

超临界流体技术丛书

超临界流体技术

CHAOLINJIE LIUTI JISHU

及其过程强化

JIQI GUOCHENG QIANGHUA

廖传华 周勇军 主编

超临界流体技术丛书

超临界流体技术 及其过程强化

廖传华 周勇军 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书全面阐述了超临界 CO_2 流体萃取过程,介绍了超临界 CO_2 流体技术的影响因素、过程研究的实验技术与方法、过程的开发及其强化方法,力求为工程技术人员从事超临界 CO_2 流体萃取过程的设计开发和技术改造提供了指导方法,本书系统科学,通俗易懂,可供从事超临界 CO_2 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 CO_2 流体萃取技术应用的食品、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

超临界流体技术及其过程强化/廖传华,周勇军主编.
—北京:中国石化出版社,2007
(超临界流体技术丛书)
ISBN 978-7-80229-307-6

I. 超… II. ①廖… ②柴… III. 液液萃取—化工过程
IV. TQ028.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 054372 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>

E-mail:press@sinopec.com.cn

中国石化出版社图文中心排版

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 1 月第 1 版 2007 年 1 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。

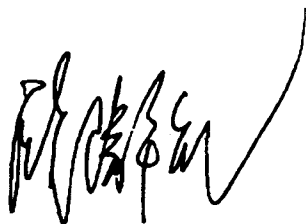
随着科学技术的发展，超临界流体技术发展的一些难题逐渐得到了解决，超临界流体技术已由理论研究向工业应用方向发展，在食品、医药、石油化工、香料香精、化妆品及环境保护等行业均得到了不同程度的应用，正逐渐渗透到有关材料、生物技术、电力、制造、仪器仪表等高新技术领域，并且还将在其他科学技术领域的进步中发挥出更大的作用。

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的最研究成果，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。

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。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,在食品、医药、石油化工、材料科学、香料香精、化妆品、生物工程、环境保护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,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 流体萃取的工艺流程及其强化方法,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、山东省科学院周勇军主编,并负

责统稿。参加本书编写的人员有:南京工业大学朱廷风、柴本银,山东省科学院史勇春等人。

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)
1.1 超临界流体	(1)
1.1.1 超临界流体的特性	(2)
1.1.2 超临界流体的传递性质	(3)
1.2 超临界流体的选择	(5)
1.3 超临界流体应用技术的分类	(7)
1.3.1 超临界流体萃取技术	(8)
1.3.2 超临界流体反应技术	(14)
1.3.3 超临界水氧化技术	(14)
1.3.4 超临界流体结晶技术	(15)
1.3.5 超临界流体印染技术	(15)
1.3.6 超临界流体色谱技术	(16)
1.3.7 超临界流体发电技术	(17)
1.3.8 超临界流体冶金技术	(17)
1.3.9 超临界流体液化煤技术	(18)
1.3.10 超临界流体成矿技术	(18)
参考文献	(19)
第 2 章 超临界 CO ₂ 萃取技术	(27)
2.1 超临界 CO ₂ 的性质	(27)
2.2 超临界 CO ₂ 流体的溶解性能	(29)
2.3 不同溶质在超临界 CO ₂ 流体中的溶解度	(33)

2.4	超临界 CO_2 流体萃取	(34)
2.5	超临界 CO_2 流体溶解能力的影响因素	(36)
2.5.1	压力的影响	(36)
2.5.2	温度的影响	(37)
2.5.3	夹带剂的影响	(37)
2.6	超临界 CO_2 流体萃取固态物料的传质	(39)
2.6.1	传质计算	(40)
2.6.2	影响因素	(41)
2.7	超临界流体萃取技术的优点及存在的问题	(46)
2.7.1	超临界流体萃取技术的优点	(46)
2.7.2	超临界流体萃取技术存在的问题	(47)
2.7.3	展望	(48)
	参考文献	(49)

第 3 章 超临界 CO_2 流体萃取过程研究的实验技术和

	方法	(55)
3.1	相平衡测定方法	(56)
3.1.1	静态法	(56)
3.1.2	动态法	(60)
3.2	静态搅拌式平衡池	(63)
3.3	气 - 液循环式高压相平衡测定装置	(65)
3.4	超临界流体萃取中传递性质的测定方法	(69)
3.4.1	固体溶质	(69)
3.4.2	液体溶质	(72)
3.5	用超临界流体色谱法测定溶质的偏摩尔体积	(74)
3.6	用光谱技术研究含超临界流体系统的溶剂化	(76)
3.7	超临界流体萃取分馏仪	(78)
3.7.1	仪器原理	(79)
3.7.2	流程及操作	(81)

3.7.3 应用	(82)
参考文献	(83)
第 4 章 超临界 CO₂ 流体萃取的过程开发	(88)
4.1 超临界 CO ₂ 流体萃取工艺的选择	(88)
4.1.1 超临界 CO ₂ 萃取过程的萃取方式	(89)
4.1.2 超临界 CO ₂ 萃取工艺	(91)
4.2 小型试验装置及流程	(96)
4.2.1 工艺过程的一般组成	(96)
4.2.2 主要设备的设计与制造	(97)
4.2.3 固态物料超临界 CO ₂ 流体萃取的工艺过程 ...	(98)
4.2.4 超临界 CO ₂ 流体萃取与其他分离方法的 耦合	(104)
4.2.5 液态物料的超临界 CO ₂ 流体萃取的工艺 过程	(114)
4.3 工业化装置及流程	(120)
4.4 固态物料超临界 CO ₂ 流体萃取过程的传质	(126)
4.4.1 超临界 CO ₂ 流体与固态物料间的传质机理 分析	(127)
4.4.2 超临界 CO ₂ 流体与固态物料间的传质模型 分析	(129)
4.4.3 固态物料超临界 CO ₂ 流体萃取模型的建立 与求解	(130)
4.5 液态物料超临界 CO ₂ 流体萃取过程的传质	(135)
4.5.1 从水溶液中超临界萃取低沸点有机物时的 传质	(135)
4.5.2 超临界流体萃取液态烃混合物中的传质	(138)
4.6 对多组分混合物作超临界流体萃取时的连续 热力学计算方法	(140)

4.6.1	多元混合物的离散组成和连续组成	(141)
4.6.2	组成呈连续分布的馏分的相平衡计算	(143)
4.6.3	应用连续热力学计算方法计算 ROSE 过程的结果	(144)
	参考文献	(145)
第 5 章	超临界 CO₂ 流体萃取过程的强化	(152)
5.1	夹带剂对超临界 CO ₂ 流体萃取过程的强化作用 ...	(153)
5.1.1	夹带剂的作用及其机理	(153)
5.1.2	非极性夹带剂	(154)
5.1.3	极性夹带剂	(156)
5.1.4	伴有反应的超临界 CO ₂ 流体萃取	(159)
5.1.5	夹带剂的选择	(160)
5.1.6	夹带剂强化超临界 CO ₂ 流体萃取的应用	(161)
5.2	超声场对超临界 CO ₂ 流体萃取过程的强化作用 ...	(162)
5.2.1	超声场对物质的作用机制	(162)
5.2.2	超声场对超临界 CO ₂ 流体萃取的强化作用 ...	(164)
5.2.3	超声场强化萃取过程的机理	(166)
5.3	电场对超临界 CO ₂ 流体萃取过程的强化作用	(168)
5.4	微波强化萃取	(169)
5.5	存在的问题及研究的方向	(172)
	参考文献	(175)

第 1 章 概 论

1.1 超临界流体

当流体的温度和压力处于它的临界温度和临界压力以上时，称该流体处于超临界状态。图 1-1 是纯流体的典型压力 - 温度图，图中线 AT 表示气 - 固平衡的升华曲线，线 BT 表示液 - 固平衡的熔融曲线，线 CT 表示气 - 液平衡的饱和液体的蒸气压曲线，点 T 是气 - 液 - 固三相共存的三相点。按照相律，当纯物质的气 - 液 - 固三相共存时，确定系统状态的自由度为零，即每个纯物质都有它自己确定的三相点。将纯物质沿气 - 液饱和线升温，当达到图中 C 点时，气 - 液的分界面消失，体系的性质变得均一，不再分为气体和液体，C 点称为临界点。与该点相对应的温度和压力分别称为临界温度和临界压力。

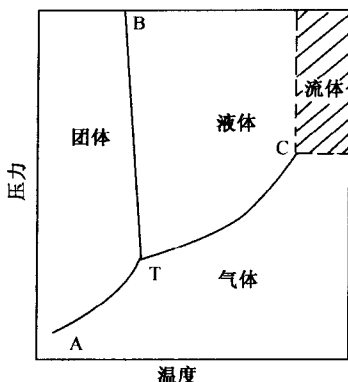


图 1-1 纯流体的压力 - 温度图

图中高于临界温度和临界压力的有阴影线的区域属于超临界流体状态。此时，向该状态气体稍稍加压，气体不会液化，只是超临界流体的密度显著增大，几乎可与液体相比拟，具有类似液体的性质，同时还保留气体的性能，但表现出若干特殊性质，这种超临界状态也称为物质的第四态。

1.1.1 超临界流体的特性

超临界流体的特性表现为以下几个方面：

(1) 密度

超临界流体具有可压缩性，其密度随压力的增加而加大，在适当的压力下，相当于液体的密度。在临界点以上的流体都有其临界密度。

(2) 黏度

超临界流体的黏度极小，相当于气体的黏度，具有良好的传递性和快速的移动能力，因此它能快速扩散进入溶质内部。

(3) 扩散力

超临界流体具有较大的自扩散能力，是液体自扩散能力的100倍以上，因此比液体的传质好，并具有良好的渗透力和平衡力。

(4) 溶解性

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。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倍以上。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，一般对于相对分子质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 流体打入的同时夹带乙醇等极性溶剂，就可将溶质溶解。

(5) 选择性

超临界流体具有选择提取不同物质的特性。在同一种植物中往往有两种以上不同的化合物组分，一般要单独提取某种组分，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，而甘、碱、糖等溶质适合于用极性溶剂提取。超临界 CO_2 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。当溶质在相对分子质量、蒸气压和极性上有明显差异时，可进行分步萃取。

(6) 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 CO_2 在 38°C 时，只需 3°C 的温度就可引起自然对流。

1.1.2 超临界流体的传递性质

超临界流体的传递性质是根据相际平衡理论所决定的。根据相际平衡的参数来确定反应和萃取过程中所使用的溶剂用量，并计算出所需的理论级数和估计所需的理论能耗。

过程的速率与系统的不平衡度、系统的传递性质、流体流动的条件和操作条件等因素有关。传递性质包括黏度、热导率和扩散三个方面，这三个方面的系数决定了流体传递的性质。超临界流体的黏度、热导率和扩散系数与常压下差别较大。

表 1-1 列出了超临界流体的密度、扩散系数和黏度与一般气体和液体的对比^[1]。

从表 1-1 的数据可以看出，超临界流体的密度比气体的密度要大数百倍，具体数值与液体相当；其黏度仍接近气体，但与液体相比要小 2 个数量级；扩散系数介于气体和液体之间，大约是气体的 $1/100$ ，比液体的要大数百倍，因此超临界流体既具有液体对溶质有较大溶解度的特点，又具有气体易于扩散和运动的特性，因此其传质速率大大高于液相过程，也就是说超临界流体兼具气体和液体的性质。更重要的是，在临界点附近，压力和温度的微小变化都可以引起流体密度很大的变化，并相应地表现为溶解度的变化，因此可利用压力、温度的变化来实现萃取和分

离的过程。由于超临界流体具有上述优越性，因此超临界流体的萃取效率理应优于液-液萃取。表 1-2 列出了超临界流体萃取和液-液萃取的比较。

表 1-1 气体、液体和超临界流体的性质^[1]

性 质	气 体	超临界流体		液 体
	101.325kPa, 15 ~ 30℃	T_c, p_c	$T_c, 4p_c$	15 ~ 30℃
密度/(g/mL)	$(0.6 \sim 2) \times 10^{-3}$	0.2 ~ 0.5	0.4 ~ 0.9	0.6 ~ 1.6
黏度/[g/(cm·s)]	$(1 \sim 3) \times 10^{-4}$	$(1 \sim 3) \times 10^{-4}$	$(3 \sim 9) \times 10^{-4}$	$(0.2 \sim 3) \times 10^{-2}$
扩散系数/(cm ² /s)	0.1 ~ 0.4	0.7×10^{-3}	0.2×10^{-3}	$(0.2 \sim 3) \times 10^{-5}$

表 1-2 超临界流体萃取和液-液萃取的比较

超临界流体萃取	液-液萃取
(1) 即便是挥发性小的物质在流体中选择性溶解而被萃出，从而形成超临界流体相	溶剂加到要分离的混合物中，形成一个液相
(2) 超临界流体的萃取能力主要与其密度有关，选用适当压力、温度对其进行控制	溶剂的萃取能力取决于温度和混合溶剂的组成，与压力的关系不大
(3) 在高压(5 ~ 30MPa)下操作，一般可在室温下进行，对处理热敏性物质有利，因此可望在制药、食品和生物工程制品中得到应用	常温、常压下操作
(4) 萃取后的溶质和超临界流体间的分离，可用等温下减压，也用等压下降温两种方法	萃取后的液体混合物，通常用蒸馏方法把溶剂和溶质分开，这对热敏性物质的处理不利
(5) 由于物性的优越性，提高了溶质的传质能力	传质条件往往不同超临界流体萃取
(6) 在大多数情况下，溶质在超临界流体相中的浓度很小，超临界相组成接近于纯的超临界流体	萃出相为液相，溶质浓度可以相当大

1.2 超临界流体的选择

作为萃取溶剂和反应流体合适的超临界流体，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很多，目前可以确定 1000 多种物质的临界参数。虽然超临界流体的溶剂效应普遍存在，但实际上由于某种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，因此可用作超临界萃取溶剂的流体虽然很多，但适合于实际应用的只有十几种，主要有 CO_2 、水、四氟乙烷、丙烷等。表 1-3 列出了常用于超临界萃取溶剂的一些物质及其临界性质。

表 1-3 一些常用作超临界萃取溶剂的流体的临界性质

物 质	沸点/℃	临界点数据		
		临界温度 $T_c/\text{℃}$	临界压力 p_c/MPa	临界密度 $\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$
CO_2	-78.5	31.06	7.39	0.448
甲烷	-164.0	-83.0	4.6	0.16
乙烷	-88.0	32.4	4.89	0.203
乙烯	-103.7	9.5	5.07	0.2.0
丙烷	-44.5	97	4.26	0.22.0
丙烯	-47.7	92	4.67	0.23
n-丁烷	-0.5	152.0	3.80	0.228
n-戊烷	36.5	196.6	3.37	0.232
n-己烷	69.0	234.2	2.97	0.234
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	235.3	4.76	0.27
苯	80.1	288.9	4.89	0.302
甲苯	110.6	318	4.11	0.29
氨	-33.4	132.3	11.28	0.24
水	100	374.2	22.00	0.344

由表 1-3 中数据可知,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。在表 1-3 所列各物质中以 CO_2 最受注意,是超临界流体技术中最常用的溶剂^[2],这是因为 CO_2 的临界温度为 31.06°C ,可在室温附近实现超临界流体技术操作,以节省能耗;临界温度不算高,对设备的要求相对较低;超临界 CO_2 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 CO_2 相中的溶解度却很小,这有利于用近临界或超临界 CO_2 来萃取分离有机水溶液; CO_2 还具有不可燃,便宜易得,无毒,化学安定性好以及极易从萃取产物中分离出来等一系列优点。另外,轻质烷烃和水用作超临界溶剂也各具特色,在超临界流体萃取技术方面也有报导。

(1) CO_2 由于无毒、价廉易得、不易燃易爆等特性,是用于替代有机溶剂的环境友好溶剂。超临界 CO_2 具有一般流体不可比拟的优点,如反应温度和压力适中,而且还能够很易被回收循环使用,且无溶剂残留,因此,在超临界流体的选择中,专家们最早选中了它,而且是研究最多,应用最广的一种超临界流体。

(2) 水是自然环境中最易得、最廉价、最广泛存在的流体。超临界水具有超临界流体的一般特性,又具有与普通水和一般流体显著不同的性能。在超临界状态下,它既是一种极性溶剂,又是一种非极性溶剂,可以溶解除无机盐以外的所有物质,也可以将金属溶解分离,可将 O_2 、 N_2 和其他有机物一同互溶。鉴于它的这些优良特性,水是在工业应用中最有发展前景和价值的超临界流体。

Broll 等研究了水用作一种超临界流体,它主要是用作一种反应介质。过热水(指水被减压并加热至温度超过 100°C ,但低于临界温度 374°C)已被用于萃取中医药的有效成分。尽管过热水对萃取极性组分有一定的优越性,但是它不适合萃取热敏性物质。

(3) 四氟乙烷是近年来被选择发展起来的超临界流体。它无毒、不易燃,蒸气压比 CO_2 低,因为不含氯,所以不会破坏臭氧