

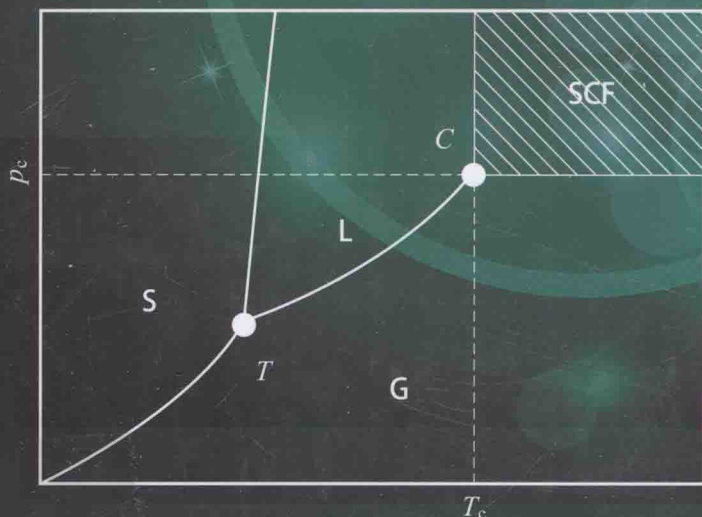


高新技术科普丛书

超临界流体技术及应用

SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGY AND APPLICATIONS

■ 李淑芬 张敏华 等编著



化学工业出版社



高新技术科普丛书

超临界流体技术及应用

SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGY AND APPLICATIONS

■ 李淑芬 张敏华 等编著



+++++



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是化学工业出版社组织出版的《高新技术科普丛书》之一。超临界流体技术是环境友好的多学科交叉新技术,也是当前国际科技发展前沿中的研究热点。本书重点介绍了超临界流体萃取、超临界流体色谱、超临界流体微粒化、超临界流体中的化学反应(如超临界二氧化碳中的化学反应、超临界酶催化反应等)、超临界水氧化技术及其他应用技术(如超临界染色技术、超临界清洗技术、超临界干燥技术、超临界喷涂技术)的基本原理、技术特点、工艺流程、装置设计、应用现状与发展前景等,使读者能全面认识和关注迅速发展中的超临界流体技术。

本书可供化工、能源、燃料、材料、食品、制药、轻工、生物技术、环境保护等领域的科技工作者和管理人员,以及相关大专院校的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

超临界流体技术及应用/李淑芬,张敏华等编著.
北京:化学工业出版社,2014.10
(高新技术科普丛书)
ISBN 978-7-122-21514-7

I. ①超… II. ①李…②张… III. ①超临界流动-
普及读物 IV. ①O351.2-49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 174831 号

责任编辑:傅聪智
责任校对:边涛

文字编辑:糜家铃
装帧设计:史利平

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:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张12½ 字数234千字 2014年10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:39.00 元

版权所有 违者必究

出版者的话

为了普及和推广高新技术，化学工业出版社自 2000 年以来组织出版了《高新技术科普丛书》。丛书涵盖了化学、化工、生物、材料、环境、能源、资源、先进制造、信息技术等专业领域，分四批出版，共计 44 个分册。有别于面向一般大众的科普图书，丛书面向科技工作者编写，知识起点更高，读者层次更专业，已构成了科普书的一个新类别。丛书已被列入“国家科普知识重点图书”，出版后广受读者好评，市场表现也非常突出。有专家评价该丛书“从理论到实践，从技术到工程化及产业化，既反映了最新成就，又充分体现了科学思想和科学精神，对开拓创新有重要作用”。

时至今日，丛书面市已逾 10 年。期间，化工技术有不小的应用进展，生物、材料、能源等技术领域又取得了许多重要的突破，很多新技术得以应用于生产，提供了更加优良的产品或服务。举例来说，2007 年，日本科学家山中伸弥所在的研究团队通过对小鼠的实验，发现诱导人体表皮细胞使之具有胚胎干细胞活动特征的方法，此方法为治疗多种心血管绝症提供了巨大助力，他因之获得了 2012 年度的诺贝尔生理学或医学奖。2011 年，基于中美两国的能源合作，中国国际航空公司使用现役波音 747-400 型客机加载由中国石油和美国 UOP 公司合作生产的航空生物燃料在首都国际机场执行本场验证飞行，获得圆满成功。

为此，我们紧密结合相关产业的国家“十二五”规划，遴选了一批今后有很大应用前景、对国家科技综合实力有重要影响的实用技术，请专家系统归纳整理出版，作为《高新技术科普丛书》的延续和新品，提供给从事相关领域研究的科技工作者，政府、企业的管理人员及相关专业的高校学生。

丛书介绍各类高新技术的原理、特点、重要地位、产业化现状、应用及

发展前景，突出“新”及“高科技”；写作风格上力求深入浅出，图文并茂，做到知识性、科学性、通俗性、可读性及趣味性的统一；编写队伍源自国内知名的专家学者，他们均在各自领域取得了丰硕的研究成果。丛书第一批包括下列分册：

太阳电池及其应用

膜技术

新型与特种纤维

多孔固体材料

超临界流体技术及应用

RNA 干扰技术

作为出版者，我们由衷希望丛书的出版能在提升我国科学研究水平方面略尽绵薄之力，真诚祝愿我国科技事业蒸蒸日上、欣欣向荣！

化学工业出版社

2013 年 8 月

前言

Preface

随着人类环保意识的日益增强及实现社会可持续发展观念的日益深入人心, 研究开发“环境友好”的高新技术受到世界各国政府和科学工作者的广泛重视, 其中, 超临界流体技术被视为环境友好的多学科交叉新技术, 成为当前国际科技发展的前沿与研究热点。

超临界流体是温度和压力同时高于其临界值的流体。超临界流体具有许多独特的性质, 其密度接近液体, 扩散系数和黏度接近气体, 表面张力为零, 因而不仅具有与液体溶剂相当的萃取能力, 而且在进行化学反应与分离操作时易于扩散, 具有接近气体的良好的传质性能, 尤其是在临界点附近, 微小的温度或压力变化会引起超临界流体的性质(如密度、黏度、介电常数、扩散系数和溶剂化能力等)发生显著的变化, 因此可以通过改变温度和压力对其理化性质进行连续调节, 实现特定条件下的高效分离和化学反应。

自 20 世纪 60 年代以来, 基于超临界流体特性发展起来的各种超临界流体技术引起广泛重视, 主要包括超临界(流体)萃取、超临界(流体)色谱、超临界(流体)微粒化、超临界条件下的化学反应(如超临界二氧化碳中的化学反应、超临界酶催化反应、超临界水中的各种化学反应)、超临界水氧化技术以及其他应用技术(如超临界染色技术、超临界清洗技术、超临界干燥技术、超临界喷涂技术等), 应用遍及化工、能源、燃料、材料、食品、制药、轻工等领域, 并渗透到功能材料、生物技术、环境污染治理技术、微电子等新领域。国内外相继成立了相关的学术组织, 建立了多个超临界流体研究中心, 国际和地区性的超临界流体会议相继定期召开, 每年都有大量论文、专利和专著发表和出版, 并不断取得新进展。许多超临界流体技术从实验室研究发展步入中试阶段, 且有部分超临界流体技术工艺迈向工业化。随着超

临界流体技术问题的不断解决和开发，这类绿色技术必将产生巨大的经济效益、社会效益和环境效益。

本书是化学工业出版社组织出版的《高新技术科普丛书》之一，目的是进一步普及和推广迅速发展中的超临界流体技术。书中对上述超临界流体技术的基本原理、技术特点、工艺流程、装置设计、应用现状与发展前景等进行了介绍，以使读者能对发展中的超临界流体技术有全面的认识，并使超临界流体技术受到更广泛的关注。

全书共 10 章：第 1~3 章由李淑芬教授主笔；第 4 章和第 9 章由唐韶坤副教授主笔；第 5、7、8 章由张敏华教授、吕惠生教授、董秀芹教授主笔；第 6 章由姜浩锡副教授主笔；第 10 章由中国计量科学研究院全灿研究员主笔。李淑芬和张敏华负责本书的整体安排和统稿，姜浩锡、唐韶坤和全灿参与了本书的统稿工作。

值本书出版之际，编著者感谢课题组研究生协助加工处理书稿的文字、图表；感谢化学工业出版社相关人员对本书出版的大力支持。同时需要指出，由于本书定位为科普读物，篇幅所限，编著者仅对相关部分基础理论知识进行了概括介绍，对国内外许多学者的研究与应用成果也难以全面展现，加之编著者的知识和水平所限，书中难免有疏漏和不足之处，诚望广大读者给予批评指正。

编著者

2014 年 2 月于天津大学

目录

Contents

第1章 绪论

001

1.1 超临界流体技术发展概述	001
1.1.1 超临界(流体)萃取技术	001
1.1.2 超临界(流体)色谱技术	003
1.1.3 超临界(流体)微粒化技术	004
1.1.4 超临界条件下的化学反应	006
1.1.5 其他超临界流体技术	008
1.2 超临界流体技术的学术研究与交流	009
1.3 超临界流体技术的工程化进展	011
1.4 超临界流体技术发展中值得重视的问题	012
1.5 本书的主要目的与内容	013
参考文献	013

第2章 超临界流体特性及热力学基础

017

2.1 超临界流体的基本概念	017
2.2 超临界流体的特性	018
2.3 常用的超临界流体	022
2.3.1 超临界溶剂概述	022
2.3.2 超临界二氧化碳	023
2.3.3 超临界水	025
2.4 超临界流体热力学基础	026
2.4.1 溶质在超临界流体中溶解度的实验测定	026

2.4.2 溶质在超临界流体中溶解度的关联与计算	028
2.4.3 超临界流体中的分子聚集现象	031
参考文献	032

第3章 超临界流体萃取技术原理

035

3.1 超临界萃取技术的基本原理	035
3.2 超临界萃取工艺的基本类型	037
3.2.1 降压法分离工艺	038
3.2.2 等压变温分离工艺	039
3.2.3 恒温恒压吸附法分离工艺	040
3.3 超临界萃取技术的特点	040
3.4 超临界二氧化碳萃取	041
3.4.1 溶质在超临界二氧化碳中的溶解度	041
3.4.2 二氧化碳为单一介质的超临界萃取	042
3.4.3 使用夹带剂的超临界二氧化碳萃取	043
3.4.4 超临界二氧化碳萃取技术的拓展	046
3.5 超临界萃取过程的质量传递	049
3.5.1 影响超临界萃取过程传质的因素	049
3.5.2 超临界萃取过程传质模型	049
参考文献	052

第4章 超临界流体萃取技术应用

054

4.1 超临界萃取技术在天然产物提取中的应用	054
4.1.1 超临界萃取技术在食品工业中的应用	054
4.1.2 超临界萃取技术在天然香精香料工业中的应用	056
4.2 超临界萃取技术在现代中药提取中的应用	057
4.2.1 中药超临界萃取的优势与特点	058
4.2.2 超临界萃取在中药单方提取中的应用	058
4.2.3 超临界萃取在中药复方提取中的应用	062
4.3 超临界萃取技术在能源和环境保护领域的应用	063
4.3.1 超临界萃取技术在石油化工中的应用	063

4.3.2 超临界萃取技术在煤化工中的应用	064
4.3.3 超临界萃取技术在可再生生物质能源中的应用	064
4.3.4 超临界萃取技术在环境保护中的应用	065
4.4 超临界萃取技术在分析试样前处理中的应用	066
4.5 超临界萃取技术与现代分离技术的集成化研究	066
4.5.1 超临界萃取与结晶技术联用	067
4.5.2 超临界萃取与分子蒸馏技术联用	067
4.5.3 超临界萃取与膜分离技术联用	068
4.5.4 超临界萃取与吸附技术联用	069
4.6 超临界萃取技术的发展前景	069
参考文献	069

第5章 超临界流体色谱技术

072

5.1 超临界流体色谱概述	072
5.2 超临界流体色谱的分离原理与技术特点	073
5.2.1 超临界流体色谱常用分离指标	073
5.2.2 超临界流体色谱主要技术特点	074
5.3 超临界流体色谱设备	075
5.3.1 超临界流体色谱流动相	075
5.3.2 超临界流体色谱固定相	076
5.3.3 超临界流体色谱仪	078
5.4 超临界流体色谱的应用	079
5.4.1 分析型超临界流体色谱	079
5.4.2 制备型超临界流体色谱	081
参考文献	085

第6章 超临界流体微粒化技术

088

6.1 超细微粒传统的制备方法	089
6.1.1 物理方法	089
6.1.2 化学方法	090
6.2 超临界溶液快速膨胀技术	092

6.3 超临界流体抗溶剂技术	095
6.3.1 超临界流体抗溶剂技术原理	095
6.3.2 超临界流体抗溶剂技术的应用	099
6.4 超临界流体微粒化技术的新进展	103
6.4.1 超临界水中的水热合成法	103
6.4.2 超临界二氧化碳包水的反向胶束法	104
参考文献	105

第7章 超临界流体中的化学反应

108

7.1 超临界流体中的化学反应的优势	108
7.2 超临界二氧化碳中的化学反应	109
7.2.1 超临界二氧化碳中的氧化反应	109
7.2.2 超临界二氧化碳中的加氢反应	116
7.2.3 超临界二氧化碳作为反应物的反应	117
7.2.4 其他反应	119
7.3 超临界酶催化反应	120
7.3.1 酶催化反应的发展	120
7.3.2 超临界二氧化碳中酶催化反应的优越性	121
7.3.3 超临界二氧化碳中酶催化反应分类	121
7.3.4 超临界二氧化碳中酶催化反应的影响因素	123
7.4 超临界流体技术法制生物柴油	125
参考文献	126

第8章 超临界水氧化技术

130

8.1 超临界水及其性质	130
8.2 超临界水氧化反应及其应用	136
8.2.1 超临界水氧化技术的研究进展	136
8.2.2 超临界水氧化技术的优势	137
8.3 催化超临界水氧化反应及其应用	138
8.3.1 催化超临界水氧化技术的研究进展	138
8.3.2 影响催化超临界水氧化主要因素	139

8.3.3 难降解有机废水的催化超临界水氧化处理	141
8.4 超临界水氧化处理工业废水面临的主要问题	148
参考文献	151

第9章 其他超临界流体技术

154

9.1 超临界染色技术	154
9.1.1 超临界染色技术概述	154
9.1.2 超临界二氧化碳染色技术的研究与应用	156
9.2 超临界清洗技术	159
9.2.1 超临界清洗技术概述	159
9.2.2 超临界二氧化碳清洗技术的研究与应用	160
9.3 超临界干燥技术	161
9.3.1 超临界干燥技术概述	161
9.3.2 超临界干燥技术的研究与应用	162
9.4 超临界喷涂技术	165
9.4.1 超临界喷涂技术概述	165
9.4.2 超临界二氧化碳喷涂技术的研究与应用	166
参考文献	166

第10章 超临界流体技术研发装置设计

169

10.1 超临界流体技术研发装置概述	169
10.1.1 超临界流体技术的研发路径	169
10.1.2 超临界流体技术装置的共性与特殊性	170
10.2 超临界流体技术工艺路线的设计方法	174
10.2.1 工艺路线设计的基础理论与原则	174
10.2.2 超临界流体过程系统设计参数的确定	175
10.3 超临界萃取/造粒一体化实验装置的研发	175
10.3.1 超临界流体输入系统	175
10.3.2 超临界高压样品处理系统	177
10.3.3 超临界分离与产品收集系统	178
10.3.4 实验参数调节与控制系统	178

10.3.5 快速减压	179
10.4 超临界流体中试/工业化装置的研发	179
10.4.1 超临界流体中试/工业化装置的研发进展	179
10.4.2 超临界流体循环系统	183
10.5 超临界流体装置的安全问题及措施	183
10.5.1 机械危险	183
10.5.2 热力学危险	184
10.5.3 化学危险	185
10.5.4 生物危险	185
10.6 展望	185
参考文献	186

第 1 章

绪 论

超临界流体 (supercritical fluid, 简称 SCF) 是温度和压力同时高于其临界值的流体。SCF 具有独特的性质, 其密度接近液体, 扩散系数和黏度接近气体, 因而不仅具有与液体溶剂相当的萃取能力, 而且在化学反应与分离过程中, 超临界流体的传质速率也远大于其处在液态下的速率, 尤其是在临界点附近, 微小的温度或压力变化会引起超临界流体的性质 (如密度、黏度、介电常数、扩散系数和溶剂化能力等) 发生显著的变化, 因此可以通过改变温度和压力对其理化性质进行连续调节, 实现特定条件下的高效分离和反应^[1~5]。

自 20 世纪 60 年代以来, 基于超临界流体特性的超临界流体技术得到了迅速发展, SCF 技术主要包括: 超临界 (流体) 萃取、超临界 (流体) 色谱、超临界 (流体) 微粒化、超临界条件下的化学反应 (如超临界二氧化碳中的化学反应、超临界酶催化反应、超临界水中的各种化学反应, 特别是超临界水氧化技术等), 以及近年来拓展的其他超临界流体应用技术 (如超临界染色、超临界清洗、超临界干燥和超临界喷涂等)。国内外相继成立了相关的学术组织, 国际和地区性的超临界流体会议定期召开, 每年都有大量论文、专利和专著不断发表, 许多 SCF 技术从实验室研究发展步入中试阶段, 并有部分超临界流体技术工艺迈向工业化, SCF 技术应用遍及化工、能源、制药、食品、香料、分析化学等众多领域, 并渗透到功能材料、生物技术、环境污染治理技术等新领域, 成为当前国际高科技发展前沿与研究热点。随着 SCF 技术不断发展, 这一绿色技术必将产生巨大的经济效益和社会效益。

1.1 超临界流体技术发展概述

1.1.1 超临界 (流体) 萃取技术

在若干 SCF 技术中, 发展最早、研究最多并已有工业化产品的技术当属超临界流体萃取 (supercritical fluid extraction, 简称 SFE) 技术。超临界萃取是以超临界流体为分离介质 (萃取剂), 利用流体在超临界状态下具有高度增强的溶解能力, 实现对原料中某些组分 (溶质) 的有效萃取, 然后再通过温度和压力的连续调节达到减小萃取剂的密度, 也即降低其对溶质的溶解度, 从而实现对原料中特定组分的高效分离。由于超临界流体具有气体的优良传质特性和与液体溶剂



相当的溶剂化能力, 因此由它作为分离介质的超临界萃取被认为在一定程度上综合了精馏和液-液萃取两个单元操作的优点, 形成了一个独特的分离技术。其理论基础是流体混合物在超临界状态下的相平衡关系, 其操作属于质量传递过程。

早在 1879 年英国的两位研究者 Hanney 和 Hogarth^[6] 就发现, SCF 与液体一样可以溶解某些高沸点的固体物质。例如, 一些高沸点的无机盐(如氧化钴、碘化钾和溴化钾)会在高压乙醇或乙醚中溶解, 但当系统压力下降时, 这些无机盐又会沉淀下来, 实验第一次显示了 SCF 的溶解能力。此后, 不少学者研究了多种溶质在其他 SCF(如二氧化碳、乙烷等)中的溶解度, 同样发现, 一种溶剂对固体或液体的萃取能力在其超临界状态下, 较之在其常温、常压下可获得几十倍、甚至几百倍的提高。由于混合物在高压下的相平衡现象复杂, 在当时的仪器设备条件下进行测定困难较多, 学者们也多是理论角度对临界点的特殊现象和超临界流体特性等进行了研究。早在 20 世纪 30 年代, Wilson 等^[7] 就设计了用高压丙烷对重石油脱沥青工艺, 但当时并未意识到是一种具有应用价值的新型分离技术。直到 20 世纪 60 年代, 德国 Max Planck 研究所 Zosel 博士研究发现, 超临界流体可以用作分离溶剂, 达到分离某些混合物的目的, 进而提出了超临界二氧化碳(supercritical fluid CO₂, 简称 SC-CO₂)萃取新工艺, 并形成专利^[8], 很快在 20 世纪 70 年代被成功地应用于咖啡豆脱咖啡因的工业化生产。

众所周知, 咖啡是西方国家最畅行的饮料, 但咖啡豆中所含咖啡因(约为 0.9%~2.6%, 质量分数)是一种兴奋剂, 多饮对人体有害。工业上传统的咖啡脱咖啡因的方法是采用二氯乙烷进行溶剂萃取, 然而, 二氯乙烷会同时把咖啡中的芳香物质提取出来, 且残存的二氯乙烷溶剂很难除尽。当利用 SC-CO₂ 萃取新工艺进行咖啡脱咖啡因取得成功时, 由于 SC-CO₂ 可在接近室温条件下萃取, 不仅能防止热敏性物质的降解, 还能使脱除了咖啡因的咖啡保持原有的香味和无溶剂残留, 这是一般的传统分离工艺无法达到的效果。

超临界萃取在 20 世纪 70 年代引起广泛重视有其重要背景: 当时能源危机的震荡使人们开始认识到开发除天然气和石油以外新能源的紧迫性; 日益严重的环境污染问题迫使各国政府开始制定各种措施禁止或限制一些工业有害溶剂(如氯代烃类溶剂)的大量使用。超临界萃取工艺首先被认为是一种高效节能的分离技术, 而超临界二氧化碳更被认为是有害溶剂的理想取代剂。同时, 与人类健康有关的食物、药品等安全绿色化的消费观念越来越得到人们的认同, 对食品和药品制定越来越严格的法规和限量标准也迫使工业界必须考虑使用洁净的、环境无害的“绿色工艺”, 从而推动了超临界二氧化碳萃取技术的发展。1978 年联邦德国建成了从咖啡豆脱除咖啡因的超临界二氧化碳萃取工业化装置, 其处理量达到每年 27kt。以后, 不断的研究使超临界二氧化碳脱除咖啡中咖啡因工艺日趋完善, 并在欧洲、美国等地达到更大的工业化生产规模, 基本取代了传统的有机溶剂萃取工艺^[4]。如 1988 年美国 Maxwell House 在得克萨斯州建成了 SC-CO₂ 脱咖啡

因的工厂,达25000t/a的处理能力。随后,利用超临界二氧化碳从啤酒花萃取酒花浸膏的大规模工业化装置也先后在德国、美国、日本等地投产;利用超临界丙烷从渣油中脱沥青的ROSE过程也有多套工业装置先后运转。这些成果极大地提高了人们对SFE技术的兴趣和对应用的研究热情。

超临界萃取工艺中最常用超临界流体是SC-CO₂,超临界二氧化碳萃取得到的产品多是挥发油、油脂、醇、醚、酯、树脂等亲脂类化学成分的混合物^[9,10];对于极性较大的物质(如黄酮类、皂苷类、生物碱类等),则常通过加入少量的极性夹带剂(或称共溶剂、改性剂)以增大CO₂对极性物质的溶解能力。少量的夹带剂(如水、甲醇、乙醇、丙酮和乙酸乙酯等)的加入,不仅能够增大超临界流体密度,更重要的是能与某些溶质分子形成新的较强的分子间作用力,从而提高过程的选择性^[10,11]。此外,为了提高CO₂对目标溶质的萃取能力和选择性,研究者们对拓展超临界萃取技术的多种途径也进行了开发^[12~16],如利用物理场(超声波、高压脉冲电场等)强化超临界萃取、SFE技术与其他分离纯化技术(如精馏、分子蒸馏、吸附、膜分离、结晶等技术)的联用、超临界二氧化碳-微乳液体系对极性大、分子量大的亲水性化合物的萃取以及含络合剂的超临界二氧化碳萃取等,上述多种途径扩大了SFE技术的应用范围。

SFE技术应用主要包括:从天然物中萃取高附加值的有用成分(天然色素、香精香料、食用或药用成分等)或有害成分的脱除;煤液化油的萃取和脱灰;烃类中有选择地萃取直链烷烃或芳香烃;催化剂(如活性炭)再生;从高聚物中分离单体或残留溶剂,共沸物的分离;海水脱盐;同分异构体的分离;环境污染控制(如从废水溶液中提取金属离子或有机物,土壤污染物的脱除,核废料处理等)等。近年来,在我国实施中药现代化进程中,超临界萃取技术更受到国人广泛重视,被列为中药现代化关键技术^[17,18]。

另外,分析型超临界二氧化碳萃取用于对生物样的痕量药检样品的前处理,在逐步代替某些传统方法而发展成为一种常规方法方面展示了诱人的应用前景,显示了更快速、安全、经济及环境无害的优越性^[19]。例如,全灿和李淑芬等^[20]研究了采用SC-CO₂萃取人参中六六六等农残的检测与脱除研究,结果表明SFE方法提取率高、使用溶剂少、分离步骤少,明显优于传统方法。另外,近年来亚临界水在环境样品中有机污染物的萃取、天然产物有效成分提取和分析前处理过程得到成功应用^[21],被视为绿色环保、前景广阔的一项变革技术。

1.1.2 超临界(流体)色谱技术

对超临界流体色谱(supercritical fluid chromatography,简称SFC)技术的研究始于20世纪60年代,但真正作为一种分析手段进入应用领域是空心毛细管柱式SFC的成功开发和应用;填充柱超临界流体色谱的成功研制进而加速了SFC的发展。SFC是以超临界流体为流动相,以固体吸附剂或键合在载体上的高

聚物为固定相的新型色谱技术。由于 SFC 主要是以 SC-CO_2 为流动相, 对于极性样品, 流动相通常为含有改性剂的二元流动相及加了微量添加剂的三元流动相, 因此, 相比传统的气相色谱和高效液相色谱使用有机溶剂少, 是环境友好的分析技术。

与气相色谱 (GC) 和高效液相色谱 (HPLC) 相比, SFC 兼有两者的优点^[22,23]: 高通量、高分析速度、高分离效率、高选择性、样品处理简单、能与多种检测器联用, 从而可从复杂的基体中有效分离与检测天然物中的待测组分, 有些样品甚至不需要进一步纯化。SFC 虽然不能代替 GC 和 HPLC, 但它是气相色谱和高效液相色谱的有力补充, 显著地扩大了分析范围^[24,25]。

除分析型的 SFC 外, 制备型超临界二氧化碳色谱装置 (preparative SFC, 简称 Prep-SFC) 也得到发展, 制备色谱是以分离、富集和纯化为目的的色谱分离方法, 已成为当今高效分离和纯化技术研究的重点和前沿。法、美等国的公司研制出的由计算机控制的 Prep-SFC 装置, 可用于多种高纯物质特别是手性药物的分离制备, 从毫克到千克规模, 每年达十几吨; 制备的高纯物质有脂肪酸、维生素、脂类、萜类化合物和多种药物及其代谢物等, 其纯度可达 99.8%。Prep-SFC 的特点是制备速度快、废液少, 异构体的分离纯度好, 手性化合物的拆分效率高^[26]。随着填充柱式 SFC 的发展, SFC 制备技术在诸多领域, 如生物化工、食品医药和精细化工等, 得到了越来越广泛的应用。近年来还将模拟移动床 (SMB) 与 SFC 技术结合起来, 更大地拓宽了 SFC 的适用范围和生产规模^[27,28]。

典型的分析型 SFC 装置主要包括高压流动相输送系统、色谱分离系统、检测系统和数据采集系统。制备型 SFC 装置除上述四部分之外还需增加样品收集系统, 以便将分离出的产品收集起来。SFC 装置的自动控制、稳定性、精密度要求高, 色谱固定相 (特别是手性固定相) 的价格昂贵, 设备的一次性投资比较大, 在推广应用中受到一定影响。但由于 SFC 在药物分析中的应用越来越重要, 在化合物的分离制备方面也优于制备型 HPLC, SFC 作为一种环境友好、高效、新型的分析与分离技术, 会愈来愈受到人们的重视和应用。

1.1.3 超临界 (流体) 微粒化技术

超临界 (流体) 微粒化技术是利用 SCF 的优异特性制备超细粒子的新型微粒制备技术。1984 年, Krukoni^[29] 首先提出了超临界溶液快速膨胀过程 (rapid expansion of supercritical solutions process, 简称 RESS) 处理难以粉碎的固体; 1989 年 Gallapher 和 Krukoni^[30] 又提出了采用气体抗溶剂结晶过程 (gas anti-solvent crystallization, 简称 GAS) 用于硝基胍的重结晶。

与传统微粒制备方法 (如研磨、液相沉积、溶液结晶、气相沉积等) 相比, 超临界微粒化技术制备粒子具有如下显著的优点^[31,32]: ①制备出的纳米粒子粒径小, 且粒子尺寸分布集中, 流动性好, 结晶纯度高; ②复合材料超细粒子具有高