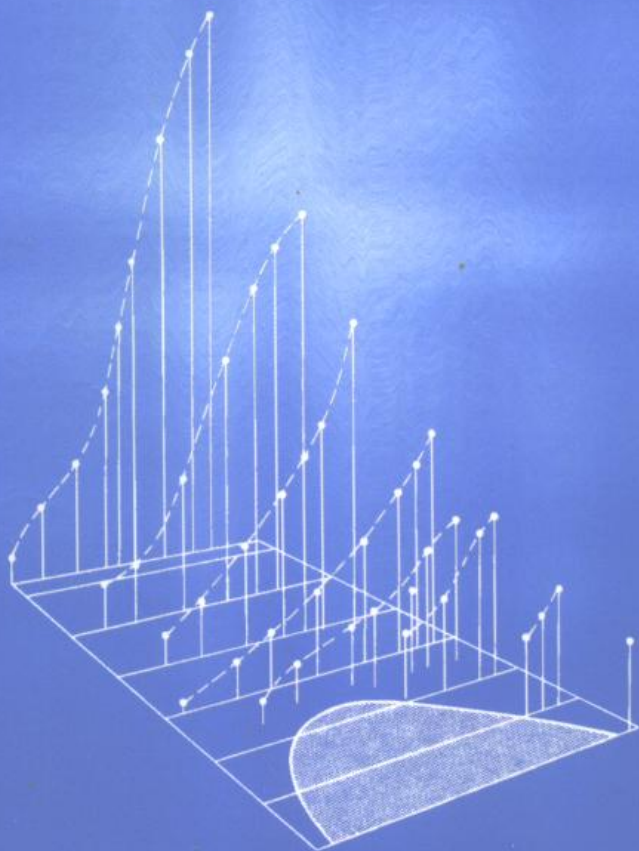


超临界流体技术

——原理和应用

朱自强 编著



化学工业出版社

超临界流体技术 ——原理和应用

朱自强 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

超临界流体技术——原理和应用/朱自强编著. —北京:化学工业出版社,2000.3
ISBN 7-5025-2614-5

I. 超… II. 朱… III. 超临界流动 IV. O351.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 34081 号

超临界流体技术——原理和应用

朱自强编著

责任编辑:陈丽 路金辉

责任校对:李宇

封面设计:郑小红

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)

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 21 $\frac{1}{8}$ 字数 564 千字

2000 年 3 月第 1 版 2000 年 3 月北京第 1 次印刷

印数:1—3000

ISBN 7-5025-2614-5/TQ·1164

定价:50.00 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 言

超临界流体技术经过 20 多年来的发展, 不论在基础理论或应用, 都取得了许多进展, 如超临界流体萃取被称为 90 年代的分离技术。在世界范围内关注超临界流体技术的研究者众多, 自 1988 年在法国南希召开了第一次国际超临界流体会议, 以后每 3 年召开一次, 1997 年 5 月在日本仙台进行了第四次国际超临界流体会议。此外, 许多国际会议中, 或设有专门的分组会场, 或以超临界流体的各项技术命题来组织会议。1996 年 10 月在石家庄召开了我国首次超临界流体技术学术及应用研讨会。国际学术界还在 1988 年创办了专门的学术期刊《超临界流体学报》(Journal of Supercritical Fluids)。自 1980 年以来, 国外出版了 10 余本专著(包括会议论文集等), 有的专著已出第二版, 但国内至今没有这方面的书籍, 连译本也没有。化学工业出版社拟出版这方面的专著, 无疑会有巨大的学术和应用价值。

撰写本书的指导思想: 超临界流体技术是有巨大潜在应用价值的, 与新的分离、反应过程的开发密切相关, 并正在渗透到有关材料、生物技术、环境污染控制等高新技术领域, 涉及内容中确实也包含了许多基本概念和基础理论, 若不深入探讨这些基本问题, 单纯地只强调应用, 恐也难付诸实现。因此, 本书的写作必须贯彻既重视基础理论, 又重视实际应用的方针。只有理论密切联系实际, 才能使读者学习理论的信心更强、效果更好; 只有对工程设计和过程开发赋予充分的理论思维, 才能消除盲目性、减少经验性和提高普适性。为此, 本书设有“基础篇”、“实验技术和数据篇”以及“应用篇”, 使“基础”和“应用”并重, 科学与技术兼容。

“基础篇”包括第 2~7 章。第 2 章论述了含超临界流体混合物的相行为和介绍了二元系、三元系的相图。第 3、4 章的内容集中在超临界流体分别与固体、液体等所构成系统的相平衡热力学和模型化, 围

绕着溶质溶解度这个基本问题展开讨论，列出了不少有实用意义的平衡数据和介绍了文献中比较有影响的各种模型，为今后的工艺设计提供相平衡热力学的基础知识和数据，这是本书的一个重点。由于聚合物热力学的信息稀少，特别有超临界流体存在时的二元系、三元系的相平衡数据和模型更是缺乏。根据近期文献资料，第5章较为系统地讨论了聚合物溶质在近临界或超临界流体中的溶解度和聚合物、小分子有机化合物和超临界流体系统的相平衡等。这将在用超临界流体加工聚合物材料中发挥作用。第6章从分子的层次上讨论超临界萃取中所发生的现象，如偏摩尔性质、集聚现象等；简单地介绍了超临界溶液的涨落理论、增强因子的涨落显式表达等，并从分子角度来理解缔合概念。第7章中叙述了有关含超临界流体系统的传质。相对地说，文献中传质报道较少，且较分散。我们在收集、分析现有材料的基础上，从溶质的传质、流体力学、模型化和塔设备中的传质等作出了比较全面的论述，这也是本书的重点之一。“实验技术和物性篇”包括第8~10章。第8章介绍了近临界和超临界条件下的实验技术，本来这是个专门领域，在国外已有的专著中也讨论不多，主要分散在研究文献中，本书作了归纳，除了介绍相平衡测定方法和流程外，还涉及确定会溶端点的方法，以及偏摩尔性质、溶剂化和传质等的测定等。第9章介绍高压下纯物质和混合物的传递性质数据及其估算方法，为工艺设计提供方便和依据。第10章讨论了超临界萃取过程设计和开发步骤，必需进行的实验研究以及过程的仿真和优化，还专门介绍了反向现象在超临界流体萃取设计中运用的情况，对于从事过程开发和工艺设计的人员有其参考价值。“应用篇”包括第11~14章，主要介绍超临界流体技术在微粒制备、食品工业以及生物工程中的应用，在此特别增加了超临界流体中的化学反应和与超临界流体的化学反应，当前这也是超临界流体技术的重要分支，并专门成为第11章。扩大了本书的范围，使其不仅原囿于分离工程，而拓展到化学反应工程。在第14章中又讨论了在超临界流体中的酶催化反应，使之又与生物工程产生有机联系。由于超临界流体的应用领域十分广泛，文献众多，不可能在一书中都加罗列，只能择其重点，进行讨论。希望读者从此得以借鉴，结合自

己的实际情况，灵活运用，以期收到举一反三之效。

编书如织布，既有经线，也有纬线，既有主线，又有副线。每章都有其主题，各章的行文都围绕此主题而展开。各章的深入论述，形成本书的经线。此外，若将有关章节中的研究对象、实例等串联起来，形成了超临界流体技术中产品开发过程的轨迹，如用超临界流体萃取水溶液中的乙醇，分别在有关章节中可找出相平衡数据、计算所需的热力学模型、传质研究和模型以及设备计算，乃至国际上该产品的开发过程进展等，从此可以探求乙醇浓缩工艺的全貌。除乙醇外，其他如 β -胡萝卜素、咖啡因脱除和从鱼油中提取EPA和DHA等，都有相似的安排，是否可将此看作纬线。如此交织在一起，形成了由线及面、由此及彼的网络；扩大了视野。虽然有关产品的叙述详尽程度不一，但可以前后印证，相互比较，有利于理论联系实际，有助于找出差距和不足，以此作为新探求的基础。我们认为，这也是本书撰写中的一个特色。

虽然在编写过程中花了不少精力。由于本书的选题属于知识范畴新、技术内容复杂和缺乏相应的书籍可作主要参考。需要从期刊文献中获取主要素材，大大增加编写时间和难度，由于来源不同，需加分析、归纳和统一（包括符号），加之时间并不很充裕，作者水平有限，疏漏、谬误之处肯定会有，尚祈读者不吝指教，以便再版时得以修正。

编写过程中，浙江大学关怡新副教授、林东强博士对每章初稿认真、仔细阅读，并对文献加以打印等，作为首批读者，提出许多宝贵意见后，我再次斟酌修改，很有助于本书质量的提高。

本书的主要对象是从事化学工业的研究、设计和生产等方面的技术人员，以及有意于超临界流体应用的食物、材料、药物和生物工程等各个行业的科技工作者。当然，本书也可作为化学工程及其相关专业的大专院校教师、研究生和本科生的有益参考书。

朱自强 于浙江大学

一九九八年九月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 超临界流体技术的历史回顾	1
1.2 超临界流体萃取	3
1.2.1 过程实质	3
1.2.2 工业化概况	6
1.2.3 超临界流体技术的著述	8
1.3 若干新兴的超临界流体技术	9
1.3.1 超临界流体成核	10
1.3.2 气体抗溶剂再结晶	10
1.3.3 聚合物的溶胀	11
1.3.4 超临界条件下的酶催化	11
1.3.5 超临界流体干燥	12
1.3.6 超临界水处理	13
参考文献	14
第 2 章 临界区的流体特征和相行为	18
2.1 临界现象和超临界流体的特征	18
2.2 二元流体混合物的临界轨迹	24
2.2.1 I 型相图	25
2.2.2 II 型相图	27
2.2.3 III 型相图	30
2.2.4 IV 型相图	34
2.2.5 V 型相图	36
2.2.6 VI 型相图	36
2.3 二元流体-固体混合物的高压相图	40
2.3.1 第 I 类相图	40
2.3.2 第 II 类相图	42
2.4 超临界流体-聚合物二元相图	47

2.5 三元流体混合物的高压相行为	49
2.5.1 I型三元相图	50
2.5.2 II型三元相图	52
2.5.3 III型三元相图	54
2.6 有固体存在的三元系统	55
参考文献	58
第3章 超临界流体-固体系统的相平衡热力学和模型化	61
3.1 固体在超临界流体中的溶解度	62
3.1.1 溶解度的增强	62
3.1.2 温度和压力对固体溶解度的影响	71
3.2 “压缩气体”模型	83
3.2.1 维里方程	84
3.2.2 立方型方程	84
3.2.3 微扰状态方程	89
3.2.4 格子气体状态方程	92
3.2.5 标度律方程	99
3.2.6 混合规则	101
3.2.7 缔合模型	108
3.3 “膨胀液体”模型	119
3.4 经验关联法	121
3.5 计算机模拟	122
符号表	125
参考文献	127
第4章 超临界流体-液体系统的相平衡热力学和模型化	134
4.1 液体与超临界流体平衡共存时的复杂性	134
4.2 超临界流体-低沸点液体系统的相平衡	137
4.2.1 含醇类系统	137
4.2.2 含其他低沸点液体系统	162
4.3 超临界流体-高沸点液体系统的相平衡	193
4.3.1 含芳香醇、酯和高级醇的系统	193
4.3.2 含不饱和脂肪酸、酯的系统	199
符号表	216
参考文献	218

第 5 章 超临界流体-聚合物系统的相平衡热力学和模型化	224
5.1 综合热力学问题	224
5.1.1 溶解度判据	224
5.1.2 上临界和下临界会溶温度	226
5.1.3 聚合物溶液的模型化: 活度系数模型和状态方程模型	228
5.2 聚合物在近临界或超临界流体中的溶解度	241
5.2.1 聚合物与小分子有机物系统	241
5.2.2 聚合物与二氧化碳系统	246
5.3 聚合物、小分子有机物与超临界流体系统的相平衡	247
5.3.1 三元系相平衡的数据	247
5.3.2 三元系的模型化	254
符号表	271
参考文献	272
第 6 章 含超临界流体混合物中溶剂和溶质间相互作用的分子基础	276
6.1 稀溶液概念的提出	276
6.2 导数性质	277
6.2.1 溶质的偏摩尔体积	277
6.2.2 过量焓	285
6.3 超临界溶液的集聚现象	287
6.4 超临界溶液的涨落理论	290
6.4.1 Kirkwood-Buff 理论简介	290
6.4.2 二元稀超临界溶液中的涨落分析	292
6.5 光谱测量法研究分子间相互作用	299
6.5.1 光谱法测定溶剂强度	299
6.5.2 荧光光谱法的研究结果	301
6.6 增强因子(溶解度)和集聚体尺寸的关系	303
6.6.1 溶质流体相逸度系数与集聚体尺寸	303
6.6.2 稀溶液中压力、温度对溶解度的影响	305
6.6.3 增强因子的涨落显式表达	306
6.6.4 缔合概念的分子基础	308
符号表	309
参考文献	310
第 7 章 超临界流体萃取过程中的传质	313

7.1 超临界流体萃取固体溶质中的传质	313
7.1.1 传质条件的影响	314
7.1.2 实验研究结果	316
7.1.3 外部传质阻力	323
7.1.4 传质模型	332
7.2 从水溶液中超临界萃取低沸点有机物时的传质	341
7.2.1 塔内传质实验结果	341
7.2.2 传质模型	353
7.3 超临界流体萃取液态烃混合物中的传质	360
7.3.1 填料尺寸	361
7.3.2 物性估算	362
7.3.3 传质模型	363
7.3.4 HET'S 的影响因素及其计算值与实测值的比较	365
7.3.5 选择性	367
7.3.6 放大的试探	369
符号表	371
参考文献	372
第 8 章 近临界和超临界条件下的实验技术和方法	376
8.1 相平衡测定方法	376
8.1.1 静态法	377
8.1.2 动态法	380
8.1.3 什么方法最好	384
8.1.4 测量准确度	384
8.2 多相平衡共存曲线和上会溶端点的确定	385
8.2.1 二元系的上会溶端点	385
8.2.2 多相平衡共存曲线	385
8.2.3 混合物流体-液体临界轨迹	388
8.3 用超临界流体色谱法测定溶质的偏摩尔体积	388
8.4 用光谱技术研究含超临界流体系统的溶剂化	392
8.5 超临界流体萃取中传递性质测定方法	394
8.5.1 固体溶质	394
8.5.2 液体溶质	398
参考文献	400

第 9 章 超(近)临界流体及其混合物的物理性质	403
9.1 纯物质物性数据	404
9.1.1 pVT 表面	404
9.1.2 Joule-Thomson 系数	408
9.1.3 粘度	409
9.1.4 导热系数	412
9.1.5 扩散系数	415
9.1.6 表面张力	415
9.1.7 化学稳定性	417
9.2 混合物物性数据	420
9.2.1 pVT 和密度	421
9.2.2 粘度	423
9.2.3 导热系数	429
9.2.4 扩散系数	431
9.2.5 表面张力	437
符号表	440
参考文献	441
第 10 章 超临界流体萃取过程的设计与开发	445
10.1 超临界流体萃取工业装置的开发步骤	445
10.1.1 相平衡与流体力学知识的运用	446
10.1.2 植物的结构和化学知识的应用	447
10.1.3 过程设计任务书的主要内容	449
10.1.4 工业规模装备的设计考虑	451
10.2 设计所必需的实验研究	456
10.2.1 从咖啡豆中提取咖啡因	456
10.2.2 从植物籽中萃取食用油	457
10.2.3 采用共溶剂的逆流超临界流体萃取	459
10.3 超临界流体萃取过程的仿真和优化	463
10.3.1 含氧有机化合物水溶液的脱水	464
10.3.2 $SC\text{-}CO_2$ 萃取 β -胡萝卜素	467
10.4 反向现象在超临界流体萃取设计中的运用	474
参考文献	477
第 11 章 超临界流体中的化学反应	480

11.1	化学反应平衡和化学反应速率	480
11.1.1	化学反应平衡	480
11.1.2	影响化学反应速率的因素	481
11.2	均相反应	489
11.2.1	热解反应	489
11.2.2	热有机反应	490
11.2.3	Diels-Alder 反应	492
11.3	非均相反应	494
11.3.1	Fischer-Tropsch 反应	494
11.3.2	烃化反应	495
11.3.3	异构化反应	497
11.4	物料转化	499
11.4.1	煤化学品	499
11.4.2	废纤维与废聚合物分解	501
11.5	在超临界水中的氧化反应	503
11.5.1	超临界水的物性	504
11.5.2	超临界水氧化的效果	505
11.5.3	SCWO 反应动力学	506
11.6	超临界水氧化的工艺流程和工程问题	509
	参考文献	512
第 12 章	超临界流体技术在超微粒制备中的应用	516
12.1	超临界溶液快速膨胀	517
12.1.1	过程原理	517
12.1.2	实验装置和方法	519
12.1.3	过程条件的影响	522
12.1.4	研究实例汇总	525
12.2	气体抗溶剂结晶	528
12.2.1	过程原理	528
12.2.2	实验装置和方法	531
12.2.3	研究实例汇总	535
	参考文献	538
第 13 章	超临界萃取技术在食品工业中的应用	541
13.1	从咖啡豆中脱咖啡因——兼谈黄嘌呤衍生物的溶解度	541

13.1.1	脱除咖啡因的专利	541
13.1.2	流程和设备	542
13.1.3	流程中若干技术问题的讨论	545
13.1.4	黄嘌呤衍生物的溶解度	548
13.1.5	基础研究在已工业化的脱咖啡因过程中的作用	551
13.2	在酒类、调味品工业中的应用	560
13.2.1	酒类工业	560
13.2.2	调味品工业	566
13.3	在食用油工业中的应用	576
13.3.1	植物油	576
13.3.2	鱼油	587
	参考文献	597
第 14 章	超临界流体技术在生物工程中的应用	601
14.1	超临界流体萃取在生物工程中的应用	601
14.1.1	生物物质溶解度研究的特点	601
14.1.2	生物技术中的应用实例	602
14.2	超临界流体中的酶催化反应	612
14.2.1	酶在超临界流体中的稳定性	613
14.2.2	共溶剂的影响	616
14.2.3	超临界流体与有机溶剂中酶反应的比较	617
14.2.4	应用实例	622
14.3	抗生素的溶剂脱除	633
14.3.1	超临界二氧化碳萃取法的脱溶剂效果	633
14.3.2	萃取条件和残留溶剂量	634
14.3.3	携带剂的作用	637
14.4	灭菌作用	637
14.4.1	二氧化碳的灭菌效果	637
14.4.2	酶制品的灭菌	639
14.4.3	家畜血制成粉末的灭菌	639
	参考文献	641
	结束语	644
	缩写字符表	647
	索引	651

第 1 章 绪 论

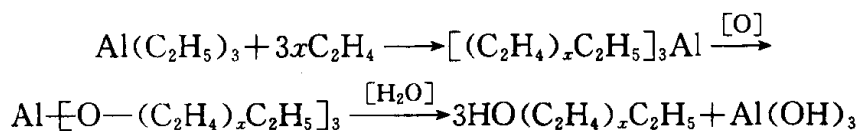
超临界流体 (supercritical fluid, SCF) 及其性质涉及许多研究领域, 除化学学科外, 其他如矿冶、地质和天文等领域的学者也都对此表示关注。例如, 测定和了解有关有机物在超临界水中的溶解度, 乃是研究地壳内部的矿物、高压可燃气体和石油的形成和迁移以及水热合成的基础课题; 利用超临界气体混合物的相平衡数据来分析行星大气层的状态也有重要作用等。本书中所言的超临界流体技术是指超临界流体萃取 (supercritical fluid extraction, SCFE)、超临界流体中的化学反应和在结晶微粒制备中的应用等。总之, 讨论的主题是 SCF 在化学工业及其相关工业中的应用。

1.1 超临界流体技术的历史回顾

早在 1822 年, Cagniard de la Tour^[1]将液体封于炮筒中加热, 发现敲击音响有不连续性, 以后他又在玻璃管中直接观察, 首次在上作了有关临界现象的报道。1869 年, Andrew^[1]测定了 CO₂ 的临界参数, $p_c = 7.2\text{MPa}$ 和 $T_c = 304.065\text{K}$, 和目前公认值 7.185MPa 和 304.265K 十分接近。1879~1880 年, Hannay 和 Hogarth^[2,3]发现了 SCF 与液体一样, 可以用来溶解高沸点的固体物质, 如氧化钴、碘化钾和溴化钾等会在 SC-C₂H₅OH 中溶解。当系统压力增加时, 上述无机盐溶解; 当系统压力下降时, 无机盐却会沉淀。Hannay 等的实验第一次显示了 SCF 的溶解能力。此后, 不少学者, 如 Villard^[4]、Prins^[5]和 Pilat^[6]等研究了固体溶质在许多其他 SCF (包括 SC-CO₂) 中的溶解度, 有的学者还作了综述, 使人们注意到高压天然气有携带出大量烃类的能力等^[7], 初步意识到 SCF 具有分离的能力。20 世纪 40 年代已有学者专门从事 SCF 的学术研究。

1962 年, 在 Zosel 的实验室中进行着长链醇的制备^[8], 反应物是三

乙铝和乙烯，反应式如下：



除上述主反应外，理应还有一个副反应存在，即



从上述两反应知，在 Zosel 所做的实验中，所得产品中除长链醇外，还应有 α -烯烃存在。事实上，却不存在副产品 α -烯烃。鉴于 α -烯烃的蒸气压很低，不能用产品间的分压差异悬殊而导致分离来解释。因此，提出了 SC-C₂H₄ 会把 α -烯烃带走的说法。由此得出一个重要的基本见解，超临界流体可用来分离混合物，是一种分离剂。这一见解奠定了以后超临界流体萃取过程开发的基础。Zosel 也在 SCFE 的开发工作中做出了卓越的贡献。

到了 70 年代后期和 80 年代初期，对 SCF 有了充分的重视，但也出现了不少广告性、甚至不实性的宣传，特别在许多商业性较强的化工期刊中，对 SCF 或 SCFE 作了一些根据不足或是不实事求是的报道^[9~11]。例如把 SCF 看作“理想溶剂”，认为“SCF 具有巨大的溶解能力”等；把 SCFE 看作是一个“新的单元操作，可以充当蒸馏的取代技术”，称当时“处在新技术的前夕”，SCFE 将是化学、石油和食品工业的“灵丹妙药”等。所以，有学者^[12]称 1978~1984 年是 SCFE 的过热时期。由于报道中所描述的有前景的大型过程未能如期实现，进入 1985 年，SCFE 逐渐降温，但研究者仍在不倦地追求着^[13]。就在这时，在欧洲，建立起每年处理数以千万吨计的固体物料 SCFE 工厂，如在德国 Bremen 城建立了从咖啡豆中脱除咖啡因的工厂；在法国和英国也相继建立了 SC-CO₂ 萃取啤酒花厂等。自此，SCFE 研究已不再局限于实验室，更关注的是该过程开发中的放大技术。随着工业装置的建立，SCF 技术也逐步走向成熟。但是，在 1987 年，有关 SCF 的不实报道又重新抬头，例如对胆固醇的脱除就出现了一些不实的报道。有些期刊载有“一旦科学家们完善了所谓超临界萃取的过程后，你就能吃到美

味又多汁,没有脂肪和胆固醇的肉排”;“SCFE 可能对世界范围内的日用工业都有影响”;“蛋黄经过一个柱子后,CO₂ 会除去其中75%~85%的胆固醇,而仍保持着天然香味”等内容。应该说,以上的宣传是不够可靠的。食品科学家认为,若用 CO₂ 来萃取肉类产品中的脂肪和胆固醇后,这些肉类应将是冷冻干燥的,即便如此,要萃取出脂肪和胆固醇是可以的,而要选择性地萃取出胆固醇却是不可能的^[14]。当液体蛋黄通过 CO₂ 的萃取柱时,溶剂并不能选择性地只萃取其中的胆固醇,而无损于类脂体 (lipids) 的含量,同时也无法避免蛋黄的干燥等^[14]。

虽然在 80 年代中对 SCFE 出现了误导,但是人们的科学实践仍在继续,随着盲目热情的下降,理性思维的增强,加之,对 SCF 的相图,溶质在 SCF 中的溶解度研究和 SCFE 过程成本估算等工作逐步深入,研究者趋于清醒状态和科学对待。

从目前的状况来看,SCFE 作为一种新的分离技术已为人们所公认,SCFE 在高附加值、热敏性、难分离物质的回收和微量杂质的脱除是有其优越之处^[15,16],在天然产物提取和生物技术的下游过程找到其应有的位置。工业装置的数目虽有增加,但速度不快。虽然作为中试产品或实验室试制品的数目不少,然因各方面还存在着问题,一时尚难将其推向工业生产。

综上所述,有关 SCFE 的基础和应用研究有相当的进展,工业设计方法已有报道,关键在于如何提高其可靠性;已用 SCFE 技术来分离混合物,并得到了工业产品,后备产品系列正在形成和积累,SCFE 已走向比较健康发展的道路。

1.2 超临界流体萃取

超临界流体萃取技术是超临界流体技术中最早发展的,它属于平衡分离过程。现通过分析 SCFE 在日本的发展情况,从一个侧面来说明 SCFE 的实质和使用范围。

1.2.1 过程实质

日本化工学会在 1990 年^[17]和 1994 年^[18]两度发表了调查报告。第

一次是向会员们调查，收到 161 位正会员和特别会员的回执。第二次是向 SCFE 的专家们进行调查，收到 39 位专家的回执。将调查的一般结果示于表 1-1。从调查结果可知，日本化工界对 SCFE 是熟知的，也是关心的，并成立了“超临界流体高度利用特别研究会”。从表 1-2 知，正在进行有关超临界流体的基础研究和应用研究者的比例，1994 年要比 1990 年高出不少。

表 1-1 日本化工界知晓和关心 SCF 技术的情况

调查项目	第一次调查 (1990年)	第二次调查 (1994年)
知晓 SCF 技术实质的人员比例/%	96.3	100
关心 SCF 技术发展的人员比例/%	86.0	100

表 1-2 日本进行 SCF 技术研究情况的调查

调查项目	第一次调查 (1990年)	第二次调查 (1994年)
正在进行 SCF 技术研究者占被调查者或其周围人员中的比例/%	48.8	80
其中：文献调查	30.9	7.8
基础研究	35.7	55.8
应用研究	33.4	36.3

日本的学者认为 SCFE 是属于平衡分离过程，两次调查表明，大多数的学者认为 SCFE 近于液体萃取和固体浸取，见表 1-3。另外把 SCFE 看作近于吸附操作的比例有所上升，但总的趋势变化不大。以上是日本学者的认识。如何用化学工程的基本理论和实践来分析 SCFE 的实质，将在以后的章节中加以讨论。

表 1-3 SCFE 过程实质的调查结果

与 SCFE 接近的单元 操作名称	第二次调查 (1994年)	第一次调查 (1990年)
蒸馏	12.7%	10.0%
液体萃取	44.4%	49.8%
固体浸取	25.4%	29.4%
结晶	7.9%	7.1%
吸附	4.8%	1.9%
其他	4.8%	1.9%