

化学工程新技术丛书

超临界流体 萃取的原理和应用

陈维杻 编著

HUAXUEGONGCHENGXINJISHUCONGSHU

化学工业出版社

420.6

化学工程新技术丛书

超临界流体萃取的原理和应用

陈维枢 编著

化学工业出版社
北京

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

超临界流体萃取的原理和应用 / 陈维粗 编著 . — 北京：
化学工业出版社， 1998.5
(化学工程新技术丛书)
ISBN 7-5025-2115-1

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 05532 号

化学工程新技术丛书
超临界流体萃取的原理和应用

陈维粗 编著

责任编辑：陈丽 陈志良

责任校对：陶燕华

封面设计：于兵

*

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)

新华书店北京发行所经销

北京密云云浩印制厂印刷

北京密云云浩印制厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 6 3/4 字数 184 千字

1998 年 5 月第 1 版 1998 年 5 月北京第 1 次印刷

印 数：1—3000

ISBN 7-5025-2115-1/TQ · 1044

定 价：15.00 元

版权所有 禁者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责调换

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，压力不算过高，萃取剂回收方便等，体现出某些特殊的分离效能，并且可能会成为一种节能的化工分离方法，引起了人们的关注，近 20 年来，有关超临界流体技术的理论和应用方面，有大量文章报道，有关的专业会议经常召开。为了便于了解这项技术的进展情况，可应用的场合，与通常的分离方法相比，技术的优缺点所在，以及了解这项技术在某些场合的应用潜力，编写了这个小册子，内容中涉及相平衡和传质方面只作了简明的阐述，偏重在超临界流体技术的应用方面。提供了一些工程数据和资料，以便于在判断技术上的可行性时作参考。

全书分为 10 章。第 1 章介绍了超临界流体的性质及其萃取原理；第 2 章示意地阐明与超临界流体萃取有关的相图；第 3 章介绍了超临界流体相平衡测定装置和萃取的研究装置以及萃取流程；第 4 章简单地介绍涉及超临界流体萃取的相平衡原理；第 5 章介绍了超临界流体萃取过程，说明了典型的流程，溶剂循环中能耗的估计，用超临界流体萃取固体和液体时的传质过程计算方法示例；第 6 至第 10 章介绍了超临界流体技术的应用，包括从植物及其种子中有用物质的萃取，动物、植物和矿物中油脂类的萃取，分离和分级，超临界流体技术在高分子工艺中的应用，超临界流体萃取有机水溶液，超临界流体技术在废水治理上的应用，在吸附剂或催化剂再生上的应用，以及应用超临界流体技术进行造粒和超细粉料的制备等。

有关超临界流体技术的文献众多，由于作者水平有限，未能很好收集和概括，并且还会存在错误，敬希读者多加指正。

内 容 提 要

本书是化学工程新技术丛书之一，论述超临界萃取分离技术。全书分 10 章，前 5 章叙述了超临界萃取分离的基本原理，包括相图；超临界流体和溶质体系的热力学平衡模型；萃取的传质过程及计算方法等。后 5 章介绍了超临界萃取分离技术在食品工业，石油精制，高分子加工，超细粉制备及废水处理等方面的应用。

本书适用于化工、石油化工、轻工、环保、食品等工业部门的工程技术人员及从事化工分离技术的研究开发人员。

目 录

第1章 绪论	1
1.1 超临界流体	2
1.2 超临界流体萃取	4
1.3 二氧化碳的 ρ V T 性质	5
1.4 增强因子	6
1.5 选择性和固有选择性	8
1.6 超临界流体的传递性质	9
1.7 超临界流体溶剂和溶质分子之间相互作用的研究状况	15
第2章 超临界流体和溶质所组成的体系的相图	19
2.1 相律	19
2.2 超临界流体与非固相溶质所组成的体系的相图	21
2.2.1 第Ⅰ种情况	23
2.2.2 第Ⅱ种情况	26
2.2.3 第Ⅲ种情况	28
2.2.4 第Ⅳ种情况	29
2.2.5 第Ⅴ种情况	31
2.2.6 第Ⅵ种情况	31
2.3 固体和超临界流体所组成的体系的相图	32
2.4 含超临界流体的三元系的相图	37
2.4.1 第Ⅰ类三元系相图	37
2.4.2 第Ⅱ类三元系相图	39
2.4.3 第Ⅲ类三元系相图	41
第3章 超临界流体萃取研究的实验技术	42
3.1 静态搅拌式平衡池	42
3.2 气-液循环式高压相平衡测定装置	44
第4章 超临界流体和溶质所组成的体系的热力学相平衡模型	49
4.1 超临界流体和纯固体所组成的体系的相平衡	49

4.2 超临界流体和液体所组成的体系的相平衡	56
4.3 超临界流体萃取中相际平衡的状态方程方法	61
4.3.1 采用立方型状态方程的相平衡计算	61
4.3.2 用 P-R 状态方程计算含超临界组分的流体相平衡	63
4.3.3 采用非立方型状态方程的相平衡计算	73
第5章 超临界流体萃取过程	75
5.1 固体溶质的超临界流体萃取	75
5.2 液态混合物的超临界流体萃取	80
5.3 超临界流体萃取过程的质量传递	88
5.3.1 超临界流体与固体间的传质	89
5.3.2 超临界流体与液体间的传质	96
5.3.3 超临界流体与液体间萃取的塔设备计算	98
5.3.3.1 萃取过程分离度的计算	99
5.3.3.2 萃取过程的设备计算	100
第6章 植物及其种子中有用成分的超临界流体萃取	108
6.1 咖啡中脱咖啡因	111
6.2 超临界二氧化碳萃取啤酒花	115
6.3 植物种子油类的超临界流体萃取	116
6.4 植物中的调味品、香精和药物等的超临界流体萃取	121
第7章 超临界流体萃取在油品的分离和精炼上的应用	125
7.1 丙烷脱沥青	126
7.2 渣油超临界流体萃取	128
7.3 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	132
7.3.1 多元混合物的离散组成和连续组成	133
7.3.2 组成呈连续分布的馏分的相平衡计算	134
7.3.3 应用连续热力学计算方法计算 ROSE 过程的结果	137
7.4 鱼油的超临界流体萃取	139
第8章 超临界流体在高分子加工中的应用	144
8.1 超临界流体条件下的聚合反应	144
8.2 用超临界流体萃取聚合物中的齐聚物	147
8.3 高分子的超临界流体分级	148
8.4 高分子和有机溶剂相的分离	151
第9章 有机水溶液的超临界流体萃取分离	154

9.1	用超临界流体萃取分离乙醇水溶液	154
9.2	用超临界流体萃取分离丙醇水溶液	161
9.3	用超临界流体萃取分离醋酸水溶液	163
9.4	水溶液中少量有机杂质的脱除	164
第 10 章	超临界流体的其他性能和应用举例	167
10.1	超临界流体技术中的提携剂	167
10.2	在超临界流体中的化学反应	176
10.2.1	受扩散速率控制的均相反应速率的加快	176
10.2.2	克服界面阻力, 增加反应物的溶解度	177
10.2.3	在超临界流体中的反应和分离相偶合	177
10.2.4	延长固体催化剂的寿命, 保持催化剂的活性	178
10.2.5	在超临界介质中压力对反应速率常数的增强	178
10.2.6	酶催化反应的增强	179
10.2.7	超临界流体在燃料加工中的应用	180
10.2.8	水热火焰	181
10.2.9	超临界水中的甲烷部分氧化制取甲醇	182
10.2.10	超临界水中的离子反应和自由基反应	183
10.3	污染废水在超临界条件下的氧化治理	184
10.4	活性炭上有机吸附质的脱附	189
10.5	超临界流体作膨胀时的溶质成核结晶	193
参考文献		199

第1章 绪 论

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会大大增强的现象，早在一百多年前就被人们注意了，但一直到近 20 年，超临界流体 (supercritical fluid, 简称 SCF) 作为溶剂用来有选择性地溶解液体或固体混合物中的溶质，作为一种分离技术——超临界流体萃取 (supercritical fluid extraction, 简称 SFE)，才开始了活跃的研究和工程应用的开发，有关超临界流体萃取的理论和应用的会议接二连三地召开 (AIChE 新奥尔良 1981 年会；AIChE 洛杉矶 1991 超临界流体年会；1988 年在纳爱斯和 1991 年在波士顿第一、二两次国际超临界流体会议；1992 年第四次辛辛那提超临界流体色谱和萃取会议；1987 年、1989 年和 1992 年美国化学会的三次年会) 等，指导学科进展的综述性文章也屡见诸文献^[1~4]。Ray MS^[5]作了自 1980 至 1993 年间的文献题录。在 Sep Sci Technol 杂志上 1982 年刊载有在萃取和色谱中的超临界气体的题录。有关 SCF 的科学和技术方面的专著或论文集也陆续出版。^[6~13]

每次超临界流体会议通常都出有专集，可供参阅。

超临界流体学科之所以在这个时期发展起来，究其原因是：(1) 自从 1879 年 Hannay, Hogarth 在皇家学会杂志上发表了固体在气体中的溶解度一文以来，文献上间歇地出现了有关超临界流体现象的报道，并有一些关于高压流体相平衡知识的经验积累，特别是 Francis 在 1954 年^[14]完成了在 25 °C 及 5.5 MPa 下，由液态二氧化碳和其他两种化合物所组成的共 464 个三元系的平衡相图的实验研究，为人们提供了高压下的溶解度信息，和采用超临界流体来进行萃取分离的可能性；(2) 在美国和德国的少量超临界流体萃取实践，鼓励了许多研究者在更大的范围内来探索对这项工艺和理论基础的研究；(3) 人们愈来愈认识到能源的紧缺，把 SCF 技术用于分离混合物，可望成为一种节能

的分离方法；(4) 随着人们环境保护意识的增强，一些国家的政府机构对生产中排放的废料制订了严格的约束条件，激励人们去探索可避免或减轻对环境污染的生产方式，而 SCFE 技术正具有这种在一定程度上减轻对环境污染的可能，并且也可能成为一种保护环境、处理三废的方法；(5) 某些经典的化工分离单元操作不能用来分离易于变质的对象，例如热敏物质的分离，而如采用了 SCFE 技术，由于其可在温和的温度条件下完成分离操作，不仅不破坏分子结构，还便于保持色、香、味，不致变质。但在过去的近二十年里，超临界流体技术的进展存在着一个曲折的历程，这主要是由于部分作者在有关杂志上作了过热的宣传，把超临界流体萃取喻之为诸如“神奇的超临界流体”，“起飞的气体溶剂”，“节能者”，“蒸馏的重要替代者”，“不亚于一种新的单元操作”等等。于是，形成了一时兴旺的学术场面，但是，在众多的超临界流体萃取研究对象中，长期没有看到卓有成效的具有生产规模的成果，特别由于强调了节能，人们被导向在产量大的化学品生产上试图采用超临界流体萃取，用以取代经典的分离方法，结果并没有取得如期的效果。尽管如此，人们的大量研究投入，大大地丰富了对超临界流体技术的了解，特别在热力学方面，对临界区和超临界区流体的相行为的掌握大大地加深了。同时在超临界流体的传质研究方面也积累了经验，这就为人们提供了可靠的基础，以及分析具体对象上采用超临界流体萃取的可能性和现实性，使人们能比较慎重地来开发超临界萃取过程。并在发挥超临界流体技术固有优点的基础上，在咖啡豆脱咖啡因，啤酒花提取，渣油类的超临界流体萃取，植物和动物油脂的分级和有价值物质的提取，植物中的药物、香精、调味品和化妆用品的提取，食品工业上的应用，高分子的聚合、分级、脱溶剂和脱挥发成分上的应用，有机水溶液的分离，含有机物的废水处理，分析和吸附技术上的应用，造粒技术上的应用等方面，获得了较好成果。

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，当到达图中点 C 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，称 C 点为临界点。与该点相对应的温度和压力分别称为临界温度 T_c 和临界压力 p_c 。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。为避免与通常所称的气体和液体状态相混淆，特别称它为流体状态。

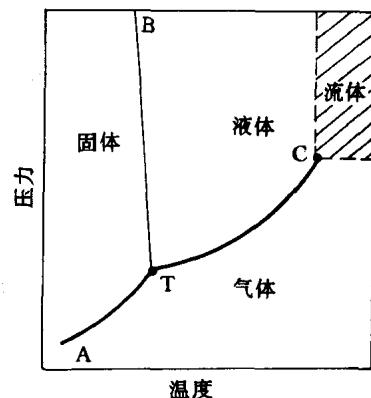


图 1-1 纯流体的压力-温度图

表 1-1 一些常用作超临界流体萃取溶剂的流体临界性质

物 质	临界温度 T_c , K	临界压力 p_c , MPa
二二氧化碳	304.2	7.37
乙烷	305.4	4.88
乙烯	282.4	5.04
丙烷	369.8	4.25
丙烯	365.0	4.62
环己烷	553.4	4.07
异丙醇	508.3	4.76
苯	562.1	4.89
甲苯	591.7	4.11
对二甲苯	616.2	3.52
氟利昂-13 ($CClF_3$)	302.0	3.92
氟利昂-11 (CCl_3F)	471.2	4.41
氨	405.6	11.28
水	647.3	22.05

表 1-1 列出了常用于 SCF 技术作为超临界溶剂的一些物质。由表中数据可知，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。二氧化碳是超临界流体技术中最常用的溶剂，它的临界温度为 31.05 ℃，可在室温附近实现 SCF 技术操作，以节省能耗；它的临界压力不算高，设备加工并不困难。它对多数溶质具有较大的溶解度，而水在二氧化碳相中的溶解度却很小，这有利于用近临界或超临界二氧化碳来萃取分离有机水溶液。二氧化碳还具有不可燃，无毒，化学安定性好，廉价易得等优点。

1.2 超临界流体萃取

赖以作为分离依据的 SCF 的重要特性是它对溶质的溶解度。溶质在 SCF 中的溶解度大致可认为随 SCF 的密度增大而增大。而流体的临界压力一般都比较高，使得超临界流体具有接近于像液体一样的密度。但 SCF 的密度不像液体的密度，它会随流体压力和温度的改变而发生十分明显的变化。利用这一性质，可在较高压力下，使溶质溶解于 SCF 中，然后，使 SCF 溶液的压力降低，或温度升高，这时，溶解于 SCF 中的溶质就会因 SCF 的密度下降，溶解度降低而析出。图 1-2 是分批式操作的超临界流体萃取的流程示意图。萃取操作时，将欲进行萃取分离的混合物装入萃取器，排出所有杂质气体后，注入超临界

流体，并使其在压缩机驱动下，在萃取器和分离器之间循环。萃取器顶部离开的溶有萃取质的高压气体经节流阀节流，使其降压将溶质析出，并进入分离器，溶质自分离器底部排出，超临界流体则进入压缩机，经压缩后进入萃取器循环使用。图中没有示出因节流和压缩所引起的温度变化而需设置的换热设备。

在超临界流体萃取操作中，萃取器内的溶质溶解于超临界流体的

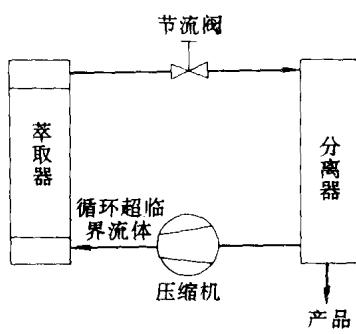


图 1-2 分批操作的超临界流体萃取流程示意图

过程属于自发过程，并不耗能。节流阀上的节流膨胀属于等焓过程，亦不耗能。如采用膨胀机代替节流阀，还可望回收部分能量。分离器则仅系机械分离操作，不耗能。在流程中主要的耗能设备是压缩机，压缩机的功率决定于压缩比和流体的循环量。在超临界流体萃取中所用的压缩比一般不会大，而流体的循环量则决定于超临界流体对溶质的溶解能力，溶解度愈大，所需超临界流体的循环量就少，能耗就低。如将溶剂气体在临界点附近液化，对原料作近临界流体萃取 (near critical fluid extraction)，这时需要将萃取相中的溶剂蒸出供循环使用，并提取萃取质。在这种情况下，因临界点附近流体的气化潜热很小，所以蒸发所需的热量很少，且溶剂和溶质间的挥发度差异很大，分离十分方便，所以操作所需的能耗也是低的。

1.3 二氧化碳的 ρVT 性质

溶质在超临界流体中的溶解度与超临界流体的密度有关，而超临界流体的密度又决定于它所在的温度和压力。图 1-3 示出了纯二氧化碳

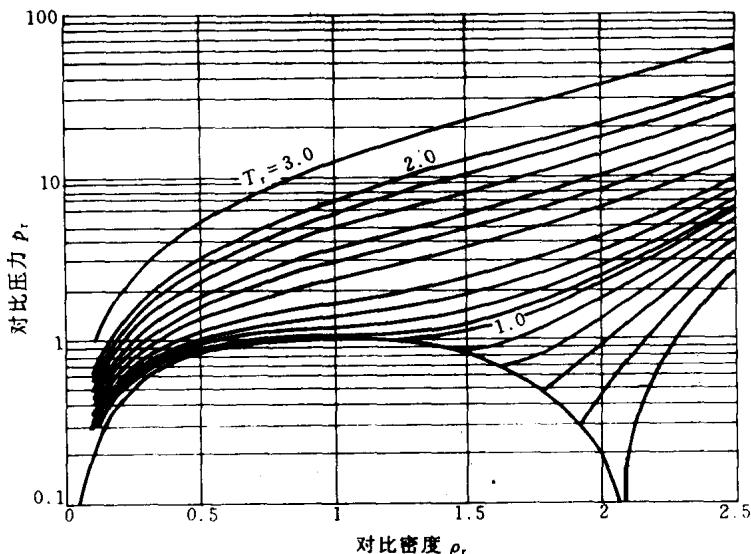


图 1-3 纯二氧化碳的 p_r - T_r - ρ_r 图

碳的密度与温度和压力的关系。图中对比压力 ρ_r 为纵坐标, 对比密度 ρ_r 为横坐标, 对比温度 T_r 为参数。其他物系也可获得相类似的图形。图中画有阴影线的区域是超临界流体萃取较合适的操作范围。从图中可以看出, 当二氧化碳的对比温度为 1.10 时, 若将对比压力从 3.0 降至 1.5 (即二氧化碳压力从 22.1 MPa 降至 11.0 MPa), 其对比密度将从 1.72 降至 0.85 (二氧化碳密度从 806 kg/m³ 降至 398 kg/m³)。如维持二氧化碳的对比压力 2.0 不变, 若将对比温度从 1.03 升高至 1.10 (即从 313 K 升高至 335 K), 其相应的密度变化为从 839 kg/m³ 降至 604 kg/m³。这种由于超临界流体的压力降低或温度升高所引起明显的密度降低, 一般地说, 正是赖以将超临界流体对溶质的溶解能力降低, 而使溶质从超临界流体中重新析出。以实现超临界流体萃取的依据。

1.4 增强因子

溶质在超临界流体中的溶解度可较同温常压下溶质在同种气体中的溶解度大许多, 溶质在超临界流体中溶解度的增强, 可用增强因子 $E^{[15]}$ 来表示。下面用一个纯固体在超临界流体中的溶解度的增强为例来说明。当溶质 2 在固相和超临界流体相中达成相平衡时, 在两相中溶质 2 的逸度应相等

$$f_2^S = f_2^V \quad (1-1)$$

上标 S 表示固相, V 表示气相。因为已假定固相是纯组分 2, 它的逸度可按下式计算

$$f_2^S = p_2^S \phi_2^S \exp\left(\int_{p_2^S}^p \frac{V_2^S dp}{RT}\right) \quad (1-2)$$

式中, p_2^S 是纯固体在温度 T 下的饱和蒸气压, ϕ_2^S 是固体溶质在饱和压力 p_2^S 下的逸度系数, V_2^S 是在温度 T 下固体的摩尔体积, 指数项是考虑到总压 p 不同于饱和蒸气压时所加的校正, 称为 Poynting 校正。

对于气相逸度 f_2^V , 可表示为

$$f_2^V = p \phi_2^V y_2 \quad (1-3)$$

ϕ_2^V 为溶质在气相的逸度系数, 定义增强因子 E 为:

$$E = \frac{y_2 p}{p_2^s} \quad (1-4)$$

式(1-4)说明增强因子 E 代表了组分 2 在超临界流体相中的摩尔分率 y_2 与同温下按理想气体计算的在总压 p 下的平衡气化摩尔分率 p_2^s/p 之比。

按以上诸式, 可得:

$$E \equiv \frac{\phi_2^s \exp\left(\int_{p_2^s}^p \frac{V_2^s dp}{RT}\right)}{\phi_2^v} \quad (1-5)$$

图 1-4 是萘于 308.15K 和 285.15K 下在乙烯中的溶解度曲线^[16,17]。为了求该物系的增强因子, 用式(1-6) (Intern Crit Table) 求固体萘的饱和蒸气压:

$$\lg(p) = -\frac{0.05223A}{T} + B \quad (1-6)$$

式中饱和蒸气压 p 以 mmHg 表示, 常数 A 和 B 随物质而异, 对于萘取 $A=71401$ 和 $B=11.450$ 。按图 1-4 和式(1-6) 算得萘在所给定条件下的增强因子表示在图 1-5 中, 由图中数据可知, 随着压力的增大, 增强因子的值很容易上万。增强因子值随压力增加而增加, 还与系统的温度和溶质在超临界流体中的溶解度有关。

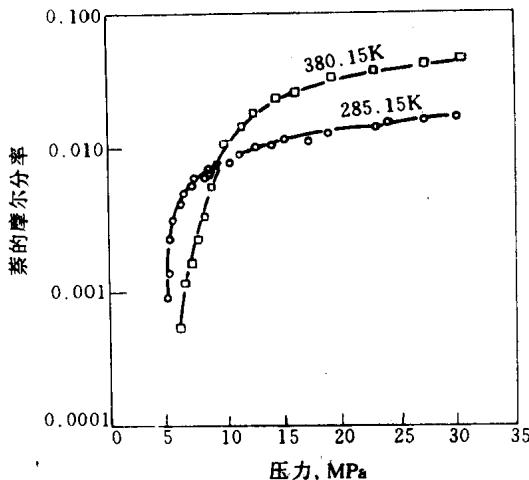


图 1-4 萘在超临界乙烯中的溶解度^[16,17]

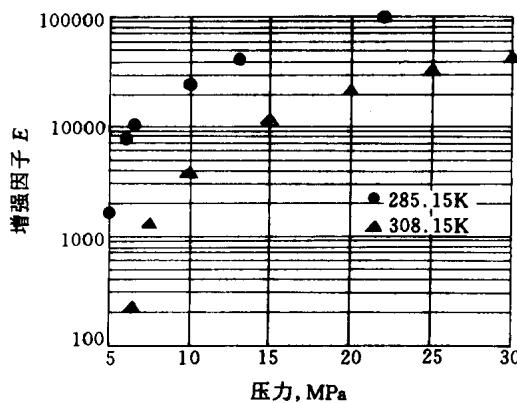


图 1-5 萘在超临界乙烯中溶解的增强因子

1.5 选择性和固有选择性

超临界流体萃取之所以能用来分离液体或固体混合物，是由于组成混合物的各个组分在超临界流体中溶解度的差异，这种差异用选择性 (selectivity) 或分离因子 (separation factor) 来衡量，混合物中组分 i 和 j 之间的选择性 α_{ij}^s 可表示为：

$$\alpha_{ij}^s = (x_{i1}/x_{j1})/(x_{i2}/x_{j2}) \quad (1-7)$$

式中 x 为以摩尔分率或质量分率等来表示的组分浓度，下标 1 和 2 指经分离后的两个产物。如果 $\alpha_{ij}^s > 1$ ，表示在产物 1 中比在产物 2 中富含组分 i，在产物 2 中比在产物 1 中富含组分 j；如果 $\alpha_{ij}^s < 1$ ，则表示在产物 1 中比在产物 2 中富含组分 j，在产物 2 中比在产物 1 中富含组分 i。习惯上总是用 $\alpha_{ij}^s > 1$ 来表示选择性，并以此来定义组分 i 和 j。产物 1 和 2 是从一个分离设备中经过分离过程而获得的，其所得的选择性值中包括了多种能对分离过程产生影响的因素，例如：如果过程属于平衡分离过程，则是否达成了相际平衡；设备中存在多少个分离级数；设备中参与传质的多股流体间的相互流向如何；是否同时存在着多种具有分离作用的过程等等，这些因素都会影响选择性的值。为此，通常只取物系的一种赖以作为分离依据的固有性质来定义选择性，并称这

种选择性为固有选择性 α_{ij} (inherent selectivity)。以理想双元液体的精馏为例，按式 (1-7) 的定义，其固有的选择性就是指在一个平衡级内组分 A 和 B 间的相对挥发度：

$$\alpha_{AB} = (x_{A1}/x_{B1})/(x_{A2}/x_{B2}) = p_A/p_B \quad (1-8)$$

式中 p_A 和 p_B 为纯组分 A 和 B 在给定温度下的饱和蒸气压。对于萃取而言，组分 i 和 j 之间的固有的选择性可表示为：

$$\alpha_{ij} = (x_{ii}/x_{jj})/(x_{i2}/x_{j2}) = (\gamma_{ii}\gamma_{jj})/(\gamma_{i1}\gamma_{j1}) \quad (1-9)$$

式中 γ 为活度系数。采用固有选择性来表征一对组分的分离难易程度的优点是其值不受设备结构和流动方式等条件的影响，而只决定于赖以作为分离依据的物性，而且它是一个相对值，其值随组成、温度、压力等操作条件变化的影响较小。所以通常以固有选择性 α_{ij} 来表示选择性或分离因子。

1.6 超临界流体的传递性质

在超临界流体萃取分离中，可用相际平衡来决定萃取过程进行的可能性和进行的程度，并由此来确定最小萃取剂的用量，待确定了实际萃取剂用量后，可计算出所需的理论级数和估计所需的理论能耗。至于在给定设备上过程实际能进行的程度，或按分离要求来设计萃取设备时，则还决定于过程进行的速率，如果过程进行的速率低，则在给定处理量和分离要求下，所需的实际分离级数就增多，或需要增大溶剂量，从而使分离的设备增大，设备费和操作费都会增大。

过程进行的速率与系统偏离平衡的程度、系统固有的传递属性、流体流动的条件和操作条件等一系列影响因素有关，其中传递属性是指流体分子传递的三个性质：粘度系数 μ ，导热系数 k 和扩散系数 D 。超临界流体技术在不同于通常的流体状态之下操作，它的三个分子传递性质的值也与常态下的值有很大差别，表 1-2 示出了超临界流体和通常的气体和液体的这三种性质数值间的比较。

虽然超临界流体的密度与液体的密度相近，但从表中数据可知，其粘度却比液体要小近百倍，流动性要比液体好得多，在相同的流速下，超临界流体的流动雷诺数比液体的大得多，所以传质系数也比液体中