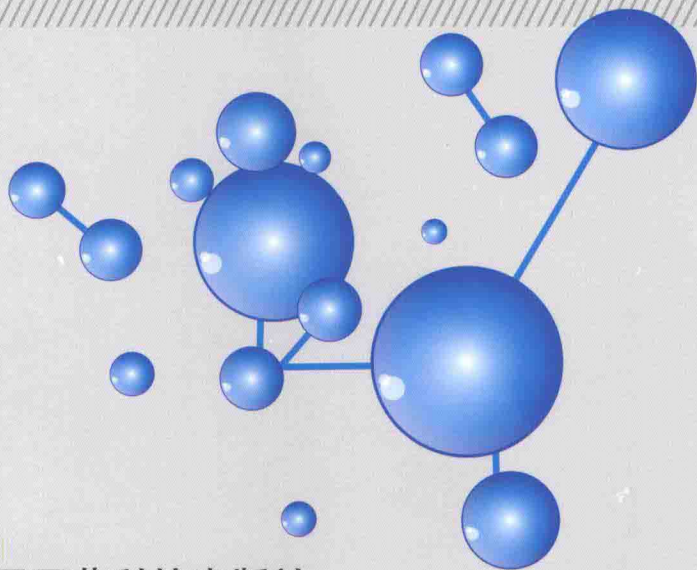


实用制药工业技术丛书

固体物料的 超临界流体萃取

Guti Wuliao De Chaolinjie Liuti Cuiqu

编著◎朱自强 蔡美强



中国医药科技出版社

|| 实用制药工业技术丛书 ||

固体物料的超临界 流体萃取

朱自强 蔡美强 编著

中国医药科技出版社

内 容 提 要

本书旨在推动中药超临界制备工业的发展,以药物行业工程实际应用为视角,运用化学工程学理论,研究了固体物料的超临界流体萃取的热力学、质量传递原理和超临界流体萃取技术在中草药、天然植物、种子等固体物料的应用。本书在内容上有所侧重,既有系统的理论探讨,又有固体物料超临界流体萃取基础数据的搜集、工艺、流程实例与模型的展示和表述。希望能使读者获得新信息、新知识和新感受。

图书在版编目(CIP)数据

固体物料的超临界流体萃取/朱自强,蔡美强编著. —北京:中国医药科技出版社,2014.1

ISBN 978 - 7 - 5067 - 6458 - 2

I. ①固… II. ①朱…②蔡… III. ①超临界流动 - 萃取 IV. ①O351.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第256070号

美术编辑 陈君杞

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲22号

邮编 100082

电话 发行:010-62227427 邮购:010-62236938

网址 www.cmstp.com

规格 787×1092mm $\frac{1}{16}$

印张 23

字数 474千字

版次 2014年1月第1版

印次 2014年1月第1次印刷

印刷 廊坊市广阳区九洲印刷厂

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978 - 7 - 5067 - 6458 - 2

定价 69.00元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

前 言

超临界流体 (SCF) 的基础研究和应用开发正在世界各国和我国广泛展开, 每三年一次的国际超临界流体会议 (International Symposium on Supercritical Fluids, ISSF) 和每两年一次的全国超临界流体技术学术及应用研讨会 (National Conference on Supercritical Fluid Technology, NCSFT) 以及在期刊中发表的大量论文都在检阅着学术界和产业界所获得的各项成果, 显示了从事超临界流体技术工作者的智慧和勇气。新实验方法、新数据、新概念、新工艺、新技术和新模型等不断显现, 理论水平上的不断提高, 促进经济的增长和制作出高新产品为国民经济发展服务等方面都达到了新的层面。特别值得一提的是第五届 ISSF2000 的主题可表达为: 超临界流体是为发展可持续技术 (sustainable technology) 服务的, 因此, 超临界流体技术对环境治理和相关产业发展是有利的。这与二、三十年前把此技术看作用来解决各种工业问题的万灵良药 (panacea) 的认识水平相比, 不可同日而语。可持续发展乃是科学发展观中的一项主要内容, 得到了党和政府的大力倡导。若能把此项具体技术和国家的工农业建设结合起来, 无疑会对后者的发展注入新活力, 加速其研究开发的进度, 使其更快达到新的高度。

超临界流体萃取 (SCFE) 是最早研究开发的超临界流体技术之一。用超临界二氧化碳从咖啡豆中萃取咖啡因已成为人们熟知的经典技术, 并有多多个商业生产厂在运行。目前, SCFE 在天然香料、油脂和食品工业的应用正在加强, 将其推向工业化是个颇具前景的领域。这对减少污染、保护环境和提高产品质量会有所裨益。近年来, 随着人们自我保健意识和对防病、治病重视程度的增加, 迫切需要疗效高、使用便捷而价格实惠的药物, 以及价廉、物美的保健食品等。促使药物的合成、提取、分离和纯化乃至剂型等都在加强研究, 超临界流体技术也渗透进入药物行业。几千年的历史证实我国的中医、中药在长期防治疾病的实践中积累了广泛的经验和独到的理论, 对中华民族的繁荣昌盛起到了关键的作用。但随着时代的进步, 中药应走向世界; 此外, 人们对中药质量、疗效和服用方法等要求的提高, 许多有识之士呼吁中药必须实现现代化, 要用高新科学技术来嫁接传统的中药制备工艺。多部有关中药现代化方面的专著已将 SCFE 列为制备现代化中药的方法之一。综上所述, 本书内容主要将讨论有关固体物料的超临界流体萃取, 原理部分主要介绍固体物料的超临界流体萃取的热力学和质量传递; 应用部分将偏重天然植物和种子的超临界流体萃取以及在药物 (包括中草药) 中的应用。原理和应用将分章叙述, 根据需要有时也会有穿插, 主要为能改善讨论效果。以相应的理论进行指导和阐释, 又会密切联系实际, 既有基础数据的收集和介绍, 又有工艺、流程实例与模型的展示和表述。使读者产生阅读兴趣, 萌生进一步探索的要求。

本书特点:

(1) 据作者所知, 国内外以“超临界流体萃取”命名和作为主要内容的书籍至少有 12 本。本书的内容安排将以上面 12 本书为基础, 减少不必要的重复, 内容又应有所侧

重，充分增加新内容和新文献，使读者在学习、工作中既能继续运用已有书籍，又能从本书中获取新信息、新知识和新感受。

(2) 超临界流体萃取的溶质分固体和液体两大类。在规定字数范围内无法详细讨论这两大类溶质的萃取。本书主要分析研究固体物质的超临界流体萃取，如必须涉及液体溶质的萃取时也一带而过，不作展开。

(3) 在讨论超临界流体萃取的有关命题时，常会涉及化学、物理和化学工程方面的原理。为了扩大读者面，拟采用的措施是减少公式的推导，多介绍些有实用性的工作方程，加强使用方面的说明，包括所有符号，并加注文献，使读者能知其源，为有志深入研究者创造条件。

本书第一章到第五章由朱自强教授编写，第六章到第八章邀请蔡美强博士编写。

限于编著者的学识和水平，书中会有不当之处，望读者不吝赐教，以期改正。

编 者

2013 年 7 月于杭州 浙江大学

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 超临界流体技术的内涵和发展	(1)
第二节 超临界流体分离过程	(4)
一、商业应用内容分析	(4)
二、SCFE—可供选择的分离过程	(5)
参考文献	(7)
第二章 流体临界现象、临界特性和相变导论	(10)
第一节 临界现象和临界特性	(10)
一、临界乳光	(10)
二、稳定性和临界特性	(11)
三、临界反常现象	(13)
第二节 相变和近临界点时的一些规律	(16)
一、相变的类型	(16)
二、指数律和临界指数	(21)
三、临界指数和途径的关系	(25)
第三节 临界现象理论进展概述	(27)
一、平均场理论	(27)
二、标度理论	(28)
三、重整化群理论	(30)
四、研究成果卓著，待解问题诸多	(30)
第四节 小结与建议	(31)
本章主要符号	(32)
参考文献	(33)
第三章 纯固体溶质在超临界流体中的溶解度	(35)
第一节 溶解度在发展超临界流体技术中的重要性	(35)
一、判断过程的可行性	(35)
二、SCFE 分离条件的选择	(37)
三、验证热力学模型	(37)
第二节 固体溶解度的测定方法	(37)

一、Dohrn 和 Brunner 分类法	(38)
二、Bruno 分类法	(40)
第三节 纯固体物质在超临界流体中的溶解度数据	(43)
一、稠环芳烃和其衍生物	(45)
二、苯甲酸和其衍生物	(49)
三、生物学上感兴趣的固体物质	(53)
四、染料	(58)
五、药物	(61)
第四节 本章小结	(82)
参考文献	(82)
第四章 混合固体溶质在 SCF 中和纯固体溶质在含 SCF 的混合溶剂中的溶解度 ...	(88)
第一节 混合固体溶质在 SC - CO ₂ 中的溶解度	(88)
一、混合固体溶质的溶解度测定和已发表的数据	(88)
二、相特性和固体溶解度	(93)
三、溶解度的增强与减退	(104)
第二节 固体/液态有机物/SCF 构成的三元系	(114)
一、系统组分在不同过程的作用	(114)
二、共溶剂效应 (溶解度增强)	(117)
第三节 固体/SCF - 1/SCF - 2 构成的三元系	(128)
第四节 本章小结	(133)
参考文献	(134)
第五章 固体在超临界流体中溶解度的数学模型	(142)
第一节 二元系固体 - 流体平衡 (状态方程法)	(142)
一、固体的饱和蒸气压和摩尔体积	(143)
二、两个逸度系数	(145)
三、立方型状态方程	(146)
第二节 三元系中固体的溶解度计算——状态方程法	(155)
一、阿司匹林在 SC - CO ₂ 与醇类中的溶解度	(155)
二、若干感兴趣系统的溶解度关联情况汇总	(158)
三、溶解度计算中的状态方程	(161)
第三节 简化的溶剂化集聚体模型及其工作方程	(164)
一、构建模型的假设	(165)
二、二元系模型的工作方程	(165)
三、多元系模型的工作方程	(167)

四、向含共溶剂的流体混合物拓展	(168)
第四节 简化的溶剂化集聚体模型的应用及其讨论	(169)
一、二元系	(169)
二、多元系	(172)
三、SCF - 固体 - 共溶剂三元系	(173)
第五节 经验表达式计算固体溶解度	(176)
一、二元系	(176)
二、SCF - 固体溶质 - 共溶剂三元系	(181)
第六节 本章小结	(184)
本章主要符号	(185)
参考文献	(188)
 第六章 固体物料的超临界流体萃取过程与设备	 (193)
第一节 概述	(193)
第二节 固体物料的超临界流体萃取过程	(195)
一、萃取过程	(195)
二、固相中传质梗概	(198)
三、SCF 溶剂萃取目标物质的过程	(200)
四、过程参数和固体底物的状况对萃取过程的影响	(202)
第三节 溶剂循环	(206)
一、溶剂循环的流程	(206)
二、压缩机驱动的流体循环 - 压缩机模式	(206)
三、泵驱动的流体循环 - 泵模式	(207)
第四节 相分离和萃取物回收	(209)
一、一个值得注意的现实问题	(209)
二、萃取物的回收系统	(211)
第五节 一种新型的超临界流体萃取过程	(217)
一、SAE 过程的特征和局限	(217)
二、应用实例	(217)
第六节 超临界流体萃取装置的安全预警及其分析	(220)
一、装置中的安全隐患	(220)
二、火灾与爆炸	(222)
三、危险物质的排放	(224)
四、安全分析的定量方法	(225)
第七节 超临界流体萃取的工业化装置及主要设备	(228)
一、国外工业化装置简介	(228)

二、我国工业化装置的实例介绍	(230)
三、主要设备	(234)
第八节 本章小结	(239)
参考文献	(240)
第七章 固体物质的超临界流体萃取的传质模型	(244)
第一节 引言	(244)
第二节 SCFE 过程数学模型的功能与分类	(245)
一、模型的功能和作用	(245)
二、模型的分类	(246)
第三节 经验模型	(247)
一、与 Langmuir 气体吸附等温线相似的方程	(248)
二、其他的经验模型	(250)
第四节 传热和传质的类比模型	(250)
一、模型的数学表述	(251)
二、模型计算值与实验值的比较	(253)
第五节 微分质量衡算积分 (DMBI) 模型	(255)
一、质量衡算方程	(255)
二、两相模型	(256)
三、破损和完整胞腔模型	(264)
四、缩核模型	(269)
第六节 超临界流体萃取器的操作参数及局部灵敏度分析	(274)
一、灵敏度分析	(274)
二、局部灵敏度在超临界流体萃取中的应用	(275)
第七节 本章小结	(279)
本章主要符号说明	(280)
参考文献	(283)
第八章 超临界流体萃取固体天然物质	(288)
第一节 概述	(288)
第二节 精油萃取	(290)
一、几个名词解释	(290)
二、从固体物料中提取精油	(290)
三、SCFE 和其他方法的比较	(292)
第三节 种籽油萃取	(295)
一、灌木玫瑰果种籽油的萃取	(296)

二、核桃油的萃取	(299)
第四节 高附加值化合物	(301)
一、番茄红素	(302)
二、虾青素	(307)
三、贯叶金丝桃素	(311)
四、除虫菊酯	(314)
第五节 中药现代化和超临界流体萃取	(319)
一、中药现代化的意义、难题和研究思路	(319)
二、SC-CO ₂ 萃取在中草药开发中的应用及其最近进展	(323)
第六节 本章小结	(342)
参考文献	(343)
后记	(355)

第一章 绪 论

第一节 超临界流体技术的内涵和发展

以超临界流体 (supercritical fluid) 为基础的技术自 20 世纪 80 年代以来,特别是进入 21 世纪后,发展十分迅速。理论基础的加强和应用范围的扩大,使期刊论文和会议论文的数量增加,质量也有所提高,有些已形成生产力。不仅体现出其成长速度,而且实用价值也在不断提高。现从以下的一些侧面看其进展情况。

(1) 国际会议的数目增加。除了前言中谈到的 ISSF 外,还出现了如《国际高压过程技术和化学工程会议论文集》(Proceedings of International Symp. on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering),2002 年召开的已是第 4 届会议;《国际超临界流体技术在能量和环境方面应用的会议集》(International Symp. on Supercritical Fluid Technology for Energy and Environment Applications),简称 Super Green,2004 年在天津召开的是第 3 届,该会议每年召开一次,第一届在韩国,第二届在日本,而第三届就在天津。

(2) 有关超临界流体技术的论文已不只局限在原化工类的期刊和“J. Supercritical Fluids”上,许多其他学科和行业的期刊,如《国际制药学报》(“Int. J. Pharmaceutics”)、《药物科学学报》(“J. Pharm. Sci.”)、《气溶胶科学技术》(“Aerosol Sci Tech”)、《粉体技术》(“Powder Tech.”)、《晶体生长》(“Crys. Growth”)、《环境科学与技术》(“Environ. Sci. Technol.”)和《生物技术进展》(“Biotech. Progress”)等。说明研究范围扩大,与其他学科的交叉度增加。

(3) 超临界流体技术的主要内容包括原理和应用两大方面,在国内,笔者以前的专著^[1]对此做出了初步归纳和阐述,该专著的出版已列入由台湾工研院,能源环境所陈政群整理,并在网上报导的《超临界流体大事纪》^[2]中。此外,不断有许多评述性论文^[3~7],与时俱进地及时进行了报道,对涉猎此领域的读者会有很大帮助。现拟从分析 21 世纪以来三次重要国际会议的论文的分类出发,进一步阐明超临界流体科学和技术的内容。

21 世纪刚来临之际,在美国亚特兰大召开了 ISSF (2000),会上发表的论文经选择整理后,刊登在“Ind. Eng. Chem. Res.”2000,39 卷 12 期上。按论文性质作了分类,见表 1-1。内容相当广泛,基础理论涉及热力学、动力学、传质、分子科学,分子动力学模拟等;数据测定包括溶解度、扩散系数、相平衡等。在工程应用方面超临界流体技术主要在过程工业 (process industry) 的两大支柱领域——分离 (萃取) 和反应工程方面发挥作用;在与其他行业结合、渗透、拓展到材料科学、药物和环境保护 (三废处理) 等学科和行业中去;表 1-1 中的“其他”指的是超临界流体技术在纺织工业、微电子工业 (如光刻保护剂剥离、磁记录设备中的金属膜,核、壳材料的制备等),以及分析等领域中的应用。充分显示了该技术的覆盖面已颇为广泛。

第一章 绪 论

表 1-1 ISSF (2000) 会议论文分类

分 类	论文数	%
基础理论和数据测定与计算	17	21.8
总论与综述评	5	6.4
萃取	14	17.9
化学反应	11	14.1
聚合物材料	7	9.0
微粒制备	9	11.5
环境保护	9	11.5
其他	6	7.7

Super Green 2004 于 2004 年 10 月 23 ~ 26 在天津大学召开, 国外代表来自美、俄、英、德、日、韩、澳大利亚等国, 外方和中方论文分别为 63 和 51 篇, 分类统计列于表 1-2。表中的“其他”指的是超临界流体技术在电镀、微电子工业、病毒失活和反胶束等诸领域中的应用。

表 1-2 Super Green (2004) 会议论文分类

总 数	78			100
分类	论文数			%
	中方	外方	合计	
基础数据测定与计算	7	3	10	8.8
萃取	15	16	31	27.2
化学反应	15	8	23	20.2
吸附	1	1	2	1.7
分析	—	2	2	1.7
材料 (包括微粒制备)	16	15	31	27.2
环境保护	5	3	8	7.0
其他	4	3	7	6.2
总数	63	51	114	100.0

ISSF (2009) 会议于 2009 年 5 月 18 ~ 20 日在法国的 Arcachon 举办, 本次会以由法国的固态化学和材料科学、化学工程以及粒子科学和废料增值化 (Waste Valorisation) 等三个实验室共同组织。在会上共同交流了 293 篇论文, 但笔者尚未见到全部论文。所幸, 在 J. Supercritical Fluids 53 (1-3): 1-200 (2010) 已集中刊出了其中的 29 篇论文见表 1-3。会议组织者对会上交流的论文作了精心的筛选, 所选论文代表的都是最杰出的研究工作, 给出了至今为止有关超临界流体的原理和技术的最新发展, 同时, 还示出了一些可行的或有前景的途径、方法等。

表 1-3 ISSF (2009) 会议部分论文分类

分 类	论文数	%
热力学, 相平衡, 溶解度	3	10.34
萃取	2	6.90
化学反应	8	27.59
微粒制造	4	13.79
气溶胶	2	6.90
微乳化	1	3.45
聚合物	3	10.34
生物工程, 制药和生物医药行业中的应用	6	20.69

对比和分析以上三个表所列的数据和情况后,不难发现:第一,前两次国际会议的论文内容表明,超临界流体萃取的百分数虽然仍相当高,但材料和微粒制备合并后已能与 SCFE 相提并论,不分轩輊;化学反应的百分数也很快崛起,在表 1-3 中已占首位;环境保护也逐渐成为热点之一。从这三次国际会议内容和文献 [3~7] 的内容来看,应该就不难勾画出超临界流体技术的内涵,而且这也随着时间的推移,不断拓展和深化。第二,ISSF 2000 与 Super Green 2004 也有不尽相同之处,在前者内容中基础理论和数据测定与计算的百分比占首位,达 20.8%;后者内容中只占 8.8%,以应用为主。这是会议的性质与宗旨决定的。从 Super Green 2004 的全称中可看出,此会议是以应用为主的。从局部来看,既可以偏重于原理,也可以偏重于应用,但从全局、从整体来说,应根据不断在变化的实际情况,加以协调,使理论和实践结合良好,相得益彰,使研究和开发工作尽可能地少走弯路,循着正确的方向前进。第三,从表 1-3 的内容可知,增加了超临界流体研究的新方向,强化了学科间的交叉性,提高了相互的依存度,为能源、材料、绿色加工等服务,应是超临界流体研究的新趋向。

根据笔者的理解,当前超临界流体技术的核心研究部分如表 1-4 所示。萃取部分乃是本书主要讨论命题,将在以后诸章节中作较详细的论述。其余的部分,因限于篇幅,只作扼要说明,但给出参考文献,供读者作进一步的学用,希望对本领域的研究者有所裨益^[8]。

表 1-4 超临界流体技术的核心研究领域

序号	领域名称	简要说明	文 献
1	超临界流体技术的基础理论和基本数据	用化学和化学工程学的原理解决超临界流体技术中存在的问题,不仅在宏观层面上,还要求深入到分子水平,有利于揭示过程机理。为了解决过程开发中出现的问题,需要测定相关的热力学和动力学数据,以及研究和阐释相应的化工传递现象和计算。此外,有时尚有一些特殊问题要研究,如 CO ₂ 与溶剂(包括水)界面上的热力学和传递过程的探讨和剖析等。	9~12
2	超临界流体萃取	这是本书的主体,拟在以后各章中详细讨论。	—
3	超临界流体中的化学反应	自 1995 年以来的文献表明,作为绿色溶剂的 SC-CO ₂ 和 NC-CO ₂ 已渗透到各类化学反应中。不仅带来优越的过程效应,而且还有良好的安全效果,在可持续发展中做出了贡献。合成氨、低压聚乙烯和甲醇合成都在超临界状态下进行,过去只是没有特别强调,从此可见,超临界混合物化学反应的重要性。氢化反应很有其商业化价值,如在 SCF 中油脂化合物的非均相催化氢化,可得高附加值的产物。将菜油和 SC-CH ₃ OH 用转酯化反应合成生物柴油,与传统方法比较,该法具有不用催化剂、反应时间短、易于得到纯净的产品等优点。	13~16
4	超临界流体在聚合物材料中的应用	SC-CO ₂ 在聚合过程和聚合物加工中很有用武之地。由于无定形聚合物和 CO ₂ 的相图呈高度的不对称,大部分聚合物在 SC-CO ₂ 中的溶解度很小,但 SC-CO ₂ 在聚合物中的溶解度却相当大,当 CO ₂ 的压力增高时,会使聚合物溶胀。既可作稀释剂、增塑剂,也可作起泡剂。在高压下由于 CO ₂ 能在聚合物中吸附,使聚合物发生溶胀,导致聚合物的机械性质和热物理性质发生变化,这在聚合物加工等领域中会得到应用。若在 SC-CO ₂ 中先溶有溶质(如药物),藉聚合物的溶胀,使药物渗入聚合物中,此过程称为聚合物的超临界浸渍技术。可在药物缓释和食品工业中寻求应用。	13, 17~21

续表

序号	领域名称	简要说明	文 献
5	超临界流体中的微粒制备	近年来,以 SC-CO ₂ 为基础的微粒制备方法不断出现,即使原理基本近似,名称却各不相同。应用范围广泛,涉及药物、催化剂、涂料、染料、陶瓷材料和超导体前体等的微粒和亚微粒的制备。在众多方法中只有超临界流体抗溶剂沉淀(SAS)和超临界流体辅助雾化(SAA)进入中试阶段。此类技术的应用前景良好,目前进行的尚以工艺研究为主,缺乏基础性和机理性认识;对所得实验现象和结果,有时也缺乏中肯和合理解释。至于过程的可行性预测,工艺参数和微粒粒度、粒度分布以及形貌间的内在关系尚在探索,以求进展。	22~26
6	超临界流体在环境保护中的应用	超临界流体在环境保护和三废处理中的应用,主要有两部分:第一,超临界水氧化(SCWO)技术。采用化学反应方法将含废物的水溶液与氧化合,形成水、CO ₂ 、氮、盐类等产物,经分离后,水可循环使用。此法的优点是去污比较完全,又能得到新的动力,比焚烧炉要经济。这是个高温高压过程,反应釜的材质选择和其防腐措施乃是关键。第二,用 SC-CO ₂ 萃取废料中的有害物质,废料可以是气、液、固态,因此,会涉及 SC-CO ₂ 与流体间的或与固体间的平衡。根据不同情况采用相应合适工艺。	27~30

第二节 超临界流体分离过程

Perry 等^[31]主编的《化学工程手册》(第七版)在化工及其相关行业中久负盛名,使用者众多,化学工程和工艺师们视此书为权威、经典的参考手册,体现该手册能满足科学技术人员对资料的基本要求,具有全面、可靠、实用的优点。杜邦公司研发部首席顾问,Science CT 称此手册为“化学工程师的实用工具”。每当版本更迭时,主编和撰稿专家都希望增加新颖而实用的资料,包括本行业的主要进展、成就、实例、数据和方法都能归纳进入手册,但其篇幅有限,故必需十分谨慎和严格地选用素材,以求名副其实地达到出版的初衷。要在目前浩如烟海的科研论文、设计计算方法、研发过程的评估文件和工厂业绩考核的报告中选定所需内容,真是非常困难,要有一批具有敏锐的前瞻性、深邃的理论修养、丰富的实践经验和高度抉择能力的行业专家担当此艰巨任务。所幸,第七版手册终于在 1997 年问世,在我国,于 2001 年已由麦格劳-希尔国际公司和科学出版社合作出版。惊喜地看到超临界流体分离过程(supercritical fluid separation processes)第一次编入《化学工程手册》,并与膜分离过程、生化分离过程等其他 4 类分离方法合为第 22 章——可供选择的分离过程(alternative separation processes)。从一个侧面证明了 SCF 分离过程不仅已为行业的专家们接受,有相当的实用性,且已能编入手册。可以预期,今后必将会日益发挥其应有的效用。

一、商业应用内容分析

Johnston^[32]给出了 SCF 分离技术的商业应用的主要情况(表 1-5),尽管 SCF 分离过程有多种多样的表现形式,而 Johnston 却试图将这些种类繁多的过程都归纳在统一的“SCF 分离过程”的标题之下。我们认为,表 1-5 列出的有关项目,虽名称各异,但确如 Johnston 所言,大部分能够归纳到上述 SCF 分离技术的标题之下。为了让读者也能有机会参与阅读和讨论,特地在表 1-5 中添加了文献,而且给出的大部分是中文文献,便于

读者查找和阅读。

表 1-5 超临界流体分离技术的商业应用^[32]

序 号	商业应用的项目名称	文 献 ^a
1	食品和药物的萃取	
	a. 从咖啡豆和茶叶中脱咖啡因	33
	b. 从啤酒花中萃取食用香料	34
	c. 从蛋黄中萃取胆固醇和脂肪	35
	d. 从烟草中脱尼古丁	36
	e. 从抗生素中脱丙酮	37
2	从水溶液中萃取有机化合物	38
3	从基质中萃取挥发性物质	
	a. 干燥和生成气凝胶	39
	b. 清洗工艺	40
	c. 从聚合物中脱单体、齐聚物和溶剂	41
4	分级分离	
	a. 超临界流体萃取渣油-渣油脱沥青	42
	b. 聚合物分级	43
	c. 食用油分级	44
5	分析用的超临界流体萃取和色谱	45
6	反应分离	
	a. 从含异丁烯混合物中萃取仲丁醇	32
	b. 在水溶液中水热氧化有机物废料	46

a 商业应用的项目名称由 Johnston K P 给出, 文献由笔者补充列出。

若结合所给出的项目进行认真阅读文献和相应分析后, 不难发现在所列项目中除了 3a 外, 其余项目似乎都和 SCF 有关。值得指出的是项目 6a, 主要是在超临界条件下制备仲丁醇。先在水相中用酸催化剂使水和异丁烯进行反应; 然后用超临界异丁烯从水相中萃取出产品仲丁醇; 再后降低超临界相的压力, 使异丁烯和仲丁醇得以分离。仲丁醇作为产品输出, 异丁烯再加压后循环使用。因此该项目虽用化学反应制备仲丁醇, 但采用了反应与萃取耦合过程, 在产品分离中运用了 SCFE 技术。此项目已在 Idemitsu 建成 5000 吨/年的工厂。至于 6b, 利用了超临界水 (SCW) 与非极性有机物两者的介电常数非常接近, 致使有机废物能大量溶入 SCW 中, 在高温高压下氧化后, 废物成为无毒小分子, 而可排出。故表 1-5 的 15 个项目中有 13 个采用了 SCFE 作为主体技术或其中应用了 SCFE 技术。虽然涉及 SCF 的分离技术有不少, 如超临界流体抗溶剂沉淀 (SAS) 除了作为微粒制造的技术外, 也可以作为分离技术, 但目前尚未闻知 SAS 有商业化的消息。因此, 表 1-5 内主要应用的是 SCFE 技术, 这是可以理解, 也是顺理成章的。

二、SCFE—可供选择的分离过程

Perry 等主编的《化学工程手册》(第 7 版)^[31]把 SCF 分离过程等 5 类合称为可供选择的分离过程是比较合理而科学的。在该手册的第 6 版中, 把上述某些分离过程称为新的

分离过程，“新”是相对的，随着时间的推移而需要更改，可是又应该和传统常用的分离过程：如蒸馏、吸收、萃取等有所区分，故选用现有的名称是比较合适的。也可从另一角度来体会“可供选择”的含义，当要分离对象给定时，开始想到的常会是传统的、习用的分离方法，经过一番考虑和研究后，当感到传统方法无法完成任务时，才会去研究这些“可供选择的分离过程”。SCF 萃取既然属于 SCF 分离过程，不言而喻也应是个可供选择的分离过程。但这些过程经成功使用后，有时可以获得到很好的结果。为此，我们拟对可供选择的分离过程做出如下的评估意见：这些过程往往不是人们第一次选择的，而是以后再选用的，若一旦选用成功，却会带来意想不到的效果。下面以超临界 CO_2 萃取咖啡豆中的咖啡因作为实例来加以阐明。

早在 1978 年德国建成了第一座 $\text{SC}-\text{CO}_2$ 萃取咖啡因的工厂^[33]，在 1974 ~ 1984 年间发表了 19 份专利，以后 13 年（1979 ~ 1991）内，在世界上又建了 8 套装置。Maxwell House 脱咖啡因工艺是个半连续的逆流萃取过程，其中的萃取塔直径为 2.13m，塔高 21.37m，内体积 70.8m³。塔内可装载 45.37 吨咖啡豆，可称规模宏大，成绩斐然，在超临界流体萃取技术发展史上，这是最辉煌的一段发展时期。不禁要问，为什么一旦实现 SCFE 工业化项目后，会显示如此大的魅力呢？以 $\text{SC}-\text{CO}_2$ 作萃取溶剂，从 SCF 的物理化学性质或从环保角度来分析，确有其明显的优越之处，但是这些优点在萃取其他对象上也都会存在，为什么上述的盛况会却在咖啡因上发生呢？我们认为，拟使用的分离过程应与要分离的系统相匹配，方可既能显示分离过程的优势和特点，又能达到工艺规定的要求，得出合格的产品，这是十分重要的。咖啡豆中含 0.7% ~ 3.0% 咖啡因，而咖啡因是一种较强的中枢神经系统兴奋剂，在食品饮料中应有限制。传统工艺用的是有机溶剂：如二氯甲烷、乙酸乙酯等来萃取，因萃取效果欠佳、工艺又复杂、还不符合环保要求，在食品法要求越来越严格的条件下，控制食品中有机溶剂的残留量要求也随之提高，更增加了生产成本。有前瞻性的科技专家和生产者使用 SCFE 技术，由于萃取的是咖啡因，这是一个去杂过程，正好发挥了 SCFE 的优势，工业化时采用了逆流萃取的半连续过程，大大提高了传质速率和萃取效果，比间歇过程中的咖啡因浓度提高达数十倍；由于 CO_2 的有效利用和生产能力的大幅提高，有效地降低了生产成本；采用喷水吸收或活性炭吸附会降低在萃取塔入口处循环 CO_2 中的咖啡因浓度，从而使产品咖啡豆中的咖啡因含量可控制在 0.02% ~ 0.08%；水洗时使 CO_2 中的芳香物损失很少，加之， CO_2 又是循环使用，使咖啡豆中的芳香物流失甚微，确保了咖啡豆原有的香味。实践证明，这种无毒而合格的咖啡豆售价却只有 2.2 美元/kg。难怪世界上第一本专著“超临界流体萃取^[47]”的作者 Mc Hugh 和 Krukonis 认为，Maxwell House 咖啡豆脱咖啡因工艺把技术、经济和环保结合在一起考虑，成为一个先进的工艺，是工程上的一个奇迹。在此我们还想强调一下，过去有许多分离过程的思路常是针对着产品，若该产品在要分离系统内的含量十分大，要全部将其分离出来，付出的代价一定也很大。若能反其道而行之，当杂质质量较少时，能除去杂质，同样也可殊途同归，达到纯化产品的目标。用一句比较形象的语言，不要“竭泽而渔”而应“金钩钓鱼”。如果我们要捕鱼，把水潭中的水都排尽而得鱼，不如用金钩更为方便。脱咖啡因的工艺思路正是把咖啡因看作“鱼”，用 SCFE 这根“钩”有效地将其萃取出来，结果事半功倍。更有意义的是咖啡因本身是产品，也是药物，也有产值。因此采用 SCFE

技术后,得到了两种合格的产品——处理后合格的咖啡豆和咖啡因,确实收到了“一石二鸟”意想不到的效果。自此,从茶叶中脱咖啡因和从烟草中萃取尼古丁等工艺接踵而至,充分显示出从咖啡豆脱咖啡因的“榜样”力量。

总之,任何一种分离过程和方法都应有其自身适用的场合和环境,任何技术绝对不能对所有的场合和所有系统都能适用。也就是说,不会有“包打天下”的过程与技术。当产品要分离和提纯时,应研究该系统内所有组分的物理化学性质差异来选择相应的分离过程;而研究分离过程时,要根据该分离过程的特征、需要以及给定的分离对象来寻求与其相和谐匹配的工艺条件等,以求达到分离效率高、产品质量好,既有高的经济效益又能保护环境的可持续技术。

本书的编写借鉴了关于“超临界流体萃取”为主要内容的书籍^[47~55],内容上有所侧重,充分增加新内容,希望能使读者获取新信息、新知识、新感受。

参 考 文 献

- [1] 朱自强. 超临界流体技术—原理与应用. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [2] 台湾工研院能环所陈政群整理. 超临界流体大事记. 2006 (网上报导).
- [3] Eckert C A, Bush D, Brown J S, Liott C L. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39: 4615.
- [4] Wai C M, Gopalan A S, Jacobs H K. An introduction to separations and processes using supercritical carbon dioxide. In: Gopalan A S, Jacobs H K. (Eds.), *Supercritical Carbon Dioxide: Separations and Processes*. ACS Symp. Series 860. Washington, D C: ACS 2003, 2.
- [5] Teja A S, Eckert C A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 39: 4442.
- [6] 赵锁奇, 许志明, 孙学文, 王仁安. 石油化工领域的超临界流体技术进展. 第五届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集, 青岛: 2004, 23.
- [7] 韩布兴. 化工冶金. 超临界流体技术, 1999, 20 (3): 1.
- [8] Fages J, Aymonier C, Cansell F, Mercadier J. *J. Supercrit. Fluids*, 2010, 53: 1.
- [9] 韩布兴, 等编著. 超临界流体科学和技术. 北京: 中国石化出版社, 2005.
- [10] Tucker S C. *Chem. Rev.*, 1999, 99: 391.
- [11] Sengers J V. Effects of critical fluctuations on the thermodynamic and transport properties of supercritical fluids. In: Kiran E, Levelt Sengers J M H, (Eds.). *Supercritical Fluids Fundamentals for Application*, NATO, ASI Series. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994, 231.
- [12] Chapoy A, Mohammadi A H, Chareton A, Tohidi B, Richon D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43: 1794.
- [13] Beckman E J. *J. Supercrit. Fluid*, 2004, 28: 121.
- [14] Tang Z, Xie W, Zong B, Min E. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2004, 12: 498.
- [15] Savage P E. *Chem. Rev.*, 1999, 99: 603.
- [16] Saka S, Kusdiana D. *Fuel*, 2001, 80: 225.
- [17] De Simone J M, Guan Z, Elsbemd C S. *Science*. 1992, 257 (5072): 945.
- [18] Yuan W. Restructuring polypropylene in supercritical CO₂ environment: prospects and challenges. *Super Green 2004*. Tianjin, China: 2004. IL-9.
- [19] Kirby C F, McHugh M A. *Chem. Rev.*, 1999, 99: 565.
- [20] Liu J, Han B, Zhang J, Mu T, Li G, Wu W, Yan G. *Fluid Phase Equilib.*, 2003, 211: 265.