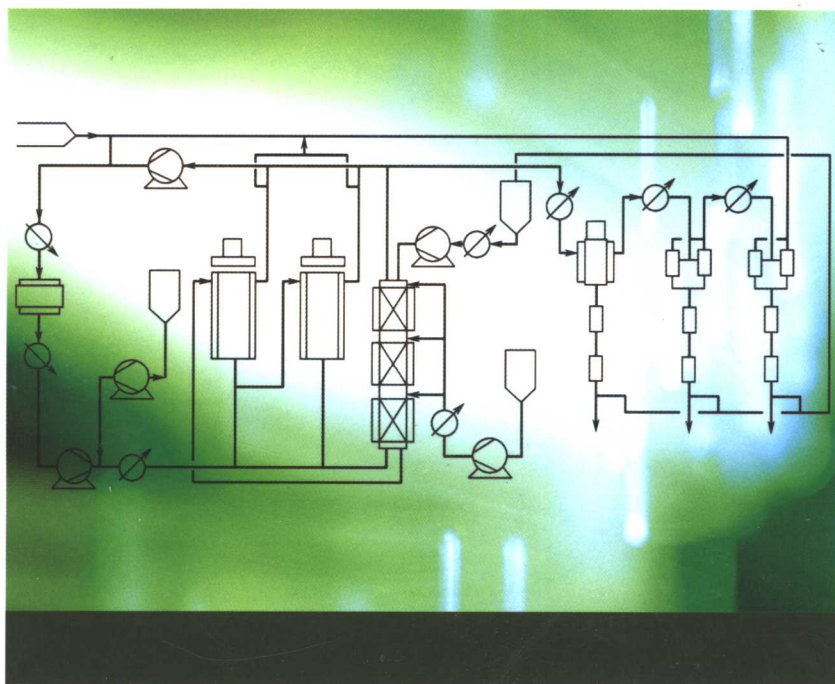


廖传华 黄振仁 主编

超临界CO₂流体萃取技术 ——成套装置及其设计



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 ——成套装置及其设计

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——成套装置及其设计/廖传华, 黄振仁主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 6
ISBN 7-5025-7438-7

I. 超… II. ①廖…②黄… III. 超临界流动-萃取 IV. O658.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 074666 号

超临界 CO₂ 流体萃取技术

——成套装置及其设计

廖传华 黄振仁 主编

责任编辑: 戴燕红

文字编辑: 张燕文

责任校对: 李 林

封面设计: 尹琳琳

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)

购书咨询 (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真 (010) 64982630

<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

三河市海波装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 20 字数 486 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7438-7

定 价: 48.00 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

序

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。近 30 年来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，在化工、石油、生化、材料等诸多领域得到了开发与应用。我国在这方面也进行了不少工作，形成了一支从事科研、生产和教学的科技队伍，获得了一批科研成果，建成了百余套工业装置，并生产了多类质量要求苛刻的产品（特别是从天然产物中提取有效的药用或农用成分）。

南京工业大学的廖传华、黄振仁同志，多年来孜孜于超临界 CO_2 萃取过程的教学与研究开发工作，年前将其积累的心得编撰出版了《超临界 CO_2 流体萃取技术——工艺开发及其应用》一书，在工艺技术方面提供了较详尽全面的介绍。由于超临界流体技术涉及高压装置，操作中对温度、压力的变化十分敏感，产品要求严格控制质量，因此对设备、机型、材质、防腐、控制、管道系统、装置布置、安全以及技术经济评价和项目可行性研究等一系列工程问题都有较专门的要求。有鉴于此，二位作者又继续编撰了本书，对有关的工程问题作了详细的介绍，得此一卷，可以减少查阅大量其他工程专业书刊之工作量，而专注于有关的技术要点上。这对于从事超临界 CO_2 过程的工程设计、生产操作和企业管理人员，以及大专院校的师生，都将是十分有益的。本书与前书互为姊妹篇，涵盖了工艺和工程二平台，是一套十分有用的桌上参考书。

在化学工程领域面临 21 世纪的新发展之际，予乐见该二书之出版，爰为之序。

萧成基

2005 年 6 月

前 言

《超临界 CO₂ 流体萃取技术——成套装置及其设计》是《超临界 CO₂ 流体萃取技术——工艺开发及其应用》的姊妹篇，为工程技术人员从事超临界 CO₂ 流体萃取过程工业装置的设计开发和技术改造提供了成套设计的方法。本书在编写过程中，力求完整、简洁、实用、方便，使具备一定专业基本知识的技术人员能按本书介绍的设计方法和程序，主持或独立完成超临界 CO₂ 流体萃取过程工业生产装置的成套设计工作。为了更好地体现其实用性，本书全面介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程生产装置设计的全过程，相关图纸（如管道仪表流程图、设备布置图、管道布置图、管道空视图、管道应力空视草图等）均符合工程施工的要求，但相关基础理论一概不进行详细介绍。

全书共分 12 章。第 1 章介绍了目前国内外超临界 CO₂ 流体技术的发展现状及研究进展；第 2 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程的系统设计；第 3 章介绍了超临界 CO₂ 萃取过程主要设备的工艺与结构设计；第 4 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程的机器选型；第 5 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程的自动控制设计；第 6 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取装置管道系统的设计；第 7 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程的管道支座设计和管道应力分析；第 8 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程的绝热设计；第 9 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程的腐蚀与防护；第 10 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程的经济分析与评价；第 11 章对超临界 CO₂ 流体萃取过程进行了简单的环境评价；第 12 章介绍了超临界 CO₂ 流体萃取过程的项目可行性研究报告的主要内容。

本书由南京工业大学廖传华、黄振仁等共同编写。其中廖传华编写了第 2、3、5、6、11 章，黄振仁编写了第 1、4、7 章，周勇军编写了第 8 章，朱廷风编写了第 9 章，秦瑜编写了第 10 章，王进军编写了第 12 章。全书由黄振仁统校。周青云等很多同学参加了文字输入与图片编辑等工作，在此一并表示感谢。

许多专家和工程技术界的朋友对本书的编写工作给予了热情的关心和支持，并提供了许多重要的技术资料，在此表示衷心的感谢。另外，书中引用到一些专著中的基础理论或论文内容，在此对作者表示衷心的感谢。

本书的主要读者对象是从事超临界 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、材料、药物、生物工程、香料香精化妆品、环境保护等各行业的科技工作者，也可作为大专院校教师、研究生和高年级本科生的有益参考书。

超临界 CO₂ 流体萃取技术的应用领域很广，技术内容复杂，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 于南京工业大学
2005 年 6 月

内 容 提 要

本书为工程技术人员从事超临界 CO₂ 流体萃取过程工业装置的设计开发和技术改造提供了成套设计的方法。本书在编写过程中力求完整、简洁、实用、方便。本书根据科研实践,对超临界 CO₂ 流体萃取过程成套装备的设计进行了较全面的阐述,全书共分 12 章,介绍了超临界 CO₂ 流体技术的发展现状与研究进展及萃取过程的系统设计、主要设备的工艺与结构设计、机器选型、自动控制设计、萃取装置管道系统的设计、管道支座设计及管道应力分析、绝热设计、腐蚀与防护、经济分析与评价、环境评价、项目可行性研究报告的主要内容。

本书的主要读者对象是从事超临界 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、材料、药物、生物工程、香料香精化妆品、环境保护等各行业的科技工作者,也可作为大专院校教师、研究生和高年级本科生的有益参考书。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 超临界流体萃取在我国的应用现状	1
1.1.1 理论研究	1
1.1.2 生产装置研发	2
1.1.3 超临界流体萃取产品	2
1.2 超临界流体萃取的研究进展	3
1.2.1 络合萃取	3
1.2.2 表面活性剂与超临界微乳萃取	3
1.2.3 分馏萃取	3
1.2.4 亚临界萃取	4
1.2.5 超高压萃取	4
1.2.6 新型超临界流体的开发	4
1.2.7 引进外力强化超临界流体	4
1.3 超临界流体萃取存在的问题	5
1.3.1 超临界流体萃取技术存在的问题	5
1.3.2 应用中值得注意的几个问题	5
1.4 超临界流体萃取技术的发展趋势	6
参考文献.....	7
第 2 章 超临界 CO₂ 流体萃取过程的系统设计	9
2.1 过程系统工程	9
2.1.1 过程系统工程的研究对象	9
2.1.2 过程系统工程的核心功能.....	10
2.1.3 过程系统模拟的方法.....	10
2.1.4 过程系统工程的应用.....	11
2.2 超临界 CO ₂ 流体萃取过程的系统优化	12
2.2.1 过程系统的结构优化.....	12
2.2.2 过程系统的能量综合和优化.....	13
2.2.3 过程控制系统的优化.....	14
2.3 过程系统设计的内容.....	15
2.3.1 厂址的选择.....	15
2.3.2 总图布置.....	15
2.3.3 安全防火与环境保护.....	16
2.3.4 公用工程.....	17
2.3.5 自动控制.....	17

2.3.6	土建设计	18
2.4	工艺流程设计及工艺流程图	18
2.4.1	工艺流程设计	18
2.4.2	工艺流程图	19
2.4.3	工艺流程图的绘制	21
2.5	管道及仪表流程图	22
2.5.1	管道及仪表流程图的图面布置和表示方法	23
2.5.2	管道及仪表流程图的安全性分析	28
2.6	设备布置设计及设备布置图	31
2.6.1	设备布置设计	32
2.6.2	设备布置图的功能及绘制	35
2.6.3	典型设备布置的原则与要求	38
	参考文献	42

第3章	设备设计	44
3.1	超临界 CO ₂ 流体萃取过程的主要设备	45
3.2	超临界 CO ₂ 流体萃取设备的工艺设计	46
3.2.1	换热器的工艺设计	46
3.2.2	萃取釜的工艺设计	57
3.2.3	精馏塔的工艺设计	58
3.3	超临界 CO ₂ 流体萃取设备的结构设计	62
3.3.1	设计文件	63
3.3.2	常用材料及其选用	63
3.3.3	设备的结构形式分析	64
3.3.4	特殊工作条件的设备设计	66
3.3.5	安全措施	67
3.3.6	萃取釜设计的主要计算内容	68
3.3.7	精馏塔设计的主要计算内容	70
3.3.8	设备图的绘制	72
3.4	超临界 CO ₂ 流体萃取设备的快开结构设计	73
3.4.1	快开装置的密封	73
3.4.2	载荷与受力分析	76
3.5	固态物料超临界 CO ₂ 流体萃取装置设计	84
3.5.1	萃取釜的基本要求	85
3.5.2	新型萃取釜的基本结构	85
3.5.3	齿啮式快开密封装置	86
3.5.4	筒体和半球形封头的联接结构	87
3.5.5	多层筒体的工程设计方法	88
3.5.6	半球形封头的工程设计方法	89
3.5.7	加强箍的工程设计方法	89

3.5.8 新型萃取釜的优点	89
3.6 液态物料超临界 CO ₂ 流体萃取装置设计	89
3.6.1 萃取过程分离度的计算	89
3.6.2 萃取过程的设备计算	90
参考文献	94
第4章 机器选型	97
4.1 超临界 CO ₂ 流体萃取过程的主要机器	97
4.2 超临界 CO ₂ 流体萃取用机器的选型	98
4.2.1 机器选型的基本原则	98
4.2.2 压缩机的选型	99
4.2.3 高压泵的选型	101
4.3 驱动机的选型	105
4.3.1 电动机	106
4.3.2 蒸汽透平	113
4.3.3 节能措施	114
4.4 变压器选型	114
4.4.1 变压器的型号与额定数据	114
4.4.2 变压器的运行特性	115
4.4.3 变压器的常见故障与处理方法	115
参考文献	116
第5章 自动控制设计	118
5.1 过程控制工程设计概述	118
5.2 信号联锁系统的设计	118
5.2.1 信号联锁系统设计原则	118
5.2.2 信号联锁系统的基本组成环节	118
5.3 过程控制系统设计	119
5.3.1 过程控制系统方案的确定	120
5.3.2 过程控制系统设计中的注意事项	120
5.3.3 单回路控制系统的设计原则	121
5.4 控制工程设计	122
5.4.1 施工图阶段控制部分的主要工作程序	123
5.4.2 控制部分施工图设计主要流程	124
5.5 自动化装置的选型	125
5.5.1 仪表选型	125
5.5.2 控制阀的选型	131
5.6 微机控制系统设计	133
5.6.1 系统分析设计	134
5.6.2 总体方案设计	135

5.6.3	硬件设计	136
5.6.4	软件设计	136
5.6.5	系统联调	136
5.7	超临界 CO ₂ 流体萃取装置的微机控制系统	137
5.7.1	超临界 CO ₂ 流体萃取系统的控制要求	137
5.7.2	实验装置用单片机控制系统设计	137
5.7.3	大型装置用工控机控制系统设计	139
	参考文献	145
第 6 章	管道系统的设计	146
6.1	管道设计的基本要求与一般程序	146
6.1.1	管道设计的基本要求	146
6.1.2	压力管道及压力管道设计资格	148
6.1.3	管道设计的一般程序	149
6.2	管子的选型	149
6.2.1	管道材料	149
6.2.2	管子的规格尺寸	152
6.3	管件与阀门的选型	152
6.3.1	管件	152
6.3.2	附件	153
6.3.3	阀门	154
6.3.4	法兰	158
6.4	管道设计	159
6.4.1	装置用管道的配置	159
6.4.2	管道的计算机辅助设计	165
6.5	管道设计图	166
6.5.1	管道设计图的种类与绘制方法	166
6.5.2	管道布置图	166
6.5.3	管道空视图	175
6.5.4	管道设计技术文件	178
	参考文献	180
第 7 章	管道支座设计和管道应力分析	182
7.1	管道的载荷和应力	182
7.1.1	载荷	182
7.1.2	应力	182
7.2	应力许用值及安全性判据	183
7.3	承受内压管子的强度计算	185
7.3.1	承受内压管子的强度分析	185
7.3.2	管子壁厚计算	185

7.3.3	弯管壁厚计算	187
7.3.4	焊制三通壁厚计算	187
7.4	管道支座与吊架	188
7.4.1	类型	188
7.4.2	选用及设置	189
7.5	管系的振动	196
7.5.1	往复式压缩机管道振动分析及对策	196
7.5.2	管道系统的液击与对策	205
	参考文献	208
第8章	绝热设计	210
8.1	概述	210
8.2	绝热材料及其选择	210
8.2.1	绝热材料的基本性能要求	210
8.2.2	绝热材料的选择	213
8.3	绝热结构设计	214
8.3.1	绝热结构的基本要求	214
8.3.2	绝热结构形式	215
8.3.3	绝热结构设计的规定与要求	215
8.4	绝热计算	218
8.4.1	绝热厚度的计算原则	218
8.4.2	绝热设计的计算步骤	219
8.4.3	绝热计算数据的选取	219
8.4.4	绝热厚度的计算	219
8.4.5	绝热表面散热损失的核算	221
8.4.6	管道绝热设计文件	222
8.5	绝热结构设计示例	222
8.5.1	设备绝热结构示例	222
8.5.2	管道绝热结构示例	223
8.6	绝热施工检验与验收	229
8.6.1	材料的检验	229
8.6.2	施工过程中的检验	229
8.6.3	绝热工程验收及交工	230
8.7	保冷绝热设计	231
8.7.1	保冷绝热设计内容与方法	232
8.7.2	保冷结构设计的特殊要求	233
	参考文献	234
第9章	防腐设计	235
9.1	概述	235

9.1.1	金属材料腐蚀的分类	235
9.1.2	影响金属腐蚀的因素	236
9.2	环境处理的方法	237
9.2.1	除去环境中腐蚀性物质	237
9.2.2	在环境中添加防腐蚀成分	238
9.2.3	通过腐蚀监控进行防腐管理	240
9.2.4	环境处理方法的技术进展	242
9.3	表面覆盖层防腐方法	243
9.3.1	防锈包装	243
9.3.2	金属覆盖层	245
9.4	电化学保护技术	246
9.4.1	阳极保护	247
9.4.2	阴极保护	248
9.5	防腐蚀施工与检验	249
9.5.1	施工准备	249
9.5.2	防腐蚀施工前的基体保护	250
9.5.3	防腐施工	251
9.6	设备设计时防腐蚀方法简介	251
	参考文献	252

第 10 章	建设项目的技术经济评价	253
10.1	技术经济评价	253
10.1.1	技术经济评价的主要步骤及指标体系	253
10.1.2	技术经济评价的主要类型	253
10.2	市场机会评价	254
10.2.1	市场调查	254
10.2.2	市场容量	254
10.2.3	增长潜力	254
10.2.4	竞争能力	254
10.2.5	预定开发规模的确定	255
10.3	技术分析评价	255
10.3.1	技术与评价的意义及作用	255
10.3.2	技术分析的主要内容	255
10.3.3	技术先进性	256
10.3.4	技术适用性	256
10.3.5	技术可靠性	256
10.4	工程项目的投资估算	256
10.4.1	固定资产的投资计价	256
10.4.2	无形资产计价	258
10.4.3	递延资产计价	258

10.4.4	预备费估算	259
10.4.5	固定资产投资方向调节税	259
10.4.6	借款利息的计算	259
10.4.7	流动资金估算	261
10.5	工艺装置的投资估算	261
10.5.1	单元设备价格估算	261
10.5.2	超临界 CO ₂ 流体萃取装置的投资估算	262
10.6	建设资金的筹集	264
10.6.1	固定资产投资资金的筹集	264
10.6.2	流动资金筹集	265
10.7	生产成本和费用估算	265
10.7.1	总成本费用的构成	265
10.7.2	总成本费用的估算与分析	266
10.8	财务评价	271
10.8.1	财务评价的盈利能力分析	271
10.8.2	财务评价的清偿能力分析	273
10.9	不确定性分析及方案比较	275
10.9.1	不确定性分析	275
10.9.2	方案比较	276
10.10	国民经济评价	277
10.11	设计概算	278
	参考文献	280

第 11 章	绿色过程系统工程与环境评价	282
11.1	绿色过程系统工程	282
11.1.1	绿色过程系统工程的范畴和定义	282
11.1.2	绿色过程系统的模拟与分析	282
11.1.3	绿色过程系统的优化	283
11.1.4	过程系统的集成	283
11.2	工程项目的环境影响评价	283
11.3	超临界 CO ₂ 流体萃取过程的污染源分析	285
11.3.1	噪声污染来源	285
11.3.2	气体污染来源	286
11.3.3	油、水污染来源	286
11.3.4	固态污染来源	286
11.4	超临界 CO ₂ 流体萃取过程的污染源控制	287
11.4.1	噪声控制	287
11.4.2	气体污染的控制	287
11.4.3	加强管理控制油、水污染	288
11.4.4	固态污染的处理	288

11.4.5 劳动保护.....	288
11.5 环境影响评价报告书的主要内容.....	288
参考文献.....	293
第 12 章 项目可行性研究报告的编制	295
12.1 项目可行性研究报告的基本要求.....	295
12.2 可行性研究报告的评估要点.....	295
12.2.1 市场分析及建设规模.....	295
12.2.2 工程及工艺技术方案.....	296
12.2.3 厂址选择、辅助及配套设施.....	296
12.2.4 投资估算及资金筹措.....	297
12.2.5 效益分析.....	297
12.3 项目可行性研究报告的编写.....	297
12.4 项目可行性研究报告与环境影响评价的关系.....	302
参考文献.....	304

第1章 绪 论

超临界流体技术是近 30 年来迅速发展起来的一种“环境友好”的工业技术，在国内外受到广泛的重视，特别是超临界流体萃取技术是最早开发研究、并最先实现工业应用的。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，具有传统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^[1~3]，该技术前景诱人。关注高新技术的企业和政府部门对此产生了浓厚的兴趣，纷纷引进设备，投资建厂。但由于超临界流体萃取技术本身的特点，国内外在工业应用方面还都在发展之中。

1.1 超临界流体萃取在我国的应用现状

我国对超临界流体萃取技术倍加关注，一些大专院校和科研院所从基础数据、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^[3]，应用对象以食品、油脂、香料及色素最为热门，其次为生物中有毒化合物的清除及农药污水处理等环保课题。渣油或重质油脱沥青、油页岩和褐煤的超临界流体萃取也占有一定的比例，而聚合物中不纯物质的去除也受到了相当的重视。目前，超临界流体萃取技术主要应用在高附加值、小处理量的产品，如从植物、动物和其他原料中萃取分离出香料、香精油，生物活性物质的萃取，啤酒花萃取生产 α -酸和 β -酸以及香精油、香料成分的纯化和分离等。随着超临界流体萃取技术的不断发展，食品、香料、医药、石油和煤炭等行业都运用了超临界流体萃取技术。

从世界范围来看，作为新一代分离技术，超临界流体萃取技术自 20 世纪 70 年代以来，还只有 30 多年的历史。目前已有有一些大型装置投产，在医药、化工、食品、轻工和环保等领域都有应用，且对需要量小、价值高的产品有较好的应用前景。由于超临界流体技术涉及到高压技术，要实现工业化广泛应用，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^[4,5]。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。

1.1.1 理论研究^[6,7]

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 30 年来研究开发的一项新技术，有关基础理论的研究一直是研究的重点，特别是热力学和物理化学方面的研究。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,目前模型化和模拟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的研究。

1.1.2 生产装置研发^[8]

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,还研制了更大的装置。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×3的装置。25L以下的小、中型装置有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,但其价格低,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。

① 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。

② 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,又可用于软件开发,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。

③ 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。

1.1.3 超临界流体萃取产品^[9,10]

在工业规模的设备上生产和试生产的产品主要是各种不饱和脂肪酸油脂(如沙棘油、小麦胚芽油、月见草油、紫苏籽油、葡萄籽油和锯齿棕榈果油等)、除虫菊酯、脱脂蛋黄卵磷脂、啤酒花浸膏、茶叶咖啡因、姜油、各种药用植物的有效成分(如丹参酮、青蒿素、柴胡有效成分等)、辣椒红色素脱溶剂等。这些产品大多产量较小。各种不饱和脂肪酸油脂目前主要用于生产保健品。

由于超临界流体萃取仅能去除蛋黄粉中的油脂和甾醇,要制取高纯的蛋黄卵磷脂还需要配套溶剂法分离蛋白,目前国内这样的工艺及设备还很少,所以只能生产脱脂蛋黄卵磷脂用于加工保健品,而不能生产价值较高的用于医药行业的高纯蛋黄卵磷脂。在这方面还有很多研究、开发工作要做。

超临界流体萃取生产姜油技术基本过关,但是世界市场需求有限。据了解,欧洲市场每年的需求量大约为30t。

药用植物有效成分如丹参酮、青蒿素、柴胡有效成分等还处在研究和试生产阶段,尚未

形成规模。还有一些药用产品，由于含量太低 (<1%)，采用超临界流体萃取在经济上难于过关。

啤酒花浸膏是最早使用超临界流体萃取方法且生产量较大的几个产品之一。从世界需求看，欧美国家的产量已经非常可观。目前我国每年大约只有 600~800t 的酒花萃取加工量。

1.2 超临界流体萃取的研究进展

由于超临界流体萃取是不可多得的环境友好分离技术，目前世界许多国家正在开展大量的研究，以不断完善和拓宽这一技术，使超临界流体萃取技术的应用更为科学、更为有效、更为广泛和更为有利可图。其中较为引人注目的研究有络合萃取、微乳萃取和反胶团萃取、分馏萃取、亚临界萃取、超高压萃取、新型超临界流体的开发和二氧化碳萃取的强化等。

1.2.1 络合萃取^[11~14]

超临界络合萃取 (Supercritical Fluid Chelating Extraction) 是利用络合剂与带电的离子通过配位键生成电中性的、稳定的、易溶于超临界流体的络合物，经传质进入超临界流体相而与原基质分开的一种分离方法。在 20 世纪 90 年代初，Laintz 等人首先进行了从水溶液中络合萃取铜离子的研究。近年来，国外对超临界络合萃取的研究主要集中在环境治理、冶金、电子材料和陶瓷生产等方面。

目前，用于超临界络合萃取的络合剂主要有冠醚、 α -二酮、有机磷、有机胺类和二乙基二硫代氨基甲酸盐及其衍生物等。二乙基二硫代氨基甲酸盐类 (DDC 类) 是目前应用较广的络合剂之一。

络合剂的溶解度、浓度及其稳定性和温度、压力、pH 值、基质、修饰剂、被萃元素的存在形态等因素对超临界络合萃取均有影响。在超临界条件下，络合剂和金属络合物在水溶液中的稳定性是影响水溶液中络合萃取的又一个重要因素。

1.2.2 表面活性剂与超临界微乳萃取^[15~18]

超临界微乳过程是超临界流体技术发展的新课题。超临界微乳是由表面活性剂包围的水滴分散在超临界流体中，构成拟均相溶液。形成微乳溶液的关键是表面活性剂具有与水和二氧化碳的两亲性，首先是表面活性剂尾部与二氧化碳的亲合力。目前使用的表面活性剂中，氟系尾部占绝大部分。表面活性剂亲水头部一般为非离子型或阴离子型。用于二氧化碳微乳的表面活性剂中，PFPE (氟表面活性剂全氟聚醚碳酸铵) 报道较多。压力、温度、表面活性剂和含水量均影响体系的相行为。

超临界微乳过程将超临界技术和微乳技术有机结合起来，超临界流体对状态参数变化的敏感，可以方便地实现乳化和破乳。微乳含有水核，实现了在非极性环境中存在大量极性微环境，弥补了二氧化碳不可能萃取极性物质的不足。很多气体和有机物可以在超临界流体中溶解，并易于控制溶解度。整个微乳体系为拟均相，传热、传质阻力小。超临界微乳的应用最具特色的是采用特殊的表面活性剂实现蛋白质的特异性分离。

1.2.3 分馏萃取^[19~26]

通常超临界流体萃取多为简单萃取，处理的物料也以植物为主，得到的是粗提混合物，几乎得不到纯品。为了得到纯度较高的高附加值产品，对超临界分馏萃取的研究越来越多。目前研究的体系有甾醇-维生素 E、柑橘油和种各种不饱和脂肪酸，研究的内容有相平衡、理论级计算、理论塔板高度和传质单元高度的确定、工艺条件的优选、萃取柱内的浓度分布、能耗估算、萃取柱设计等。