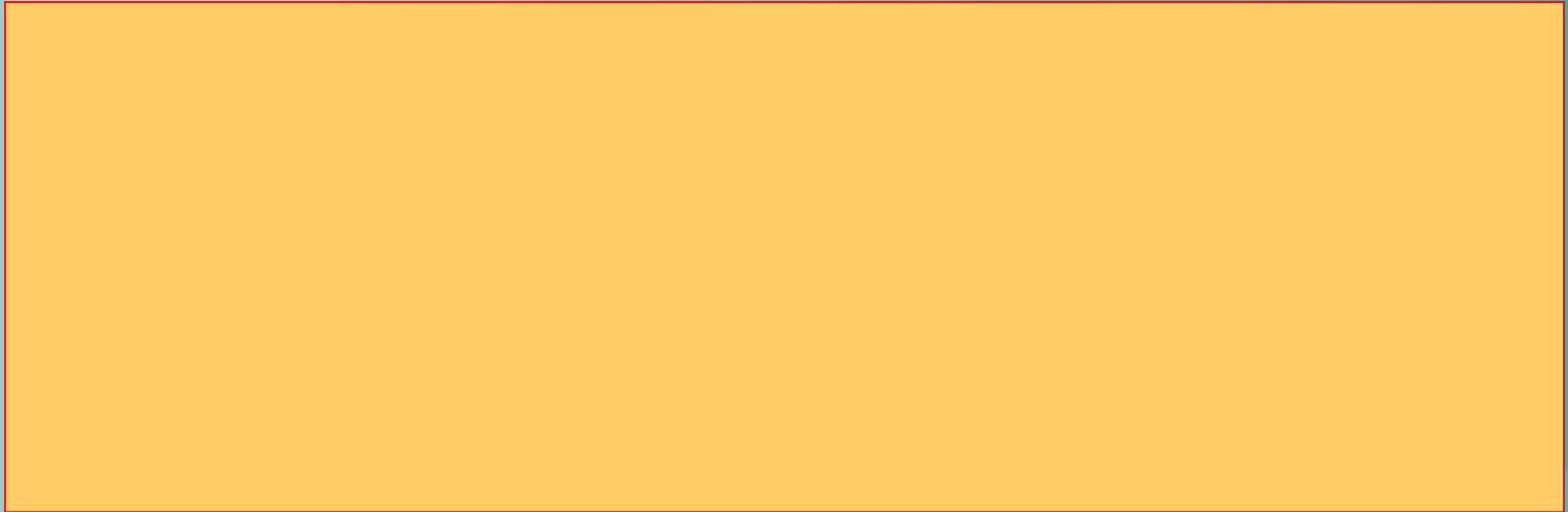


# 第三节 萃取技术及保健食品功能因子的分离

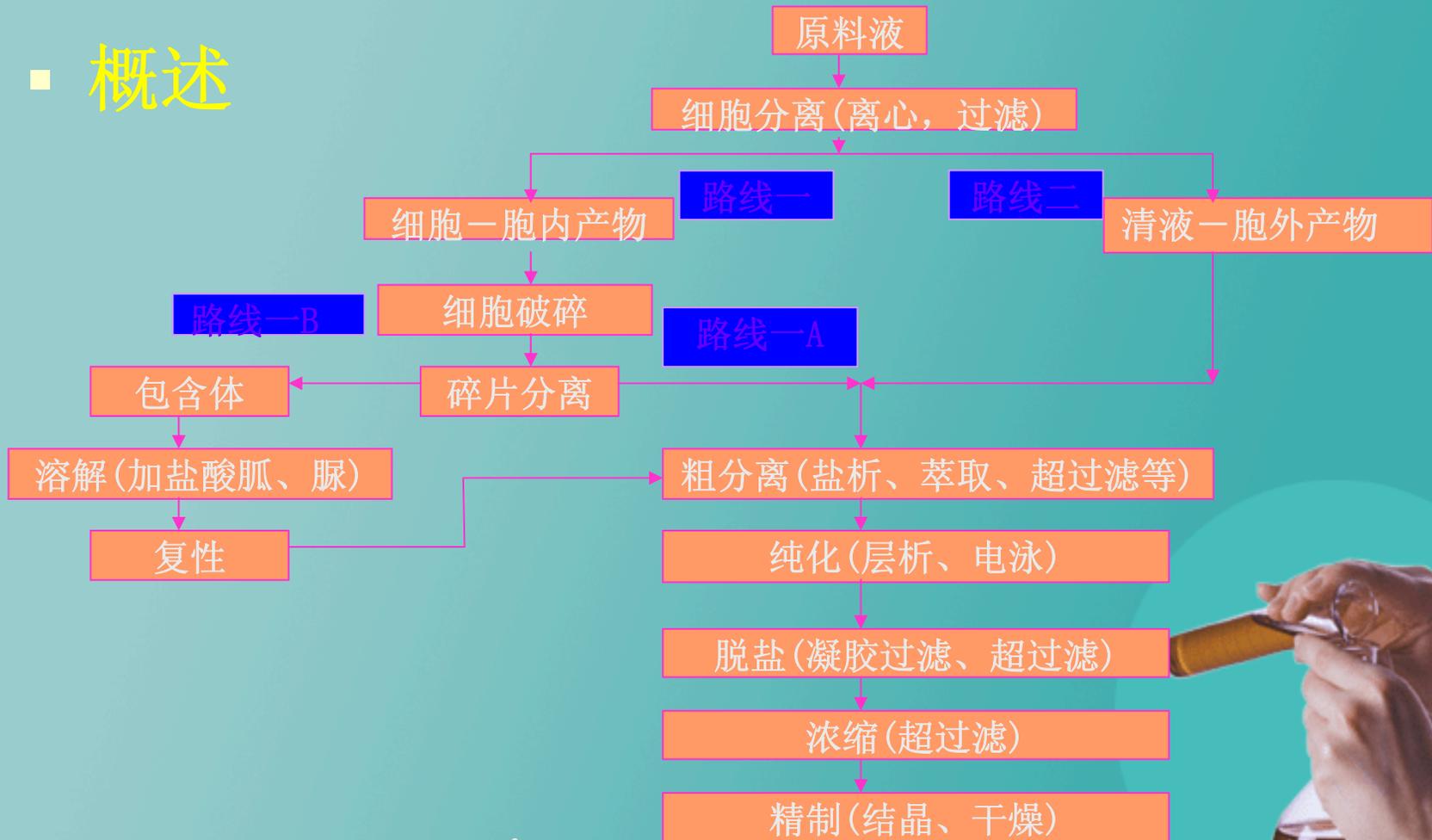


# 溶剂萃取法



# 溶剂萃取法

## ■ 概述



生物分离过程的一般流程



# 溶剂萃取法

## ■ 概述

### 溶剂萃取概述

- 萃取是分离液体混合物常用的单元操作，在发酵和其它生物工程生产上的应用也相当广泛，其中，萃取操作不仅可以提取和增浓产物，还可以除掉部分其它类似的物质，使产物获得初步的纯化，所以广泛应用在抗生素、有机酸、维生素、激素等发酵产物的提取上。



# 溶剂萃取法

## ■ 概述

### 溶剂萃取概述

- 从发酵或其它生物反应溶液中除去不溶性固体物质后，通常就进入产物提取阶段。生物工程不同于化工生产，主要表现在生物分离往往需要从浓度很稀的水溶液中除去大部分的水，而且反应液中存在多种副产物和杂质，在分离提取产物的同时，也往往使物理化学性质类似的杂质浓集，因而使产物的提取精制费用增加。



# 溶剂萃取法

## ■ 概述

### 溶剂萃取概述

- 近20年来研究溶剂萃取技术与其他技术相结合从而产生了一系列新的分离技术，如：

- ①逆胶束萃取 (Reversed Micelle Extraction)
- ②超临界萃取 (Supercritical fluid Extraction)
- ③液膜萃取 (Liquid Membrane Extraction)
- ④微波辅助萃取



# 溶剂萃取法

## ■ 概述

## 溶剂萃取的应用

### ■ 生物产品溶剂萃取的典型应用主要在两个方面：

① 从发酵培养液中萃取化合物（产物）萃取的目标产物是在微生物细胞发酵期间或者微生物细胞生长时产生的，但是也不完全如此，被萃取的产物释放在发酵培养基中，溶剂萃取过程的主要目的是将化合物从细胞释放的其他类似物中有效地分离出来。

② 从生物液或生物转化液中萃取产物，在这种情况下，是利用不同纯化度的细胞或酶来进行生化反应，使底物转化为目标产物。其溶剂萃取过程与



# 溶剂萃取法

## ■ 概述

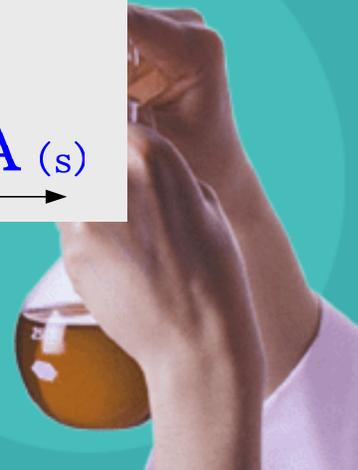
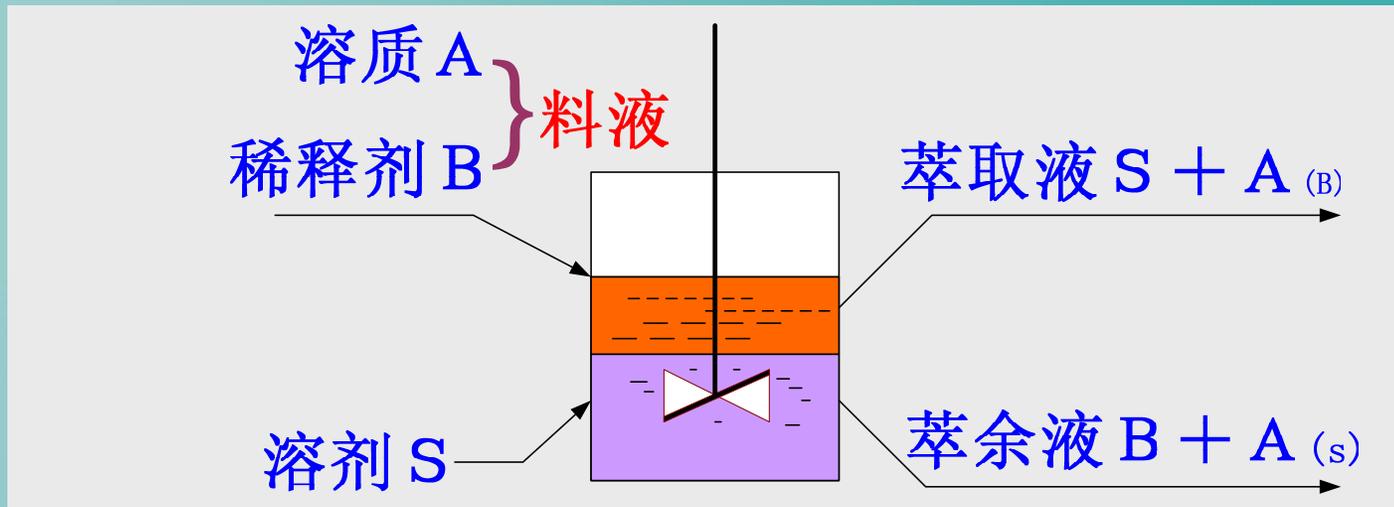
### 溶剂萃取法的特点

- (1) 萃取过程有选择性
- (2) 能与其它步聚相配合
- (3) 通过相转移减少产品水解
- (4) 适用于不同规模
- (5) 传质快
- (6) 毒性与安全环境问题



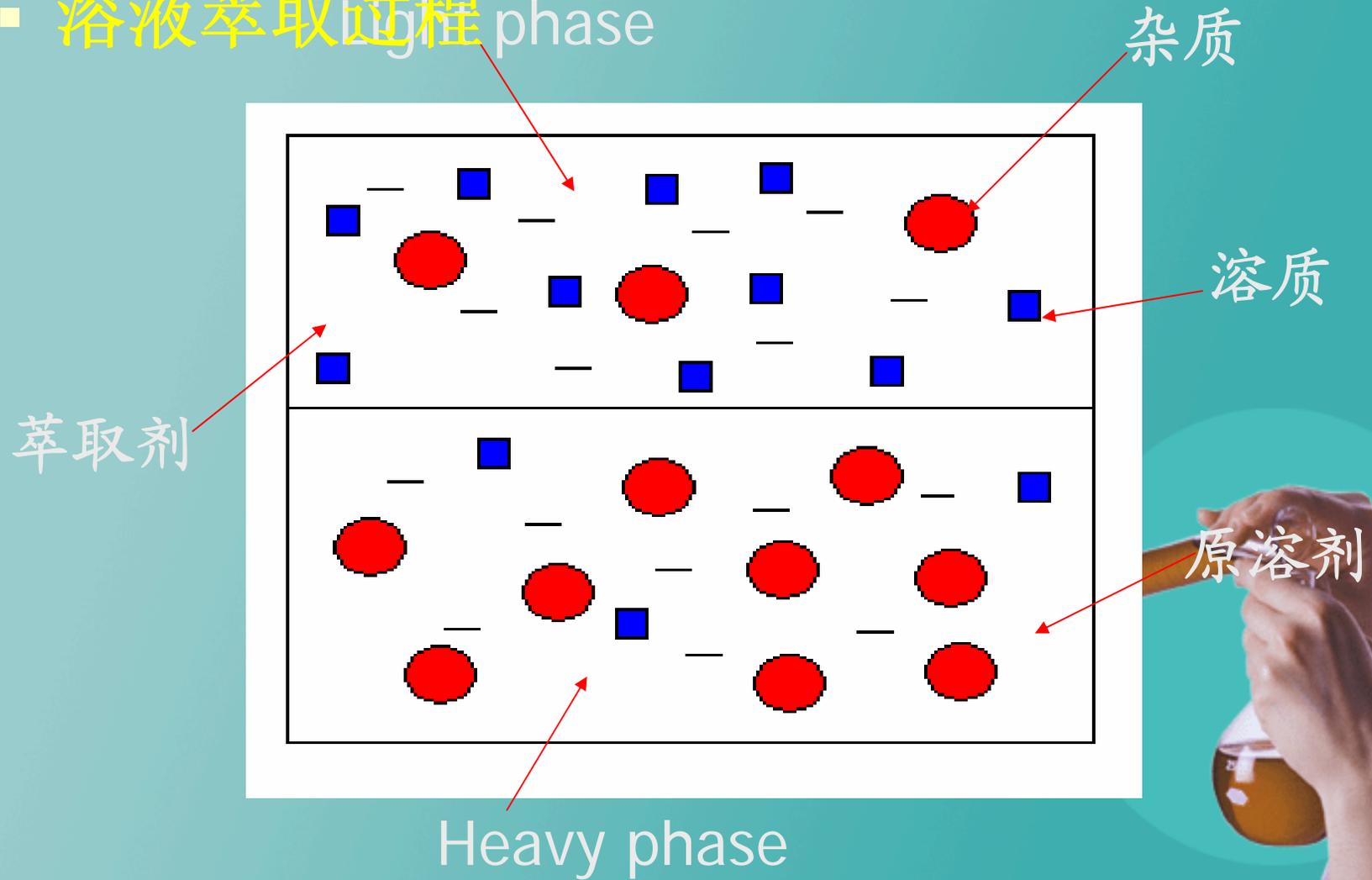
# 溶剂萃取法

- 溶液萃取过程
- ## 18.1 溶液萃取过程



# 溶剂萃取法

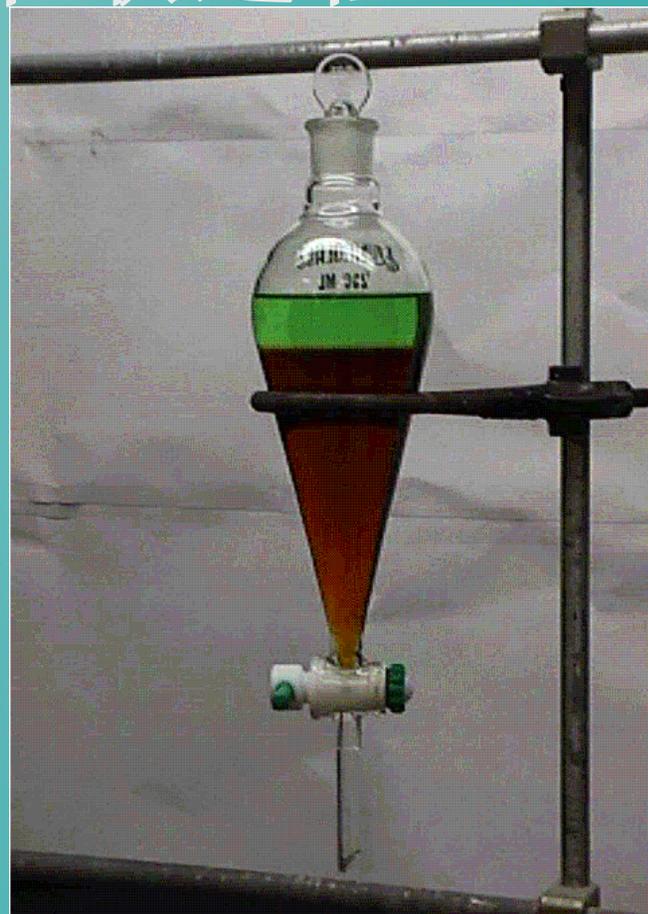
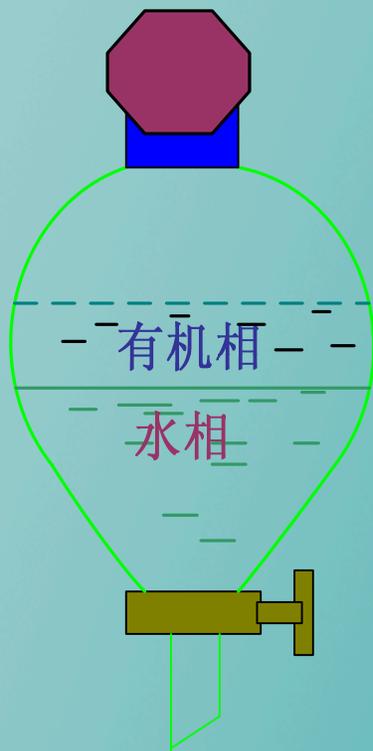
## ■ 溶液萃取过程



# 溶剂萃取法

## ■ 溶液萃取过程 实验室液液萃取过程

分液漏斗



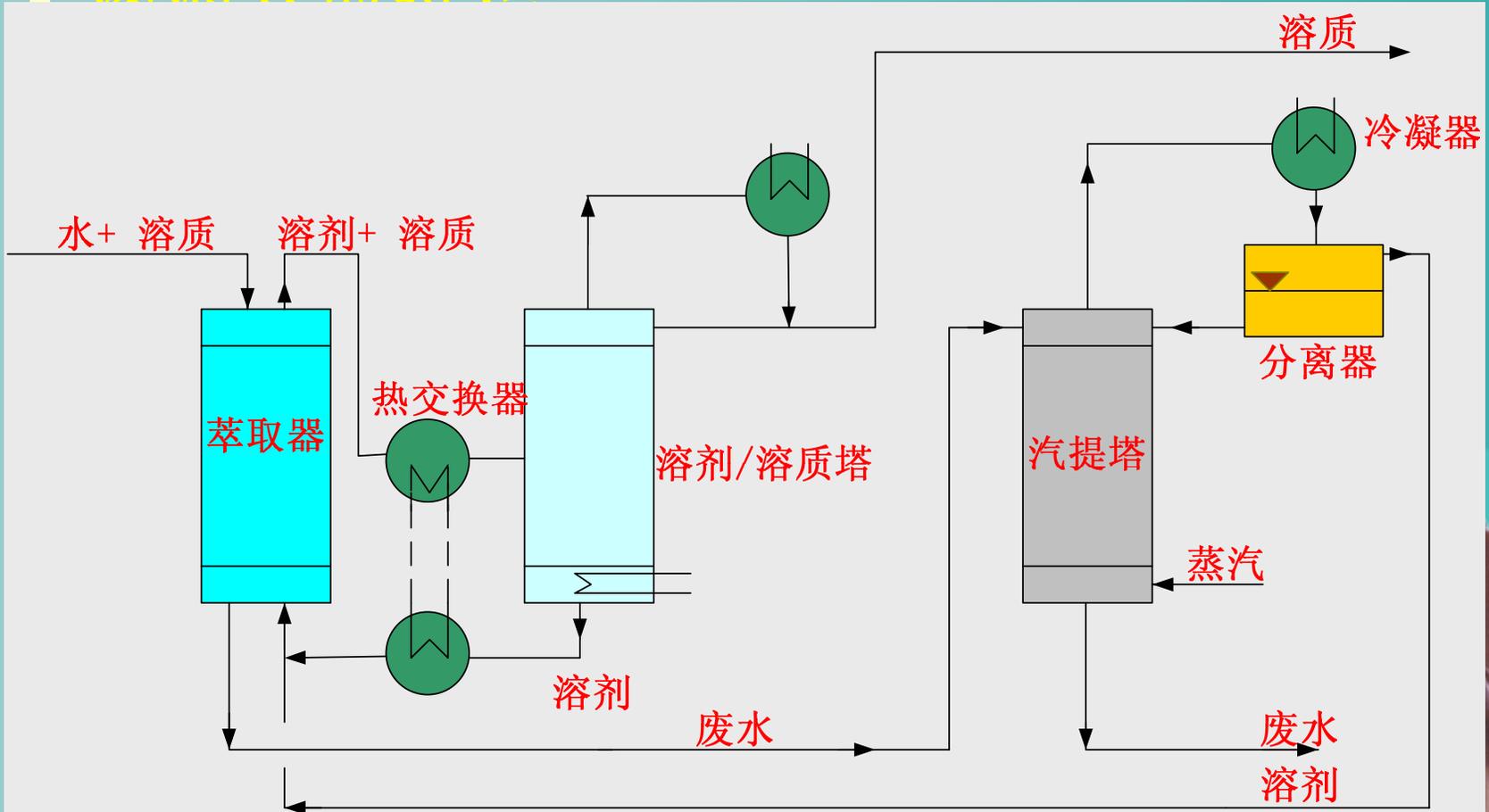
# 溶剂萃取法

- **溶液萃取过程**  
溶剂萃取法的萃取原理是以分配定律为基础的
- 溶剂萃取法是利用液体混合物各组分在某有机溶剂中的溶解度的差异而实现分离的。
- 在溶剂萃取中，被提取的溶液称为**料液**，其中欲提取的物质称为**溶质**，用以进行萃取的溶剂称为**萃取剂**。经接触分离后，大部分溶质转移到萃取剂中，得到的溶液称为**萃取液**，而被萃取出溶质的料液称为**萃余液**。



# 溶剂萃取法

## 液-液萃取过程



液-液萃取过程图

# 溶剂萃取法

- **生物萃取过程**与传统萃取相比的特殊性
  - ① 成分与相复杂
  - ② 传质速率不同
  - ③ 相分离性能不同
  - ④ 产物的不稳定性



# 溶剂萃取法

## ■ 溶液萃取过程 基本概念

★ 萃取

★ 反萃取

★ 物理萃取与化学萃取



# 溶剂萃取法

## ■ 溶液萃取过程

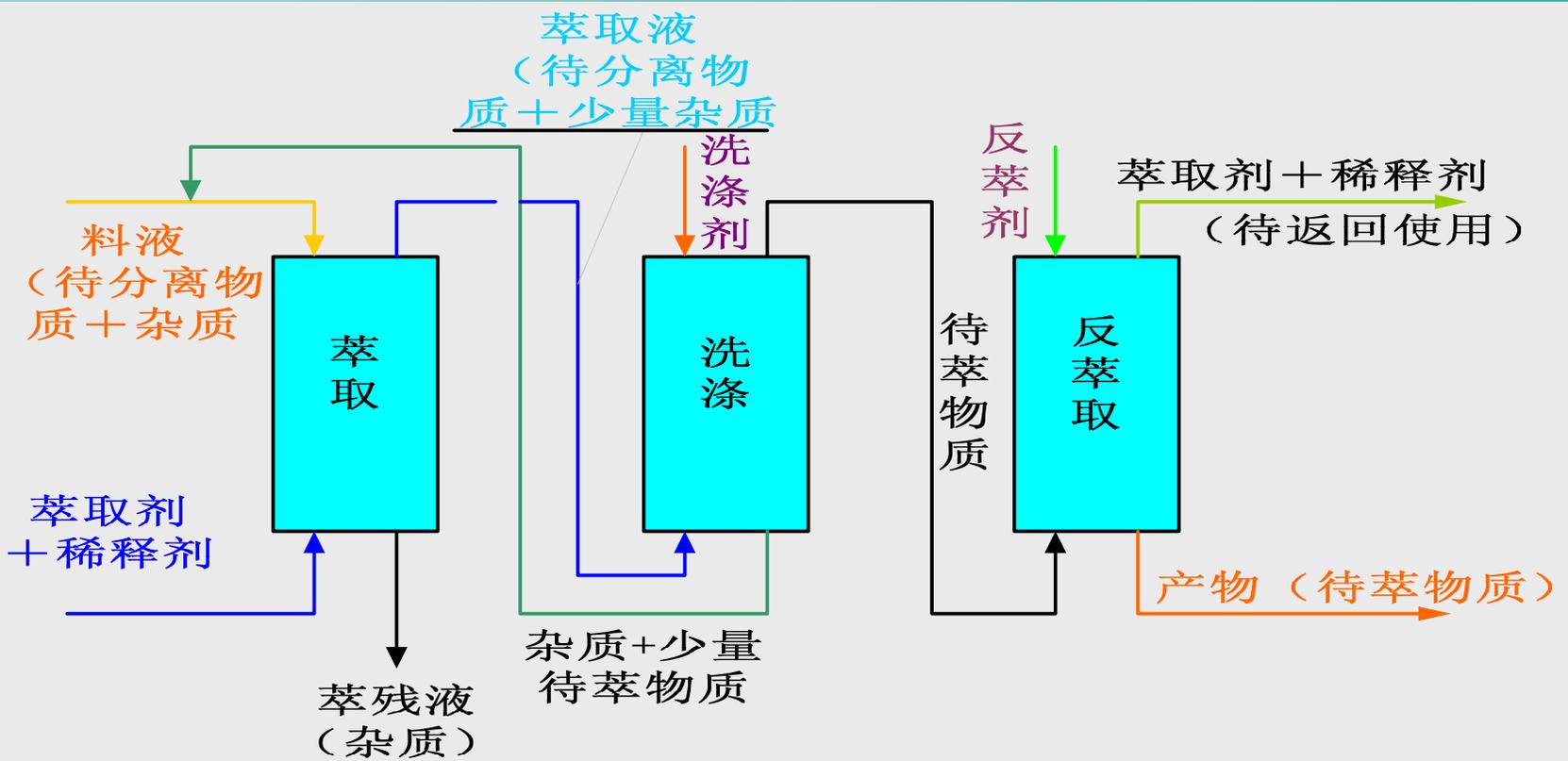
### 萃取的基本概念

- ①萃取：溶质从料液转移到萃取剂的过程。
- ②反萃取：溶质从萃取剂转移到反萃剂的过程。
- ③物理萃取和化学萃取：物理萃取的理论基础是分配定律，而化学萃取服从相律及一般化学反应的平衡定律。



# 溶剂萃取法

- 在溶剂萃取分离过程中，当完成萃取操作后，为进一步纯化目标产物或便于下一步分离操作的实施，往往需要将目标产物转移到水相。这种调节水相条件，将目标产物从有机相转入水相的操作就称为反萃取（Back



# 溶剂萃取法

## 萃取过程的理论基础

分配定律

- K-分配系数

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\text{萃取相的浓度}}{\text{萃余相的浓度}}$$

在常温下K为常数；C的单位通常用mol/L或质量单位/mL

### 应用前提条件

(1) 稀溶液

(2) 溶质对溶剂互溶没有影响



# 溶剂萃取法

## 萃取过程的理论基础 分配定律推导

$$\mu^\circ(L) + RT \ln a_L = \mu^\circ(H) + RT \ln a_H$$

$$\frac{a_L}{a_H} = e^{\frac{\mu^\circ(H) - \mu^\circ(L)}{RT}}$$

当温度一定时，标准化学位为常数

$$\frac{a_L}{a_H} = K_0$$

如为稀溶液，用浓度代替活度

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\text{萃取相的浓度}}{\text{萃余相的浓度}}$$



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取过程的理论基础 分离因素 ( $\beta$ )

- 如果原来料液中除溶质A以外，还含有溶质B，则由于A、B的分配系数不同，萃取相中A和B的相对含量就不同于萃余相中A和B的相对含量。如A的分配系数较B大，则萃取相中A的含量（浓度）较B多，这样A和B就得到一定程度的分离。萃取剂对溶质A和B分离能力的大小可用分离因素( $\beta$ )来表征：

$$\beta = \frac{C_{1A}/C_{1B}}{C_{2A}/C_{2B}} = \frac{K_A}{K_B}$$



# 溶剂萃取法

## ■ 有机溶剂萃取

### 18.3 有机溶剂萃取

- 1. 影响萃取操作的因素
- 2. 有机溶剂的选择
- 3. 化学萃取剂（带溶剂）
- 4. 乳化



# 溶剂萃取法

## ■ 有机溶剂萃取

### 1. 影响萃取操作的因素

- ① pH值：pH低，有利于酸性物质分配在有机相，有利于碱性物质分配在水相。
- ② 温度：一般采用较低的温度。
- ③ 无机盐：无机盐的存在，有利于溶质转移到有机相。



# 溶剂萃取法

## ■ 有机溶剂萃取

### 2. 有机溶剂的选择

- ①根据相似相溶的原理，选择与目标产物极性相近的有机溶剂为萃取剂，可以得到较大的分配系数。有机溶剂应当价廉易得，与水不互溶，与水有较大的密度差，黏度小，表面张力适中，相分散和相分离容易，容易回收，毒性低，腐蚀性小，不与目标产物反应。
- ②常用于抗生素类萃取的有机溶剂有丁醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等。



# 溶剂萃取法

## ■ 有机溶剂萃取

### 3. 化学萃取剂（带溶剂）

- ①利用脂溶性萃取剂与溶质间的化学反应生成脂溶性复合分子，使溶质向有机相转移。
- ②氨基酸萃取剂：氯化三辛基甲铵。
- ③抗生素萃取剂：月桂酸、其它有机酸或胺类。
- ④稀释剂：溶解萃取剂，改善萃取相的物理性质的有机溶剂，如煤油、己烷、辛烷、十二烷、四氯化碳、苯。



# 溶剂萃取法

## ■ 有机溶剂萃取

### 4. 乳化

- 乳化即水或有机溶剂以微小液滴分散在有机相或水相中的现象。
- 乳化带来的问题：有机相和水相分相困难，出现夹带。



# 溶剂萃取法

## ■ 有机溶剂萃取

## 乳化与去乳化

- (1) 表面现象
  - Gibbs方程
- (2) 乳浊液类型及消除
  - O/W, W/O
  - HLB 值（亲水亲油平衡值）
  - 发酵液乳化的原因：
    - a 蛋白质的存在
    - b 固体粉末对界面的稳定作用
  - 破乳方法



# 溶剂萃取法

## ■ 乳浊液的形成

### 18.4.1 乳浊液的形成

- 当将有机溶剂（通称为油）和水混在一起搅拌时，可能产生两种形式的乳浊液。一种是以油滴分散在水中，称为水包油型或O/W型乳浊液；另一种是水以水滴分散在油中，称为油包水型或W/O型乳浊液。见图18-4和18-5。



# 溶剂萃取法

## ■ 乳浊液的形成稳定条件和乳浊液 的类型

- 乳浊液稳定性和下列几个因素有关：

- ①界面上保护膜是否形成；

- ②液滴是否带电；

- ③介质的粘度。

- 其中以第一个因素最重要。如上所述，表面活性剂分子聚集在界面上，在分散相液滴周围形成保护膜。保护膜应具有一定的机械强度，不易破裂，能防止液滴碰撞而引起聚沉。介质粘度较大时能增强保护膜的机械强度。



# 溶剂萃取法

## ■ 乳浊液的形成 HLB（亲憎平衡值）

- 表面活性剂的亲水与亲油程度的相对强弱，在工业上常用HLB数来表示。它最早由经验得来，现在有一些经验公式用来计算，也可用实验方法测定。HLB数即亲水与亲油平衡程度，HLB数越大，亲水性越强，形成O/W型乳浊液，HLB数越小，亲油性越强，形成W/O型乳浊液。
- 当HLB数未知时，可根据其溶解度或分散程度粗略估计，见表18-2。不同HLB数的表面活性剂的用途见表18-3。



# 溶剂萃取法

- 乳浊液的形成各种分散程度的表面活性剂的HLB数

外观	HLB范围
在水中不分散	1—4
分散程度很低	3—6
剧烈震荡后得牛乳状分散液	6—8
稳定的牛乳状分散液	8—10
半透明到透明分散液	10—13
透明溶液	大于13

# 溶剂萃取法

## 乳浊液的形成

### 表18-3 各种表面活性剂的应用

HLB数	应用
3—6	W/O乳浊液
7—9	润湿剂
8—15	O/W乳浊液
13—15	洗涤剂
15—18	助溶剂

# 溶剂萃取法

- 乳油液的形成 18.4.2 弱电解质在有机溶剂-水间的分配平衡

- 弱酸性电解质的解离平衡为



- 弱碱性电解质的解离平衡为



# 溶剂萃取法

- 弱电解质的表观分配系数 $K$ 、分配系数 $K_0$ 、电离平衡常数 $K_p$ 、溶液氢离子浓度 $[H^+]$ 之间的关系：  
**乳浊液的形成**
- **对于弱酸性电解质**

$$K = K_0 \frac{[H^+]}{K_p + [H^+]}$$

- **对于弱碱性电解质**

$$K = K_0 \frac{K_p}{K_p + [H^+]}$$



# 溶剂萃取法

- 乳浊液的形成
- 对于弱酸性电解质

$$\log(K_0 / K - 1) = pH - pK_p$$

- 对于弱碱性电解质

$$\log(K_0 / K - 1) = pK_p - pH$$



# 溶剂萃取法

- **乳浊液的形成** 通过调节溶液的pH值来改变溶质的性质
- 弱电解质以非离子化的形式溶解在有机溶剂中，而在水中会部分离子化并存在有电离平衡，反映在分配系数上，除了热力学常数外，还有表观分配系数（或称分配比），它们之间存在有一定的依赖关系。



# 溶剂萃取法

## ■ 乳浊液的形成

### 青霉素的分配平衡

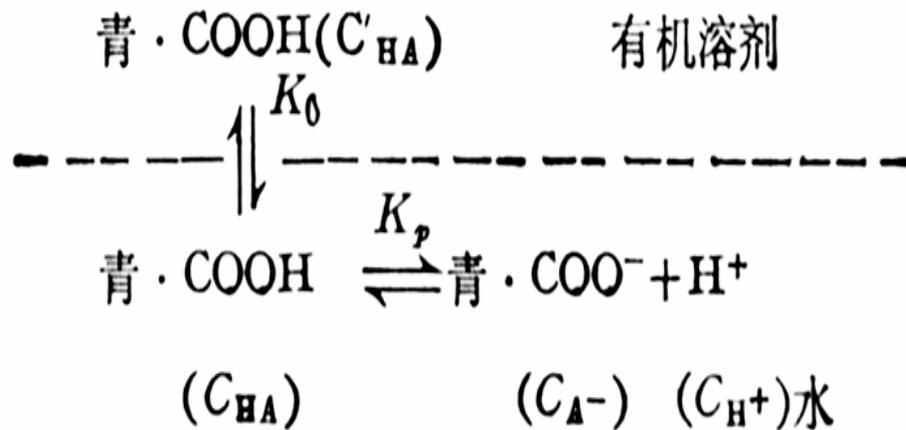


图 18-2 青霉素的分配和电离平衡

$C'_{\text{HA}}$ —有机溶剂相中青霉素游离酸的浓度;

$C_{\text{HA}}$ —水相中青霉素游离酸的浓度;

$C_{\text{A}^-}$ —水相中青霉素负离子浓度;

$C_{\text{H}^+}$ —氢离子浓度

# 溶剂萃取法

## 乳浊液的形成 分配系数与pH关系

$$C = [\text{RCOOH}]_{\text{H}} + [\text{RCOO}^-]_{\text{H}}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{RCOO}^-]_{\text{H}}}{[\text{RCOOH}]_{\text{H}}}$$

$$K = K_0 \frac{1}{1 + K_a/[\text{H}^+]} = K_0 \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]}$$

$$K = K_0 \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}$$

$$K = K_0 \frac{K_b}{K_b + [\text{H}^+]}$$

$$K = K_0 \frac{1}{1 + 10^{\text{p}K_b - \text{pH}}}$$

$$\beta = \frac{K(A)}{K(B)} = \left( \frac{K_0(A)}{K_0(B)} \right) \cdot \left( \frac{1 + K_a(B)/[\text{H}^+]}{1 + K_a(A)/[\text{H}^+]} \right)$$

# 溶剂萃取法

## ■ 乳浊液的形成 水相条件对萃取的影响

- 1 pH
- 2 温度
- 3 盐析
- 4 带溶剂（离子对）



# 溶剂萃取法

- 萃取18.4式与过程计算式与过程计算
  - (1) 混合
  - (2) 分离
  - (3) 溶媒回收



# 溶剂萃取法

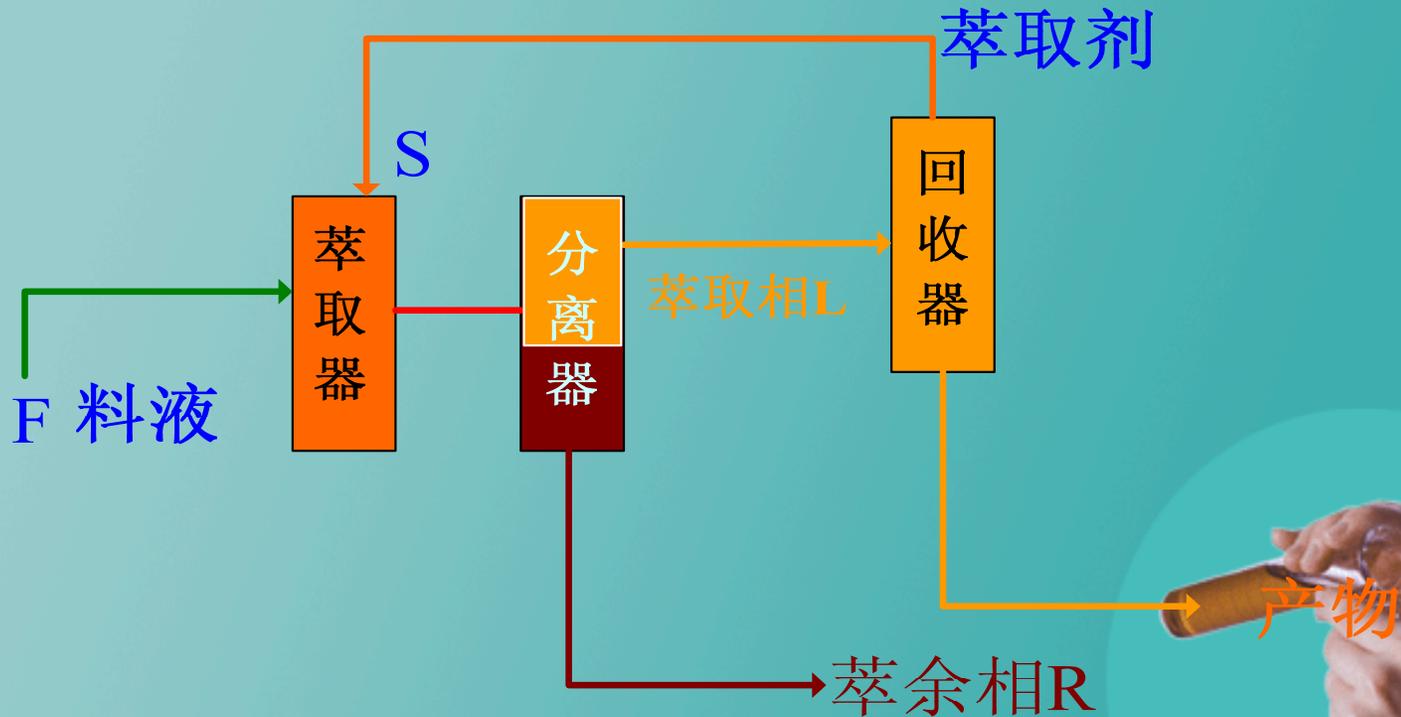
## ■ 萃取方式与过程计算 单级萃取

- (1) 解析计算
- (2) 图解方法



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算



单级萃取流程示意图

# 溶剂萃取法

- 萃取方式与过程计算  
E称为萃取因素  
由E可求得未被萃取的分率  $\phi$  和理论收得率  $1 - \phi$

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\text{溶质在萃取相中的浓度}}{\text{溶质在萃余相中的浓度}}$$

$$E = \frac{\text{溶质在萃取相中的数量}}{\text{溶质在萃余相中的数量}} = \frac{V_s \times C_1}{V_F \times C_2} = K \cdot \frac{V_s}{V_F}$$

$$\Phi = \frac{V_F \times C_2}{V_F \times C_2 + V_S \times C_1}$$

$$\frac{1}{\Phi} = 1 + \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{V_S}{V_F} = 1 + E$$

# 溶剂萃取法

- 萃取方式与过程计算  
单级萃取计算

- 所以有下式成立

$$\left. \begin{aligned} \phi &= \frac{1}{E+1} \\ 1-\phi &= \frac{E}{E+1} \end{aligned} \right\}$$

18-9



# 溶剂萃取法

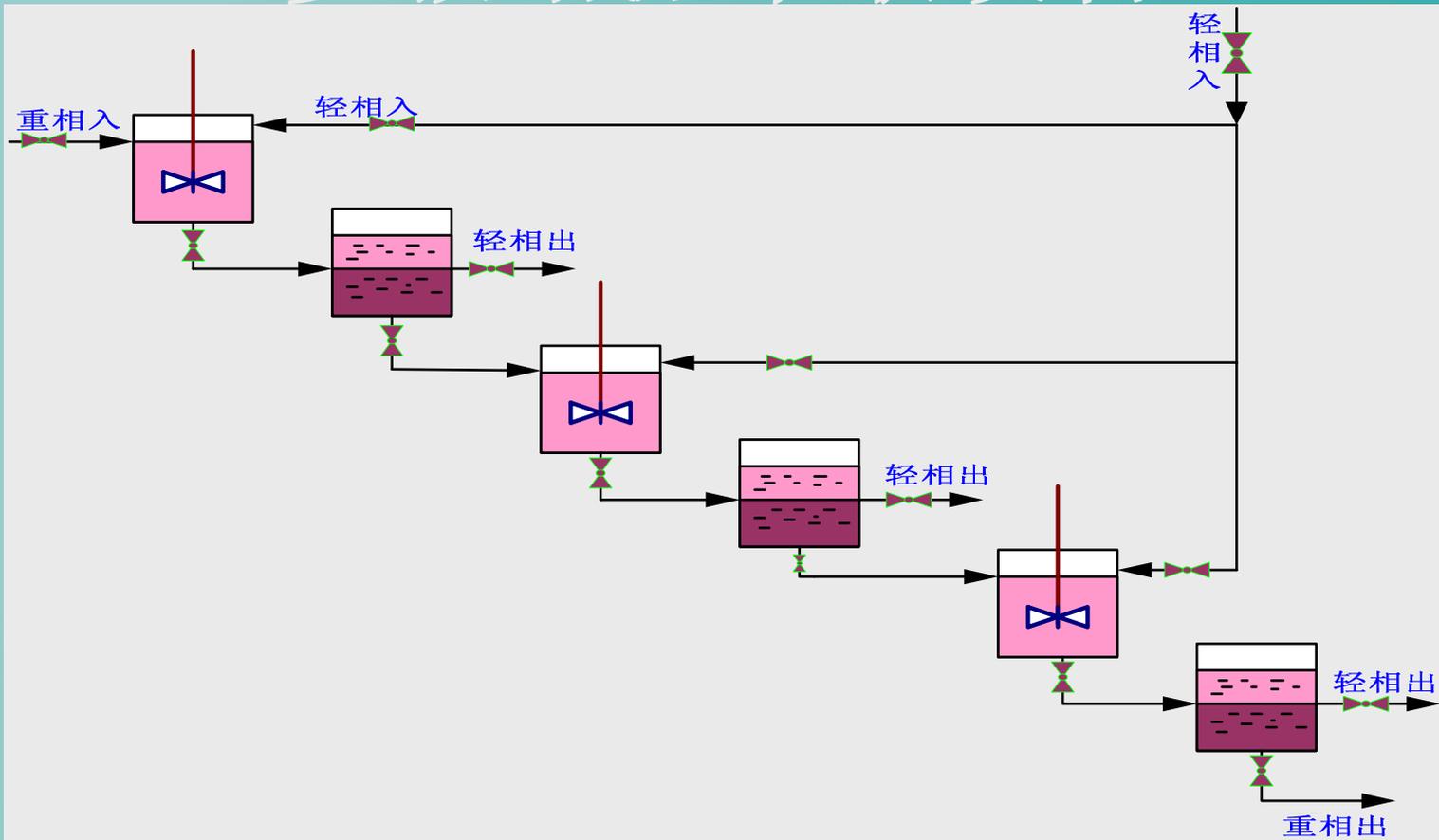
- 萃取方式与过程计算
  - 18.5.2 多级错流萃取
    - (1) 设备
    - (2) 计算
      - a 解析
      - b 图解



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多级错流萃取设备



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多级错流萃取

- 在此法中，料液经萃取后，萃余液再与新鲜萃取剂接触，再进行萃取。上图表示三级错流萃取过程，第一级的萃余液进入第二级作为料液，并加入新鲜萃取剂进行萃取。
- 第二级的萃余液再作为第三级的料液，也同样用新鲜萃取剂进行萃取。此法特点在于每级中都加溶剂，故溶剂消耗量大，而得到的萃取剂平均浓度较稀，但萃取较完全。经一级萃取后，未被萃取的分率  $\phi_1$  为



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多级错流萃取

- 经一级萃取后，未被萃取的分率  $\phi_1$  为

$$\phi_1 = \frac{1}{E+1}$$

经二级萃取后

$$\phi_2 = \frac{1}{(E+1)^2}$$



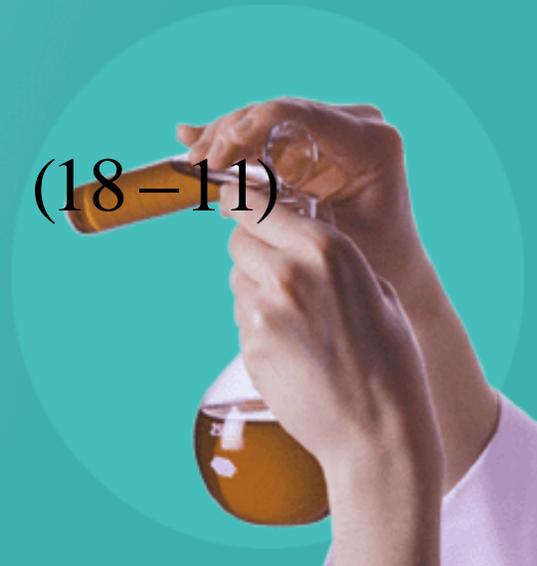
# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

经n级萃取后，未被萃取的分率  $\Phi_n$

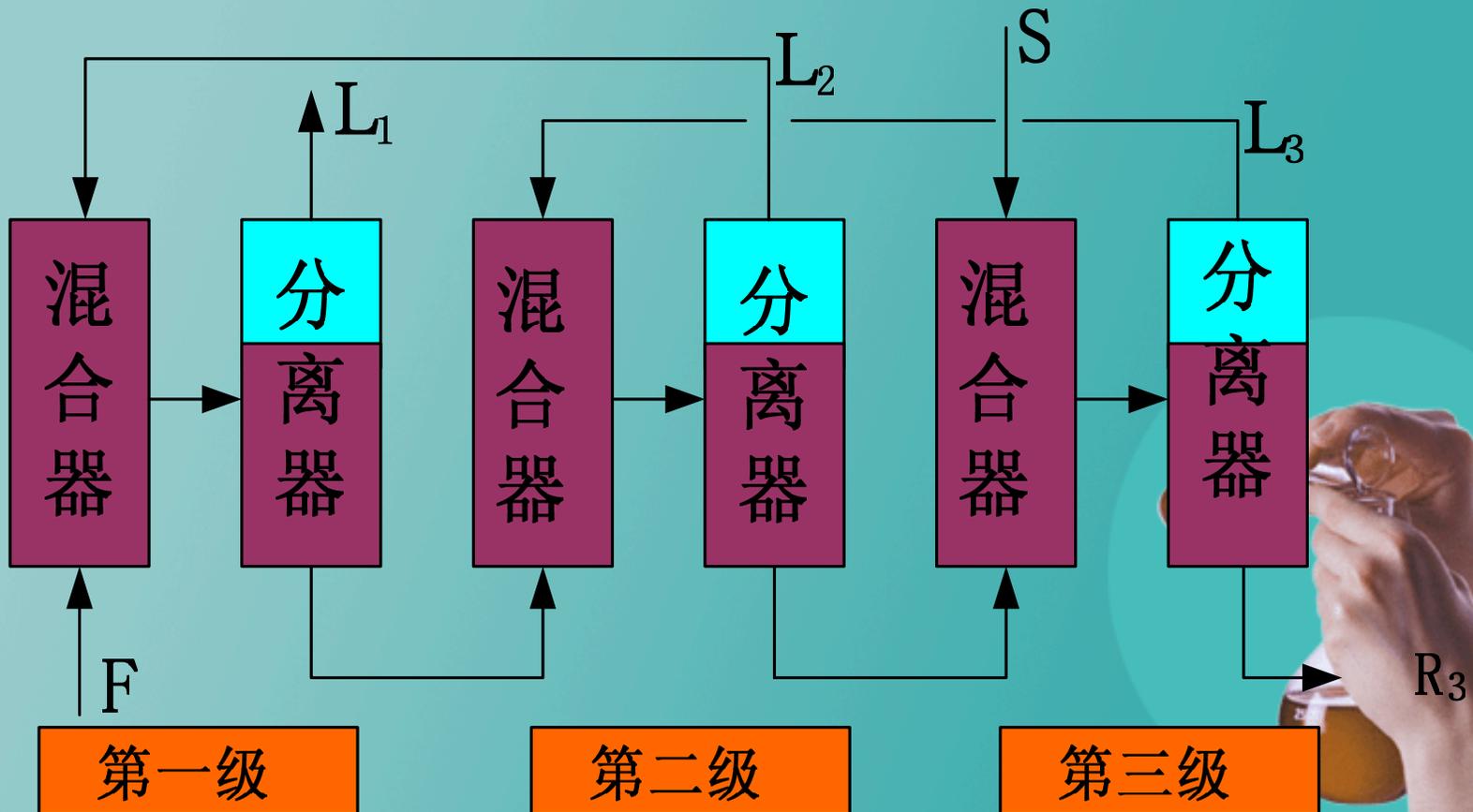
$$\Phi_n = \frac{1}{(E+1)^n} \quad (18-10)$$

$$1 - \Phi_n = 1 - \frac{1}{(E+1)^n} = \frac{(E+1)^n - 1}{(E+1)^n} \quad (18-11)$$



# 溶剂萃取法

- 萃取方式与过程计算
- ## 多级逆流萃取



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 18.5.3 多级逆流萃取

- 在多级逆流萃取中，在第一级中加入料液，并逐渐向下一级移动，而在最后一级中加入萃取剂，并逐渐向前一级移动。料液移动的方向和萃取剂移动的方向相反，故称为逆流萃取。在逆流萃取中，只在最后一级中加入萃取剂，故和错流萃取相比，萃取剂之消耗量较少，因而萃取液平均浓度较高。



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算 计算公式推导



令  $Q_k$  代表第  $k$  级中溶质总量（包括萃取相和萃余相），因为是连续操作，则表示单位时间内通过第  $k$  级的溶质总量。

1. 先求出相邻三级  $k-1, k, k+1$  级中所含溶质总量

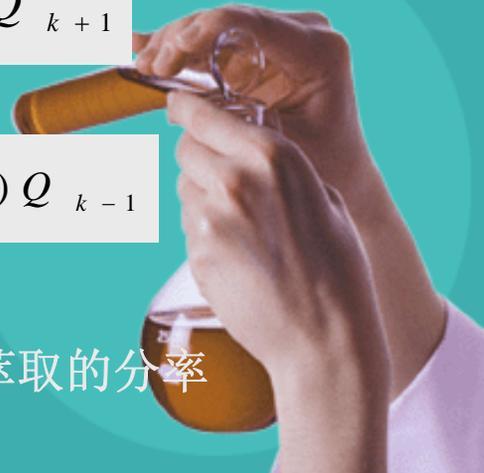
$Q_{k-1}$ ,  $Q_k$  和  $Q_{k+1}$  之间的关系

自第  $(k+1)$  级进入第  $k$  级的溶质的量 =  $\Phi \cdot Q_{k+1}$  =  $\frac{1}{E + 1} Q_{k+1}$

而自  $(k-1)$  级进入第  $k$  级的量 =  $\frac{E}{E + 1} Q_{k-1} = (1 - \Phi) Q_{k-1}$

$$\Phi = \frac{1}{E + 1} = \frac{V_F \cdot C_2}{V_F \cdot C_2 + V_S \cdot C_1}$$

$\Phi$  — 未被萃取的分率



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多级逆流萃取计算公式推导

- 两者之和等于  $Q_k$

- 所以

$$\frac{E}{E+1}Q_{k-1} + \frac{1}{E+1}Q_{k+1} = Q_k$$

$$EQ_{k-1} + Q_{k+1} - (E+1)Q_k = 0$$

对于第一级，有

$$Q_1 = \frac{1}{E+1}Q_2 = \frac{E-1}{(E+1)(E-1)}Q_2 = \frac{E-1}{E^2-1}Q_2$$

对于第二级，有

$$Q_2 = \frac{E}{E+1}Q_1 + \frac{1}{E+1}Q_3$$

# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算 多级逆流萃取计算公式推导

$$Q_2 = \frac{E}{E+1} Q_1 + \frac{1}{(E+1)} Q_3$$

代入上式  $Q_1 = \frac{1}{E+1} Q_2 = \frac{E-1}{(E+1)(E-1)} Q_2 = \frac{E-1}{E^2-1} Q_2$

得  $\frac{E^2-1}{E-1} Q_1 = \frac{E}{E+1} Q_1 + \frac{1}{(E+1)} Q_3$

$$\frac{E^2-1}{E-1} Q_1 - \frac{E}{E+1} Q_1 = \frac{1}{(E+1)} Q_3$$



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算 多级逆流萃取计算公式推导

$$Q_1 = \frac{E - 1}{E^3 - 1} Q_3$$

依次类推，可以得到

$$Q_1 = \frac{E - 1}{E^n - 1} Q_n$$



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多组萃取过程应用

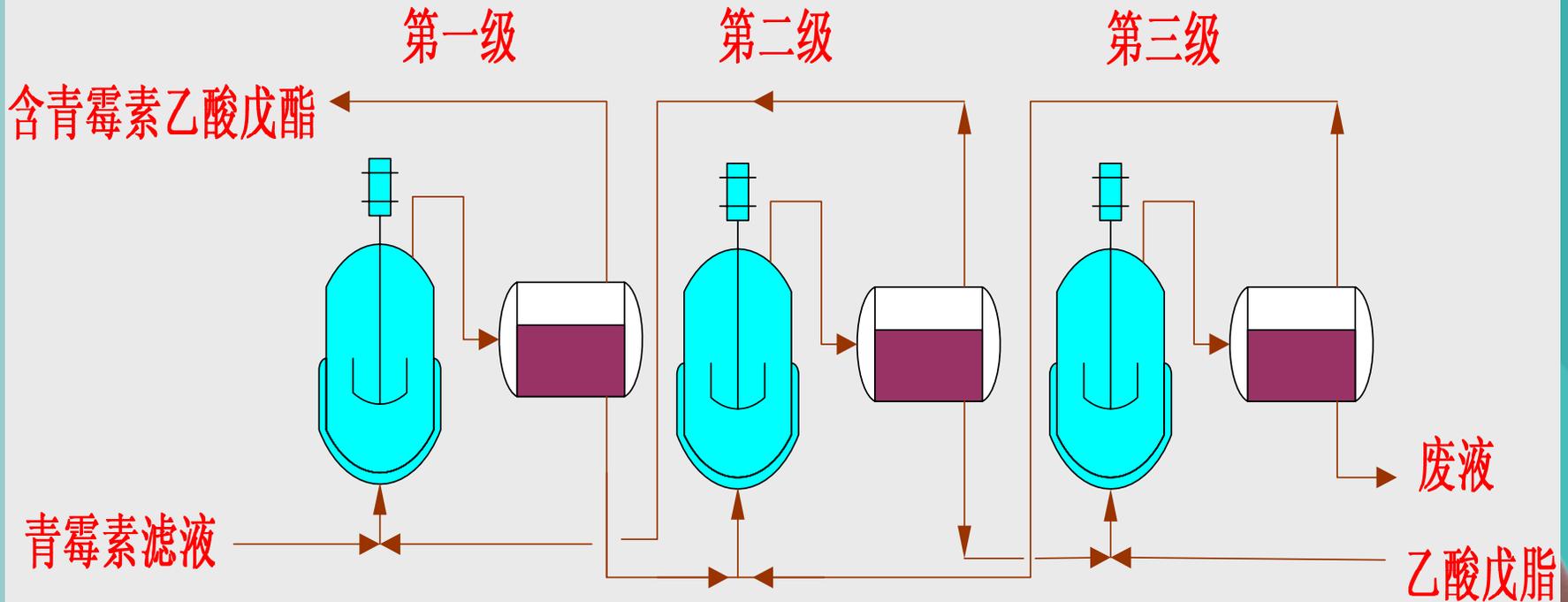
- 下面是三级逆流混合器萃取设备流程，青霉素发酵料液经过滤除悬浮固体后，进入第一级混合萃取罐，在此与从第二级沉降器来的萃取相（含产品青霉素）混合接触，然后流入第一级沉降器分成上下两液层，上层为萃取相，富含目的产物，送去经蒸馏等回收溶剂和产物的进一步精制；而下一层为萃余相，含目的产物的浓度已比新鲜料液低得多，送第二级萃取回收产物。如此经三级萃取后，最后一级的萃余相作为废液排走。



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多级逆流萃取



在三级逆流萃取装置中用乙酸戊酯从澄清的发酵液中分离青霉素

# 溶剂萃取法

## ■ 离子对/反应萃取

### 18.6 离子对/反应萃取

- 我们上面讨论的液-液萃取属于物理萃取，是指用一个有机溶剂择优溶解目标溶质。
- 在物理萃取的应用中一个主要的限制是需要发现一个在有机相和水相之间对目标溶质分配系数足够高的溶剂。除此以外，用有机溶剂萃取弱电解质（有机酸或有机碱）时都要调节溶液的pH使其小于pKa（对有机酸）或大于pKa（对有机碱），这样会影响目标溶质的稳定性，因此启发人们寻找新的萃取体系。



# 溶剂萃取法

## ■ 离子对/反应萃取

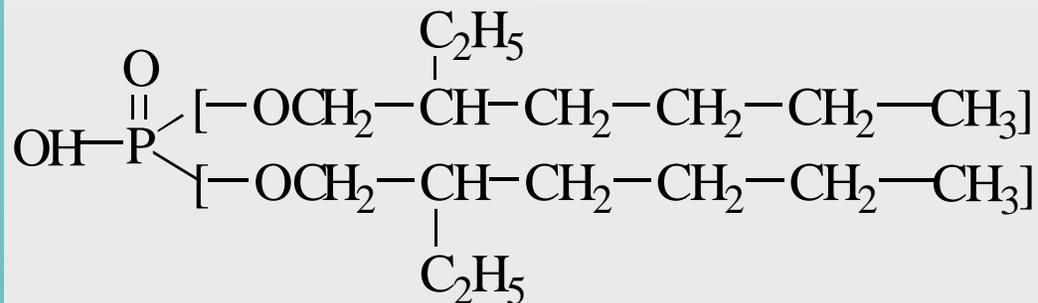
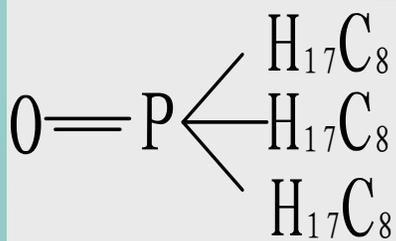
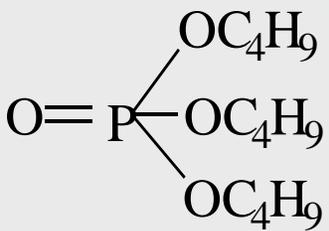
### 离子对/反应萃取介绍

- 离子对/反应萃取就是使目标溶质与溶剂通过络合反应，酸碱反应或离子交换反应生成可溶性的复合的络合物，易从水相转移到有机溶剂/萃取系统中。
- 主要有两类萃取剂：
  - 1. 有机磷类萃取剂
  - 2. 胺类萃取剂



# 溶剂萃取法

## ■ 离子对/反应萃取 ① 有机磷类萃取剂



磷酸三丁酯 (TBP)    氧化三辛基膦 (TOPO)

二-2-乙基己基磷酸 (DEHPA)

在类似的条件下，用有机磷类化合物萃取弱的有机酸比醋酸丁酯等碳氧类萃取剂分配比要高很多。



# 溶剂萃取法

## ■ 离子对/反应萃取

### ②胺类萃取剂



用溶解在稀释剂中长链脂肪酸从水溶液中萃取带质子的有机化合物是一个可行的过程并用于从发酵液中大规模回收柠檬酸。有机酸的可萃性取决于有机相的组成，胺萃取剂和稀释剂，典型的烷基胺类萃取剂有：  
三辛胺（TOA）和二辛胺（DOA）其分子式如上：



# 溶剂萃取法

- **离子对/反应萃取** 上面两种情况所使用的萃取剂都要溶解在稀释剂中，稀释剂必需符合某些重要参数，并且会影响萃取剂与溶剂的结合，下列因素对稀释剂的选择是很重要的。

- ① **分配系数**：在萃取时分配系数应大于1.0，而在反萃取时应小于0.1，才能使反萃取的提取液中获得较高的浓度，稀释剂能够影响分配系数，特别是通过萃取剂/溶剂复合物的溶剂化作用。
- ② **选择性**：非特异性萃取应该萃取尽可能少的杂质，这时使用非极性稀释剂更好。
- ③ **毒性**：对食品和药品应低毒或无毒的溶剂，长链烷烃由于它们具有低毒性和低的水溶性，因此理应优先使用。
- ④ **水溶性**：低的水溶性，使溶剂的损失最少。
- ⑤ **稳定性**：烷烃比醇、酯和卤代烃更难降解。
- ⑥ **粘度和密度**：低粘度和低密度的稀释剂会更好且更容易



# 溶剂萃取法

- **离子对/反应萃取**  
溶剂的毒性会引起产品残留毒性影响健康

## 18.6.2 离子对/反应萃取的应用

- **1. 青霉素萃取**

- 用中性磷萃取剂磷酸三丁酯（TBP）进行萃取，

- **2. 柠檬酸的萃取**

- 虽然离子对/反应萃取体系对生物产物的萃取具有选择性高、溶剂损耗小、产物稳定等优点，但是由于溶剂的毒性会引起产品残留毒性影响健康。所以国外还无应用实例。只有



# 溶剂萃取法

## ■ 离子对/反应萃取思考题：

1. 理解概念：分配系数，分离因子，溶解度参数，介电常数，HLB 值，萃取因素，带溶剂。
2. 生物物质的萃取与传统的萃取相比有哪些不同点？
3. pH 对弱电解质的萃取效率有何影响？
4. 发酵液乳化现象是如何产生的？对分离纯化产生何影响？如何有效消除乳化现象？



# 溶剂萃取法



# 溶剂萃取法

## ■ 离子对/反应萃取 萃取过程的理论基础

分配定律

– K-分配系数

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\text{萃取相的浓度}}{\text{萃余相的浓度}}$$

在常温下K为常数；C的单位通常用mol/L或质量单位/mL

## ■ 应用前提条件

- (1) 稀溶液
- (2) 溶质对溶剂互溶没有影响
- (3) 必须是同一分子类型，不发生缔合或离解



# 溶剂萃取法

## ■ 离子对/反应萃取

### 分离因素 ( $\beta$ )

- 如果原来料液中除溶质A以外，还含有溶质B，则由于A、B的分配系数不同，萃取相中A和B的相对含量就不同于萃余相中A和B的相对含量。如A的分配系数较B大，则萃取相中A的含量（浓度）较B多，这样A和B就得到一定程度的分离。萃取剂对溶质A和B分离能力的大小可用  $\beta$  来表征：

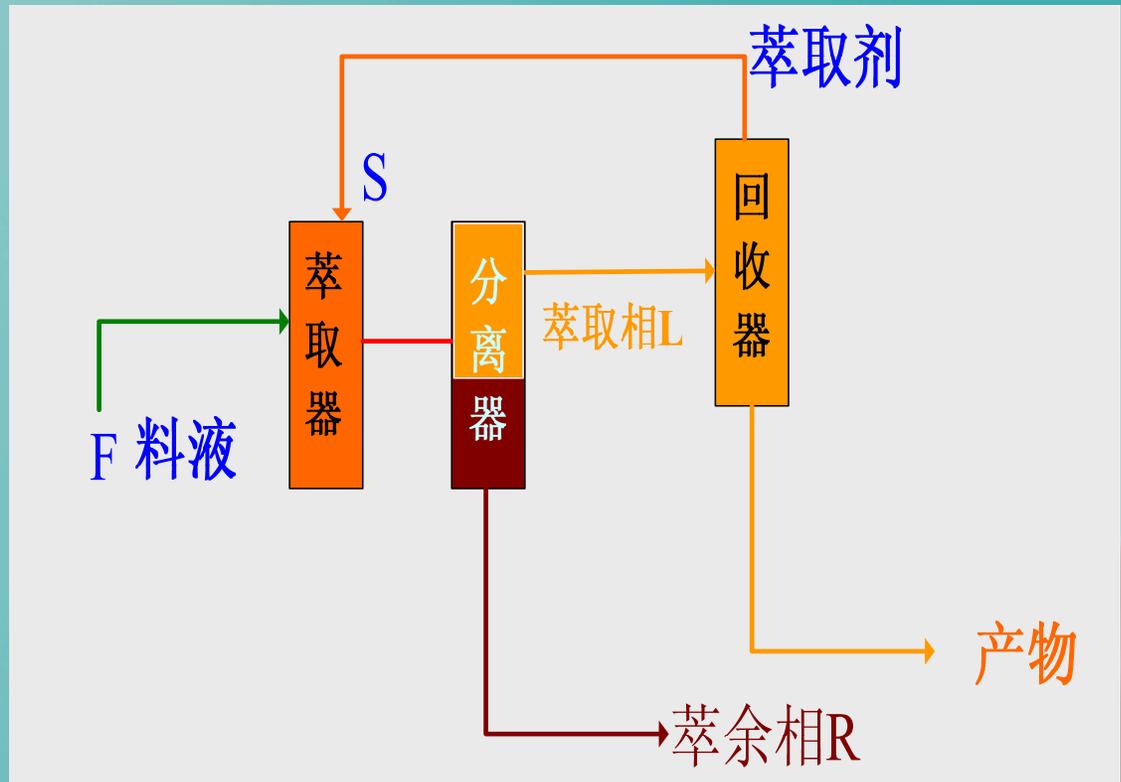
$$\beta = \frac{C_{1A}/C_{1B}}{C_{2A}/C_{2B}} = \frac{K_A}{K_B}$$



# 溶剂萃取法

- 萃取方式与过程计算
- ## 18.4 萃取方式与过程计算

混合  
分离  
溶媒回收



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

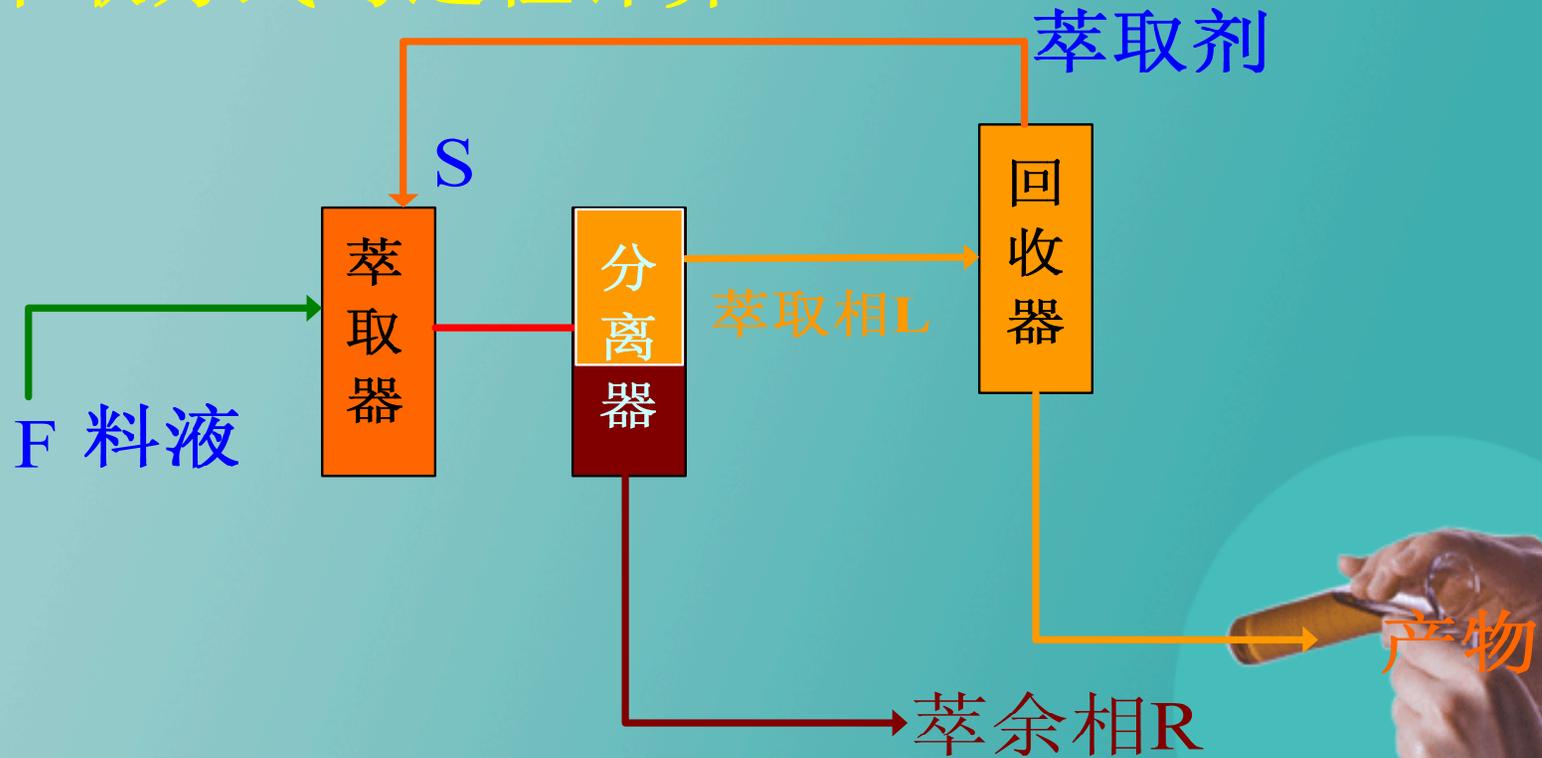
### 单级萃取

- (1) 解析计算
- (2) 图解方法



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算



单级萃取流程示意图

# 溶剂萃取法

- 萃取方式与过程计算 E称为萃取因素  
由E可求得未被萃取的分率  $\phi$  和理论收得率  $1 - \phi$

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\text{溶质在萃取相中的浓度}}{\text{溶质在萃余相中的浓度}}$$

$$E = \frac{\text{溶质在萃取相中的数量}}{\text{溶质在萃余相中的数量}} = \frac{V_s \times C_1}{V_F \times C_2} = K \cdot \frac{V_s}{V_F}$$

$$\Phi = \frac{V_F \times C_2}{V_F \times C_2 + V_S \times C_1}$$

$$\frac{1}{\Phi} = 1 + \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{V_S}{V_F} = 1 + E$$

# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算 单级萃取计算

- 所以有下式成立

$$\left. \begin{aligned} \phi &= \frac{1}{E+1} \\ 1-\phi &= \frac{E}{E+1} \end{aligned} \right\}$$

18-9



# 溶剂萃取法

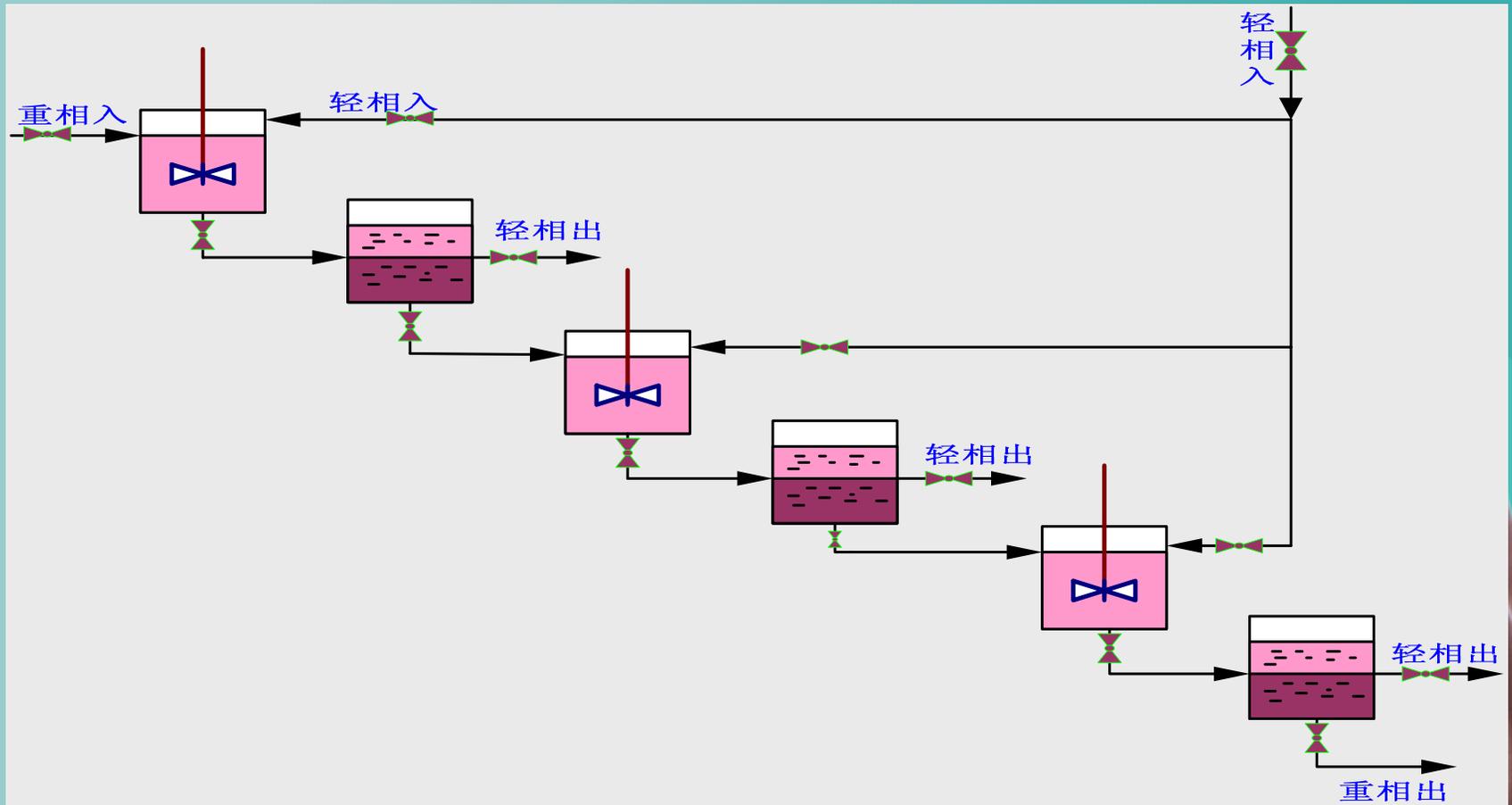
- 萃取方式与过程计算
  - 18.5.2 多级错流萃取
    - (1) 设备
    - (2) 计算
      - a 解析
      - b 图解



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多级错流萃取设备



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多级错流萃取

- 在此法中，料液经萃取后，萃余液再与新鲜萃取剂接触，再进行萃取。上图表示三级错流萃取过程，第一级的萃余液进入第二级作为料液，并加入新鲜萃取剂进行萃取。
- 第二级的萃余液再作为第三级的料液，也同样用新鲜萃取剂进行萃取。此法特点在于每级中都加溶剂，故溶剂消耗量大，而得到的萃取剂平均浓度较稀，但萃取较完全。经一级萃取后，未被萃取的分率  $\phi_1$  为



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算 多级错流萃取

- 经一级萃取后，未被萃取的分率  $\phi_1$  为

$$\phi_1 = \frac{1}{E+1}$$

经二级萃取后

$$\phi_2 = \frac{1}{(E+1)^2}$$



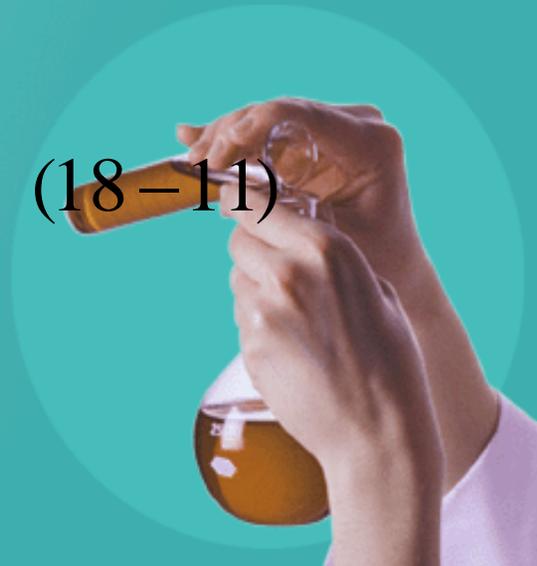
# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

经n级萃取后，未被萃取的分率  $\Phi_n$

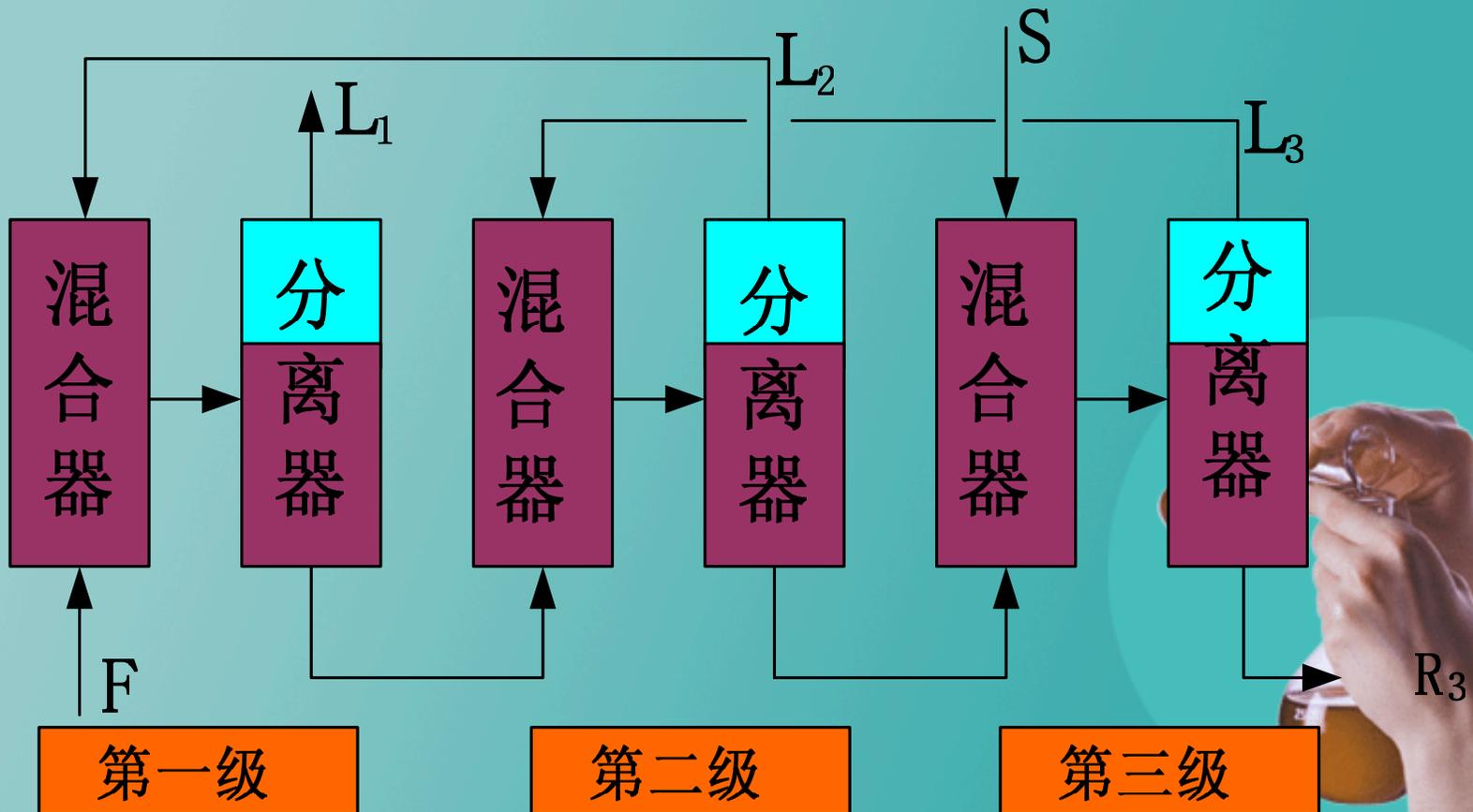
$$\Phi_n = \frac{1}{(E+1)^n} \quad (18-10)$$

$$1 - \Phi_n = 1 - \frac{1}{(E+1)^n} = \frac{(E+1)^n - 1}{(E+1)^n} \quad (18-11)$$



# 溶剂萃取法

- 萃取方式与过程计算
- ## 多级逆流萃取



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多级逆流萃取

- 在多级逆流萃取中，在第一级中加入料液，并逐渐向下一级移动，而在最后一级中加入萃取剂，并逐渐向前一级移动。料液移动的方向和萃取剂移动的方向相反，故称为逆流萃取。在逆流萃取中，只在最后一级中加入萃取剂，故和错流萃取相比，萃取剂之消耗量较少，因而萃取液平均浓度较高。



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算 计算公式推导



令  $Q_k$  代表第  $k$  级中溶质总量（包括萃取相和萃余相），因为是连续操作，则表示单位时间内通过第  $k$  级的溶质总量。

1. 先求出相邻三级  $k-1, k, k+1$  级中所含溶质总量

$Q_{k-1}$ ,  $Q_k$  和  $Q_{k+1}$  之间的关系

自第  $(k+1)$  级进入第  $k$  级的溶质的量 =  $\Phi \cdot Q_{k+1} = \frac{1}{E + 1} Q_{k+1}$

而自  $(k-1)$  级进入第  $k$  级的量 =  $\frac{E}{E + 1} Q_{k-1} = (1 - \Phi) Q_{k-1}$

$$\Phi = \frac{1}{E + 1} = \frac{V_F \cdot C_2}{V_F \cdot C_2 + V_S \cdot C_1}$$

$\Phi$  — 未被萃取的分率



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算 多级逆流萃取计算公式推导

- 两者之和等于  $Q_k$

- 所以

$$\frac{E}{E+1}Q_{k-1} + \frac{1}{E+1}Q_{k+1} = Q_k$$

$$EQ_{k-1} + Q_{k+1} - (E+1)Q_k = 0$$

对于第一级，有

$$Q_1 = \frac{1}{E+1}Q_2 = \frac{E-1}{(E+1)(E-1)}Q_2 = \frac{E-1}{E^2-1}Q_2$$

对于第二级，有

$$Q_2 = \frac{E}{E+1}Q_1 + \frac{1}{E+1}Q_3$$

# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算 多级逆流萃取计算公式推导

$$Q_2 = \frac{E}{E+1} Q_1 + \frac{1}{(E+1)} Q_3$$

代入上式  $Q_1 = \frac{1}{E+1} Q_2 = \frac{E-1}{(E+1)(E-1)} Q_2 = \frac{E-1}{E^2-1} Q_2$

得  $\frac{E^2-1}{E-1} Q_1 = \frac{E}{E+1} Q_1 + \frac{1}{(E+1)} Q_3$

$$\frac{E^2-1}{E-1} Q_1 - \frac{E}{E+1} Q_1 = \frac{1}{(E+1)} Q_3$$



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算 多级逆流萃取计算公式推导

$$Q_1 = \frac{E - 1}{E^3 - 1} Q_3$$

依次类推，可以得到

$$Q_1 = \frac{E - 1}{E^n - 1} Q_n$$



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多组萃取过程应用

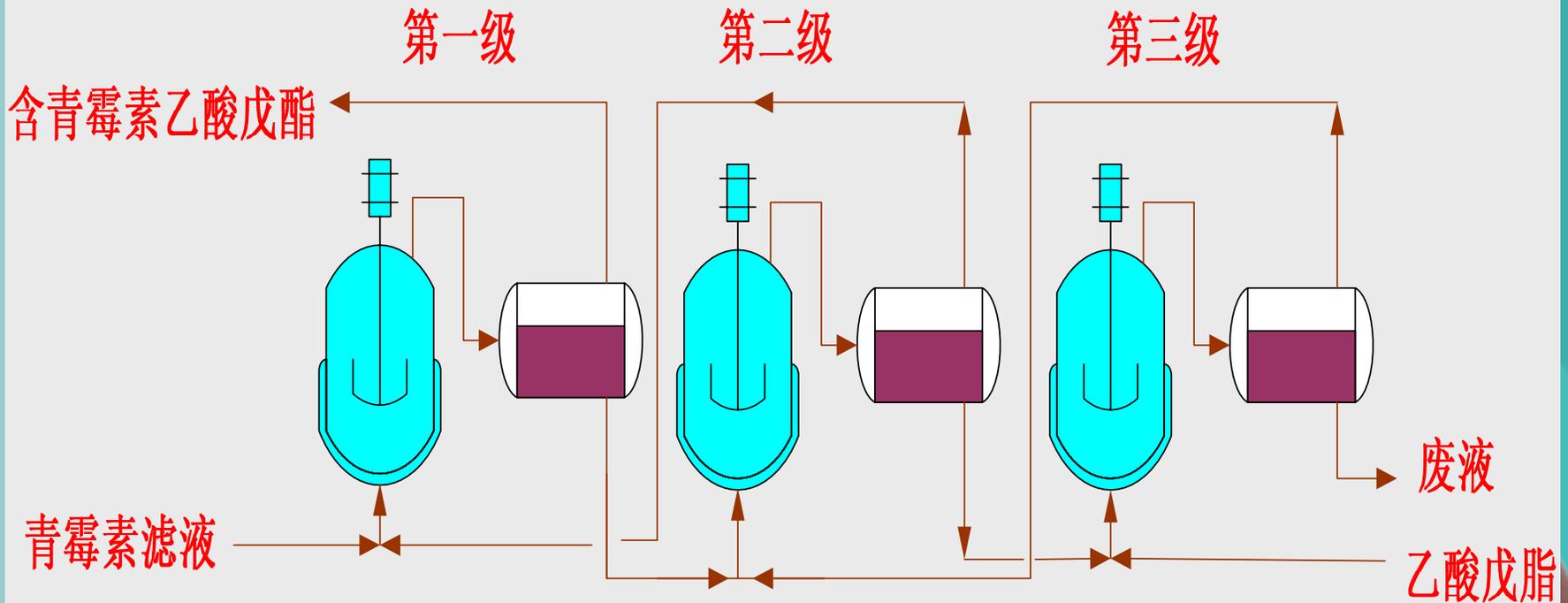
- 下面是三级逆流混合器萃取设备流程，青霉素发酵料液经过滤除悬浮固体后，进入第一级混合萃取罐，在此与从第二级沉降器来的萃取相（含产品青霉素）混合接触，然后流入第一级沉降器分成上下两液层，上层为萃取相，富含目的产物，送去经蒸馏等回收溶剂和产物的进一步精制；而下一层为萃余相，含目的产物的浓度已比新鲜料液低得多，送第二级萃取回收产物。如此经三级萃取后，最后一级的萃余相作为废液排走。



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 多级逆流萃取



在三级逆流萃取装置中用乙酸戊酯从澄清的发酵液中分离青霉素

# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 离子对/反应萃取

- 我们上面讨论的液-液萃取属于物理萃取，是指用一个有机溶剂择优溶解目标溶质。
- 在物理萃取的应用中一个主要的限制是需要发现一个在有机相和水相之间对目标溶质分配系数足够高的溶剂。除此以外，用有机溶剂萃取弱电解质（有机酸或有机碱）时都要调节溶液的pH使其小于 $pK_a$ （对有机酸）或大于 $pK_a$ （对有机碱），这样会影响目标溶质的稳定性，因此启发人们寻找新的萃取体系。



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### 离子对/反应萃取介绍

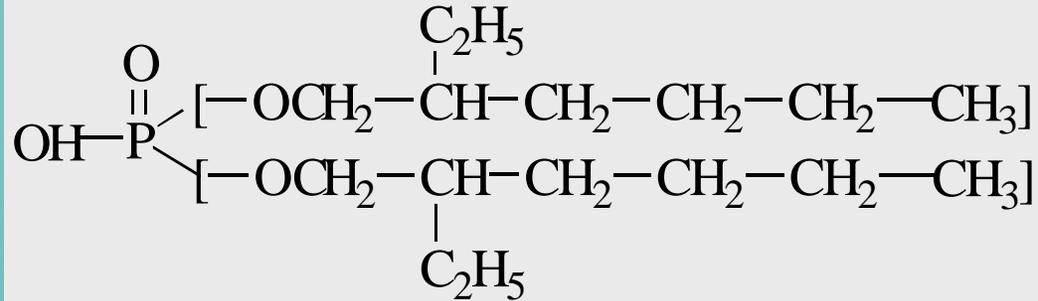
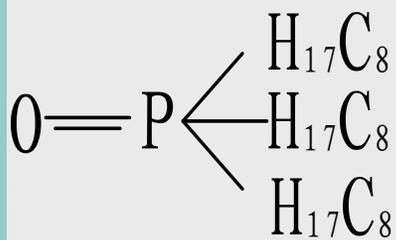
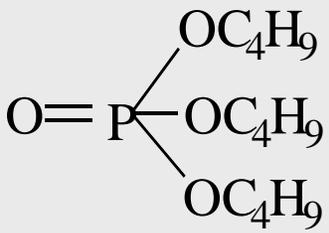
- 离子对/反应萃取就是使目标溶质与溶剂通过络合反应，酸碱反应或离子交换反应生成可溶性的复合的络合物，易从水相转移到有机溶剂/萃取系统中。
- 主要有两类萃取剂：
  - 1. 有机磷类萃取剂
  - 2. 胺类萃取剂



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### ① 有机磷类萃取剂



磷酸三丁酯 (TBP)    氧化三辛基膦 (TOPO)

二-2-乙基己基磷酸 (DEHPA)

在类似的条件下，用有机磷类化合物萃取弱的有机酸比醋酸丁酯等碳氧类萃取剂分配比要高很多。



# 溶剂萃取法

## ■ 萃取方式与过程计算

### ②胺类萃取剂



用溶解在稀释剂中长链脂肪酸从水溶液中萃取带质子的有机化合物是一个可行的过程并用于从发酵液中大规模回收柠檬酸。有机酸的可萃性取决于有机相的组成，胺萃取剂和稀释剂，典型的烷基胺类萃取剂有：  
三辛胺（TOA）和二辛胺（DOA）其分子式如上：



# 溶剂萃取法

- **萃取方式与过程计算** 上面两种情况所使用的萃取剂都要溶解在稀释剂中，稀释剂必需符合某些重要参数，并且会影响萃取剂与溶剂的结合，下列因素对稀释剂的选择是很重要的。

- ① **分配系数**：在萃取时分配系数应大于1.0，而在反萃取时应小于0.1，才能使反萃取的提取液中获得较高的浓度，稀释剂能够影响分配系数，特别是通过萃取剂/溶剂复合物的溶剂化作用。
- ② **选择性**：非特异性萃取应该萃取尽可能少的杂质，这时使用非极性稀释剂更好。
- ③ **毒性**：对食品和药品应低毒或无毒的溶剂，长链烷烃由于它们具有低毒性和低的水溶性，因此理应优先使用。
- ④ **水溶性**：低的水溶性，使溶剂的损失最少。
- ⑤ **稳定性**：烷烃比醇、酯和卤代烃更难降解。
- ⑥ **粘度和密度**：低粘度和低密度的稀释剂会更好且更容易



# 溶剂萃取法

- **萃取方式与过程计算**  
溶剂的毒性会引起产品残留毒性影响健康

## 离子对/反应萃取的应用

- **1. 青霉素萃取**
  - 用中性磷萃取剂磷酸三丁酯（TBP）进行萃取，
- **2. 柠檬酸的萃取**
  - 虽然离子对/反应萃取体系对生物产物的萃取具有选择性高、溶剂损耗小、产物稳定等优点，但是由于溶剂的毒性会引起产品残留毒性影响健康。所以国外并无应用实例。只有



Thanks !

