



超临界流体萃取技术





本章要掌握：

超临界流体萃取技术的原理和过程，超临界流体萃取设备的结构特点。

重点：

超临界流体萃取技术的工作原理和工作过程



第一节 概述

超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction)是利用超临界状态下的流体作为萃取溶剂，从液体或固体物料中萃取出某种或某些组份，而进行物质分离的一种新型分离技术。

该技术国际上自六十年代开始研究，在七十年代末在工业上得到应用。随着对其基础理论、应用技术和工艺装备的深入研究与开发，与传统的蒸馏、萃取等分离技术相比，技术先进、经济竞争力强，受到了越来越多的科研、设计和生产单位的关注和重视，应用领域不断扩大。

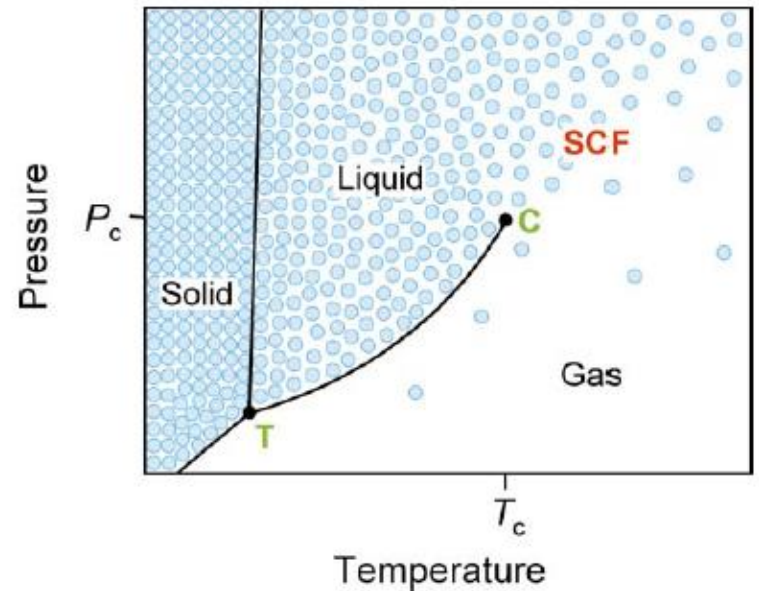


一、什么是超临界流体 (Supercritical Fluid 简称SCF)

任何一种物质都存在三种相态-气相、液相、固相。

超临界状态

当温度和压力达到一定值时，物质就会出现超临界状态。物质的超临界状态是指其气态与液态共存的一种边缘状态。在此状态中，液体的密度与其饱和蒸汽的密度相同，因此界面消失。





临界点

液、气两相成平衡状态的点叫临界点。在临界点时的温度和压力分别称为临界温度 T_c 临界压力 P_c 。不同的物质其临界点所要求的压力和温度各不相同。 CO_2 的超临界温度 $T_c=31^\circ C$ ，超临界压力 $P_c=7.13MPa$

超临界流体

超临界流体是指超过临界温度与临界压力状态的流体。如果某种流体处于临界温度之上（即 $T > T_c$ ），无论压力多高（即 $P > P_c$ ），也不能液化，这个状态的物质常常不称为气体或液体，而被称为超临界流体

（Supercritical Fluid 简称SCF）。



CO₂ 的物理性质

Physical Properties of CO₂

Phase	Gas	SCF	Liquid
Density	$0.6\text{--}2.0 \times 10^{-3}$	$0.2 - 0.9$	$0.8 - 1.0$
viscosity	$0.5\text{--}3.5 \times 10^{-4}$	$2.0\text{--}9.9 \times 10^{-4}$	$0.3\text{--}2.4 \times 10^{-2}$
Diffusivity	$0.01 - 1.0$	$0.5\text{--}3.3 \times 10^{-4}$	$0.5\text{--}2.0 \times 10^{-5}$



超临界流体的优势

Advantages of Supercritical Fluids as solvents

- **Solvating power related to density**

密度接近于液体，溶解能力与溶剂密度相关，利用压力和温度可调控超临界流体溶解能力。

- **Gas-like mass transport properties**

- 粘度接近于气体，近似气体的传质能力

- **Facile penetration into porous material**

- 较大的扩散系数，良好的渗透能力。



二、超临界流体的发展

1822年，Cagniard 首次报道物质的临界现象。

1879年，Hanny and Hogarth 发现了超临界流体对固体有溶解能力，为超临界流体的应用提供了依据。

1943年，Messmore首次利用压缩气体的溶解力作为分离过程的基础，从此才发展出超临界萃取方法。

1970年，Zosel采用sc-CO₂萃取技术从咖啡豆提取咖啡因，从此超临界流体的发展进入一个新阶段。

1992年，Desimone 首先报道了sc-CO₂为溶剂，超临界聚合反应，得到分子量达27万的聚合物，开创了超临界CO₂高分子合成的先河。



三、常用超临界流体

用作萃取剂的超临界流体应具备以下条件：

- 1 化学性质稳定，对设备没有腐蚀性。
- 2 临界温度应接近室温或操作温度，不要太高，也不要太低。
- 3 操作温度应低于被萃取溶质的分解温度。
- 4 临界压力低，以降低压缩动力。
- 5 对萃取质的溶解度高，以减小溶剂循环量。
- 6 对被萃取物的选择性高。容易得到纯产品。
- 7 货源充足；价格便宜。
- 8 医药、食品工业用，必须对人体无毒。

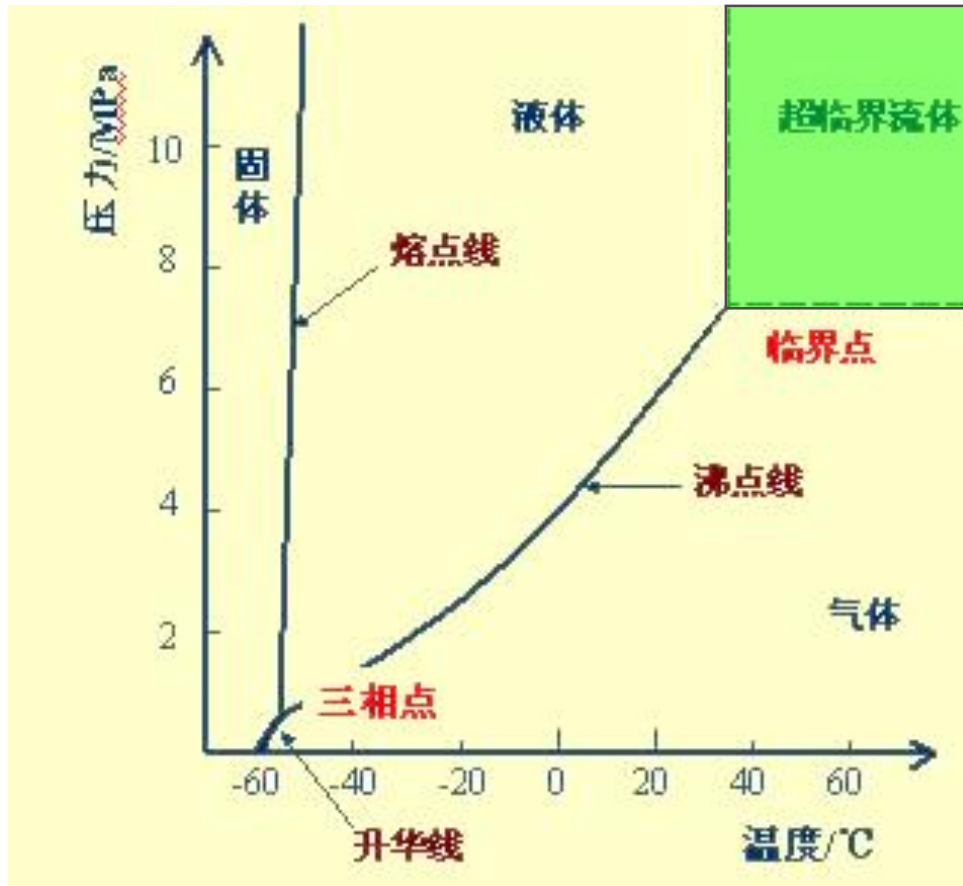


常用超临界流体的临界值

流体名称	分子式	临界压力 (bar)	临界温度(°C)	临界密度 (gcm ⁻³)
二氧化碳	CO ₂	72.9	31.2	0.433
水	H ₂ O	217.6	374.2	0.332
氨	NH ₃	112.5	132.4	0.235
乙烷	C ₂ H ₆	48.1	32.2	0.203
乙烯	C ₂ H ₄	49.7	9.2	0.218
氧化二氮	N ₂ O	71.7	36.5	0.450
丙烷	C ₃ H ₈	41.9	96.6	0.217
戊烷	C ₅ H ₁₂	37.5	196.6	0.232
丁烷	C ₄ H ₁₀	37.5	135.0	0.228



CO₂临界温度31.4℃，操作温度接近常温，对热敏性物质及风味物质不会影响；其临界压力为7.29MPa较容易达到；其化学性质稳定，不燃烧，不爆炸，无腐蚀性；无色、无臭。无毒；具有防氧化，抑制微生物活动的作用，对食品分离有利；且CO₂容易得到较纯的产品，来源方便，价格便宜。因此超临界二氧化碳是最常用的超临界流体。



二氧化碳是使用较多的超临界流体，在较高温度的超临界区内，压力较小的变化会引起密度 ρ 的较大变化，使超临界流体的密度接近于液体的密度。

二氧化碳超临界流体的P-T性质图



CO₂作为超临界流体的优势

- (1) CO₂来源广，价格低廉。从合成氨工厂和发酵工业装置中可以很方便地得到CO₂，因此CO₂具有原料优势
- (2) CO₂不燃烧，不助燃，故使用操作安全。
- (3) CO₂无毒，易挥发，不会残留，因而可满足人们对安全卫生的要求。
- (4) CO₂对设备无腐蚀性，可降低设备维护维修费用，延长设备寿命。
- (5) CO₂的临界温度低，接近常温，使整个工艺节能，同时可满足对热敏性物质保护提取的要求。



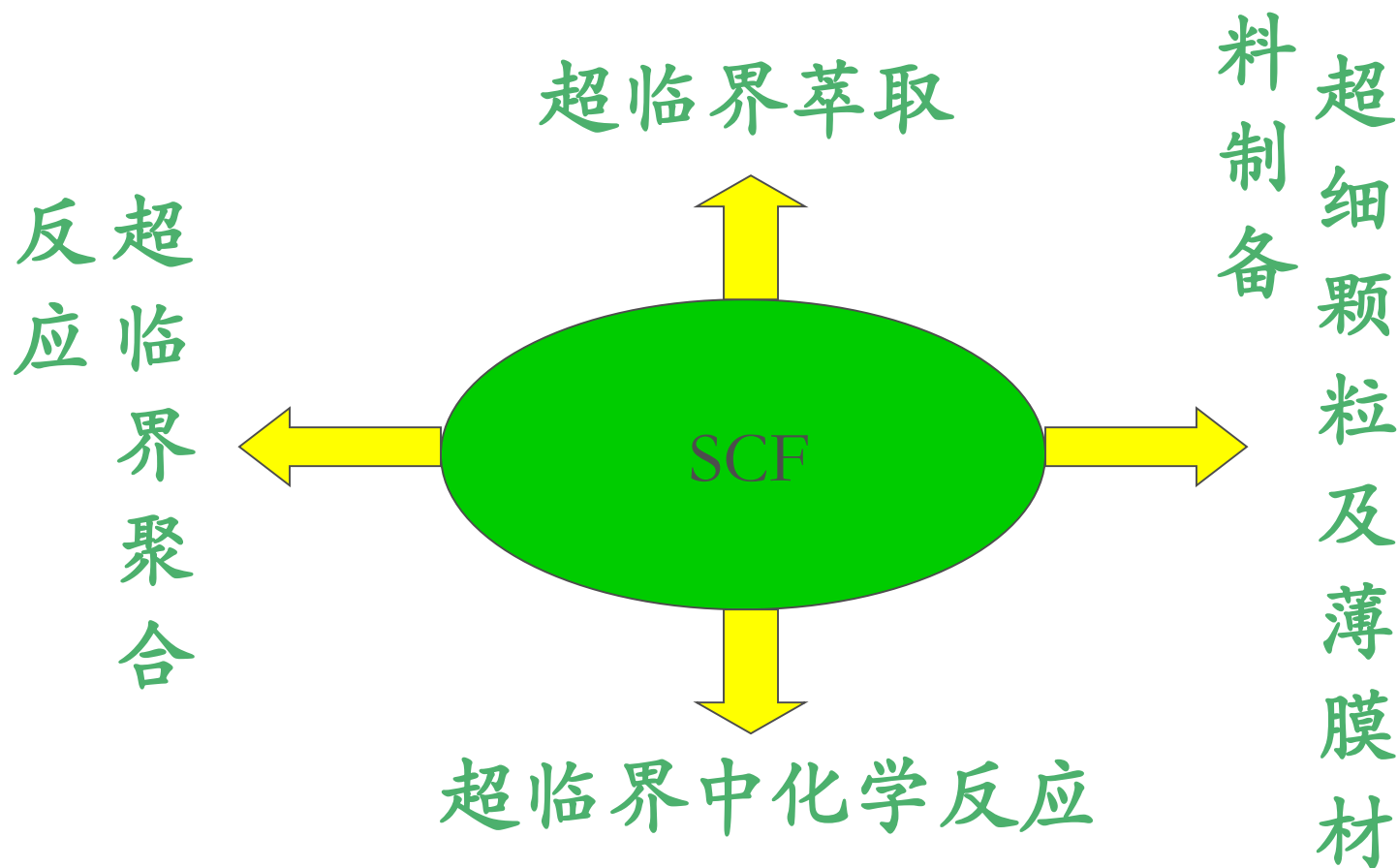
超临界状态下， CO_2 对不同溶质的溶解能力差别很大，这与溶质的极性、沸点和分子量密切相关，一般说来有以下规律：

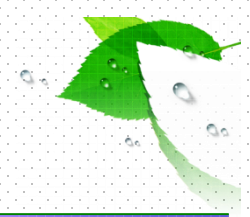
(1) 亲脂性、低沸点成分可在低压萃取

(104kPa) ,如挥发油、烃、酯等.

(2) 化合物的极性集团愈多,化合物的分子量愈高,愈难萃取。适当加入辅助溶剂可以提高萃取率。

四、超临界流体的应用





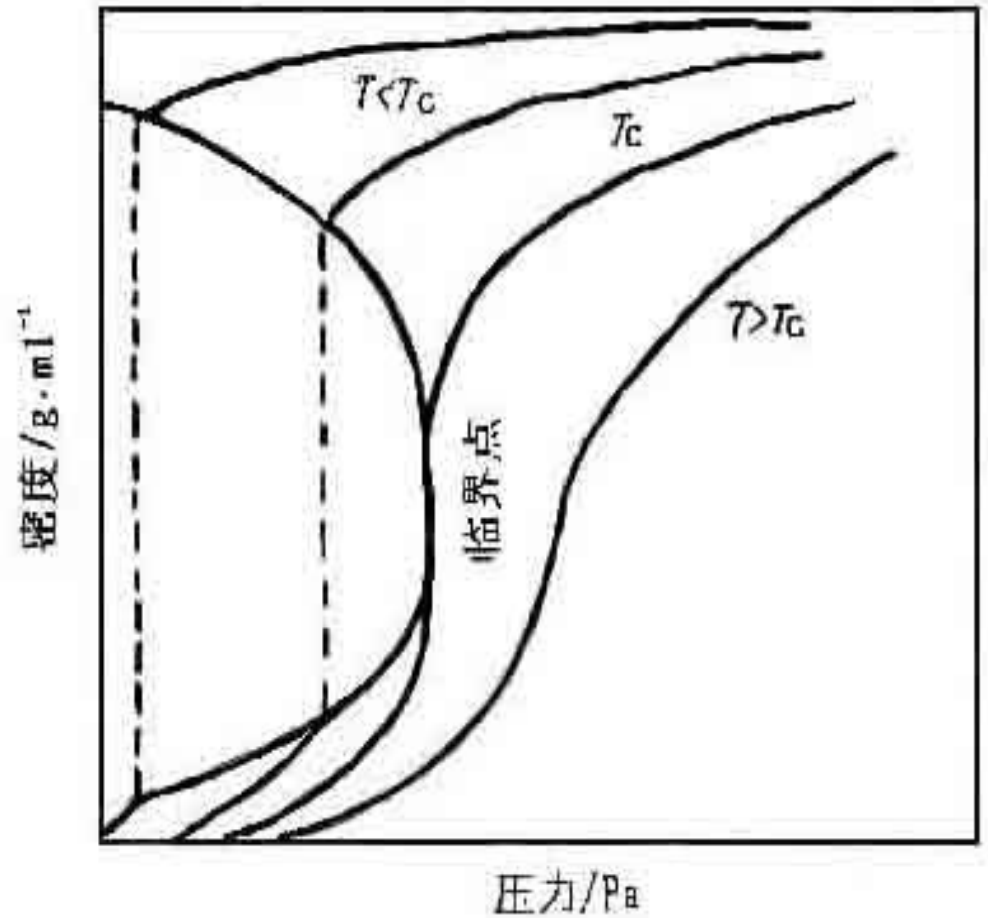
第二节 超临界流体萃取 原理和工艺





一、超临界萃取的基本原理

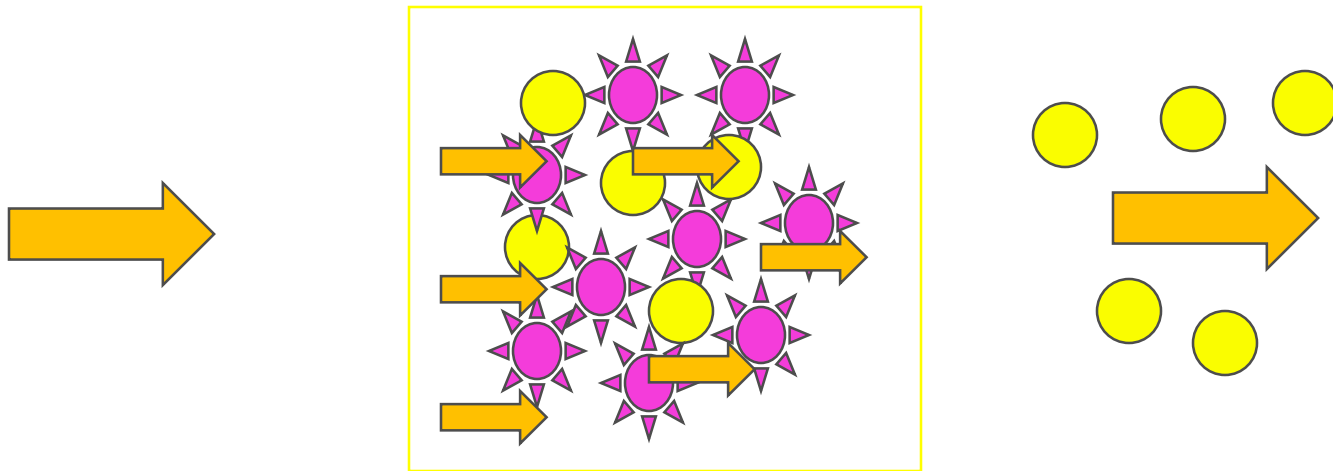
超临界流体具有选择性溶解物质的能力，并随着临界条件 (T, P) 而变化。超临界流体可从混合物中有选择地溶解其中的某些组分，然后通过减压，升温或吸附将其分离析出。





1、超临界流体的选择性

- ❖ 超临界萃取剂的临界温度越接近操作温度，则溶解度越大。临界温度相同的萃取剂，与被萃取溶质化学性质越相似，溶解能力越大。因此应该选取与被萃取溶质相近的超临界流体作为萃取剂。



Heat

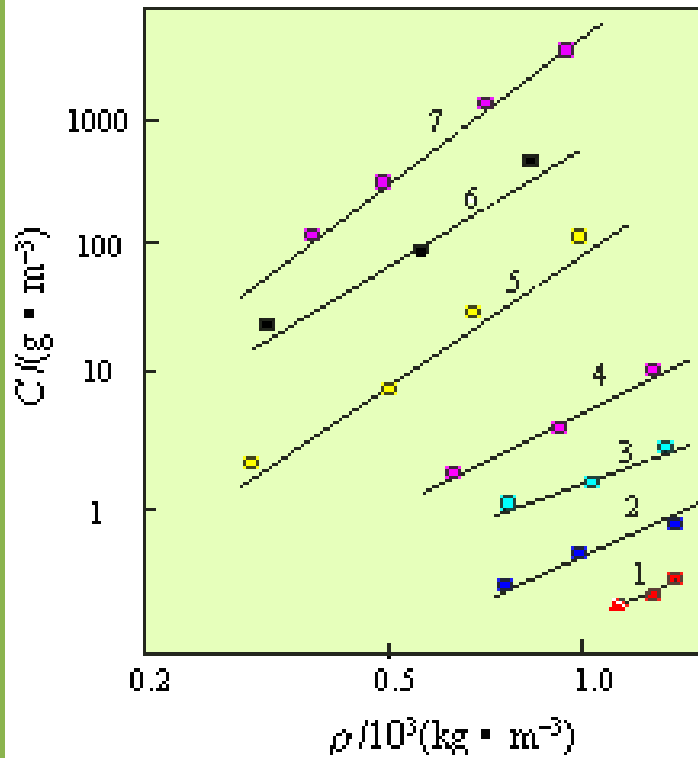


超临界流体的溶解性能与其密度密切相关。通常物质在超临界流体中的溶解度 C 与超临界流体的密度 ρ 之间具有如下关系，即

$$\ln C = k \ln \rho + m$$

k 和 m 的数值与超临界流体及溶质的性质有关，式中 k 为正数，即溶解度随超临界流体密度的增大而增加。

因此被萃取溶质化学性质与超临界流体的化学性质越接近，溶解能力越强。反之，溶解能力弱。



1. 甘氨酸；
2. 弗朗鼠李甙；
3. 大黄素；
4. 对羟基苯甲酸；
5. 1, 8-二羟基蒽醌；
6. 水杨酸；
7. 苯甲酸

图为不同物质在超临界二氧化碳中的溶解度。超临界流体萃取技术正是利用相似相溶原理，将混合物中的某一组份溶解，然后通过降压或升温的方法，使超临界流体的密度降低，其溶解度降低，或者变成普通气体状态，被溶解（萃取）的物质就会析出。从而从混合物中得以分离。因此，若适当选择作为萃取剂的超临界流体，就能够对多组分物系的组分进行有选择地溶解，从而达到萃取分离的目的。

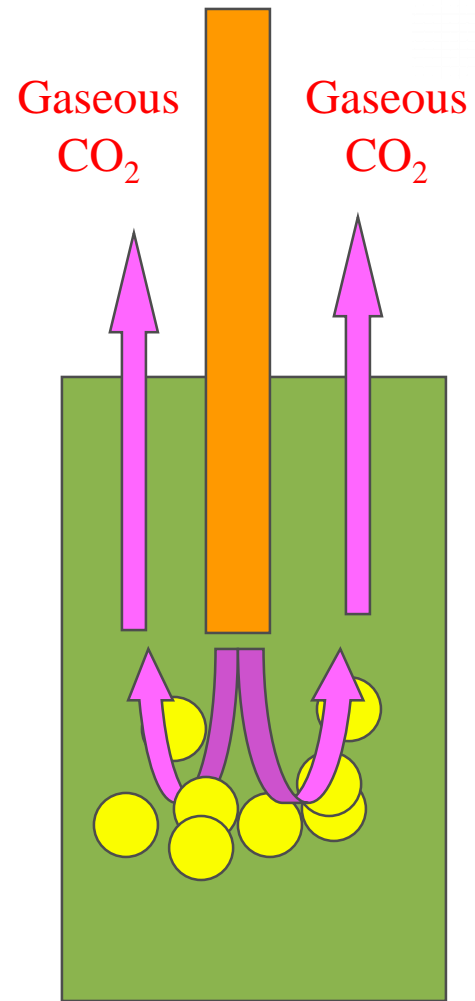
2、超临界萃取过程简述



- ① SFE利用SCF作为萃取溶剂，SCF所具有独特的物理化学性质，使其极易于渗透到样品基体中去，通过扩散、溶解、分配等作用，使基体中的溶质扩散并分配到SCF中，从而将其从基体中萃取出来。
- ② 超临界流体的密度和介电常数随着密闭体系压力的增加而增加，极性增大，利用程序升压可将不同极性的成分进行分部提取。提取完成后，改变体系温度或压力，使超临界流体变成普通气体逸散出去，物料中已提取的成分就可以完全或基本上完全析出，达到提取和分离的目的。



③ 在萃取过程中，SFE的萃取效率是由SCF的溶剂力、溶质的特性、溶质—基体结合状况决定的。因而在选择萃取条件时，一方面要考虑溶质在SCF中的溶解度，另一方面也要考虑溶质从样品基体活性点脱附并扩散到SCF中的能力与速度。



3、超临界流体的辅助溶剂效应



为了使超临界萃取能够取得最好的效果，在超临界萃取过程中加入一定量的辅助溶剂（或称调节剂）。辅助溶剂具有以下几方面作用：

- 1、大大增加被分离组分在气相中的溶解度，例如，气相中含有百分之几的辅助溶剂，使溶质溶解度的增加可与增加数百个大气压的作用相当。
- 2、加入与溶质起特定作用的辅助剂，可使溶质的分离因子大大提高。
- 3、增加溶质溶解度对温度、压力的敏感程度，使被萃取组分在操作压力不变的情况下，适当提高温度就可使其溶解度大大降低。
- 4、辅助溶剂可用作反应物。
- 5、能改变溶剂的临界参数。



4、超临界CO₂的萃取特性

(1)溶解特性 超临界CO₂是一种非极性流体，符合相似相溶的原理。其溶解力随物质极性的减弱而增大，随物质分子量的增大而减弱。一般地表现为，对分子量小，极性弱的物质易溶解，对分子量较大，极性较强的物质难溶解，对分子量高，强极性的物质，如氨基酸、蛋白质、糖和无机盐等则不溶解。在实际应用中，有时根据需要向超临界CO₂中加入助溶剂，来调整其溶解力。



(2) **溶解力与P、T的关系** 超临界CO₂的溶解力受P和T的影响较大。压力P增加，超临界CO₂的密度增加，溶解力也相应增加。

以超临界CO₂萃取沙棘油为例，T=39℃，P=15MPa。时，油的收率为88.0%，同样温度下，增加压力P=25MPa时，油的收率增加到90.7%。但一般当压力在40MPa时，超临界CO₂的溶解力就达到了实际所能获得的高限。



- ❖ 因为若再升高压力，萃取收率的提高，相对于为获得及保持这样高的压力所增的投资和操作费用来说就不经济了。
- ❖ 温度 T 升高，一般情况下 CO_2 的溶解力有所增加，且较压力影响明显。仍以超临界 CO_2 萃取沙棘油为例。 $F=30\text{MPa}$ ， $T=32^\circ\text{C}$ 时，沙棘油的收率为90.1%，当温度升高 $T=40^\circ\text{C}$ ，油的收率提高到92.1%。但温度的升高受到对所萃取物质热敏性要求的限制。



(3)助溶剂对溶解力的影响

向超临界CO₂流体中加入一定量的水、甲醇、乙酸、醋酸乙酯等物质或者是它们的混合物，可以增加溶解力，从而改变对所萃取物质的选择性。如在超临界CO₂流体中加入总体积50~60%的甲醇后，即可以从浓度为1~3%的发酵液中萃取L-脯氨酸，收率可达50%以上。但在使用助溶剂的时候，要注意助溶剂的分离和残留。



超临界流体萃取小结

超临界状态下，将超临界流体与待分离的物质接触，使其有选择性地依次把极性、沸点和分子量不同的成分萃取出来。

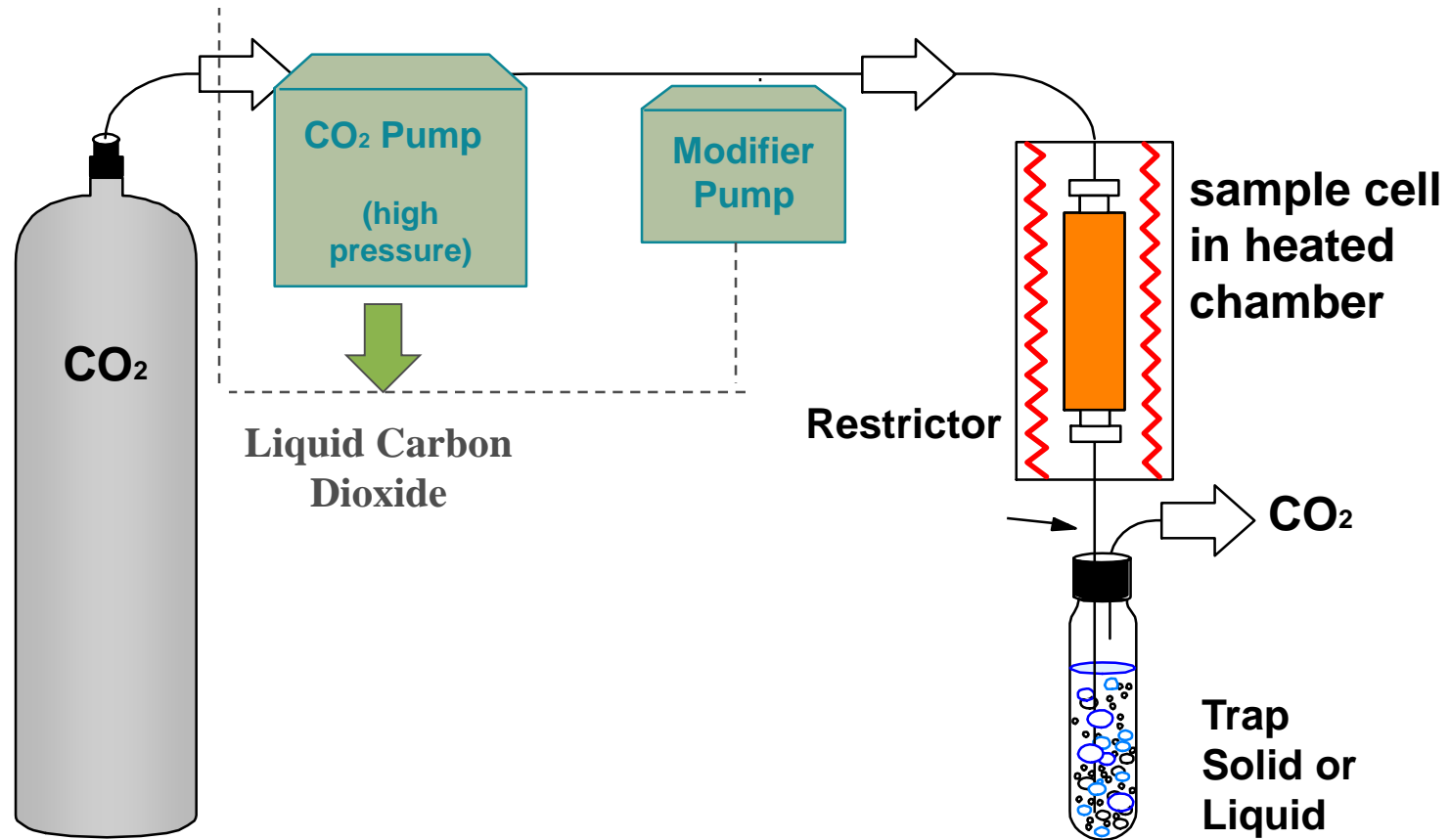
超临界流体的密度和介电常数随着密闭体系压力的增加而增加，极性增大，利用程序升压可将不同极性的成分进行分步提取。

各压力范围所得到的萃取物不可能是单一的，但可以通过控制条件得到最佳比例的混合成分，然后借助减压、升温的方法萃取物质完全或基本析出，从而达到分离提纯的目的。

萃取过程中，SFE的萃取效率是由SCF的溶剂力、溶质的特性、溶质—基体结合状况决定的。因而在选择萃取条件时，一方面要考虑溶质在SCF中的溶解度，另一方面也要考虑溶质从样品基体活性点脱附并扩散到SCF中的能力与速度。

二、超临界萃取系统构成

SFE System Components



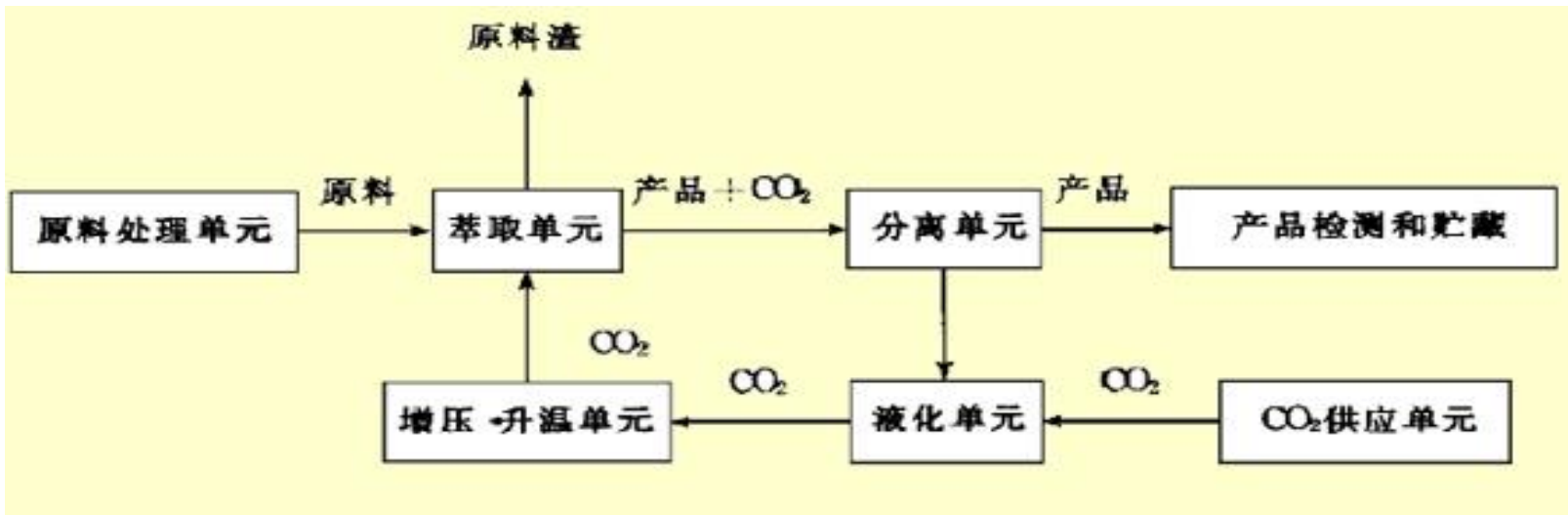


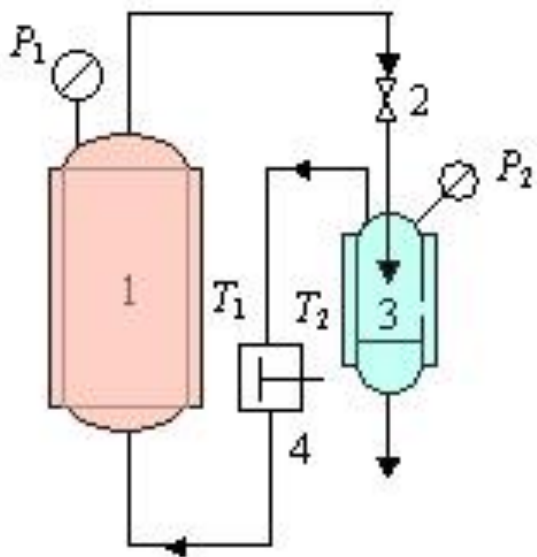
二、超临界流体萃取的工艺流程

超临界萃取过程主要包括**萃取**阶段和**分离**阶段。

萃取：扩散、溶解、分配，使溶质扩散并分配到超临界流体中，从而将其从基体中萃取出来。增加压力，流体极性增大，可将不同极性的成分进行分别提取。

分离：改变体系温度或压力（**降压或升温**），使超临界流体与萃取物迅速分成两相，流体变成普通气体逸散回收循环使用，萃取物析出。

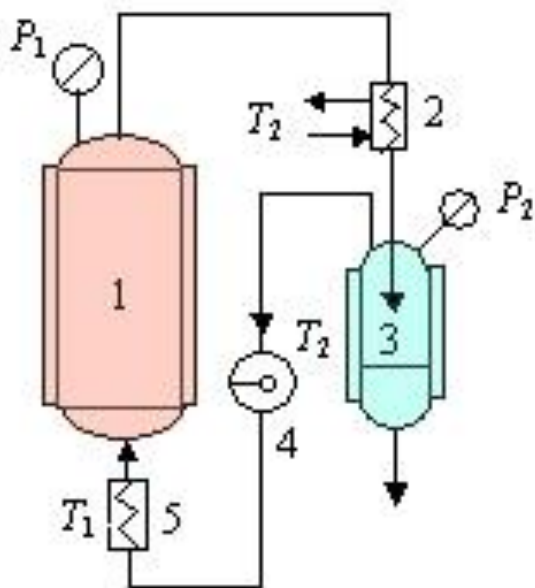




(a) 等温法

$$T_1 = T_2, P_1 > P_2$$

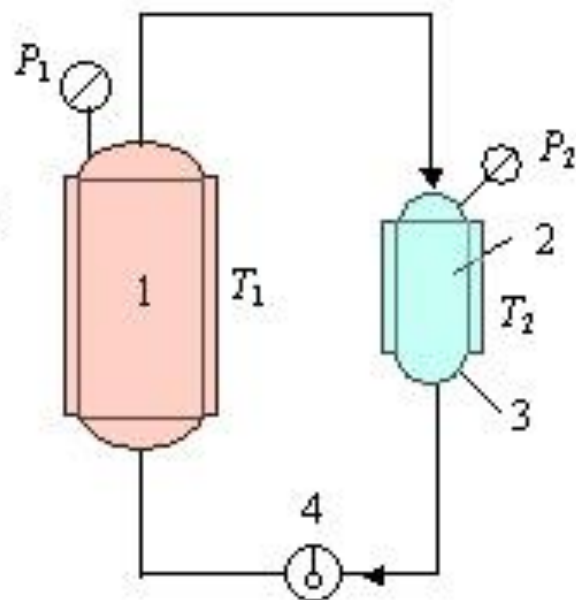
1. 萃取器
2. 膨胀阀
3. 分离槽
4. 压缩机



(b) 等压法

$$T_1 < T_2, P_1 = P_2$$

1. 萃取器
2. 加热器
3. 分离槽
4. 泵
5. 冷却器



(c) 吸附法

$$T_1 = T_2, P_1 = P_2$$

1. 萃取器
2. 吸收剂(吸附剂)
3. 分离槽
4. 泵

根据分离方法的不同，可将超临界萃取流程分为等温变压流程、等压变温流程和等温等压吸附流程三类。



1、等温变压流程

等温变压萃取是利用不同压力下超临界流体溶解能力的差异，通过改变压力而使溶质与超临界流体分离的操作。所谓等温是指在萃取器和分离器中流体的温度基本相同。等温变压流程是最方便的一种流程。

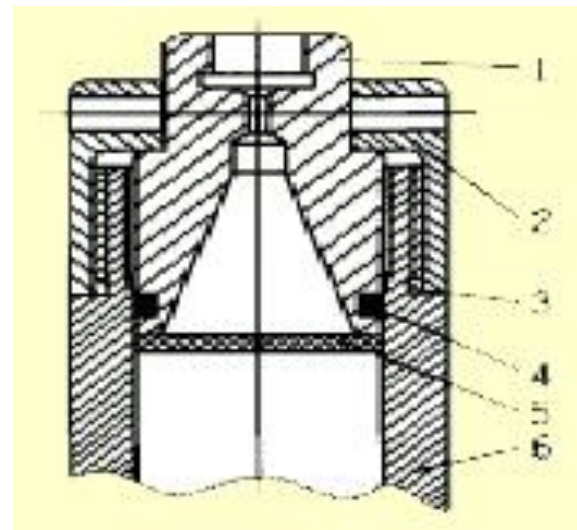
萃取剂通过压缩机被压缩到超临界状态后进入萃取器，与原料混合进行超临界萃取，萃取了溶质的超临界流体经减压阀后降压，使溶解能力下降，从而使溶质与溶剂在分离器中得以分离。分离后的萃取剂再通过压缩使其达到超临界状态并重复上述萃取-分离步骤，直至达到预定的萃取率为止。



❖ 等温变压萃取属于**常规萃取**是超临界技术应用最早，最普遍的流程。

❖ 适合于萃取精油，油脂类物质且萃取后所得的混合成分的产物不需分离，如姜油、天然香料等。

❖ **注意**：由于 CO_2 液体在降压过程中会节流膨胀使温度降低，因此在解析段需加温以使其温度与萃取段保持大致相同。





2、变压变温流程

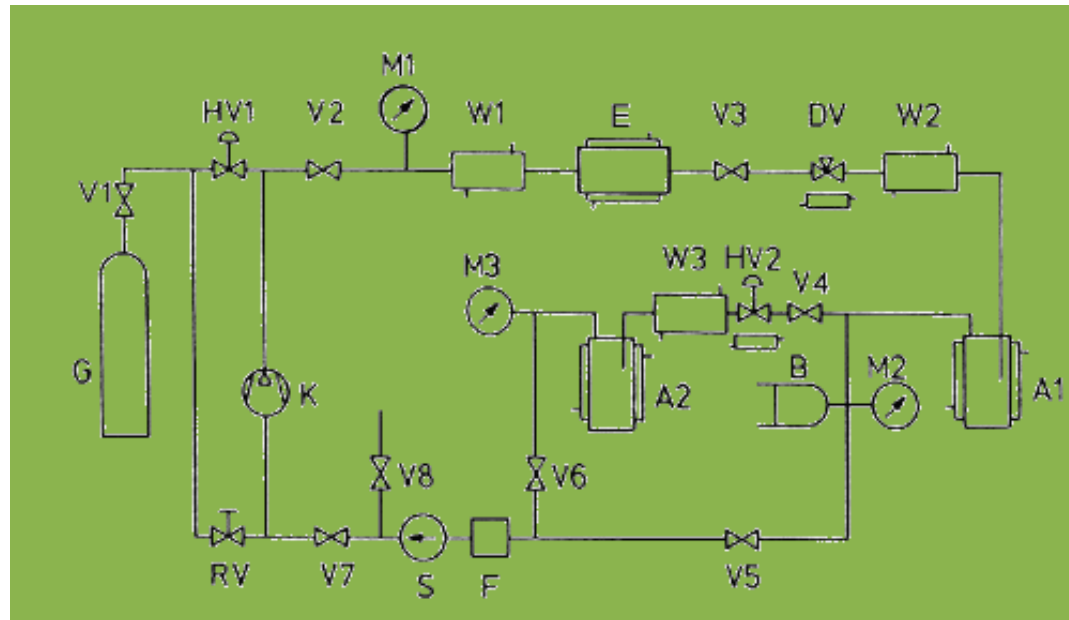


在实际生产中往往并不采用等温，而是将萃取后的超临界流体导入到分离器降压的同时，也进行降温，使溶解在超临界流体中的溶解物（被萃取物）溶解度更低，从超临界流体中析出，便于分离。被萃取物在分离器中分离并从下部取出；气体经升温、加压，恢复超临界状态后再循环操作。



3、等压变温流程

等压变温萃取是利用不同温度下溶质在超临界流体中溶解度的差异，通过改变温度使溶质与超临界流体分离的操作。所谓等压是指在萃取器和分离器中流体的压力基本相同。萃取了溶质的超临界流体经加热升温后使溶质与溶剂分离，溶质由分离器下方取出，萃取剂经压缩和调温后循环使用。





4、吸附萃取流程

吸附萃取流程是在分离器中加能吸附被萃取物的吸附剂，负载着被萃取物的超临界流体进入分离器后，被萃取物被吸附剂吸附分离，超临界流体经适当加压，再送回萃取器进行循环操作。

小结

等温法和等压法流程适用于被萃取物为需要精制的产品。吸附萃取流程适用于萃取除去杂质的情况。即采用超临界流体将物质中的杂质萃取，然后将被吸附剂吸附除去，于是萃取器中留下的萃取剩余物则为提纯产品。

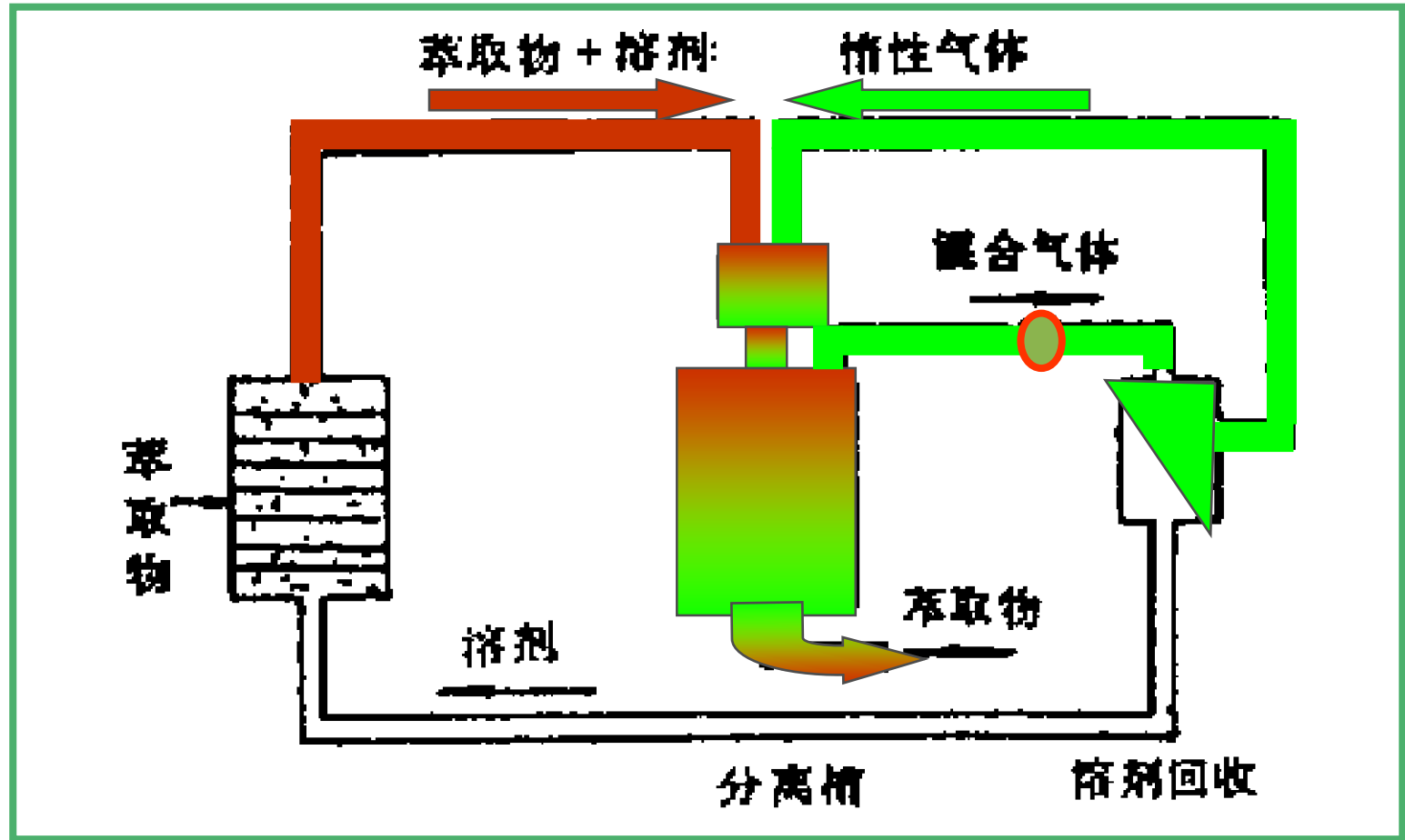


5. 添加惰性气体的分离法流程

该流程是由Hans JasperGahrs等开发的。其特点是在分离时加入惰性气体如 N_2 、Ar等，而使物质在超临界 CO_2 流体中的溶解度显著下降。整个工艺操作是在等温等压下进行，因此非常节能。同吸附剂法存在再生问题相类似，该工艺也存在如何使超临界 CO_2 流体和惰性气体分离的简单而有效的方法的问题。



添加惰性气体的分离法流程





6、夹带剂萃取

- ❖ 超临界 CO_2 是非极性溶剂，在许多方面类似于己烷。根据相似相溶原理，它对非极性的物质有较好的溶解能力，而对有一定极性的物质如内酯、黄酮、生物碱等的溶解性较差。通过加入极性不同的夹带剂，可以调节超临界 CO_2 的极性，以提高被萃取物质在 CO_2 中的溶解度。
- ❖ 加入夹带剂，可从 CO_2 的密度、夹带剂与 CO_2 分子之间的相互作用这两个方面来影响超临界 CO_2 的溶解性和选择性。在加入少量夹带剂的情况下，影响 CO_2 溶解性和选择性的主要因素是夹带剂与溶质分子间的范德华力或夹带剂与溶质间存在氢键以及其他化学作用力。



夹带剂的作用：

(1) 增加目标组分在 CO_2 中的溶解度

在 CO_2 流体中添加百分之几的夹带剂，可大大增加目标组分的溶解度，其作用相当于增加了几十兆帕的压力。

(2) 增加溶质在 CO_2 中溶解度对温度和压力的敏感性

使溶质在萃取段和解析段间仅小幅度的改变温度，压力即可获得更大的溶解度差，从而降低操作难度。

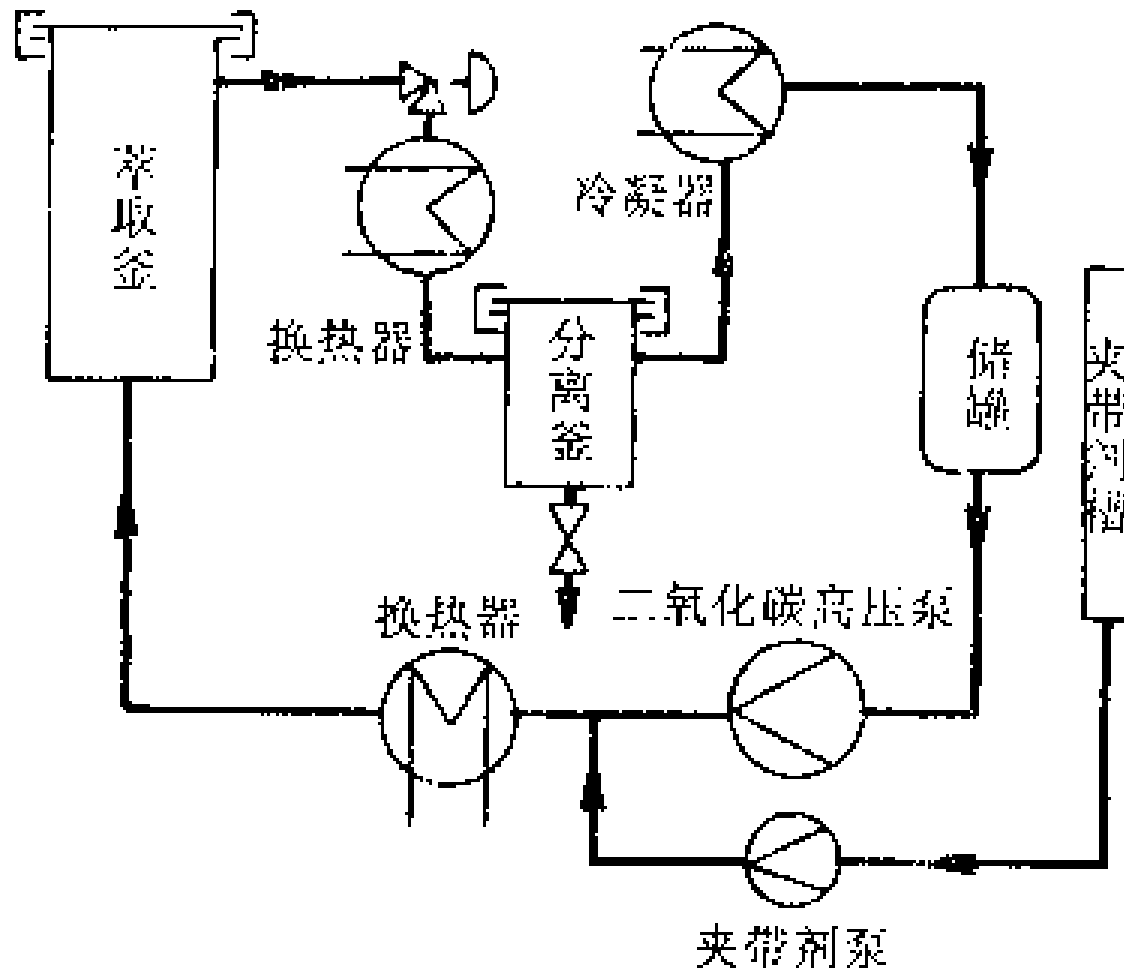
(3) 提高溶质的选择性

加入一些与溶质起特殊作用的夹带剂，可大大提高溶质的选择性。

(4) 可改变 CO_2 的临界参数

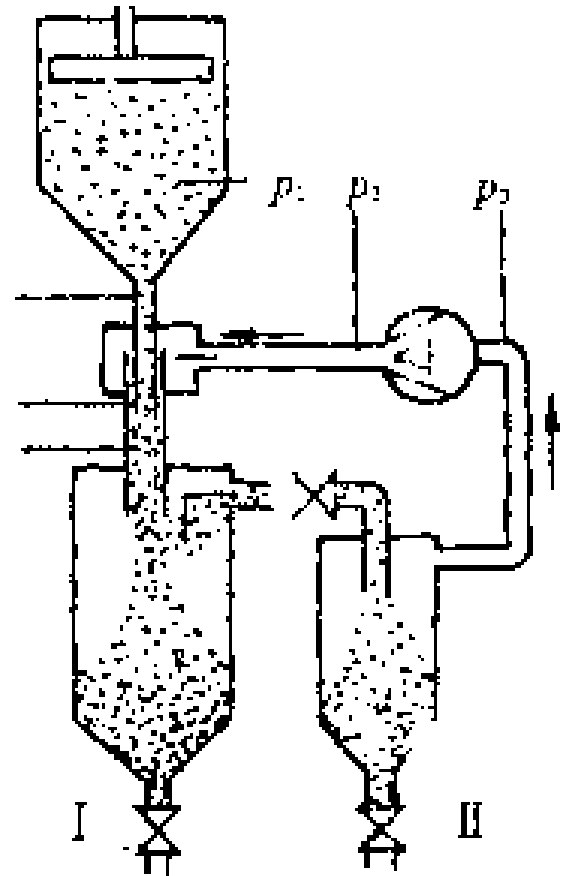


含夹带剂的超临界CO₂萃取流程



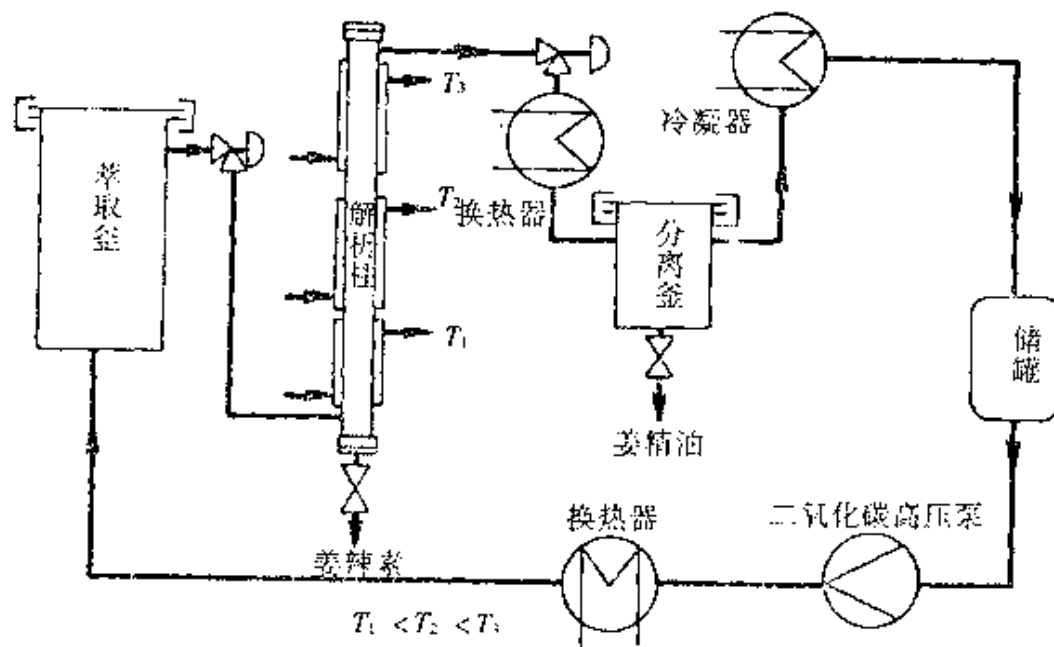
7、超临界喷射萃取

- ❖ 超临界高压喷射萃取适用于粘度比较大的物料。
- ❖ **机理**：增大了萃取液和溶剂的接触面积。



8、多级降压解析流程

- ❖ 多级降压解析法流程是对等温法流程解析段的改进。
- ❖ 多级降压解析法是溶解了多种被萃取物质的高压 CO_2 流体经串联的几个解析釜中逐步降压解析，逐渐降低溶质在 CO_2 流体中的溶解度，使在萃取段处于溶解状态的各种组分在逐步降压过程中积累在不同的解析釜中解析出来。





四、超临界CO₂萃取的影响因素

1) 萃取压力的影响

萃取温度一定时，压力增加，流体的密度增加，对溶质的溶解度增加。在临界状态附近，压力的微小变化会引起密度的急剧改变，因此，压力是超临界CO₂萃取最重要的参数之一。

弱极性物质---萃取压力7~10MPa；

一般极性物质---萃取压力20MPa左右；

强极性物质---萃取压力50MPa以上。



2) 萃取温度的影响

温度主要有两个方面的影响：一方面温度升高，超临界流体密度降低，其溶解能力相应下降，导致萃取数量的降低。另一方面，升高温度，被萃取物质的挥发性增加，增加了被萃取物质在超临界气相中的密度，扩散速度也提高从而利于成分的萃取。

同时，温度对溶解度的影响还与压力有密切关系：在压力相对较低时(45~28MPa以下)，温度升高，溶解性能降低。在压力相对较高时(45~28MPa以上)，温度升高，超临界CO₂溶解性能提高。所以，一般随温度增加，物质在超临界CO₂流体中溶解度变化往往出现最低值。



3) CO₂流量的影响

CO₂对萃取效果具有两个方面的影响。

- ❖ 一方面，CO₂流量增加，CO₂流速加快，CO₂停留时间减少，与物料接触时间减少，被萃取成分不能很好的达到溶解平衡，从而降低萃取效率。对溶解度小或原料中扩散速度慢的成分，影响更明显。
- ❖ 另一方面，随CO₂流量增大，增加了溶剂对原料的萃取次数，缩短了萃取时间，被萃取成分的推动力加大，传递系数增加，有利于萃取。对被萃取成分溶解度大的，适当加大流量，提高生产效率。



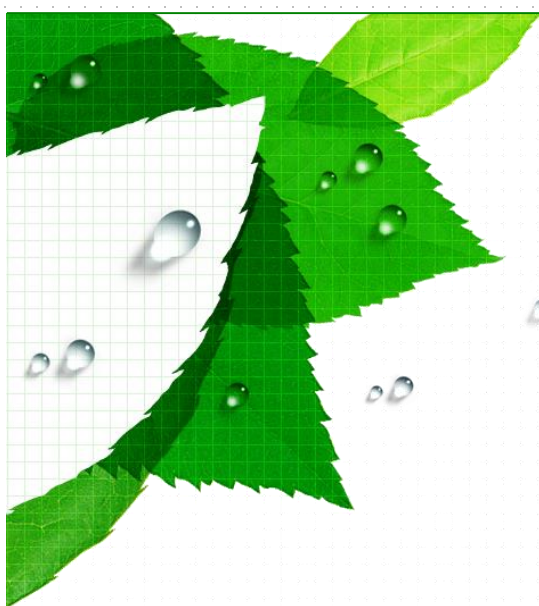
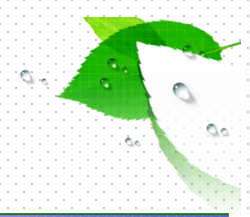
4) 夹带剂的选择影响

- ❖ 夹带剂要选择具有较好溶解性能、并且能很好的改善超临界CO₂流体的极性的溶剂。
- ❖ 可以作为较理想的夹带剂如甲醇，乙醇，丙酮，乙酸乙酯，乙腈等。



5) 原材料粉碎度的影响

- ❖ 原料颗粒越小，溶质从原料向超临界流体传输的路径越短，与超临界流体接触的面积越大，萃取进行得越快、越完全。但是粒度过小，易堵塞气路；造成原料结块，出现沟流，使原料局部受热不均匀。
- ❖ 另一方面在沟流处流体的线速度增大，摩擦发热，会使某些生物活性成分遭到破坏。



第三节 超临界流体萃取的应用及 存在问题





一、超临界流体萃取技术的应用

1.超临界流体技术在国内天然药物研制中的应用

目前，国内外采用CO₂超临界萃取技术可利用的资源有：紫杉、黄芪、人参叶、大麻、香樟、青蒿草、银杏叶、川贝草、桉叶、玫瑰花、樟树叶、茉莉花、花椒、八角、桂花、生姜、大蒜、辣椒、桔柚皮、啤酒花、芒草、香茅草、鼠尾草、迷迭香、丁子香、豆蔻、沙棘、小麦、玉米、米糠、鱼、烟草、茶叶、煤、废油等。

SFE对非极性和中等极性成分的萃取，可克服传统的萃取方法中因回收溶剂而致样品损失和对环境的污染，尤其适用于对温热不稳定的挥发性化合物提取；对于极性偏大的化合物，可采用加入极性的夹带剂如乙醇、甲醇等，改变其萃取范围提高抽提率。



2. 在食品方面的应用

目前已经可以用超临界二氧化碳从葵花籽、红花籽、花生、小麦胚芽、可可豆中提取油脂，这种方法比传统的压榨法的回收率高，而且不存在溶剂法的溶剂分离问题。

3. 在医药保健品方面的应用

在抗生素药品生产中，传统方法常使用丙酮、甲醇等有机溶剂，但要将溶剂完全除去，又不是要变质非常困难。若采用SCFE法则完全可符合要求。

另外，用SCFE法从银杏叶中提取的银杏黄酮，从鱼的内脏，骨头等提取的多烯不饱和脂肪酸（DHA，EPA），从沙棘籽提取的沙棘油，从蛋黄中提取的卵磷脂等对心脑血管疾病具有独特的疗效



3. 天然香精香料的提取

用SCFE法萃取香料不仅可以有效地提取芳香组分，而且还可以提高产品纯度，能保持其天然香味，如从桂花、茉莉花、菊花、梅花、米兰花、玫瑰花中提取花香精，从胡椒、肉桂、薄荷提取香辛料，从芹菜籽、生姜，莞荳籽、茴香、砂仁、八角、孜然等原料中提取精油，不仅可以用作调味香料，而且一些精油还具有较高的药用价值。

啤酒花是啤酒酿造中不可缺少的添加物，具有独特的香气、清爽度和苦味。传统方法生产的啤酒花浸膏不含或仅含少量的香精油，破坏了啤酒的风味，而且残存的有机溶剂对人体有害。超临界萃取技术为酒花浸膏的生产开辟了广阔的前景。



4. 在化工方面的应用

在美国超临界技术还用来制备液体燃料。以甲苯为萃取剂，在 $P_c=100\text{atm}$, $T_c=400-440^\circ\text{C}$ 条件下进行萃取，在SCF溶剂分子的扩散作用下，促进煤有机质发生深度的热分解，能使三分之一的有机质转化为液体产物。此外，从煤炭中还可以萃取硫等化工产品。

美国最近研制成功用超临界二氧化碳既作反应剂又作萃取剂的新型乙酸制造工艺。俄罗斯、德国还把SCFE法用于油料脱沥青技术。

此外，超临界萃取还可以用于提取茶叶中的茶多酚；提取银杏黄酮、内酯；提取桂花精和米糖油。



主要应用

1. 从沙棘中提取沙棘油

这是我国从事超临界CO₂萃取研究与开发的科技工作者取得的该技术成功应用的领域之一。沙棘是一种抗旱丛生植物，在我国黄河中上游流域及东北和新疆地区有大面积人工种植或野生区。对防风固沙，改良土壤起到很好的作用。沙棘果中含油，是一种有药疗效果的高级油。传统的提取工艺是以氯仿或植物油为萃取剂，存在时间长、收率低，纯度低的缺点。用超临界CO₂进行常温萃取，萃取温度在32—45℃、，压力为10—30MPa，收率可达90%以上。目前在东北和内蒙古等地已建成工业生产装置，单釜容积最大的为300t。其工艺是等温分级降压分离，CO₂循环使用。



2. 制取啤酒花浸膏

从啤酒花中提取浸是膏国际上超临界CO₂萃取技术应用最成功的项目。啤酒花是啤酒配制工业中重要的原料之一，其主要成份是含葎草图(hum lone)类的 α 酸和含蛇麻酮(lqpu lone)类的 β -酸，使啤酒拥有特殊口感的苦味。 α -酸和 β -酸在常温下极不稳定，易受光、热、氧和细菌的作用而变质失效，一般的酒花成品(散花和颗粒酒花)常温下贮存一年即失去其使用价值。



用超临界CO₂从酒花中萃取有效物质制成罐装浸膏可以大大减少酒花的体积，延长贮存期长达5年，有利地促进了啤酒工业向大型化和自动化方向发展。自80年代以来，德国、美国、英国等国家均已建成年处理酒花5000吨的大型超临界CO₂萃取工业装置，其：一酸收率可达90%以上。整个工艺是半连续的，有若干台萃取器供切换使用，基本上是等温变压过程。目前，我国新疆正在从国外引进这一技术建设小型工业装置。 以下是NOVA超临界CO₂萃取工艺的小型装置的较详细的工艺流程图，基本上代表了整个工艺的全貌，在实际工业应用中有关设备的尺寸和形式有所变化。



二、超临界流体萃取工艺应用存在的问题：



- 1、高压系统的设备价格较高，初期投资较大。
- 2、设备大都为非标设备，制造周期较长。
- 3、更换产品时，清洗容器和管道比较困难，但从设计时就予以考虑，可以解决。
- 4、超临界CO₂适宜萃取脂溶性、非极性物质，不适于萃取水溶性、极性物质，但若加入极性助溶剂也可萃取极性物质。
- 5、由于目前国内制造水平不能制造太大的压力容器，所以生产规模受限，不能实现规模效益。只适于加工附加价值高的产品，但美国做了一台20m³的萃取器用来提取豆油。



三、展望

- ❖ 超临界CO₂萃取技术由于其技术上的先进性和经济上的竞争力，随着对其热力学、传质机理等基础研究的不断深入，对其工艺技术和高压装备的不断开发和完善，其在替代传统的蒸馏和萃取分离技术，开拓新的应用领域，特别是在大型分离装置节能和提取高附加值天然产物有效成份方面将会有更大的作为。