

国家科普知识重点图书

高新技术科普丛书

# 超临界 流体萃取

张镜澄  
主编

化学工业出版社



国家科普知识重点图书

高新技术科普丛书

# 超临界流体萃取

张镜澄 主编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目(CIP)数据**

超临界流体萃取/张镜澄主编. —北京: 化学  
工业出版社, 2000.11  
(高新技术科普丛书)  
ISBN 7-5025-2956-X

I. 超… II. 张… III. 超临界-流体-萃取  
IV. TQ420.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 41653 号

---

高新技术科普丛书

**超临界流体萃取**

张镜澄 主编

责任编辑: 陈 丽 路金辉

责任校对: 李 丽 郑 捷

封面设计: 田彦文

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64918013

http:// www. cip. com. cn

\*

新华书店北京发行所经销

北京市云浩印制厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7 $\frac{1}{4}$  字数 194 千字

2000 年 11 月第 1 版 2000 年 11 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—6000

ISBN 7-5025-2956-X/TQ·1288

定 价: 16.00 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

## 《高新技术科普丛书》编委会

### 主任

路甬祥 中国科学院院长，中国科学院院士，  
中国工程院院士

### 委员

汪家鼎 清华大学教授，中国科学院院士  
闵恩泽 中国石油化工集团公司石油化工科学研究院  
教授，中国科学院院士，中国工程院院士  
袁 权 中国科学院大连化学物理研究所研究员，  
中国科学院院士  
朱清时 中国科学技术大学教授，中国科学院院士  
孙优贤 浙江大学教授，中国工程院院士  
张立德 中国科学院固体物理研究所研究员  
徐静安 上海化工研究院（教授级）高级工程师  
冯孝庭 西南化工研究设计院（教授级）高级工程师

## 序

数万年来，人类一直在了解、开发、利用我们周围的自然界，同时不断地认识着自身，科学技术也从一开始就随着人类的生存需求而产生和发展着。人类发展史充分验证了邓小平“科学技术是第一生产力”的论断。科学技术的发展，促进了人类文明和社会的发展。

21世纪是信息时代，21世纪是生命科技的世纪，21世纪是新材料和先进制造技术迅速发展和广泛应用的时代，21世纪是高效、洁净和安全利用新能源的时代，21世纪是人类向空间、海洋、地球内部不断拓展的世纪，21世纪是自然科学发生重大变革、取得突破性进展的时代。科学技术的发展、新技术的不断涌现，必将引起新的产业革命，对我国这样的发展中国家来说，既是挑战，也是机遇，而能否抓住发展机遇，关键在于提高全民族的科学文化水平，造就一支具有科学精神、懂得科学方法、具有知识创新和技术创新能力的高素质劳动者队伍。所以，发展教育和普及科学知识、弘扬科学精神、提倡科学方法是我们应对世纪挑战的首要策略。为此，1999年8月，江总书记在视察中国科学院大连化学物理研究所时进一步强调了科普工作的重要性：“在加强科技进步和创新的同时，我们应该大力加强全社会的科学普及工作，努力提高全民族的科学文化素质。这项工作做好了，就可以为科技进步和创新提供广泛的群众基础。”

为了普及和推广高新技术，化学工业出版社组织几位两院院士和专家编写了《高新技术科普丛书》。本套丛书的特点是：介绍当今科学产业中的一些高新技术原理、特点、重要地位、应用及产业化的现状与发展前景；突出“新”，介绍的新技术、新理论和新方法不仅经实践证明是成熟、可靠的，而且是有应用前景的实用技术；力求深入浅出，图文并茂，知识性、科学性与通俗性、可读性及趣味性的统一，充分体现科学思想和科学精神对开拓创新的重要作用。

《高新技术科普丛书》涉及与我国经济和社会可持续发展密切相关的高新技术，第一批9个分册包括绿色化学与化工、基因工程技术、纳米技术、高效环境友好的发电方式——燃料电池、最新分离技术（如超临界流体萃取、吸附分离技术、膜技术）、化学激光、生物农药等。本套丛书以后还将陆续组织出版多种高新技术分册。相信该套科普丛书对宣传普及科技知识、科学方法和科学精神，正确地理解、掌握科学，提高全民族的素质将会起到积极的作用。

洛角祥

2000年9月

## 前 言

超临界流体萃取技术是近 20 年来国际上取得迅速发展的化工分离高新技术，在食品、香料、药物和化工等领域有着广泛的应用前景，并已取得一系列工业应用成果。在国内，历经十余年的实验研究和应用开发工作，超临界  $\text{CO}_2$  萃取技术已从研究阶段逐步走向工业化，其应用前景受到广泛的关注。

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，内容力求突出技术的实际应用。因此，本书编写重点是超临界  $\text{CO}_2$  萃取技术在香料、食品、中草药和高分子化学领域的实际应用。以对读者在超临界  $\text{CO}_2$  萃取对象的筛选、工艺参数的选择和工业化的经济评价等方面有一定参考价值。关于超临界流体技术中相平衡等基础理论知识，国内知名专家、浙江大学朱自强教授已有专著，本书作为科普读物将不予涉及。

本书共分 8 章，第 1 章扼要介绍超临界流体萃取现状、特点和展望。第 2 章介绍超临界流体的一些基本概念，以利于读者判断不同萃取过程的技术可行性。第 3 章介绍超临界  $\text{CO}_2$  萃取过程实用的工艺流程、设备特点以及工业化装置的设计。第 4 章介绍超临界  $\text{CO}_2$  萃取天然香料的应用现状和特点，重点对比超临界萃取产物与传统工艺产物的异同并讨论萃取过程工业化的技术经济性能。第 5 章介绍目前超临界萃取应用最广的食品工业。第 6 章针对中草药分离提取的特点和中草药现代化问题，介绍超临界  $\text{CO}_2$  萃取技术在中草药有效成分提取分离中的应用。第 7 章介绍超临界流体在高分子化学上的应用。第 8 章对超临界流体技术在新材料制备、环境治理和保护、化学反应、精密仪器和部件的清洗、织物印染、化学分析等领域的新进展作适当的介绍。

本书由中国科学院广州化学所张镜澄研究员（第 1~4 章）、郭

振德副研究员（第4章）、黄赤军高级工程师（第5章）、曾健青博士（第6、8章）、李迎春硕士（第6章）、陈鸣才研究员（第7章）、胡红旗博士（第7章）和华东理工大学高勇博士（第8章）共同编写。

本书资料信息主要来源于众多的期刊文献，由于来源的不同，增加了收集、归纳和概括的难度，加之作者水平有限，疏漏、错误之处肯定存在，尚祈读者多加指正。

张镜澄

2000. 5. 31



## 内 容 提 要

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，内容突出技术的实际应用。编写重点是超临界 CO<sub>2</sub> 萃取技术在香料、食品、中草药和分子化学领域的实际应用。力求对读者在超临界 CO<sub>2</sub> 萃取对象的筛选、工艺参数的选择和工业化的经济评价等方面有一定参考价值。

本书可供化工、材料、食品、药物制备、轻工、生物技术和环保等部门的工程技术人员和管理干部使用，也可作为大专院校的师生的参考书。

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 超临界流体萃取技术的发展 .....	1
1.2 超临界流体萃取过程简介 .....	3
1.3 超临界流体萃取技术特点与展望 .....	4
1.3.1 特点 .....	4
1.3.2 展望 .....	4
参考文献 .....	5
<b>第 2 章 超临界流体</b> .....	7
2.1 超临界流体特性 .....	7
2.2 超临界 CO <sub>2</sub> 流体 .....	9
2.2.1 二氧化碳相图 .....	9
2.2.2 超临界 CO <sub>2</sub> 流体基本性质 .....	10
2.2.3 超临界 CO <sub>2</sub> 流体特点 .....	12
2.3 超临界 CO <sub>2</sub> 流体的溶解性能 .....	13
2.3.1 超临界流体的溶剂化效应 .....	13
2.3.2 溶解度的测定 .....	14
2.4 影响超临界 CO <sub>2</sub> 流体溶解能力的因素 .....	17
2.4.1 压力的影响 .....	17
2.4.2 温度的影响 .....	19
2.5 不同溶质在超临界 CO <sub>2</sub> 流体中的溶解度 .....	21
2.6 提携剂对超临界 CO <sub>2</sub> 流体溶解性能的影响 .....	24
2.7 超临界轻烃流体 .....	26
参考文献 .....	27
<b>第 3 章 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取过程及设备</b> .....	29
3.1 固相物料的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	29
3.1.1 固相物料萃取的基本流程 .....	29
3.1.2 固体物料的超临界 CO <sub>2</sub> 萃取工艺过程 .....	31

3.1.3 中小型萃取设备和工业化萃取装置 .....	35
3.2 液相物料的超临界 CO <sub>2</sub> 流体萃取 .....	37
3.3 工业化的超临界萃取过程的开发 .....	38
参考文献 .....	43
<b>第4章 超临界流体萃取技术在天然香料工业上的应用 .....</b>	<b>44</b>
4.1 天然香料传统的提取方法 .....	44
4.2 超临界 CO <sub>2</sub> 萃取天然香料的应用现状 .....	45
4.2.1 植物芳香成分的提取 .....	46
4.2.2 水果蔬菜香气成分的萃取和浓缩 .....	48
4.2.3 鲜花芳香成分的提取 .....	50
4.3 超临界 CO <sub>2</sub> 萃取天然香料的特点 .....	53
4.3.1 超临界 CO <sub>2</sub> 萃取过程特点 .....	53
4.3.2 超临界 CO <sub>2</sub> 萃取产物的组成特点 .....	56
4.4 天然香料超临界 CO <sub>2</sub> 萃取产物与传统工艺产物的对比 .....	57
4.4.1 香料精油收率对比 .....	57
4.4.2 辛香料超临界 CO <sub>2</sub> 萃取产物与传统工艺产物对比 .....	58
4.5 超临界 CO <sub>2</sub> 萃取过程工业化的技术经济问题 .....	73
参考文献 .....	77
<b>第5章 超临界流体萃取技术在食品方面的应用 .....</b>	<b>80</b>
5.1 概况与展望 .....	80
5.2 脱咖啡因 .....	81
5.3 啤酒花有效成分萃取 .....	88
5.4 植物油脂的萃取 .....	90
5.4.1 萃取及精制小麦胚芽油 .....	91
5.4.2 萃取沙棘油 .....	93
5.4.3 萃取大豆油 .....	93
5.5 从鱼油中分离提取高度不饱和脂肪酸 .....	96
5.6 磷脂的分离、提纯 .....	100
5.7 分离辣椒红色素和辣素 .....	101
参考文献 .....	103
<b>第6章 超临界流体萃取技术在中草药研究与开发中的应用 .....</b>	<b>105</b>
6.1 中草药的药用部位及其化学成分特点 .....	107
6.2 中草药的传统提取方法及其主要缺点 .....	108

6.3	中草药的超临界 CO <sub>2</sub> 萃取及其主要优点	110
6.4	超临界流体萃取在中草药有效成分提取分离中的应用	112
6.4.1	萜类与挥发油的提取	113
6.4.2	生物碱的提取	122
6.4.3	香豆素和木脂素的提取	124
6.4.4	黄酮类化合物的提取	127
6.4.5	醌及其衍生物的提取	129
6.4.6	糖及其苷类的提取	131
6.4.7	其他化合物的提取	132
6.5	超临界 CO <sub>2</sub> 萃取中各操作参数的影响	134
6.5.1	压力的影响	134
6.5.2	温度的影响	135
6.5.3	CO <sub>2</sub> 流量的影响	135
6.5.4	原料粒度的影响	135
6.5.5	萃取时间的影响	136
6.6	提携剂在中草药超临界流体萃取中的作用	136
6.7	超临界 CO <sub>2</sub> 萃取技术与其他分离手段的联用	137
6.8	超临界流体技术在医药工业中的其他应用	140
6.8.1	超临界干燥和造粒	140
6.8.2	超临界除杂	140
6.8.3	超临界灭菌	141
6.8.4	超临界重结晶	141
6.9	总结与展望	142
	参考文献	144
<b>第7章</b>	<b>超临界流体技术在高分子科学中的应用</b>	<b>149</b>
7.1	超临界流体作为聚合反应的介质	149
7.1.1	均相溶液聚合	152
7.1.2	非均相聚合	154
7.2	超临界 CO <sub>2</sub> 技术在高分子加工中的应用	165
7.2.1	超临界 CO <sub>2</sub> 对高聚物的渗透性	166
7.2.2	超临界 CO <sub>2</sub> 协助渗透技术	169
7.2.3	超临界 CO <sub>2</sub> 溶胀聚合技术	172
7.2.4	RESS 技术和 GAS 技术	177

7.2.5 超临界 CO <sub>2</sub> 在聚合物加工中的其他应用	181
参考文献	183
<b>第 8 章 超临界流体技术应用新进展</b>	<b>185</b>
8.1 超细颗粒材料制备	185
8.1.1 快速膨胀(RESS)法	185
8.1.2 抗溶剂(GAS)法	187
8.2 环境治理与保护	192
8.2.1 活性炭再生技术	192
8.2.2 超临界水氧化(SCWO)	193
8.2.3 高分子材料分解与循环再生利用	195
8.3 精密仪器和零部件清洗	198
8.4 织物印染	199
8.5 化学分析	203
8.6 化学反应	205
8.6.1 超(近)临界水的化学反应	206
8.6.2 烷基化反应	208
8.6.3 异构化反应	208
8.6.4 氢化反应	208
8.6.5 氧化反应	209
8.6.6 Diels-Alder 反应	209
8.6.7 酶催化反应	210
参考文献	213

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 超临界流体萃取技术的发展

超临界流体萃取过程是利用处于临界压力和临界温度以上的流体具有特异增加的溶解能力而发展出来的化工分离新技术。早在 100 多年前, J. B. Hannay 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(英, 皇家学会志, 1879)。到 20 世纪 60 年代已有不少研究者从各方面研究这一特殊溶解度增加现象。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溶解度增加的现象是非常惊人的, 一般能增加几个数量级, 在适当条件下甚至可达到按蒸汽压计算所得浓度的  $10^{10}$  倍(油酸在超临界乙烯中的溶解度)。但是应用这一特殊溶解能力的新型分离技术——超临界流体萃取过程却是近 20 多年的事<sup>[1~4]</sup>。1978 年联邦德国建成从咖啡豆脱除咖啡因的超临界  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  流体兼具气体和液体的特性, 溶解能力强, 传质性能好, 加之  $\text{CO}_2$  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、工艺过程和设备等方面讨论该项新技术。紧接着几年中, 采用超临界  $\text{CO}_2$  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, 受到人们广泛的关注。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, 并取得一系列进展<sup>[5~8]</sup>。表 1-1 列出超临界流体萃取工业化部分进展。

表 1-1 超临界流体萃取工业化进展<sup>[8]</sup>

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	
1982	SKW/Trostberg	德国	啤酒花	6500×3
1984	Barth Co.	德国	啤酒花、咖啡	500×1
	Natural Cane SKW/Trostberg	德国	啤酒花、红辣椒	1000×2
	富士香料	日本	茶、咖啡 香料	200×1
1985	Pflzer	美国	啤酒花	
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
	Messer Grelshelm Yasuma	日本	香料	200×1 100×1
1988	SKW/Trostberg	德国	茶叶	
	武田药品	日本	药品脱溶剂	1200×1
	Maxwell(GF) CAL Pflzer	美国	咖啡 香料	25kt/a 100×4
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
	Phillip Morris 高砂香料	美国 日本	烟草 香料	7000×8 420×1
1990	Jacob suchard		咖啡	360×14
	HAG Co.	德国	咖啡	50kt/a
	SKW/Trostberg	德国	香料	200×2 220×1
	Barth Co.	德国	咖啡	1000×2 4000×2
	Raps Co.		香料	500×3
	Johns Mass. Inc.	美国	啤酒花	
Pltt-Des Co.	美国	啤酒花	3000×4	
1991	富士香料	日本		300×1
	SKW/Trostberg	意大利	咖啡	20kt/a
	Barth Co. Texa Co.	德国		4000×2 2000×3
1993	长谷川香料	日本	香料	500×2
	Agrisana		药物	300×3
1994	Barth Co.			200×2
	南方面粉厂	印度 中国	香料 食品	300×1 300×2

我国超临界流体萃取研究始于 20 世纪 80 年代初,从基础数据、工艺流程和实验设备等方面逐步发展。研究工作得到国家各级科学技术部门的大力支持,历经 10 余年的努力,我国超临界流体萃取技术研究和应用已取得显著成绩<sup>[9~15]</sup>。全国形成了一支来自科研机构、高等院校和企业界组成的高素质科技队伍。研究领域涉及轻工、食品、医药和化工等各个方面,并形成一批我国自主专利技术。自 1994 年以来,全国每二年召开一次超临界流体学术讨论会,交流研究工作和应用成果并研究今后发展趋势。会议已成为我国超临界流体技术的学术中心,对推动该技术进一步发展和走向产业化具有重要意义。据不完全统计,目前全国已建成 10 余套工业规模萃取装置,中小型设备达百余套。超临界流体萃取在我国已逐步走向工业化,有多种产品进入市场,其发展方兴未艾。

## 1.2 超临界流体萃取过程简介

超临界  $\text{CO}_2$  萃取工艺过程见图 1-1。

被萃取原料装入萃取釜。采用  $\text{CO}_2$  为超临界溶剂。 $\text{CO}_2$  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(应高于  $\text{CO}_2$  的临界压力),同时调节温度,使其成为超临界  $\text{CO}_2$  流体。 $\text{CO}_2$  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化学成分。含溶解萃取物的高压  $\text{CO}_2$  流体经节流阀降压到低于  $\text{CO}_2$  临界压力以下,进入分离釜

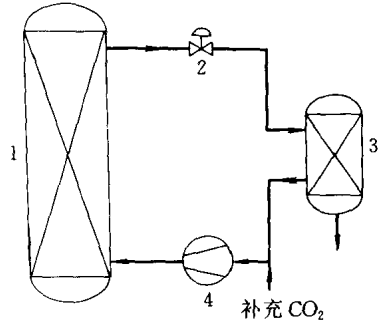


图 1-1 超临界  $\text{CO}_2$  萃取工艺过程

1—萃取釜; 2—减压阀;

3—分离釜; 4—加压泵

(又称解析釜)。由于  $\text{CO}_2$  溶解度急剧下降而析出溶质,自动分离成溶质和  $\text{CO}_2$  气体二部分。前者为过程产品,定期从分离釜底部放出,后者为循环  $\text{CO}_2$  气体,经热交换器冷凝成  $\text{CO}_2$  液体再循环使用。整个分



离过程是利用 CO<sub>2</sub> 流体在超临界状态下对有机物有特殊增加的溶解度,而低于临界状态下对有机物基本不溶解的特性,将 CO<sub>2</sub>流体不断在萃取釜和分离釜间循环,从而有效地将需要分离提取的组分从原料中分离出来。

### 1.3 超临界流体萃取技术特点与展望

#### 1.3.1 特点

(1) 具有广泛的适应性。由于超临界状态流体溶解度特异增高的现象是普遍存在,因而理论上超临界流体萃取技术可作为一种通用、高效的分离技术而应用。

(2) 萃取效率高,过程易于调节。超临界流体兼具气体和液体特性,因而超临界流体既有液体的溶解能力,又有气体良好的流动和传递性能。并且在临界点附近,压力和温度的少量变化,有可能显著改变流体溶解能力,控制分离过程。

(3) 分离工艺流程简单。超临界萃取只由萃取器和分离器二部分组成,不需要溶剂回收设备,与传统分离工艺流程相比不但流程简化,而且节省能耗。

(4) 分离过程有可能在接近室温下完成,特别适用于热敏性天然产物。

(5) 必须在高压下操作,设备及工艺技术要求高,投资比较大。

#### 1.3.2 展望

当今,随着人们生活水平的提高,对工业污染的普遍关心,以及世界各地对食品管理卫生法规有日趋严格的趋势,天然产物、“绿色食品”将取得不断发展。然而,传统的天然产物分离、精制加工工艺中的压榨、加热、水汽蒸馏和溶剂萃取等工艺手段往往会造成天然产物中某些热敏性或化学不稳定性成分在加工过程中被破坏,改变了天然食品的独特“风味”和营养。而且加工过程溶剂残留物的污染也是不可避免的,因而人们一直在寻找新的天然产物加工新工艺。超临界流体萃取技术将有可能满足人们这一要求。所以在过去 20 年中,国际上在超临界流体萃取分离领域上投入大量研究工