

超临界萃取 与药学研究

夏伦祝 汪永忠 高家荣 主编

CHAOLINJIE CUIQU YU YAOXUE YANJIU



化学工业出版社

超临界萃取 与药学研究

夏伦祝 汪永忠 高家荣 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在阐述超临界二氧化碳技术的概念、种类、特性，超临界流体热力学、超临界二氧化碳萃取技术的过程与设备等相关内容的基础上，介绍了超临界二氧化碳萃取技术在中药研究中的应用，并对目前超临界二氧化碳技术应用于中药提取分离的研究实例进行了系统归纳，较为全面地反映了该技术在中草药研究中的最新动态和发展方向。本书理论结合实际，内容翔实。

本书可供从事中药学、中药化学、药学、生物工程技术、制药工业及化工人员参考，也适合高等院校和科研院所的相关研究人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

超临界萃取与药学研究/夏伦祝，汪永忠，高家荣
主编. —北京：化学工业出版社，2017.7
ISBN 978-7-122-29687-0

I. ①超… II. ①夏… ②汪… ③高… III. ①超临界
流动-萃取-应用-中药化学成分-提取 IV. ①R284.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 103384 号

责任编辑：刘 军
责任校对：王素芹

文字编辑：孙凤英
装帧设计：关 飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：三河市航远印刷有限公司

装 订：三河市瞰发装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 25½ 字数 499 千字 2017 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：98.00 元

版权所有 违者必究

本书编写人员名单

主 编	夏 伦 祝	汪 永 忠	高 家 荣		
副 主 编	段 贤 春	韩 燕 全	居 靖	陈 卫 东	
编写人员	(按姓氏笔画排序)				
	王 卓	王 磊	方 玲	申 楚 翹	冯 艺 戎
	刘 晓 闯	孙 立	李 毛 全	李 翔	李 颖
	吴 小 明	吴 健	汪 永 忠	沈 业 兵	陈 卫 东
	陈 莉	陈 浩	罗 欢	邾 枝 花	周 丽
	周 晶	居 靖	孟 楣	段 贤 春	姜 辉
	耿 魁 魁	晋 霞	夏 伦 祝	倘 余 乐	高 家 荣
	章 俊 如	韩 燕 全	程 蕤	程 耀 堂	谢 若 男
	蔡 明	魏 良 兵			
主 审	王 效 山				

微言超临界——序

我常常想一些超临界之外的事情，而不太多想超临界那些具体的科学实验、数据分析和研究结果——这些一般都是我的学生去思考、去设计、去写作、去发表，并大部分作为研究生毕业论文去答辩。这部著作的主要内容均基于此。几十年十多位同学在这一研究方向上留下了他们青春的足印。而我到底想了些什么？在本书的终稿时刻，确实要有所交代了。只是面对同学们那些一去不返的青春年华和风雨相伴的人生旅程想要说清楚又甚觉空虚。

首先想到的是，在序这种与正文浑然一体又十分别致的文体中，向所有的编者和今后的读者表示感谢。我没有具体著述一章一节，作为主编，最终从文字中能发现自己身影的，就这序了。但序的这种写法，使我见识到化学工业出版社的创新和宽容。在此亦特别表示衷心感谢！我认为在一个科学事件的背后必有一段人文情思。在西方，特别是美国的科学著作中人文表达与科学技术水乳交融，煞是好看。这从美国冷泉港实验室主任、DNA 双螺旋结构的发现者沃森（James D. Watson, 1928—）和美国拉斯克医学奖评选委员会主席戈登茨坦（Joseph L. Goldstein, 1940—）的学术著作中不难发现，他们都是诺贝尔奖获得者。因为文字的人文气息，我曾熟读过他们的著作，并写下相关文稿。

我注意到“超临界”具有名词或者说动名词的属性，在本书中将引申为“超临界萃取”，或“中药超临界萃取”，其科学解释有着严格的定义，非常费解又富于想象。有人曾评价英国剑桥的 Graham V. Lees 博士：“具有把复杂过程和思路转化为简单语言的能力。”今天我深深知道，这可能是极易被人们忽视而又十分珍贵的稀缺资源。如何抛出一个引子讲清楚这部著作中“中药超临界萃取”的概念呢？我们知道，而这一“知道”有几千年了，中药可制作为煎剂，也就是民间俗称的“汤药”。其有效成分多为水提取物，由于极性关系，相对而言这里面溶解的脂质成分较少，而对于有效成分是脂质成分，就需要使用脂溶性溶剂，例如乙醇等，这就是为什么传统和现代中药常用水和醇作提取溶剂。1869 年 Andrews 首先发现临界现象。在纯物质的相图上，一般流体的气-液平衡线有一个终点——临界点。此处对应的温度和压力即是临界温度 (T_c) 和临界压力 (p_c)。当流体的温度和压力处于 T_c 和 p_c 之上时，那么流体就处于超临界 (supercritical) 状态，此时流体兼具气液两相的双重特点，理化性质会发生很大变化。这一奇妙现象被科学家应用在诸多领域，最新一代核反应堆中唯一以轻水作冷却剂的就是超临界水堆，预计 2030 年投入使用后，会改变人类核能利用的现状。水

的临界温度是 374℃，临界压力是 22.1MPa，要实现超临界状态并不是一件容易的事。虽然很难，超临界的技术方法还是十分巧妙地应用在中药提取过程。我的一位硕士研究生在“防风的 CO₂ 超临界萃取”的课题研究中发现，防风的人参炔醇含量是三七中的 2.5 倍，人参炔醇是活血化瘀、治疗卒中的有效成分。但防风在中药学分类中为解表药，仅具祛风解表，胜湿止痛功效，而三七属止血药，具活血化瘀功效。这种现象在说明什么？人参炔醇的功效会不会动摇？防风为什么中文称之为防风？难道原本就有学科认知上的误区？这与改变提取方法有多大关系？这些问号对于科学研究来说很具启发性。

我不能忘记，世界著名的美国拉斯克医学奖评选委员会主席戈登茨坦先生充满科学哲学思辨的一段论述——被巧妙安排以艺术手法再现科学精神的著作《转化医学的艺术：拉斯克医学奖及获奖者感言》第十章：发散性思维和无畏的实验精神。其中以几位极具影响力的科学家又都是哲学爱好者各自忠告为伏笔写道：“亚里士多德曾经说过，人类区别于其他动物就在于‘人是能为自己制订建议的生物’，在这里我也列出我认为在科学上最好的建议：①提出正确的问题（伯纳德，1813—1878）；②选择正确的导师，教会你如何对自己的工作要求到近乎苛刻的地步（克雷布斯，1900—1981）；③要有激情并着迷于解决问题（梅达沃，1915—1987）；④无畏并敢于冒险，像费恩曼（1918—1988）说的，喝茶时试试同时加些柠檬和奶油；⑤避免使人感觉到无聊（沃森，1928—）。我感觉这些都是不错的建议，但仅仅遵循这些绝不足以使你取得拉斯克奖或者诺贝尔奖那样的科学突破。在我看来，关于如何获得科学伟大成就的一条最有用的建议来自英国科学家哈代（Godfrey Harold Hardy，1877—1947）。……哈代在晚年写过一篇关于如何成为一名伟大的数学家的随笔，题为《一个数学家的道歉》，其中哈代将数学与艺术联系起来，认为最好的数学家要像艺术家一样进行构思，‘数学家的工作就像画家……必须有美感’。”随之戈登茨坦先生以对两幅伟大作者的作品——马蒂斯创作的《河边的浴女》（Bathers by a River）和毕加索创作的《公牛》（Bull）的解析告诉我们，发散性思维和无畏的实验精神的重要性：“就像马蒂斯和毕加索那样，2010 年拉斯克奖的获得者们同样是充满想象力的思考者和无所畏惧的科学探索者，他们的科学成就完全符合哈代的关于伟大科学家的三个标准：重要性、普遍性和出人意料性。”戈登茨坦先生作为拉斯克医学奖的守门人，自 1996 年十分罕见地已达 20 年之久。由于发现开启受体介导的细胞内吞通路的新领域，构成了研发降低胆固醇的他汀类药物的核心依据，因此获得 1985 年拉斯克医学奖和诺贝尔生理学或医学奖，是美国科学院、美国医学研究院、美国哲学学院的三院院士。这美国哲学院院士大概凭发现他汀类药物核心依据是不行的。那么凭什么呢？我仅知道其成就何其巅峰，其文笔何其深邃，其思维何其发散啊！因此，我明白了我的团队编著的这部《超临界萃取与药学研究》，在提出正确的问题、选择正确的导师、富有激情并着迷、无畏并敢于冒险、避免使人感

到无聊、具备发散性思维方法等诸多方面都存在严重不足，也没有深刻理解科学与人文的关联，只能在中药提取历史上留下看似创新实为纪实的一幕，我们今后的路似乎更为艰辛而漫长。此刻回望这一切，那些在中药超临界萃取带有原创性研究过程中饱含伙伴们汗水的苦与涩又浸淫过来，并不仅仅有一点点愧悔。

但是我们不懈努力，十年时光，不揣弱小，百折不挠，最终会受到自己的尊重。北京大学生命科学院的饶毅教授很是意外地代表教师在2015年本科毕业典礼上致辞：“在祝福裹着告诫呼啸而来的毕业季，请原谅我不敢祝愿每一位毕业生都成功，都幸福，因为历史不幸地记载着：有人成功的代价是丧失良知，有人幸福的代价是损害他人。从物理学角度来说，无机的原子逆热力学第二定律出现生物是奇迹；从生物学角度来说，按进化规律产生遗传信息指导组装人类是奇迹。……在你们步入社会后会看到各种离奇的现象，知道自己有更多的弱点和缺陷，可能还会遇到小难大灾；在诱惑和艰难中保持人性的尊严，赢得自己的尊重并非易事，却很值得。……我祝愿：退休之日，你觉得职业中的自己值得尊重；迟暮之年，你感到生活中的自己值得尊重。不要问我如何做到，50年后返校时告诉母校你如何做到：在你所含全部原子再度按热力学第二定律回归自然之前，它们既经历过物性的神奇，也产生过人性的可爱。”

我们可爱吗？作为主编和导师，我当然想说：可爱。可当我看到康熙三十年（1691年）五月，长城古北口总兵蔡元奏报整修所管辖的那段长城时，皇上康熙断然否决，他的谕旨竟为：“……秦筑长城以来，汉、唐、宋亦常修理，其时岂无边患？明末我太祖统大兵长驱直入，诸路瓦解，皆莫能当。可见守国之道，唯在修德安民”。出乎意料，摄我心灵！主编的我，对此部书稿的把握恰似总兵蔡元提出长城“倾塌甚多，请行修筑”的一份报告，与康熙的智慧和思想相去甚远。

这是我要向读者和所有参考文献的著作权人致歉的，你们给我们以极大支持，我们在谋划、揭示和对超临界的想象力方面没有做得更好。当然，你们也许仍然觉得我们可爱，谢谢！

夏伦祝

2017年3月3日于乱步书房

目 录

上篇 超临界萃取基础理论

第一章 绪 论 / 1

第一节 超临界流体简介	2
一、超临界流体的概念	2
二、超临界流体的种类	3
三、超临界流体的特性	4
第二节 超临界流体热力学概述	8
一、相律	8
二、相图	9
三、 pVT 性质	12
四、传质过程	15
第三节 超临界二氧化碳萃取技术	22
一、应用与发展状况	22
二、超临界二氧化碳萃取技术的应用	23
三、超临界流体萃取技术的局限性	24
四、萃取工艺流程	25
五、超临界二氧化碳流体萃取过程的主要影响因素	28
参考文献	29

第二章 超临界二氧化碳流体萃取技术的过程及设备 / 30

第一节 物料的超临界二氧化碳流体萃取工艺流程	31
一、固相物料的超临界二氧化碳流体萃取工艺流程	31
二、液相物料的超临界二氧化碳流体萃取工艺流程	35
三、中小型萃取设备和工业化萃取装置	37
四、超临界二氧化碳流体萃取内涵的外延	44

第二节 超临界流体萃取过程的设计与开发	47
一、超临界流体萃取工业装置的开发步骤	47
二、设计所必需的实验研究	54
三、超临界流体过程的仿真和优化	64
四、反向现象在超临界流体萃取设计中的运用	68
参考文献	70
第三章 超临界二氧化碳萃取技术在中药研究中的应用	72
第一节 概述	73
一、中药的药用部位及其化学成分特点	73
二、中药的传统提取方法及其主要缺点	74
三、中药的超临界二氧化碳萃取及其主要优点	75
四、夹带剂在中药超临界流体萃取中的作用	76
五、超临界二氧化碳萃取技术与其他分离手段的联用	77
第二节 超临界二氧化碳萃取中各操作参数的影响	81
一、萃取压力的影响	81
二、萃取温度的影响	82
三、二氧化碳流量的影响	83
四、萃取时间的影响	83
五、物理形态	83
六、粒度	84
七、传质性能的改善	84
第三节 脂质物质的超临界二氧化碳萃取	84
一、概述	84
二、植物油的超临界二氧化碳脱酸	86
三、植物甾醇的超临界二氧化碳萃取	90
四、胆固醇的超临界二氧化碳萃取	90
五、天然生育酚的超临界二氧化碳萃取	92
六、大豆磷脂的纯化	93
七、植物油脂的超临界二氧化碳萃取	96
第四节 生物碱、天然色素及其他组分的超临界流体萃取	99
一、概述	99
二、辣椒碱及辣椒红色素的超临界二氧化碳萃取	100

三、叶黄素的超临界二氧化碳萃取与精制	101
四、 β -胡萝卜素的超临界二氧化碳萃取	102
第五节 超临界二氧化碳萃取在其他中药有效成分提取中的应用	103
一、萜类与挥发油的提取	103
二、黄酮类化合物的提取	105
三、醌及其衍生物的提取	106
四、糖及其苷类的提取	107
五、其他化合物的提取	108
第六节 超临界二氧化碳技术在医药工业中的其他应用	109
一、超临界干燥和制粒	109
二、超临界除杂	115
三、超临界灭菌	117
四、超临界重结晶	118
参考文献	118

下篇 常用中药超临界萃取研究

第四章 根及根茎类 / 121

三七	122	莪术	178
川芎	125	高良姜	185
丹参	130	苍术	189
乌药	132	羌活	196
木香	138	远志	201
甘松	143	细辛	204
白术	147	独活	216
白芷	153	前胡	221
石菖蒲	158	香附	226
防风	167	射干	231
当归	172	紫草	235
参考文献	241		

第五章 茎木及皮类 / 244

肉桂	245	沉香	250
----------	-----	----------	-----

牡丹皮	254	厚朴	261
降香	257		

参考文献	266
------------	-----

第六章 叶及全草类 / 268

广藿香	269	青蒿	286
连钱草	277	薄荷	292

参考文献	298
------------	-----

第七章 花类 / 299

丁香	300	野菊花	313
辛夷	305		

参考文献	318
------------	-----

第八章 果实及种子类 / 320

小麦	321	草豆蔻	344
小茴香	323	草果	349
肉豆蔻	326	砂仁	351
连翘	329	益智	355
花椒	335	蛇床子	359
陈皮	339	薏苡仁	366

参考文献	370
------------	-----

第九章 其他类中药 / 372

玉米须	373	乳香	384
亚麻籽油	374	没药	388
血竭	375	茯苓	391
灵芝	378	藤黄	393
苏合香	380		

参考文献	395
------------	-----

上篇 超临界萃取基础理论

第一章 绪 论

100 多年前,英国学者 Thomas Andrews 发现了超临界现象。1879 年, Hannay 等发现了超临界流体与液体一样,可以用于溶解高沸点的固体物质。此后,不少学者研究了固体物质在超临界流体中的溶解度,初步意识到超临界流体具有分离能力。1962 年,德国的 Zosel 博士首先发现超临界流体可用来分离混合物,是一种分离剂,这一发现奠定了超临界流体萃取过程开发的基础。此后,作为一种新型分离技术,超临界流体萃取的应用研究便蓬勃兴起。1978 年,联邦德国进行了超临界流体萃取工业化装置的研究,并首先建成从咖啡豆中脱除咖啡因的超临界 CO_2 萃取工业化装置,其提取效果是其他分离技术都无法达到的。同年,在联邦德国 ESSEN 举行了第一次“超临界流体萃取”专题讨论会,从基础理论、工艺过程和设备等方面讨论该项新技术,表明了超临界流体萃取的研究已经进入了一个系统的、崭新的历史时期。其后,此技术得到了广泛的应用和发展,尤其是在天然产物萃取中的应用最为广泛,涉及食品、香料、医药、化工等诸多领域。

第一节 超临界流体简介

一、超临界流体的概念

物质根据温度和压力的不同，呈现出液体、气体、固体等状态变化，气体分子具有最大的动能和最大的穿透性，当温度下降和压力升高时，气体就会凝结成液体，液体分子间距离大大减小，密度和溶解度明显增大。对于某一特定物质而言，处于其临界温度 (T_c) 和临界压力 (p_c) 以上状态时，向该状态气体施加压力，气体不会液化，只是密度增大，具有类似液态的性质，同时还保留气体的性能，这种状态的流体称为超临界流体 (supercritical fluid, SCF)。图 1-1 为纯物质的压力-温度相图，图中的临界点 C 是指相图中气液平衡线向高温延伸时气液界面恰好消失的那个点，此处所对应的温度和压力即为临界温度和临界压力。图中阴影部分为超临界区。超临界流体的密度是气体的几百倍，与液体相当；其黏度接近气体，但与液体相比，要小 2 个数量级；其扩散系数介于气体和液体之间：约为气体的 1%，比液体要大 10~100 倍，具有良好的溶解特性和传质特性。

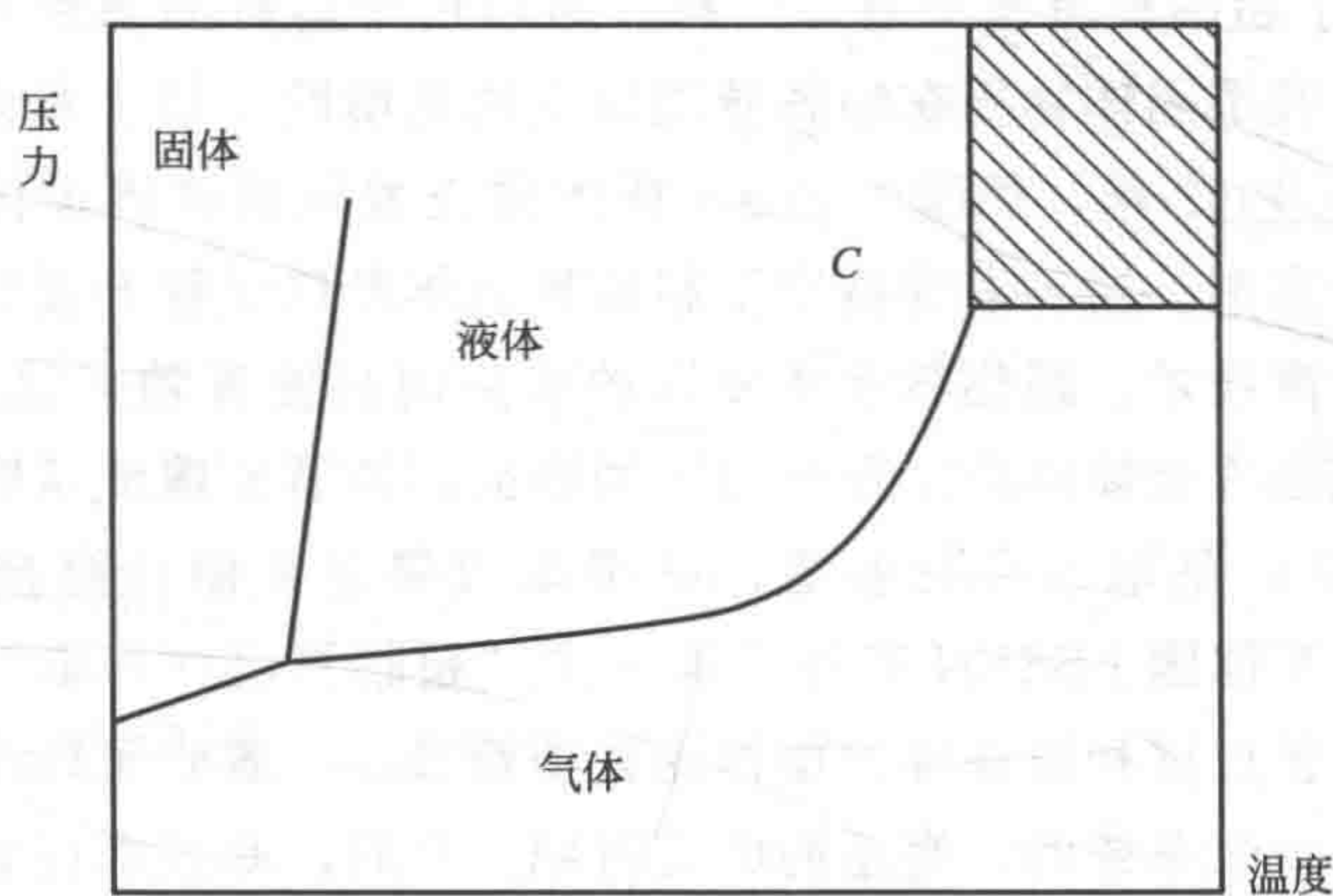


图 1-1 纯物质的压力-温度相图

1822 年，Cagniard 首次报道了物质的临界现象；1869 年，Andrew 测定了二氧化碳的临界参数；1879 年，Hanny 等发现超临界流体对固体有溶解能力，为超临界流体的应用提供了依据。20 世纪 60 年代超临界流体萃取技术开始应用，有关研究工作也不断深入，以期在理论和技术上取得新的突破。近 30 年来，由于环保法规的颁布，超临界流体技术得到很大的发展。

二、超临界流体的种类

可作为萃取溶剂和反应流体的超临界流体，必须根据流体各自的特点和适应性来进行选择。能够作为超临界流体的物质种类有许多，目前可以确定 1000 多种物质的临界参数。由于某些原因，需要考虑溶解度、选择性、临界点数据及化学反应的可能性等一系列因素，虽然可用作超临界萃取溶剂的流体很多，但实际使用的只有十几种，主要有 CO₂、H₂O、丙烷等。表 1-1 列出了常用于超临界萃取剂的一些物质及其临界性质。

表 1-1 常用作超临界萃取溶剂的流体的临界性质

化合物	沸点/℃	临界点数据		
		临界温度 T_c /℃	临界压力 p_c /MPa	临界密度 ρ /(g/cm ³)
二氧化碳	-78.5	31.06	7.39	0.448
氨气	-33.4	132.3	11.28	0.24
甲烷	-164.0	-82.0	4.60	0.16
乙烷	-88.0	32.4	4.89	0.203
丙烷	-44.5	97.0	4.26	0.220
<i>n</i> -丁烷	-0.5	152.0	3.80	0.228
<i>n</i> -戊烷	36.5	196.6	3.37	0.232
<i>n</i> -己烷	69.0	234.2	2.97	0.234
2,3-二甲基丁烷	58.0	226.0	3.14	0.241
乙烯	-103.7	9.5	5.07	0.200
丙烯	-47.7	92.0	4.67	0.230
二氯二氟甲烷	-29.8	111.7	3.99	0.558
二氯氟甲烷	8.9	178.5	5.17	0.552
三氯氟甲烷	23.7	196.6	4.22	0.554
一氯三氟甲烷	-81.4	28.8	3.95	0.580
1,2-二氯四氟乙烷	3.5	146.1	3.60	0.582
甲醇	64.7	240.5	7.99	0.272
乙醇	78.2	243.4	6.38	0.276
异丙醇	82.5	235.5	4.76	0.270
一氧化二氮	-89.0	36.5	7.23	0.457
甲乙醚	7.6	164.7	4.40	0.272
乙醚	34.6	193.6	3.68	0.267
苯	80.1	288.9	4.89	0.302
甲苯	110.6	318.0	4.11	0.29
六氟化硫	-63.8	45.0	3.76	0.74
水	100.0	374.2	22.00	0.344

用作萃取剂的超临界流体应具备以下条件：①化学性质稳定，对设备没有腐蚀性，不与萃取物发生反应；②临界温度接近常温或操作温度，不宜过高或过低；③操作温度应低于被萃取溶质的分解变质温度；④临界压力低，以节省动力费用；⑤选择性高，可具有选择性萃取目标物质的能力；⑥对被萃取溶质的溶解能力强，传质性能好；⑦溶剂的临界点比被萃取物的临界点低，容易分离；⑧来源充足，价格适宜。由上表中的数据可知，多数烃类的临界压力在 4MPa 左右，同系物的临界温度随摩尔质量增大而升高。

常用超临界流体 CO₂ 具有如下特点：CO₂ 的临界温度为 31.06℃，可在室温附近实现超临界流体技术操作，以节省能耗，因此对设备的要求相对较低；超临界 CO₂ 流体的密度较大，对大多数溶质具有较强的溶解能力，传质速率较高，而水在 CO₂ 相中的溶解度却很小，这有利于用近临界或超临界 CO₂ 来萃取分离有机水溶液；CO₂ 还具有不可燃、便宜、无毒、化学稳定性好以及极易从萃取产物中分离出来等特点。因为具备以上特点，超临界流体 CO₂ 是目前研究最广泛的用作萃取剂的超临界流体。

三、超临界流体的特性

1. 超临界流体的物理性质

(1) 密度 在常温常压下，液体的密度为 0.6~1.6g/cm³，超临界流体的密度为 0.2~0.5g/cm³。可见超临界流体具有与液体相近的密度。但二者的密度对温度及压力的依赖性不同。这是由于超临界流体具有可压缩性，故与常态液体相比，其密度与温度、压力的相关性较大。如：400℃时，压强在 0.22~2.5kPa 范围内变化，水的密度可从 0.1g/cm³ 降至 0.84g/cm³。

(2) 黏度 在标准状态下，液体的黏度为 0.2~0.3Pa·s，气体的黏度为 0.01~0.03Pa·s，SCF 的黏度为 0.01~0.03Pa·s，可见 SCF 黏度与气体接近。温度、密度是影响黏度的主要因素。分子间发生碰撞及分子自由平动过程中发生碰撞均能引起动量传递，这两种碰撞所引起的动量传递综合效应可反映流体黏度。而温度、密度会影响动量传递方式，从而改变流体黏度。SCF 与液体黏度受温度、密度影响的变化规律不同。通常液体的黏度随温度升高而减小；SCF 在高密度条件下，黏度随温度升高而减小；在低密度条件下结果相反。Zabaloyt 利用 LJ-流体的分子模拟结果建立模型，并建立适用于超临界流体的黏度表达式。如下所示，T 为温度，ρ 为密度，η⁺ 为黏度的关系式：

$$\eta^+ = \eta_0^+ + \sum_{i=2}^{10} \sum_{j=1}^3 b_{ji} \frac{(\rho^+)^i}{(T^+)^{j-1}} \tag{1-1}$$

$$\eta_0^+ = \frac{0.176288(T^+)^{\frac{1}{2}}}{\Omega_v(T^+)} \tag{1-2}$$

式中, η_0 为 LJ-流体在密度为 0 时的黏度。

(3) 扩散系数 SCF 扩散系数处于气体与液体之间, 是常温下液体的 10~100 倍。扩散系数与压力和温度相关。但常态流体与 SCF 的扩散系数变化规律及表达式有所不同。一般常态流体的扩散系数随压力下降而增大, 与黏度成反比, 可根据 Stokes-Einstein 关系式来估算扩散系数。SCF 的扩散系数随压力增大而增大。当密度很高时, 才可利用 S-E 关系式, 并得知微小的压力变化可导致扩散系数的较大改变, 且扩散系数与黏度成反比。针对 S-E 方程的不足之处, Toshi-taka 研究得出适用于估算液体及超临界流体自扩散系数, 且与黏度相关的表达式:

$$D/T = \alpha \eta^\beta \quad (1-3)$$

式中, D 为自扩散系数; T 为温度; η 为流体黏度; α 和 β 为常数。

(4) 表面张力 一般液体都具有表面张力, 但超临界状态下各流体表面张力近似为 0。这是由于非超临界态下, 随着体系接近临界点, 流体两相界面逐渐加厚, 并相互扩散; 达到临界点时, 两流体会失去各自特征而成为均相; 至超临界态时, 随着界面扩散程度增大, 界面张力逐渐减小至完全消失。据实验发现, 随着处于平衡的两相温度 T 达到临界温度 T_c , 界面厚度按 $(T_c \sim T)$ 的 C 次方趋向于 0 ($C=0.61 \sim 0.67$), 界面张力 R 按 $(T_c \sim T)$ 的 L 次方趋向于 0 ($L=1.22 \sim 1.34$)。

(5) 介电常数 超临界流体的介电常数与常态流体相比存在差异。如甲醇在标准状态下介电常数为 32.6, 而超临界态 (如 250°C , 20MPa), 其介电常数降为 7.2。介电常数的变化与密度及温度相关, 随密度的增大而增大, 随温度的升高而减小。并且受氢键数影响。如水在常态下, 存在较强的氢键作用, 故介电常数较大, 随温度、压力升高, 氢键数下降, 导致介电常数明显下降。

(6) 溶解性能 超临界流体相对于不同的溶质, 在不同的温度和压力条件下, 其溶解性不同。超临界流体的溶解性能与其极性、介电常数相关, 故超临界流体与常态液体相比溶解性能存在明显差异。一般采用接近于液体密度状态下的超临界温度和压力条件, 其溶解性最高, 是常温常压条件下溶解性的 100 倍左右。如水在超临界与常态下的溶解性能差异很大, 见表 1-2。超临界甲醇与其常态时相比, 氢键数由 1.93 降至 0.7 以下, 介电常数也降低, 因此其溶解性能发生以下变化: 常温常压下, 甲醇与油脂互不相溶; 超临界状态下, 甲醇和油脂可以完全互溶。此外, 极性溶剂与非极性溶剂的超临界状态溶解性对溶质具有选择性, 如超临界 CO_2 溶剂单独使用时为非极性, 一般对于分子量较小的脂溶性物质具有良好的溶解性。超临界流体的性质可以通过添加其他溶剂即夹带剂加以改进, 如大分子的极性溶质, 可在 CO_2 流体打入同时夹带乙醇的极性溶剂, 就可将溶质溶解。

表 1-2 超临界水与普通水的溶解性能的对比

溶质	溶剂	
	普通水	超临界水
气体	大部分微溶或不溶	易溶
无机物	大部分易溶	不溶或微溶
有机物	大部分微溶或不溶	易溶

(7) 选择性 超临界流体具有选择提取不同物质的特性。在同一植物中往往有两种以上不同的化合物组分，一般单独提取某种组分，需要选择性提取，超临界流体可在不同的温度、压力、夹带剂等条件下，完成不同成分的单 独提取。不同种类的溶剂，对不同性质的溶质具有选择性：酯类、醚类、酮类溶质适合于用非极性溶剂提取；苷、碱、糖等溶质适合于用极性溶剂提取。超临界 CO₂ 在常温下不能提取水，在升高温度时，溶解度增大，水可被提出。溶质在分子量、蒸气压和极性上有明显差异时，可进行分步萃取。

(8) 导热性 在临界点附近，物质的热导率对温度和压力的变化十分敏感。在超临界条件下，若压力恒定，随温度升高，热导率先减小至一个最小值，然后增大；若温度恒定，热导率随压力升高而增大。对于对流传热，包括强制对流和自然对流，温度和压力较高时，自然对流容易产生。如超临界 CO₂ 在 38℃ 时，只需 3℃ 的温差就可以引起自然对流。

2. 超临界流体的化学性质

(1) 氢键 流体在超临界态与常态所含氢键的数量及稳定性均发生改变。温度及压力是氢键稳定性及数量改变的影响因素，但影响程度不同。如乙醇氢键稳定性随着温度的升高不断减小，相比之下压力的影响较小。

(2) 离子积 离子积受温度与压力影响，导致流体于超临界态与常态相比离子积存在差异。在超临界区，随温度和压力升高，离子积增大并比常态时高出许多。如水在标准状态下的离子积为 $K_w^{\ominus}=10\sim14$ ，在超临界态，随温度和压力升高密度变大，导致离子积增大，并比常态时高出几个数量级。

(3) 酯化反应 酯化反应也称醇解，是用另一种醇置换甘油酯中的醇。与醇溶液相比，超临界醇发生酯化反应速率极高。Sasaki 研究得出：在至少油脂和醇两者之一是超临界状态 的条件下，加入少量碱性催化剂，在一定温度时间内反应。与普通酯交换相比，超临界酯交换具有产率高、反应时间短等特点。这是由于超临界醇在非极性油脂中的溶解能力增强，且其表面张力近似为 0，可形成均相反应。另外，超临界醇离子积增大，可解离生成更多的醇氧离子，且醇离子基浓度大小通常与酯化反应程度成正相关，故酯化反应更易发生。