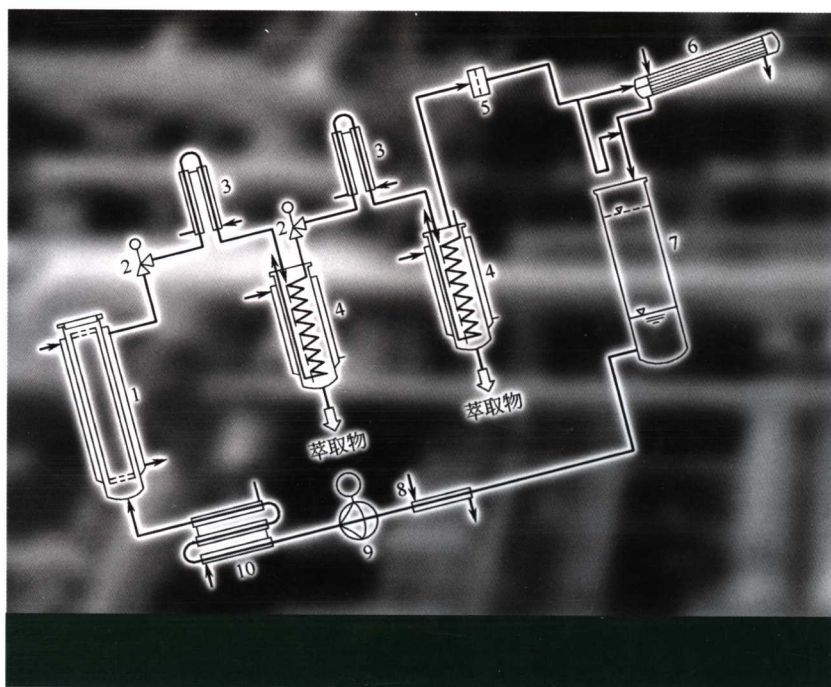


廖传华 黄振仁 主编

超临界CO₂流体萃取技术

——工艺开发及其应用




Chemical Industry Press



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

超临界 CO₂ 流体萃取技术 ——工艺开发及其应用

廖传华 黄振仁 主编

 **化学工业出版社**
工业装备与信息工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

超临界 CO₂ 流体萃取技术: 工艺开发及其应用/廖传华, 黄振仁主编. —北京: 化学工业出版社, 2004
ISBN 7-5025-5601-X

I. 超… II. ①廖… ②黄… III. 超临界-二氧化碳-流体-萃取 IV. TQ116.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 050238 号

超临界 CO₂ 流体萃取技术

——工艺开发及其应用

廖传华 黄振仁 主编

责任编辑: 戴燕红

文字编辑: 操保龙

责任校对: 蒋宇

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 22 $\frac{3}{4}$ 字数 556 千字

2004 年 7 月 1 版 2004 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5601-X/TQ·2000

定 价: 56.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

超临界流体萃取技术是利用溶质在超临界流体中溶解度的特异性质而发展起来的一种新型化工分离技术。与通常的萃取、精馏、吸收等化工单元操作相比，其特点是操作温度低，压力不高，萃取剂回收方便等，体现出某些特殊的分离效能，因此超临界流体萃取技术已成为一种节能的化工分离方法，引起了人们的广泛关注，经过近 30 年来的发展，不论在基础理论研究或应用等方面都取得了许多进展。该技术作为一种共性技术，正逐渐渗透到有关材料、生物技术、环境污染控制等高新技术领域，被认为是一种“绿色、可持续发展技术”，其理论及应用研究受到越来越多的重视，在石油、医药、化工、食品、香料、香精、化妆品、生物工程、环保等行业均得到了不同程度的应用。

近十余年来，我国超临界流体萃取技术的研究和应用从基础数据、工艺流程及实验设备等方面逐步发展，研究工作得到了国家各级科学技术部门的大力支持，全国形成了一支由科研机构、高等院校和企业界组成的高素质科技队伍，发表了不少有价值和有意义的研究论文，工程化应用也取得了不少喜人的成果，并形成了一批我国自主知识产权的技术。为了便于了解这项技术的进展情况、可应用的场合、与传统分离方法的对比、技术的优缺点等，我们编写了这本书。其中，涉及相平衡和传质方面的内容只作了简明的阐述，偏重于超临界 CO₂ 流体萃取过程的工艺开发与应用方面。

全书共分 14 章。第 1 章介绍了目前国内外超临界 CO₂ 流体萃取技术的研究进展；第 2 章介绍了超临界流体的性质及其萃取原理；第 3 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程的强化技术；第 4 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取技术的实验研究方法；第 5 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取技术的过程开发；第 6 章简明介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程的设备及自动控制系统的设计；第 7 章至第 12 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取技术在食品、天然香料、中草药主要成分提取及中药现代化、生物工程、环境保护等方面的应用；第 13 章介绍了应用超临界 CO₂ 流体进行造粒、干燥、染色等；第 14 章介绍了其他超临界流体技术的应用情况。

本书由南京工业大学廖传华、黄振仁共同编写。其中第 1、第 2、第 5、第 8、第 11、第 12、第 13 章由廖传华编写；第 3、第 6、第 7、第 10 章由黄振仁编写；第 4 章由朱廷风编写；第 9 章由袁连山编写；第 14 章由顾国亮编写；全书由黄振仁统校。

超临界 CO₂ 流体萃取技术的应用领域很广，技术内容复杂，需要从期刊文献中获取主要素材，因此对各种应用介绍的内容和深度很难统一，限于我们的能力，书中难免有遗漏，不足之处敬请指正。

本书可供从事超临界 CO₂ 流体萃取技术的研究、设计和生产等方面的技术人员，以及有意于超临界 CO₂ 流体萃取技术应用的食品、材料、药物、生物工程、香料、香精、化妆品以及环境保护等行业的科技工作者使用，也可作为大专院校教师、研究生和本科生的参考书。

编者 于南京工业大学
二〇〇四年三月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 超临界流体萃取技术的发展	1
1.2 超临界 CO ₂ 流体萃取	5
1.3 超临界流体萃取技术的工业应用	6
1.4 超临界流体萃取技术的优点及存在的问题	7
1.4.1 超临界流体萃取技术的优点	7
1.4.2 超临界流体萃取技术存在的问题	8
1.5 展望	8
参考文献	9
第 2 章 超临界 CO₂ 流体萃取	14
2.1 超临界流体	14
2.2 超临界 CO ₂ 流体萃取	15
2.3 超临界流体的传递特性	17
2.3.1 增强因子	18
2.3.2 选择性和固有选择性	18
2.3.3 黏度	19
2.3.4 热导率	21
2.3.5 扩散系数	22
2.4 超临界 CO ₂ 流体的溶解性能及影响因素	23
2.4.1 超临界 CO ₂ 流体的溶解性能	23
2.4.2 超临界 CO ₂ 流体溶解能力的影响因素	26
2.5 不同溶质在超临界 CO ₂ 流体中的溶解度	26
2.6 超临界 CO ₂ 流体萃取固态物料的传质	27
2.6.1 传质计算	27
2.6.2 影响因素	28
2.7 夹带剂对超临界 CO ₂ 流体溶解度的影响	31
参考文献	32
第 3 章 超临界 CO₂ 流体萃取过程的强化	35
3.1 夹带剂对超临界 CO ₂ 流体萃取过程的强化作用	35
3.1.1 夹带剂的作用及其机理	35
3.1.2 非极性夹带剂	36
3.1.3 极性夹带剂	37
3.1.4 伴有反应的超临界 CO ₂ 流体萃取	39

3.1.5	夹带剂的选择	39
3.1.6	夹带剂强化超临界 CO ₂ 流体萃取的应用	40
3.2	超声场对超临界 CO ₂ 流体萃取过程的强化作用	40
3.2.1	超声场对物质的作用机制	40
3.2.2	超声场对超临界 CO ₂ 流体萃取的强化作用	41
3.2.3	超声场强化萃取过程的机理	42
3.3	电场对超临界 CO ₂ 流体萃取过程的强化作用	44
3.4	微波强化萃取	44
3.5	存在的问题及研究的方向	46
	参考文献	47
第 4 章	超临界 CO₂ 流体萃取过程研究的实验技术和方法	52
4.1	相平衡测定方法	52
4.1.1	静态法	52
4.1.2	动态法	55
4.2	静态搅拌式平衡池	57
4.3	气-液循环式高压相平衡测定装置	58
4.4	超临界流体萃取中传递性质的测定方法	60
4.4.1	固体溶质	60
4.4.2	液体溶质	62
4.5	超临界流体色谱法测定溶质的偏摩尔体积	63
4.6	光谱技术研究含超临界流体系统的溶剂化	64
4.7	超临界流体萃取分馏仪	66
4.7.1	仪器原理	66
4.7.2	流程及操作	67
4.7.3	应用	68
	参考文献	69
第 5 章	超临界 CO₂ 流体萃取的过程开发	72
5.1	超临界 CO ₂ 流体萃取工业过程开发的程序	72
5.2	超临界 CO ₂ 流体萃取工艺路线的选择	75
5.3	工艺设计的内容及设计文件	78
5.3.1	工艺设计的内容和程序	78
5.3.2	初步设计的设计文件	79
5.3.3	施工图设计的设计文件	81
5.4	工艺设计中的全局性问题	81
5.5	小型试验装置及流程	83
5.5.1	工艺过程的一般组成	84
5.5.2	主要设备的设计与制造	84
5.5.3	固态物料超临界 CO ₂ 流体萃取的工艺过程	85

5.5.4	超临界 CO ₂ 流体萃取与其他分离方法的耦合	89
5.5.5	液态物料的超临界 CO ₂ 流体萃取的工艺流程	93
5.6	工业化装置及流程	97
5.7	固态物料超临界 CO ₂ 流体萃取过程的传质	101
5.7.1	超临界 CO ₂ 流体与固态物料间的传质机理分析	101
5.7.2	超临界 CO ₂ 流体与固态物料间的传质模型分析	102
5.7.3	固态物料超临界 CO ₂ 流体萃取模型的建立与求解	103
5.8	液态物料超临界 CO ₂ 流体萃取过程的传质	106
5.8.1	从水溶液中超临界萃取低沸点有机物时的传质	106
5.8.2	超临界流体萃取液态烃混合物中的传质	108
5.9	对多组分混合物做超临界流体萃取时的连续热力学计算方法	109
5.9.1	多组分混合物中的离散组分和连续组分	110
5.9.2	组成呈连续分布的馏分的相平衡计算	111
5.9.3	应用连续热力学计算方法计算 ROSE 过程的结果	111
	参考文献	112

第 6 章	超临界 CO₂ 流体萃取装置	116
6.1	超临界 CO ₂ 流体萃取过程的主要设备	116
6.2	超临界 CO ₂ 流体萃取设备的工艺设计	117
6.2.1	换热设备的工艺设计	117
6.2.2	萃取釜的工艺设计	120
6.3	超临界 CO ₂ 流体萃取设备的结构设计	121
6.3.1	萃取釜的基本要求	121
6.3.2	新型萃取釜的基本结构	122
6.3.3	安全措施	123
6.4	超临界 CO ₂ 流体萃取设备的快开结构设计	124
6.4.1	萃取釜的快开装置	124
6.4.2	萃取装置的密封结构	125
6.4.3	萃取装置的密封材料	126
6.5	超临界 CO ₂ 流体萃取装置的过程研究	127
6.5.1	装置的工艺设计	127
6.5.2	萃取釜和分离釜的放大	127
6.5.3	连续进出料	128
6.5.4	装置的转产	128
6.6	超临界 CO ₂ 流体萃取过程的控制系统	129
6.6.1	信号联锁系统	129
6.6.2	过程控制系统	129
6.6.3	超临界 CO ₂ 流体萃取装置的控制系统	131
	参考文献	133

第7章 超临界 CO₂ 流体萃取技术在食品工业中的应用	136
7.1 脱咖啡因	136
7.1.1 流程和设备	137
7.1.2 CO ₂ 用量的计算	141
7.1.3 基础研究的作用	142
7.2 在酒类工业中的应用	144
7.2.1 啤酒花的萃取	144
7.2.2 从白酒中提取香味	146
7.2.3 用脱脂的米和酒曲酿制清酒	146
7.3 鱼油的提取	148
7.4 藻类油脂的提取	153
7.5 植物油脂的萃取	154
7.5.1 萃取及精制小麦胚芽油	155
7.5.2 麦胚中天然维生素 E 的提取	156
7.5.3 萃取沙棘油	157
7.5.4 萃取大豆油	159
7.5.5 萃取水冬瓜油	160
7.6 磷脂的分离与提纯	161
7.6.1 乙醇溶剂萃取+超临界 CO ₂ 流体萃取	162
7.6.2 超临界 CO ₂ 流体萃取+乙醇溶剂萃取	162
7.6.3 超临界 CO ₂ 流体萃取+超临界 CO ₂ 和夹带剂乙醇萃取	162
7.7 食用天然色素的提取	165
7.7.1 食用天然色素的性质特点	165
7.7.2 食用天然色素的种类和来源	166
7.7.3 超临界 CO ₂ 流体萃取技术在食用天然色素中的应用	167
7.8 结语与展望	178
参考文献	179
第8章 超临界 CO₂ 流体萃取技术在天然香料工业中的应用	184
8.1 天然香料的传统提取方法	184
8.2 超临界 CO ₂ 流体萃取天然香料的研究过程	185
8.2.1 萃取物的化学和器官可感觉的表征	185
8.2.2 影响天然香料萃取过程参数的评价	186
8.2.3 天然香料萃取过程的数学模型	187
8.3 超临界 CO ₂ 流体萃取天然香料的应用现状	189
8.3.1 植物芳香成分的提取	189
8.3.2 水果蔬菜香气成分的萃取和浓缩	193
8.3.3 鲜花芳香成分的提取	194
8.4 超临界 CO ₂ 流体萃取天然香料的特点	195
8.4.1 超临界 CO ₂ 流体萃取香料过程的特点	195

8.4.2 超临界 CO ₂ 流体萃取香料产物的组成特点	196
8.5 天然香料超临界 CO ₂ 流体萃取产物与传统工艺产物的对比	197
8.5.1 香料精油收率的对比	197
8.5.2 辛香料超临界 CO ₂ 流体萃取产物与传统工艺产物的对比	197
8.6 超临界 CO ₂ 流体萃取香料产物的工艺与经济评价	204
8.6.1 设备投资估算	204
8.6.2 操作费用估算	206
8.6.3 操作的规模效应	207
8.6.4 操作过程的能耗	208
8.7 结语与展望	209
参考文献	209
第 9 章 超临界 CO₂ 流体萃取技术在中草药开发中的应用	214
9.1 中草药的药用部位及其化学成分特点	215
9.2 中草药的传统提取方法及其主要缺点	216
9.3 超临界 CO ₂ 流体萃取中草药的优越性	217
9.4 超临界 CO ₂ 流体萃取技术提取中草药有效成分	218
9.4.1 蒴类与挥发油的提取	219
9.4.2 生物碱的提取	223
9.4.3 香豆素和木脂素的提取	224
9.4.4 黄酮类化合物的提取	226
9.4.5 醌及其衍生物的提取	228
9.4.6 糖及其苷类的提取	229
9.4.7 其他化合物的提取	230
9.5 夹带剂在中草药超临界 CO ₂ 流体萃取中的作用	231
9.6 总结与展望	232
参考文献	233
第 10 章 超临界 CO₂ 流体萃取技术与中药现代化	238
10.1 超临界 CO ₂ 流体萃取技术在中药现代化中的应用	238
10.1.1 超临界 CO ₂ 流体萃取与中药有效成分或中间原料的提取	238
10.1.2 超临界 CO ₂ 流体萃取与中药化学成分的研究	242
10.1.3 超临界 CO ₂ 流体萃取与名优中成药生产工艺改革	243
10.1.4 超临界 CO ₂ 流体萃取与单方中药新药的研究与开发	244
10.1.5 复方中药超临界 CO ₂ 流体提取及药学研究	245
10.1.6 超临界 CO ₂ 流体萃取与中药质量标准	245
10.1.7 超临界流体技术在药物制剂中的应用	246
10.2 超临界 CO ₂ 流体萃取技术在中药应用中应注意的问题	247
10.3 超临界 CO ₂ 流体萃取技术在中药现代化中的应用方法探讨	248
10.3.1 萃取品种的选择方法	248

10.3.2	中药工艺路线的设计方法	248
10.3.3	中药超临界 CO ₂ 流体萃取结果的评价方法	249
10.4	超临界 CO ₂ 流体萃取技术与其他分离技术在中药现代化中的联用	250
10.4.1	联用先例	250
10.4.2	科研与实验生产实例	251
10.4.3	扩大应用前景	253
10.5	超临界 CO ₂ 流体萃取技术在痕量药检分析中的应用	253
10.5.1	影响有效萃取与分析目标检测药物的两个瓶颈因素	254
10.5.2	减少干扰杂质的吸附剂收集技术	254
10.6	结语	255
	参考文献	256
第 11 章 超临界 CO₂ 流体萃取技术在生物工程中的应用		
11.1	超临界 CO ₂ 流体萃取在生物技术中的应用	259
11.1.1	生物物质溶解度研究的特点	259
11.1.2	超临界流体萃取在生物技术中的应用实例	259
11.2	超临界 CO ₂ 流体技术在酶催化反应中的应用	264
11.2.1	酶在超临界 CO ₂ 流体中的稳定性	265
11.2.2	共溶剂的影响	266
11.2.3	超临界 CO ₂ 流体与有机溶剂中酶反应的比较	266
11.2.4	应用实例	267
11.3	超临界 CO ₂ 流体萃取技术在抗生素溶剂脱除中的应用	270
11.3.1	超临界 CO ₂ 流体萃取法的脱溶剂效果	271
11.3.2	萃取条件和残留溶剂量	271
11.3.3	夹带剂的作用	271
11.4	微生物在超临界 CO ₂ 流体中的活性	272
11.5	超临界 CO ₂ 流体技术在细胞破壁中的应用	272
11.6	超临界 CO ₂ 流体技术在灭菌中的应用	273
11.6.1	二氧化碳的灭菌效果	273
11.6.2	酶制品的灭菌	274
11.6.3	家畜血制成粉末的灭菌	274
	参考文献	275
第 12 章 超临界 CO₂ 流体技术在高分子科学中的应用		
12.1	超临界 CO ₂ 流体的性质及其在分子科学中的优越性	279
12.1.1	惰性	280
12.1.2	调节溶解能力	280
12.1.3	对高聚物的溶胀和扩散	280
12.1.4	产物易纯化	281
12.1.5	控制反应速度	281

12.2 超临界 CO ₂ 流体中的聚合反应	281
12.2.1 自由基聚合	282
12.2.2 乙烯的聚合	283
12.2.3 阳离子聚合	283
12.3 超临界 CO ₂ 流体作为聚合反应的介质	284
12.3.1 均相溶液聚合	285
12.3.2 非均相聚合	286
12.4 超临界 CO ₂ 流体技术在高分子加工中的应用	290
12.4.1 超临界 CO ₂ 流体对高聚物的渗透性	290
12.4.2 超临界 CO ₂ 流体协助渗透技术	291
12.4.3 超临界 CO ₂ 流体溶胀聚合技术	292
12.5 超临界 CO ₂ 流体在高分子科学中的其他应用	294
12.5.1 超临界 CO ₂ 流体对聚丙烯酸的提纯	294
12.5.2 超临界 CO ₂ 流体在聚合物加工中的其他应用	294
12.5.3 高分子的分级	295
12.5.4 添加剂载体	296
参考文献	296
第 13 章 超临界 CO₂ 流体技术在其他方面的应用	300
13.1 超临界 CO ₂ 流体造粒	300
13.1.1 快速膨胀法	300
13.1.2 抗溶剂法	302
13.1.3 抗溶剂沉积法	305
13.2 超临界 CO ₂ 流体干燥	307
13.2.1 超临界流体干燥的机理	308
13.2.2 超临界 CO ₂ 流体干燥的工艺流程与实验装置	309
13.2.3 超临界 CO ₂ 流体干燥的应用实例	309
13.3 超临界 CO ₂ 流体染色	311
13.3.1 超临界 CO ₂ 流体染色的纤维	312
13.3.2 超临界 CO ₂ 流体染色的染料	312
13.3.3 超临界 CO ₂ 流体染色的工艺和设备	313
13.3.4 天然纤维的超临界 CO ₂ 流体染色	315
13.4 超临界 CO ₂ 流体清洗	316
13.5 超临界 CO ₂ 流体除杂	317
参考文献	317
第 14 章 其他超临界流体技术的应用	320
14.1 超临界流体技术在环境保护中的应用	320
14.1.1 直接接触法	320
14.1.2 间接接触法	321

14.2	超临界水氧化技术处理有机废物和废水	324
14.2.1	高浓度难降解有毒有害废水或废液的处理	324
14.2.2	超临界水氧化技术处理固体废弃物	329
14.2.3	催化超临界水氧化	329
14.3	超临界流体技术用于固体物处理	329
14.3.1	超临界流体萃取燃煤脱硫	330
14.3.2	超临界水煤脱硫	330
14.3.3	超临界流体技术用于污泥的处理	330
14.3.4	土壤污染物的萃取测试	331
14.3.5	超临界流体萃取技术处理不同物质中的金属	332
14.3.6	超临界流体萃取技术处理废渣	334
14.4	高分子材料分解与循环再生利用	334
14.4.1	超临界流体解聚废旧塑料	334
14.4.2	超临界流体在塑料解聚中的应用前景	338
14.5	超临界流体萃取技术在环境污染监测中的应用	339
14.5.1	超临界流体萃取技术用于有毒成分的提取	339
14.5.2	超临界流体萃取技术与其他技术的联用	340
14.6	超临界水中纤维素水解转化法制备葡萄糖	341
14.6.1	纤维素超临界水解反应	341
14.6.2	纤维素超临界水解反应设备	342
14.6.3	纤维素超临界水解结果	342
14.6.4	纤维素超临界水解技术的展望	343
	参考文献	343

第1章 绪 论

1.1 超临界流体萃取技术的发展

把气体压缩到临界点以上，使之成为超临界状态，此气体对溶质的溶解能力就会大大增强。超临界流体萃取就是利用处于临界压力和临界温度以上的流体具有的这一特异性能而发展起来的一种新型化工分离技术。早在1879年，J. B. Hannay^[1]就发现无机盐在高压乙醇或乙醚中溶解度异常增加的现象，但当时尚未引起人们的注意。直到20世纪70年代，人们发现处于临界压力和临界温度以上的流体对有机化合物的溶解度一般能增加几个数量级，在适当条件下甚至可达到按蒸气压计算所得浓度的 10^{10} 倍（油酸在超临界乙烯中的溶解度），因此超临界流体萃取才作为一种新型分离技术受到了人们的极大关注。此后，在基础理论研究、工艺、设备设计以及工业化等方面都取得了较大发展。1978年Zosel^[2,3]提出可以用超临界CO₂萃取咖啡豆中的咖啡因，并在联邦德国建成了咖啡豆脱除咖啡因的超临界CO₂流体萃取工业化装置（处理量达到27kt/a），分离过程采用二氧化碳为萃取溶剂。由于超临界CO₂流体兼具气体和液体的特性，溶解能力强，传质性能好，加之CO₂无毒、惰性、无残留等一系列优点，所以新工艺过程可以生产出能保持咖啡原有色、香、味的脱咖啡因咖啡，这是其他分离技术都无法达到的效果。同年在联邦德国Essen首次召开“超临界流体萃取”国际会议，从基础理论、工艺过程和等方面讨论了该项新技术。随后，采用超临界CO₂流体从啤酒花萃取酒花浸膏的大规模工业化装置也先后在联邦德国、美国等地投产；使用超临界丙烷从渣油中脱除沥青的ROSE过程也有多套工业装置先后运转。至此，超临界流体技术名声大振，受到人们的广泛关注。20世纪80年代以来，国际上投入大量人力、物力进行研究，研究范围涉及食品、香料、医药和化工等领域，并取得了一系列进展^[4~6]：从1984年到1991年3月的统计，日本公布有关超临界流体萃取的公开特许专利共438件，除1987年外，基本趋势是逐年递增，见表1-1。在1994年又统计了1984~1993年10年间680件超临界流体萃取专利的使用领域，见表1-2。从表1-2中可以看出，超临界流体萃取技术最大的应用领域是从天然物中提取有用成分。由于其在材料科学和技术领域中应用比例的增加，以及超临界流体在反应技术研究中的崛起，致使超临界流体萃取技术在天然物提取中应用的比例稍有下降，但其特许专利的绝对数量还在增加。

在传统的分离方法中，溶剂萃取是利用溶剂和各溶质间的亲和性（表现在溶解度）的差异来实现分离的；蒸馏是利用溶液中各组分的挥发度（蒸气压）的不同来实现分离的。而超

表1-1 有关超临界流体萃取的公开特许专利件数情况^[7]

年份	公开特许专利件数	年份	公开特许专利件数
1984	20	1988	72
1985	38	1989	81
1986	47	1990	93
1987	87		

表 1-2 有关超临界流体萃取公开特许专利在各研究领域中的分布比例^[8]

应用领域	分布比例/%	应用领域	分布比例/%
天然物中有效成分的提取	35.4	材料科学和技术中的应用	15.0
化学原料和制品的分离、精制	16.3	超临界流体色谱	6.9
在煤及石油中的应用	2.5	其他	23.9

临界流体萃取则是通过调节体系的压力和温度来控制溶解度和蒸气压这两个参数进行分离的，故超临界流体萃取综合了溶剂萃取和蒸馏的两种功能和特点，进而决定了超临界流体萃取具有传统普通流体萃取方法所不具有的优势：通过调节压力和温度而方便地改变溶剂的性质，控制其选择性；适当地选择提取条件和溶剂，能在接近常温下操作，对热敏性物质可适用；因黏度小、扩散系数大，提取速度较快；溶质和溶剂的分离彻底而且容易。从它的特性和完整性来看，相当于一个新的单元操作，特别适合于热不稳定性天然产物和生理活性物质的分离与精制^[7,8]。在发达国家，超临界流体萃取技术发展很快，已普遍用于医药、食品、香料、石油化工、环保等领域，成为获得高质量产品的最有效方法之一。各国纷纷推出各具特色的提取装置，已从实验室走向工业化阶段。欧美及日本等发达国家超临界流体萃取工业化进展见表 1-3^[9]。

表 1-3 超临界流体萃取工业化进展^[9]

投产年份	厂名	国家	萃取对象	萃取釜容积/L
1978	HAG Co.	德国	咖啡	不详
1981	法伊查	法国	天然香料、色素	100×4
1982	SKW/Trostberg	德国	啤酒花	6500×3
	弗尔顿	英国	天然香料	500×3
	Flave	法国	天然香料	1000kg/d
	Yasuma	英国	香料、辣椒色素	100×2
1984	Barth Co.	德国	啤酒花、咖啡	500×1
	Natural Cane		啤酒花、红辣椒	1000×2
	SKW/Trostberg	德国	茶、咖啡	
	富士香料	日本	香料	2001
1985	Pflzer	美国	啤酒花	不详
1986	SKW/Trostberg	德国		200×2
	富士香料	日本	香料、色素	300×1
1987	Barth Co.	德国	啤酒花	4000×4
	Mexwell(GF)			200×1
	Yasuma	日本	香料	100×1
1988	SKW/Trostberg	德国	茶叶	
	武田药品	日本	药品脱溶剂	1200×1
	Maxwell(GF)	美国	咖啡	25kt/a
	CAL Pflzer		香料	100×4
	日本烟草	日本	烟草	200×2
	富士香料	日本	烟草、食品香料	200×1
	超临界流体	美国	天然香料、调味料	1000×2
1989	长谷川香料	日本	香料、精油	300×2
	HAG Co.			3000×3
	茂利制油	日本	色素	500×1
	Ensco Inc.		固体废料	2000×1
	Philip Morris	美国	烟草	7000×8
	高砂香料	日本	香料	420×1

续表

投产年份	厂名	国家	萃取对象	萃取釜容积/L
1990	Jacob Suchard	德国	咖啡	360×14
	HAG Co.		咖啡	50kt/a
	SKW/Trostberg	德国	香料	200×2
	Bargh Co.	德国	咖啡	220×1
	Raps Co.		香料	1000×2
	Johns Mass. Inc. Pltt-Des Co.	美国 美国	啤酒花 啤酒花	4000×2 500×3 3000×4
1991	富士香料	日本		300×1
	SKW/Trostberg	意大利	咖啡	20kt/a
	Barth Co.	德国		4000×2
	Texa Co.		炼油废料	2000×3
1992	SKW/Trostberg	德国	咖啡	不详
1993	长谷川香料 Agrisana	日本	香料 药物	
1994	Barth Co.	不详	不详	200×2
	不详	印度	香料	300×1
	南方面粉厂	中国	食品	300×2
	AT&T	美国	光学纤维	70×1
2003	宜宾酒厂	中国	食品	1000×3

任何技术的发展都离不开基础理论研究。超临界流体技术是近 20 年来研究开发的一项新技术,有关基础理论的研究一直是当前研究的重点,特别是热力学和物理化学方面的研究。从 1988 年法国尼斯国际超临界流体会议上发表的论文数量来看,热力学和物理化学方面发表的论文有 43 篇,占论文总数的 33.1%,说明世界各国学者对超临界流体技术的基础理论研究是非常重视的^[10]。

超临界流体技术基础理论研究的主要发展特点如下。

① 多相平衡的研究已从二元体系跨入到三元体系,超临界流体除了应用二氧化碳外,已扩展到各种低碳原子的烃类及其衍生物,如 CHF_3 、 CF_3Br 等。

② 研究对象中加强了对天然产物萃取的研究,如对脂肪酸及脂肪酸酯、萜二烯类、芳香油类等提取的理论研究。

③ 状态方程的研究仍以立方型为主,对各种状态方程在超临界区的适用性进行了比较,并加以改进。

④ 在缔合理论、混合规则方面提出了一些新的见解,并将统计力学的方法运用于热力学研究中。

⑤ 模型化方面除了进行多组分混合物的模拟外,还进行了多级分离过程的模拟,目前模型化已开始迈向了实用化。

⑥ 在物理化学性质的研究方面,除了对表面张力、黏度、传热和传递特性进行了大量的研究外,还对超临界流体的渗透及其在聚合物中的吸附等进行了探索。

⑦ 超临界流体技术已应用到了化学反应和超临界流体色谱,这极大地促进了超临界流体技术的发展,并促使人们对超临界流体技术中的基础理论问题进行更为深入地研究。

我国科技界对超临界流体萃取技术也倍加关注,国家自然科学基金委员会曾对该过程中

的基础研究加以支持。从 20 世纪 70 年代末 80 年代初开始,我国一些大专院校和科研院所分别采用进口装置、原化工部光明研究设计院与广州市轻工业研究所研制的 0.5~5L 小试装置和 5~50L 中试放大装置以及一些自制的小装置对超临界流体萃取技术,尤其是超临界 CO₂ 流体萃取技术进行了大量的应用研究,开辟了一个全新的研究领域,从基础数据、工艺流程和实验设备等方面对超临界流体萃取技术进行了研究。20 世纪 80 年代开始在期刊中有评述性论文和研究性论文问世^[11~14],20 世纪 90 年代后有不少博士论文反映了超临界流体萃取过程的研究^[15~30]。1994 年 5 月,我国召开了“第一届全国超临界流体技术与学术交流会”;1996 年 10 月,中国化工学会召开了“第一届全国超临界流体技术及应用研讨会”,充分说明了我国对超临界流体技术的研究也非常重视。研究工作得到国家各级科学技术部门的大力支持,历经 20 多年的努力,我国超临界流体萃取技术的研究和应用已取得显著成绩,成为多学科交叉的研究热点,在天然产物提取方面使用超临界萃取技术研究出了一批可以工业化的新产品,内容涉及小麦胚芽油、卵磷脂、菊花油等,并形成一批具有自主知识产权的成果,其中比较有代表性的有:清华大学化学工程系研究了超临界流体技术在生物工程中的应用^[31~38];浙江大学化工系从鱼油中浓缩多烯不饱和脂肪酸的研究以及茶多酚的萃取研究^[39~46];华南理工大学化工学院和广州市轻工业研究所对小麦胚芽油的萃取研究^[47~66];华东理工大学采用超临界流体沉析技术制备微细颗粒的应用研究、夹带剂在超临界流体萃取中的应用研究以及超临界流体萃取过程中溶质浓度的非稳定现象的研究^[67~82];天津大学化工系对超临界 CO₂ 萃取技术生产的天然产品特性的深层次研究^[83~87];广西林业研究院林产化工研究所与广西大学精细化工研究所利用超临界 CO₂ 萃取技术对桂花和茉莉花浸膏的研究^[88~92];西北大学化工系萃取甘草素的工艺研究^[93~99];开封大学化工系从烟草中提取天然烟草碱的研究^[100];沈阳化工学院萃取柞蚕蛹油的研究^[101~104];南京工业大学化工学院在药用成分提取及药品分析、生化药物提纯、干燥与造粒的工艺研究及从木浆废液中制取香草醛的研究^[105~109];广东省药物研究所天然色素姜黄素的提取工艺研究^[110,111];合肥工业大学生物机电研究所利用自制的试验装置从银杏叶中提取超纯银杏内酯的工艺研究^[112~115]等。南京工业大学过程装备及控制工程研究所通过从菊花中提取天然菊花油和从胡萝卜与螺旋藻中提取 β-胡萝卜素^[116~121],进行了超临界 CO₂ 萃取过程工艺与设备的研究。其研究工作有如下主要特点:①注重工艺条件的探索;②以化学工程为主导,汇合工艺、设备、机械、仪表、分析等各专业为有机整体;③关键设备萃取器考虑了其最佳长径比和有关传热、传质的结构设计;④采用了快速开关装置,便于反复开启,缩短装卸料的时间,以提高劳动生产率;⑤能耗低;⑥系统安全。与此同时,还对过程的传质与传热进行了模拟,为实现工艺过程的放大与设备的工业化设计奠定了基础^[122~131]。

到目前为止,超临界流体萃取在我国已开始逐步走向工业化,其发展方兴未艾。特别是 1996 年 1 月 26 日中央人民广播电台报道了在广州通过了 200L 超临界流体萃取釜的国家级鉴定,说明此项技术在我国已开始走向实用化的道路。随后在全国第一次超临界流体会议上出现了 500L 超临界 CO₂ 流体萃取工业化装置的报道^[132]。1996 年 10 月化工部光明研究设计院的“SCE 装置的研究开发”项目获得了国家“八五”科技攻关重大科技成果,该所由此被批准为《国家级科技成果重点推广计划》项目“SCE 技术及成套装置”的技术依托单位并获得了国家科委特颁的证书。

从世界范围来看,作为新一代化工分离技术,超临界流体萃取技术自 20 世纪 70 年代以来,还只有大约 30 年的历史,目前已有一些大型装置投产,在医药、化工、食品、轻工和

环保等领域获得了普遍应用，且对需要量小、价值高的产品有较好的应用前景。但因为超临界流体萃取具有很多优点，因此人们往往只看到其工艺过程的简单而没有考虑到工业化中可能存在的问题，这样容易导致工程的盲目上马而造成巨大的损失。由于超临界流体技术涉及到高压技术，要付之工业应用，还有大量的工程问题有待解决，因此，要加强对超临界流体技术的基础理论研究，为超临界流体技术发展中所有设备的设计、选型、商品化、实用化提供理论指导和技术数据^[133]。随着对超临界流体萃取技术的基础和应用研究工作的深入开展，无疑会拓宽其应用范围，使其向更广、更深的领域迈进。

1.2 超临界 CO₂ 流体萃取

纯 CO₂ 的临界压力为 7.39MPa，临界温度为 31.06℃，处于临界压力和临界温度以上状态的 CO₂ 被称为超临界 CO₂，如图 1-1 所示^[134]。这是一种可压缩的高密度流体，是通常所说的气、液、固三态以外的第四态，超临界 CO₂ 的分子间力很小，类似于气体；而密度却很大，接近于液体，是一种气液不分的状态，没有相界面，也就没有相际效应，有助于提高萃取效率，并可大幅度节能。

超临界 CO₂ 流体的物理化学性质与在非临界状态的液体和气体有很大的不同。由于密度是溶解能力、黏度大小是流体的阻力、扩散系数是传质速率高低的主要参数，因而超临界 CO₂ 流体的特殊性质决定了超临界 CO₂ 流体萃取技术的一系列重要特点。超临界 CO₂ 流体的黏度是液体的 1%，自扩散系数是液体的 100 倍，因而具有良好的传质特性，可大大缩短相平衡所需时间，是高效传质的理想介质；具有比液体快得多的溶解溶质的速率，有比气体大得多的对固体物质的溶解和携带能力；具有不同寻常的巨大压缩性，在临界点附近，压力和温度的微小变化会引起 CO₂ 的密度发生很大的变化，所以可通过简单的变换 CO₂ 的压力和温度来调节它的溶解能力，提高萃取的选择性；可通过降低体系的压力来分离 CO₂ 和所溶解的产品，省去消除溶剂的工序^[135]。

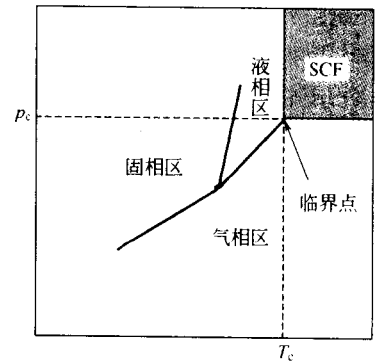


图 1-1 超临界流体在相图上的位置

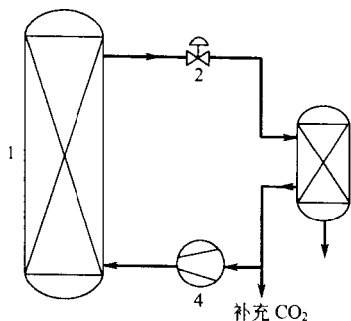


图 1-2 超临界 CO₂ 流体

萃取的工艺过程

1—萃取釜；2—减压阀；

3—分离釜；4—加压泵

超临界 CO₂ 流体萃取的工艺过程见图 1-2。将被萃取原料装入萃取釜，采用超临界 CO₂ 流体作为溶剂。CO₂ 气体经热交换器冷凝成液体，用加压泵把压力提升到工艺过程所需的压力（一般高于 CO₂ 的临界压力，但与被萃取原料的物性有关），同时调节温度，使其成为超临界 CO₂ 流体。超临界 CO₂ 流体作为溶剂从萃取釜底部进入，与被萃取物料充分接触，选择性溶解出所需的组分，经节流阀降压至 CO₂ 的临界压力以下，进入分离釜。由于溶质在 CO₂ 流体中的溶解度急剧下降而使溶质从 CO₂ 流体中解析出来成为产品，定期从分离釜底部放出。解析出溶质后的 CO₂ 流体经冷凝器冷凝成 CO₂ 液体后再循环使用。

虽然采用超临界 CO₂ 流体萃取技术能有效地将需要分