

超临界流体技术丛书

超临界流体

CHAOLINJIE LIUTI

成套装备设计

CHENGTAO ZHUANGBEI SHEJI

廖传华 秦瑜 主编

中国石化出版社

WWW.SINOPEC-PRESS.COM

超临界流体技术丛书

超临界流体 成套装备设计

廖传华 秦 瑜 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书全面阐述了超临界 CO₂ 流体萃取过程成套装备的设计技术, 主要包括设计工艺与结构设计、机器选型、自动控制、项目技术经济评价与环境评价等内容, 本书系统科学, 通俗易懂, 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物、化工、材料、药物、生物工程、香精香料化妆品、环境保护等各行业的科技工作者使用, 也可作为大专院校教师、研究生和高年级本科生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

超临界流体成套装备设计/廖传华, 秦瑜主编.
—北京: 中国石化出版社, 2007
(超临界流体技术丛书)
ISBN 978-7-80229-310-6

I. 超… II. ①廖…②秦… III. 成套设备:
萃取设备—机械设计 IV. TF3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 054384 号

中国石化出版社出版发行

地址 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编 100011 电话: (010)84271850

读者服务部电话: (010)84289974

[http //www.sinopec-press.com](http://www.sinopec-press.com)

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 6 印张 134 千字

2007 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 1 次印刷

定价: 16.00 元

序

利用溶质在超临界流体中溶解度的特异性质发展起来的超临界流体技术，被认为是一种清洁和高效的绿色化学过程，与新的分离、反应过程的开发密切相关，有着巨大的潜在应用价值。虽然早在一百多年前超临界流体就被人们所注意，但直到 20 世纪 70 年代前后才真正开始在理论和应用方面取得迅速的发展。尤其是近 20 年来，超临界流体的理论研究深度和应用范围都得到了显著的提高和扩展。目前的研究工作已深入到超临界流体萃取、超临界流体中化学反应、超临界流体超细技术、超临界流体清洗技术、超临界流体印染技术等诸多方面，而且开始渗透到新材料和生物技术等高新技术领域。

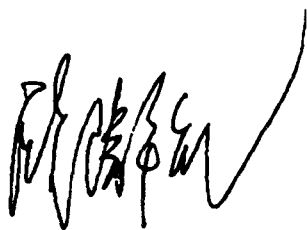
随着科学技术的发展，超临界流体技术发展的一些难题逐渐得到了解决，超临界流体技术已由理论研究向工业应用方向发展，在食品、医药、石油化工、香料香精、化妆品及环境保护等行业均得到了不同程度的应用，正逐渐渗透到有关材料、生物技术、电力、制造、仪器仪表等高新技术领域，并且还将在其他科学技术领域的进步中发挥出更大的作用。

近 20 年来，我国在这方面也进行了不少工作并取得了快速的发展和提高，形成了一支从事科研、生产和教学的科技队伍，研究范围已从当初的超临界流体萃取分离扩展到超临界流体反应、超临界流体超细技术、超临界流体清洗技术等领域，在工程技术研究、产业化开发等方面的研究也越来越深入。

进入 21 世纪以来,科学技术的发展强调了可持续发展战略和绿色化学概念,并日益得到普遍的重视,可持续发展的超临界流体技术具有更为广阔的发展空间。为此,南京工业大学和山东省科学院在联合成立的南京工业大学—山东省科学院超临界流体技术工程研究中心的基础上,共同编写了这套《超临界流体技术丛书》,以通俗易懂的语言,深入浅出地介绍了超临界流体萃取技术、超临界流体反应技术、超临界流体结晶技术等最新研究成果,以使广大读者可方便地了解这项技术的进展情况、可应用的场合,以及在某些场合的应用潜力。

相信该丛书对促进我国超临界流体技术领域取得更好的成果,为国民经济的建设作出更好、更多的贡献将会起到积极的作用。

南京工业大学校长
中国工程院院士



前 言

利用溶质在超临界流体中溶解度的特异性质，应用超临界流体的萃取操作，与通常的萃取、精馏、吸收等化工单元操作相比，由于操作温度低、压力不算高、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，不论在基础理论或应用都取得了许多进展。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并逐步深入，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械、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、环保、医药、化工、食品、石油、香料香精化妆品等，发表了不少有价值和研究意义的研究论文，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。本书详细介绍了超临界 CO_2 流体萃取成套装置的设计方法与步骤，旨在指导各种实验和工业生产。

本书由南京工业大学廖传华、秦瑜主编，并负责统稿。参加本书编写的人员有：南京工业大学黄振仁，山东省科学院史勇春、柴本银等。

在本课题的研究工作及本书和编写过程中，先后得到了南京化工大学青年科技基金、南京工业大学青年发展基金、江苏省教委自然科学基金、济南市高新区重点项目等的大力支持，在此表示衷心感谢。

超临界 CO_2 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。

编 者

目 录

第 1 章 概论	(1)
第 2 章 超临界流体萃取工艺	(5)
2.1 超临界 CO_2 流体萃取工艺过程的分类	(5)
2.1.1 等压变温工艺	(6)
2.1.2 等温变压工艺	(6)
2.1.3 恒温恒压工艺	(7)
2.1.4 国产通用超临界 CO_2 萃取装置的生产工艺	(8)
2.2 超临界萃取装置的主要设备	(8)
2.3 超临界 CO_2 流体萃取设备的工艺设计	(10)
2.3.1 换热器的工艺设计	(11)
2.3.2 萃取釜的工艺设计	(29)
2.3.3 精馏塔的工艺设计	(30)
参考文献	(37)
第 3 章 超临界 CO_2 流体萃取设备的结构设计	(39)
3.1 设计内容	(39)
3.1.1 设计文件	(39)
3.1.2 常用材料及其选用	(40)
3.1.3 设备的结构型式分析	(41)
3.1.4 特殊工作条件的设备设计	(46)
3.1.5 安全措施	(48)
3.1.6 萃取釜设计的主要计算内容	(49)
3.1.7 精馏塔设计的主要计算内容	(52)

3.2 超临界 CO_2 流体萃取设备的快开结构设计	(56)
3.2.1 快开装置的密封	(56)
3.2.2 载荷与受力分析	(61)
3.3 固态物料超临界 CO_2 流体萃取装置设计	(75)
3.3.1 萃取釜的基本要求	(76)
3.3.2 新型萃取釜的基本结构	(77)
3.3.3 齿啮式快开密封装置	(78)
3.3.4 筒体和半球形封头的连接结构	(79)
3.3.5 多层筒体的工程设计方法	(81)
3.3.6 半球形封头的工程设计方法	(82)
3.3.7 加强箍的工程设计方法	(82)
3.3.8 新型萃取釜的优点	(83)
3.4 液态物料超临界 CO_2 流体萃取装置设计	(83)
3.4.1 萃取过程分离度的计算	(86)
3.4.2 萃取过程的设备计算	(87)
3.5 分离器	(93)
3.6 超临界萃取装置的操作	(95)
3.6.1 超临界萃取装置的操作	(95)
3.6.2 超临界萃取装置使用过程中应注意的问题	(96)
参考文献	(98)

第4章 超临界流体萃取用机器的选型	(103)
4.1 超临界 CO_2 流体萃取过程的主要机器	(103)
4.2 超临界 CO_2 流体萃取用机器的选型	(105)
4.2.1 机器选型的基本原则	(105)
4.2.2 压缩机的选型	(107)
4.2.3 高压泵的选型	(111)
4.3 驱动机的选型	(118)
4.3.1 电机的选型	(118)
4.3.2 蒸汽透平	(125)

4.3.3 节能措施	(126)
参考文献	(127)
第5章 自动控制设计	(129)
5.1 过程控制工程设计概述	(129)
5.2 过程控制系统设计	(130)
5.2.1 过程控制系统方案的确定	(130)
5.2.2 过程控制系统设计中的注意事项	(131)
5.3 微机控制系统设计	(132)
5.3.1 系统分析设计	(132)
5.3.2 总体方案设计	(133)
5.3.3 硬件设计	(136)
5.3.4 软件设计	(136)
5.3.5 系统联调	(137)
5.4 超临界 CO ₂ 流体萃取装置的微机控制系统	(137)
5.4.1 超临界 CO ₂ 流体萃取系统的控制要求	(138)
5.4.2 实验装置用单片机控制系统设计	(138)
5.4.3 大型装置用工控机控制系统设计	(141)
参考文献	(150)
第6章 超临界流体项目的技术经济评价	(151)
6.1 技术经济评价	(151)
6.1.1 技术经济评价的主要步骤及指标体系	(151)
6.1.2 技术经济评价的主要类型	(152)
6.2 工艺装置的投资估算	(153)
6.2.1 单元设备价格估算	(153)
6.2.2 超临界 CO ₂ 流体萃取装置的投资估算	(154)
6.2.3 操作费用估算	(159)
6.2.4 操作的规模效应	(161)
6.2.5 操作过程的能耗	(162)

6.2.6 生产成本和费用估算	(163)
6.3 财务评价	(164)
6.3.1 盈利能力分析	(164)
6.3.2 清偿能力分析	(165)
6.4 不确定性分析及方案比较	(166)
6.4.1 不确定性分析	(166)
6.4.2 盈亏平衡分析	(167)
6.4.3 国民经济评价与社会效益分析	(169)
参考文献	(169)
第7章 超临界萃取过程与设备的环境评价	(171)
7.1 工程项目的环境影响评价	(171)
7.2 超临界 CO ₂ 流体萃取过程与设备的污染源分析 ..	(175)
7.2.1 噪声污染来源	(175)
7.2.2 气体污染来源	(176)
7.2.3 油、水污染来源	(176)
7.2.4 固态污染来源	(176)
7.3 超临界 CO ₂ 流体萃取过程与设备的污染源控制 ..	(177)
7.3.1 噪声控制	(177)
7.3.2 气体污染的控制	(178)
7.3.3 加强管理, 控制油、水污染	(178)
7.3.4 固态污染的处理	(179)
7.3.5 劳动保护	(179)
参考文献	(179)

第 1 章 概 论

超临界 CO_2 流体萃取具有传质速率快、穿透能力强、萃取效率高及操作温度低等特点，已成为获得高质量产品最有效的方法之一。超临界流体萃取装置是用于超临界流体萃取的设备，该装置主要由冷冻部分、加压部分、萃取部分、分离部分和回收部分构成，但根据生产工艺和流体介质的不同，装置的构成也不同。其主要萃取工艺由萃取和分离两部分组成。在萃取设备内，在特定的温度和压力下，使原料与超临界流体接触，达到气液间物料成分的动态平衡时，再调节温度和压力，使萃取产物与超临界流体分离，完成超临界萃取的整个过程。但超临界 CO_2 流体萃取过程需要采用高压设备，加之超临界 CO_2 流体具有的某些特殊性能，对过程设备有不少不同于一般化工分离过程的特殊要求，使得超临界 CO_2 流体萃取不论是实验室中小型设备或是工业化装置都具有不同于一般化工设备的特殊结构。装置设计要遵循安全、可靠、可连续运转以及适用范围广的原则，以适应不同产品萃取过程的需要，因此超临界萃取装置的设备设计是超临界 CO_2 流体萃取技术发展的关键之一。由于过程处于高压（一般在 $8 \sim 35\text{MPa}$ ，有时会更），需要解决大量的机械、热交换和流体输送等方面的问题。

1978 年，德国建立了世界上第一台超临界流体萃取装置，用于脱除咖啡碱中的咖啡因。其后，世界各国相继在食品、医药领域中加速了实用化的研究和发展，美国、日本、法国、英国等发达国家都建立了自己的工业化装置。中国超临界流体萃取研究始于 20 世纪 80 年代初，经过 20 多年的努力，在基础研究和应

用研究两方面都已取得显著的成果，建成了大量中小型超临界流体萃取装置和少量单台容积 500L 的工业化生产装置，已有各种产品进入市场。据不完全统计，从 1993 年在北京星龙公司建成第一套超临界萃取装置后，已建成萃取器规模 100L 以上的装置 30 多套，投资近 10 亿元人民币，其中多数是国产设备，国产设备规模最大的有 1000L，现还在进一步研制更大的装置。从国外引进十多套，其中 6 套来自德国 Uhde 公司，1 套来自意大利，1 套来自俄罗斯(这一套实际是 20 套，且是亚临界萃取设备)。国内最大的设备是由德国引进、建在安徽芜湖的 3500L $\times$ 3 的装置。25L 以下的中小型装置有 150 台套以上，除青海外，几乎每个省、市和自治区都有，分布范围很广。在我国，超临界萃取设备的研制开发与国外相比尚有明显差距，但价格低，性价比还不错，所以国产设备还是首选。

目前，超临界流体萃取装置发展有如下特点：

系列化：试验装置有 100mL、250mL、500mL、1000mL 等；小型装置有 4L、10L、20L、50L 等；中型装置有 100L、200L、300L、500L、1000L 等；大型装置有 1.2m³、6.5m³、10m³等。试验装置用于检测、软件开发方面，小型装置可作为先导设备及用于小型生产，中型装置可用于中试和中等产量产品的生产，大型装置则向适用和普及方向发展。

多功能化：超临界流体萃取装置与快速分析装置相结合，既可用于生产，又可用作软件开发，即新产品开发。装置上都标出了其主要参数，用户可按需要自行选择。

向适用、普及和廉价方向发展：目前设备制造厂除注重设备的适用性和普及性外，还尽量采用先进技术，制造壁厚更薄、材料更省的超临界流体萃取装置，以降低造价而向价廉物美的方向发展。

超临界萃取工业装置是工艺、设备、工程、仪表各专业水平的综合体现。

工艺：首先要找出一种物系的最佳操作条件、最佳收率和保

证产品质量的一系列工艺技术要求，这是贯穿于一个工业装置的主线。

设备：除了压力容器外，超临界流体萃取装置还涉及一个重要设备，那就是 CO_2 高压泵。由于增压过程中的流体 CO_2 密度较小和易于气化等特点，使得 CO_2 高压泵的设计和制作有一定的难度，这一问题在国内已得到了良好的解决。

工程：超临界 CO_2 萃取是一项高新技术，尤其在传质方面缺乏很多物性参数，给工程放大造成难度，应在不断总结其放大效应的基础上找出超临界流体萃取工艺的放大规律。

仪表：超临界流体萃取工业装置对仪表控制要求很高，因为它是高压技术和产品质量的实施保证，应具备高压下压力、温度、流量、液位的正确检测、远程显示及安全报警的功能。使用微机实现全过程的自动控制是大规模超临界流体萃取的发展方向。

针对固体物质萃取用高压容器，尚需就以下有关问题开展进一步的深入开展：

1) 新结构研究 超临界流体萃取设备是典型的承受脉动载荷作用的高压容器，介质储存着巨大的能量，一旦失效，将造成严重的损失。然而，现有的结构难以实现安全状态的在线监控，因此有必要开展具有抑爆防爆、制造简便、易于实现安全状态在线监控等优点的高压容器结构和设计方法的研究。

2) 超临界流体的相容性 研究高压容器材料在超临界流体中的力学性能，避免介质发生降解或分解，防止材料腐蚀。例如，纯 CO_2 并没有特殊的腐蚀性，但在其中加入水、有机酸等夹带剂或溶剂后，就可能存在复杂的腐蚀疲劳问题。

3) 固体物质快速进出高压容器技术 由于固体物质超临界流体萃取时间通常需要几个小时，除非研究成功结构紧凑、性能可靠的连续进出料装置，快速启闭盖式密封装置仍不失为一种提高生产效率的有效措施。目前，仍需开展性能优良的高压快速启闭式密封装置及相应的安全连锁装置的研究。

4)密封元件材料的研究 超临界流体,如超临界 CO_2 流体有极强的渗透能力和溶解能力,普通橡胶密封材料无法达到工艺过程的要求,一只橡胶圈只能使用一次,而橡胶圈的溶胀还会影响容器的装卸。国外有的公司生产的橡胶圈可以使用多次,而我国尚未解决橡胶密封材料多次使用的问题,关于这方面的研究工作应努力开展。

5)管道和阀门的防堵 有些萃取物形成粘度很大的油相;有些萃取物含有不溶性的固体物质; CO_2 等超临界流体有相变,有可能形成液相甚至出现干冰,所以应研究合适的管道,特别是阀门的防堵技术。

第 2 章 超临界流体萃取工艺

2.1 超临界 CO₂ 流体萃取工艺过程的分类

超临界 CO₂ 流体萃取工艺过程可分为等压变温、等温变压和恒温恒压工艺三种，三种流程的比较如表 2-1 所示。

表 2-1 超临界 CO₂ 流体萃取工艺装置分类

工艺流程	工作原理	优 点	缺 点	应用实例
等压变温工艺	萃取和分离在同一压力下 下进行，萃取完毕后，通过 热交换升高温度，CO ₂ 流 体在稳定压力下，溶解能 力随温度的升高而减小， 溶质析出	压缩机能耗 相对较小	对热敏性物 料有影响	丙 烷 脱 沥青
等温变压工艺	萃取和分离在同一温度 下进行，萃取完毕，通过 节流降压进入分离器。由 于压力降低，CO ₂ 流体对 萃取物的溶解能力逐步减 小，萃取物被析出，得以 分离	由于没有温 度的变化，因 此操作简单， 可实现对高沸 点、热敏性、 易氧化物物质 接近常温的萃取	压力大、投 资大、能耗高	超 临 界 啤 酒 花 的 萃取
恒温恒压工艺	在恒温恒压下进行操 作，该设备操作需要特殊 分离萃取物所需吸附剂， 如离子交换树脂、活性炭 等，进行交换吸附，一般 用于去除有害物质	操作过程中 始终恒定在超 临界状态，所 以十分节能	需特殊的吸 附剂	超 临 界 萃 取 咖 啡 因 的 水 吸收

2.1.1 等压变温工艺

该工艺流程如图 2-1 所示。由图可见，丙烷储罐中溶有 CO_2 的丙烷经加压后进入沥青沉清器，同时原料油也进入沥青沉清器中，在沥青沉清器中温度达到 50°C ，此时液体丙烷能溶解出沥青以外的所有原料油中所有组分。由于丙烷在这种状态下的黏度很小，所以很容易将沥青分离出来，分离后的沥青从沉清器底部排出。为了将原料油中的蜡成分分离出来，需要利用超临界流体的特性，将 CO_2 加入到沥青沉清器中，使蜡等杂质在 CO_2 超临界状态下溶解到 CO_2 中，再将温度下降，使蜡等杂质被分离出来，脱蜡后排出 CO_2 ，另行储存后循环使用。为了分离出原油中的树脂，可将丙烷流体再次经热交换器升温，达到 100°C 左右，此时丙烷对树脂的溶解能力将进一步下降，在树脂沉清器中分离出来，从底部排出。分离出沥青、蜡及其树脂的油进入精馏塔，经精馏后，塔顶排出的丙烷经过冷凝器降温后流入丙烷储罐，脱沥青后的油从底部排出。

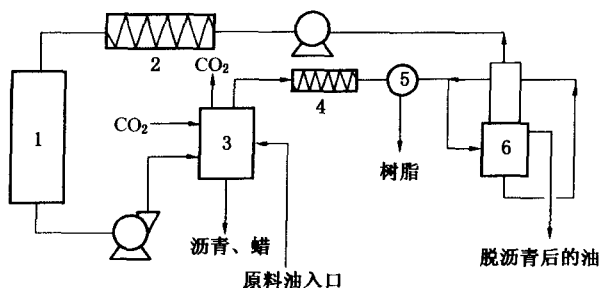


图 2-1 丙烷脱杂质工艺流程(等压变温工艺)

1—丙烷储罐；2—丙烷冷凝器；3—沥青沉清器；

4—热交换器；5—树脂沉清器；6—丙烷精馏塔

2.1.2 等温变压工艺

如图 2-2 所示，啤酒花原料连同二氧化碳气体一同进入萃取塔中， CO_2 在其超临界状态下可使啤酒花成分充分溶解到 CO_2 中，超临界流体经过膨胀阀恒温降压后进入分离器，由于 CO_2 的