



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113939736 A

(43) 申请公布日 2022. 01. 14

(21) 申请号 201980097252.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2019.06.11

G01N 30/26 (2006.01)

G01N 30/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.07

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/023156 2019.06.11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/250317 JA 2020.12.17

(71) 申请人 株式会社岛津制作所
地址 日本京都府京都市中京区西之京桑原
町1番地

(72) 发明人 高良智寻 佐藤刚志

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有
限公司 11270

代理人 薛恒 王琳

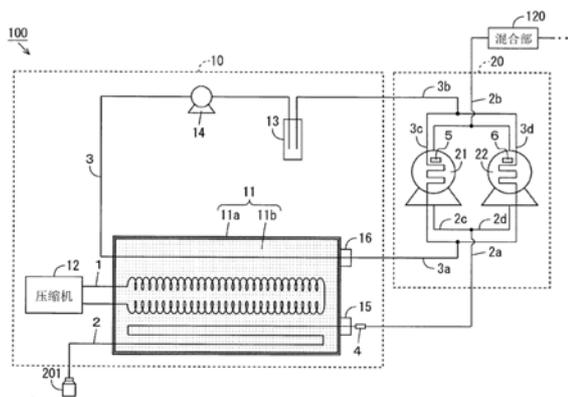
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

液化二氧化碳供给装置及超临界流体装置

(57) 摘要

液化二氧化碳供给装置构成为对包括分离柱的超临界流体装置供给液化二氧化碳,且包括第一流路部、第二流路部、压缩机、热交换器、以及泵部。压缩机使第一制冷剂经过第一流路部进行循环以使冷冻循环反复进行。热交换器在第一流路部与第二流路部之间进行热交换。泵部将在第二流路部中流动的液化二氧化碳向超临界流体装置的分离柱供给。



1. 一种液化二氧化碳供给装置,对包括分离柱的超临界流体装置供给液化二氧化碳,所述液化二氧化碳供给装置包括:

第一流路部及第二流路部;

压缩机,使第一制冷剂经过所述第一流路部进行循环以使冷冻循环反复进行;

热交换器,在所述第一流路部与所述第二流路部之间进行热交换;以及

泵部,将在所述第二流路部中流动的液化二氧化碳向所述分离柱供给。

2. 根据权利要求1所述的液化二氧化碳供给装置,其中所述热交换器包括:

块部,具有收容所述第一流路部的一部分及所述第二流路部的一部分的内部空间;以及

金属材料,以填埋所述第一流路部与所述第二流路部的间隙的方式被填充到所述块部的所述内部空间。

3. 根据权利要求1或2所述的液化二氧化碳供给装置,进而包括对所述第二流路部进行加热的第一加热部。

4. 根据权利要求3所述的液化二氧化碳供给装置,其中在较所述热交换器及所述第一加热部更靠下游,进而包括安装于所述第二流路部且对所述第二流路部的温度进行检测的第一温度传感器。

5. 根据权利要求1或2所述的液化二氧化碳供给装置,进而包括供第二制冷剂进行循环的第三流路部,

所述热交换器进而在所述第一流路部与所述第三流路部之间进行热交换,

所述泵部包括安装有所述第三流路部的一部分的泵头。

6. 根据权利要求5所述的液化二氧化碳供给装置,进而包括对所述第三流路部进行加热的第二加热部。

7. 根据权利要求6所述的液化二氧化碳供给装置,进而包括对所述泵头的温度进行检测的第二温度传感器。

8. 一种超临界流体装置,包括:

分离柱;

根据权利要求4所述的液化二氧化碳供给装置,对所述分离柱供给液化二氧化碳;以及

控制部,以由所述液化二氧化碳供给装置的所述第一温度传感器检测出的温度成为预先设定的温度的方式,控制所述第一加热部的运行。

液化二氧化碳供给装置及超临界流体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液化二氧化碳送液供给装置及超临界流体装置。

背景技术

[0002] 在超临界流体色谱仪 (Supercritical Fluid Chromatograph, SFC) 或超临界流体萃取装置 (超临界流体萃取器 (Supercritical Fluid Extractor, SFE)) 等超临界流体装置中, 使用超临界流体作为流动相来进行试样的分析或分取。例如, 在专利文献1中所记载的 SFC 中, 利用送液泵将液化二氧化碳作为流动相供给至流动相流路。另外, 利用试样注入部将试样注入至流动相流路。

[0003] 流动相及试样在配置于流动相流路的分离柱中经过。此处, 以流动相至少在分离柱内成为超临界状态的方式, 利用背压阀维持流动相流路内的压力, 并利用管柱烘箱维持分离柱的温度。试样通过在分离柱中经过而按照每一试样成分分离, 并由检测器检测出。

[0004] 专利文献1: 日本专利特开2016-173343号公报

发明内容

[0005] [发明所要解决的问题]

[0006] 在超临界流体萃取装置中, 为了将二氧化碳维持为液相, 而冷却二氧化碳的流路。在液化二氧化碳的容量大的情况下, 通常将冷却器 (chiller) 用于流路的冷却。但是, 冷却器比较大型, 且大多安设于地板上。因此, 冷却器的安设空间变大, 由此超临界流体装置大型化。另外, 由于使用水等制冷剂间接地冷却配管, 因此无法稳定地控制液化二氧化碳的温度。所述情况下, 随着液化二氧化碳的密度变得不稳定, 液化二氧化碳的流量变得不稳定。

[0007] 本发明的目的为提供一种能够在抑制大型化的同时以稳定的流量供给液化二氧化碳的液化二氧化碳送液供给装置及超临界流体装置。

[0008] [解决问题的技术手段]

[0009] 依照本发明的一方面的形态涉及一种液化二氧化碳供给装置, 对包括分离柱的超临界流体装置供给液化二氧化碳, 所述液化二氧化碳供给装置包括: 第一流路部及第二流路部; 压缩机, 使第一制冷剂经过所述第一流路部进行循环以使冷冻循环反复进行; 热交换器, 在所述第一流路部与所述第二流路部之间进行热交换; 以及泵部, 将在所述第二流路部中流动的液化二氧化碳向所述分离柱供给。

[0010] [发明的效果]

[0011] 根据本发明, 能够在抑制液化二氧化碳送液供给装置及超临界流体装置的大型化的同时以稳定的流量供给液化二氧化碳。

附图说明

[0012] 图1是表示本发明的一实施形态所涉及的超临界流体装置的结构图。

[0013] 图2是表示图1的液化二氧化碳供给装置的结构图。

具体实施方式

[0014] (1) 超临界流体装置的结构

[0015] 以下,参照附图,对本发明的实施形态所涉及的液化二氧化碳送液供给装置以及超临界流体装置进行详细说明。图1是表示本发明的一实施形态所涉及的超临界流体装置的结构图。如图1所示那样,超临界流体装置200是超临界流体色谱仪(SFC),包括:液化二氧化碳供给装置100、改性剂(modifier)供给装置110、混合部120、试样供给部130、分离柱140、检测器150、背压阀160及控制部170。

[0016] 在超临界流体装置200,设置有瓶201、瓶202。在瓶201,贮存例如冷却至约5℃的液化二氧化碳作为流动相。液化二氧化碳供给装置100对瓶201中所贮存的液化二氧化碳进行冷却,同时加以压送。关于液化二氧化碳供给装置100的详细情况,将在后叙述。

[0017] 在瓶202,贮存有机溶媒等改性剂作为流动相。改性剂供给装置110例如为送液泵,对瓶202中所贮存的改性剂进行压送。混合部120例如为梯度混合器(gradient mixer),对分别由液化二氧化碳供给装置100及改性剂供给装置110压送的流动相以预先规定的比进行混合,同时加以供给。

[0018] 试样供给部130例如为喷射器(injector),将作为分析对象的试样与由混合部120供给的流动相一起导入至分离柱140。分离柱140被收容于未图示的管柱恒温槽的内部,且以所导入的流动相中的液化二氧化碳成为超临界状态的方式,被加热到规定的温度(在本例中为约40℃)。分离柱140对所导入的试样根据化学性质或组成的不同而按照每一成分进行分离。

[0019] 检测器150例如为吸光度检测器,对由分离柱140分离的试样的成分进行检测。利用检测器150而获得的检测结果例如被用于生成表示各成分的保持时间与检测强度的关系的超临界流体色谱图。背压阀160以流动相中的液化二氧化碳至少在分离柱140内成为超临界状态的方式,将流动相的流路的压力维持为二氧化碳的临界压力以上(例如8MPa)。

[0020] 控制部170包括中央处理器(Central Processing Unit,CPU)(中央运算处理装置)及存储器、或微型计算机等,对液化二氧化碳供给装置100、改性剂供给装置110、混合部120、试样供给部130、分离柱140(管柱恒温槽)、检测器150及背压阀160各自的运行进行控制。另外,于在背压阀160的下游设置馏分收集器(fraction collector)等分取装置的情况下,控制部170基于利用检测器150而获得的检测结果,进而控制分取装置的运行。再者,控制部170也可设置于背压阀160。

[0021] (2) 液化二氧化碳供给装置的结构

[0022] 图2是表示图1的液化二氧化碳供给装置100的结构图。如图2所示那样,液化二氧化碳供给装置100包括冷却部10及泵部20。另外,在液化二氧化碳供给装置100,设置有流路部1、流路部2、流路部3。流路部1~流路部3分别为例如配管。流路部1~流路部3分别为第一流路部~第三流路部的例子。以下说明中,在流路部2、流路部3中,将液化二氧化碳或制冷剂流动的方向定义为下游方向,将其相反方向定义为上游方向。

[0023] 冷却部10包括:热交换器11、压缩机12、贮存部13及送液部14。热交换器11包括块部11a及金属材料11b。块部11a包括由金属板形成的四个侧面部、上表面部及底面部,且具有长方体形状。在块部11a的内部,收容流路部1、流路部2、流路部3各自的一部分。金属材料11b例如包含锡,且以经熔融的状态被填充到块部11a的内部。由此,在块部11a内,流路部1、

流路部2、流路部3间的间隙由金属材料11b填埋。

[0024] 流路部1的两端部从块部11a引出,与压缩机12连接。压缩机12使氟碳407C(R-407C)等制冷剂经过流路部1进行循环,以使冷冻循环反复进行。由此,块部11a内被冷却。再者,在本例中,流路部1在块部11a内以卷绕成线圈状的状态设置。因此,即便在使用充分长的流路部1的情况下,也紧凑地维持块部11a。因此,通过使用充分长的流路部1,可使块部11a内充分冷却。

[0025] 流路部2将瓶201与混合部120之间连接。在流路部2,从上游向下游安插热交换器11及泵部20。在块部11a内,经由金属材料11b而在流路部1与流路部2之间进行热交换。由此,从瓶201向混合部120供给的液化二氧化碳被冷却。再者,在本例中,流路部2是以在块部11a内曲折的方式设置。因此,可使设置于块部11a内的流路部2的部分变长。因此,可将液化二氧化碳充分冷却。

[0026] 在贮存部13,例如为瓶,且贮存浓度60%的乙二醇等制冷剂。送液部14例如为隔膜泵(diaphragm pump),且使贮存于贮存部13中的制冷剂经过流路部3而压送到泵部20。在送液部14与泵部20之间的流路部3的部分,安插热交换器11。在块部11a内,经由金属材料11b而在流路部1与流路部3之间进行热交换。由此,从送液部14向泵部20供给的制冷剂被冷却。供给到泵部20的制冷剂经过流路部3而返回到贮存部13。

[0027] 在本例中,泵部20为并联柱塞方式的泵,包括两个泵头21、泵头22。在泵部20,流路部2包括主流路部2a、主流路部2b及分支流路部2c、分支流路部2d。主流路部2a、主流路部2b分别与冷却部10及混合部120连接。分支流路部2c、分支流路部2d以在主流路部2a、主流路部2b间分支为两个流路的方式并联配置。泵头21、泵头22分别安插于分支流路部2c、分支流路部2d,并使贮存于瓶201中的液化二氧化碳经过冷却部10而交替压送到混合部120。

[0028] 另外,在泵部20,流路部3包括主流路部3a、主流路部3b及分支流路部3c、分支流路部3d。主流路部3a、主流路部3b分别与冷却部10的热交换器11及贮存部13连接。分支流路部3c、分支流路部3d以在主流路部3a、主流路部3b间分支为两个流路的方式并联配置,且分别安装于泵头21、泵头22的表面。从热交换器11经过主流路部3a供给的制冷剂在分支流路部3c、分支流路部3d中流动。由此,泵头21、泵头22被冷却。在分支流路部3c、分支流路部3d中流动的制冷剂经过主流路部3b而返回到贮存部13。

[0029] (3) 控制部的运行

[0030] 根据所述冷却机构,在热交换器11内,流路部1被冷却至例如约 -30°C ,流路部2、流路部3分别被冷却至例如约 -10°C 。另一方面,在流路部2中流动的液化二氧化碳的温度优选为其他值(在本例中为约 5°C)。另外,泵头21、泵头22的温度优选为其他值(本例中为约 5°C)。

[0031] 因此,在从块部11a引出的流路部2、流路部3的下游部分分别安装加热部15、加热部16。加热部15、加热部16分别为第一加热部及第二加热部的例子。另外,在较加热部15更靠下游,在流路部2的表面安装温度传感器4。进而,在泵头21、泵头22的表面分别安装温度传感器5、温度传感器6。温度传感器4~温度传感器6分别包括例如热敏电阻(thermistor)。温度传感器4为第一温度传感器的例子,温度传感器5、温度传感器6为第二温度传感器的例子。加热部15、加热部16的运行由图1的控制部170独立地控制。

[0032] 具体而言,加热部15的运行是以由温度传感器4检测出的温度成为所期望的温度

的方式受到控制。此处,由于温度传感器4直接安装于流路部2的表面,因此在流路部2中流动的液化二氧化碳的温度作为流路部2的温度而被正确地检测出。因此,通过所述控制,可将流路部2中流动的液化二氧化碳的温度维持为所期望的温度。温度传感器4可利用具有高的导热性的导电性胶带或导电性粘接剂而分别固定于流路部2。所述情况下,可以更高的精度对流路部2的温度进行检测。

[0033] 同样地,加热部16的运行是以由温度传感器5、温度传感器6检测出的温度成为所期望的温度的方式受到控制。由此,可将泵头21、泵头22的温度维持为所期望的温度。再者,温度传感器5、温度传感器6也可直接安装于分支流路部3c、分支流路部3d的表面,从而分别将泵头21、泵头22的温度作为分支流路部3c、分支流路部3d的温度来检测出。

[0034] (4) 效果

[0035] 在本实施形态的超临界流体装置200中,无需为了冷却流路部2而使用冷却器,因此液化二氧化碳供给装置100的大型化得到抑制。所述情况下,能够将液化二氧化碳供给装置100载置于桌子上,而不是将其安设于地板上。因此,可在超临界流体装置200内确保广的空间,并且可节省空间。

[0036] 另外,能够不使用水等制冷剂而直接冷却流路部2。因此,液化二氧化碳的温度变得稳定,由此液化二氧化碳的密度变得稳定。这些的结果是,可在抑制液化二氧化碳供给装置100及超临界流体装置200的大型化的同时以稳定的流量供给液化二氧化碳。

[0037] 另外,基于由温度传感器4检测出的温度,而利用加热部15对流路部2进行加热。此处,由于温度传感器4直接安装于流路部2的表面,因此可高精度地将流路部2的温度作为在所述流路部2中流动的液化二氧化碳的温度来检测出。因此,能够容易地将液化二氧化碳的温度调整为所期望的温度。由此,可以更稳定的流量供给液化二氧化碳。

[0038] 另外,在液化二氧化碳的流量小的情况下,在从热交换器11到泵部20的流路部2的部分,液化二氧化碳的温度容易因外部气体的影响而变动。所述情况下,也利用热交换器11在流路部1与流路部3之间进行热交换。进而,基于分别由温度传感器5、温度传感器6检测出的泵头21、泵头22的温度,以流路部3的温度成为所期望的温度的方式利用加热部16进行调整。由此,经由在流路部3中流动的制冷剂,将泵头21、泵头22冷却至所期望的温度。结果,可使由泵部20供给的液化二氧化碳的温度进一步稳定。

[0039] (5) 其他实施形态

[0040] (a) 在所述实施形态中,冷却部10构成为能够对泵部20的泵头21、泵头22进行冷却,但实施形态并不限于此。在泵头21、泵头22的温度充分稳定的情况下,或者在利用其他温度调整装置调整泵头21、泵头22的温度的情况下,冷却部10也可不构成为能够对泵部20的泵头21、泵头22进行冷却。

[0041] (b) 在所述实施形态中,加热部15安装于从块部11a引出的流路部2的下游部分,但实施形态并不限于此。加热部15也可安装于从块部11a引出的流路部2的上游部分。所述情况下,温度传感器4也是在较热交换器11及加热部15更靠下游而安装于流路部2。

[0042] 同样地,加热部16安装于从块部11a引出的流路部3的下游部分,但实施形态并不限于此。加热部16也可安装于从块部11a引出的流路部3的上游部分。

[0043] 另外,在利用热交换器11将在流路部2中流动的液化二氧化碳冷却至所期望的温度的情况下,也可不在流路部2安装加热部15。在利用热交换器11将泵头21、泵头22冷却至

所期望的温度的情况下,也可不在流路部3安装加热部16。

[0044] (c) 在所述实施形态中,超临界流体装置200是构成为SFC,但实施形态并不限定于此。超临界流体装置200也可构成为超临界流体萃取装置(SFE)。或者,超临界流体装置200也可构成为设置质量分析装置(质谱仪(mass spectrometer,MS))来代替检测器150的SFC-MS。

[0045] (6) 形态

[0046] (第1项) 一形态所涉及的液化二氧化碳供给装置可

[0047] 对包括分离柱的超临界流体装置供给液化二氧化碳,所述液化二氧化碳供给装置包括:

[0048] 第一流路部及第二流路部;

[0049] 压缩机,使第一制冷剂经过所述第一流路部进行循环以使冷冻循环反复进行;

[0050] 热交换器,在所述第一流路部与所述第二流路部之间进行热交换;以及

[0051] 泵部,将在所述第二流路部中流动的液化二氧化碳向所述分离柱供给。

[0052] 在所述液化二氧化碳供给装置中,利用压缩机而第一制冷剂经过第一流路部进行循环,以使冷冻循环反复进行。所述情况下,在热交换器中,在第一流路部与第二流路部之间进行热交换,第二流路部被冷却。因此,在第二流路部中流动的液化二氧化碳被冷却。在第二流路部中被冷却的液化二氧化碳利用泵部而被供给到超临界流体装置的分离柱。

[0053] 根据所述结构,无需为了冷却第二流路部而使用冷却器,因此液化二氧化碳供给装置的大型化得到抑制。另外,能够不使用水等制冷剂而直接冷却第二流路部。因此,液化二氧化碳的温度变得稳定,由此液化二氧化碳的密度变得稳定。这些的结果是,可在抑制液化二氧化碳供给装置的大型化的同时以稳定的流量供给液化二氧化碳。

[0054] (第2项) 根据第1项所述的液化二氧化碳供给装置,可为

[0055] 所述热交换器包括:

[0056] 块部,具有收容所述第一流路部的一部分及所述第二流路部的一部分的内部空间;以及

[0057] 金属材料,以填埋所述第一流路部与所述第二流路部的间隙的方式被填充到所述块部的所述内部空间。

[0058] 所述情况下,可经由金属材料在第一流路部与第二流路部之间效率良好地进行热交换。

[0059] (第3项) 根据第1项或第2项所述的液化二氧化碳供给装置,可

[0060] 进而包括对所述第二流路部进行加热的第一加热部。

[0061] 所述情况下,通过对第二流路部进行加热,可容易地将第二流路部的温度维持为所期望的温度。由此,可将在第二流路部中流动的液化二氧化碳的温度维持为所期望的温度。

[0062] (第4项) 根据第3项所述的液化二氧化碳供给装置,可为

[0063] 在较所述热交换器及所述第一加热部更靠下游,进而包括安装于所述第二流路部且对所述第二流路部的温度进行检测的第一温度传感器。

[0064] 所述情况下,由于第一温度传感器安装于第二流路部,因此能够高精度地将第二流路部的温度作为在所述第二流路部中流动的液化二氧化碳的温度来检测出。因此,能够

基于所检测出的温度,利用第一加热部容易地调整在第二流路部中流动的液化二氧化碳的温度。由此,可以更稳定的流量供给液化二氧化碳。

[0065] (第5项)根据第1项或第2项所述的液化二氧化碳供给装置,可

[0066] 进而包括供第二制冷剂进行循环的第三流路部,

[0067] 所述热交换器进而在所述第一流路部与所述第三流路部之间进行热交换,

[0068] 所述泵部包括安装有所述第三流路部的一部分的泵头。

[0069] 在液化二氧化碳的流量小的情况下,在从热交换器到泵部的第二流路部的部分,液化二氧化碳的温度容易因外部气体的影响而变动。所述情况下,根据所述结构,也利用第三流路部将泵头冷却。由此,可使由泵部供给的液化二氧化碳的温度进一步稳定。

[0070] (第6项)根据第5项所述的液化二氧化碳供给装置,可

[0071] 进而包括对所述第三流路部进行加热的第二加热部。

[0072] 所述情况下,通过对第三流路部进行加热,可容易地将第三流路部的温度维持为所期望的温度。由此,可经由在第三流路部中流动的第二制冷剂将泵头的温度维持为所期望的温度。结果,可将由泵部供给的液化二氧化碳的温度维持为所期望的温度。

[0073] (第7项)根据第6项所述的液化二氧化碳供给装置,可

[0074] 进而包括对所述泵头的温度进行检测的第二温度传感器。

[0075] 所述情况下,可基于由第二温度传感器检测出的温度,利用第二加热部容易地调整第三流路部的温度。

[0076] (第8项)其他形态所涉及的超临界流体装置可包括:

[0077] 分离柱;

[0078] 根据权利要求4项所述的液化二氧化碳供给装置,对所述分离柱供给液化二氧化碳;以及

[0079] 控制部,以由所述液化二氧化碳供给装置的所述第一温度传感器检测出的温度成为预先设定的温度的方式,控制所述第一加热部的运行。

[0080] 在所述超临界流体装置中,以由所述液化二氧化碳供给装置的第一温度传感器检测出的温度成为预先设定的温度的方式,利用控制部控制第一加热部的运行。由此,在第二流路部中流动的液化二氧化碳的温度被维持为所期望的温度。根据所述结构,可在抑制液化二氧化碳供给装置的大型化的同时以更稳定的流量对分离柱供给液化二氧化碳。

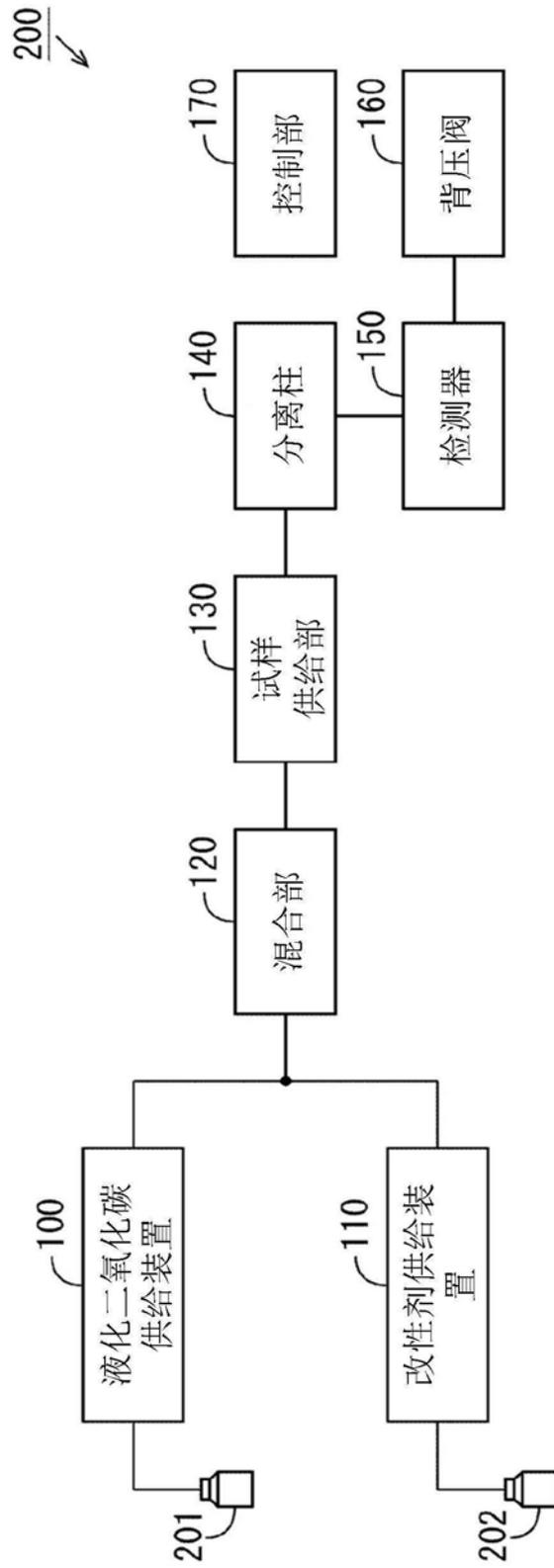


图1

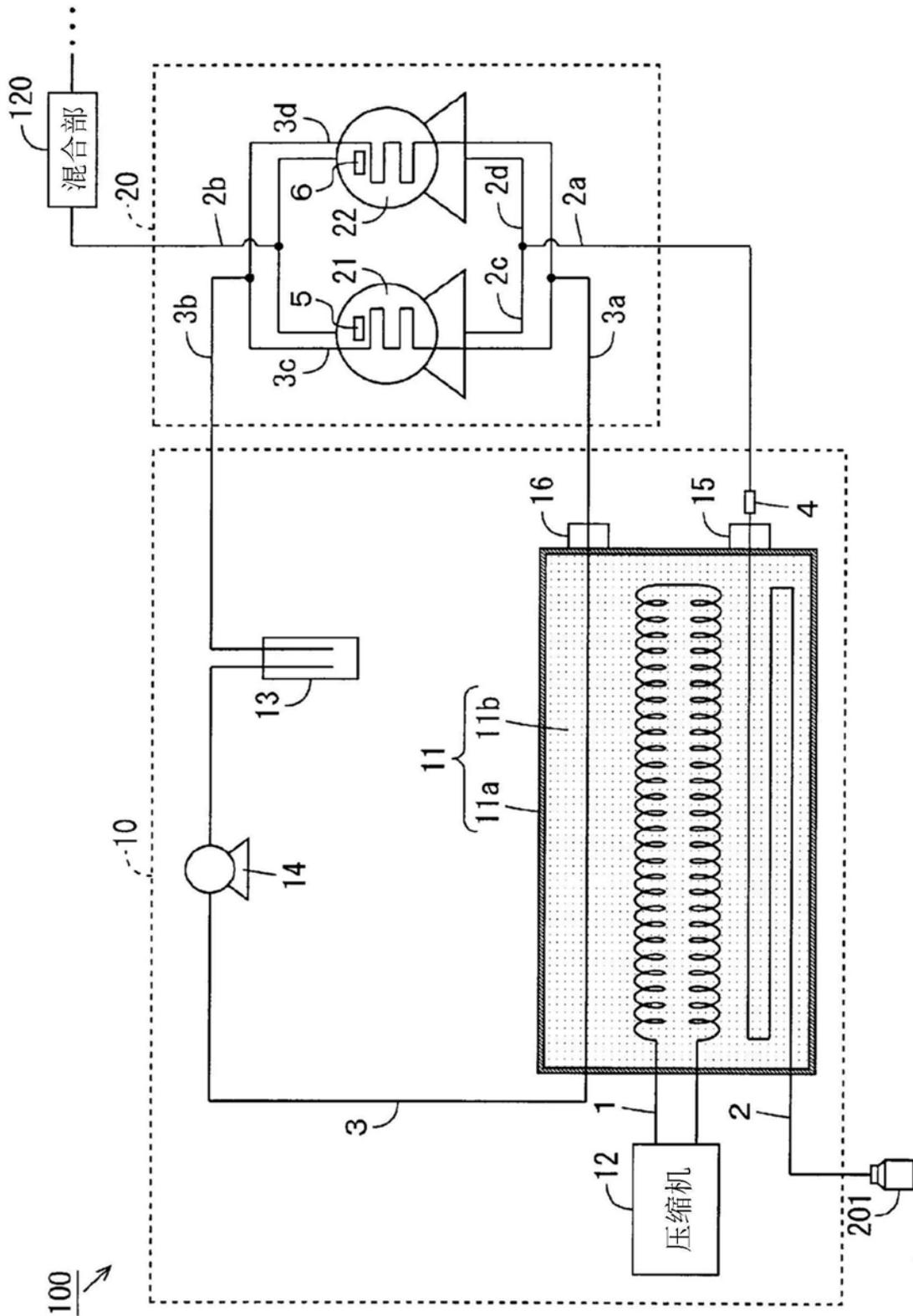


图2