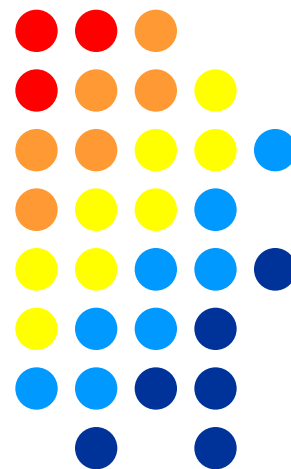
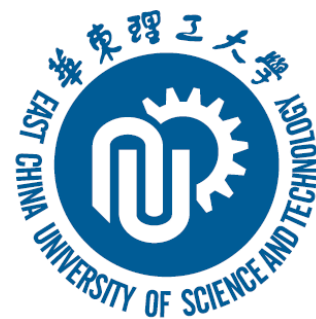


## 3.4 超临界流体萃取技术





萃取技术

提取



分离



鉴定

工业生产

科学研究

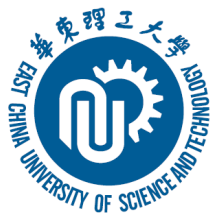
药品

化妆品

青蒿素

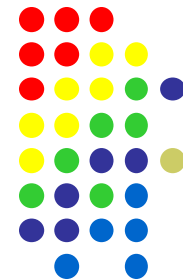
白藜芦醇

.....



# 超临界流体萃取技术

---



3. 4. 1 概述

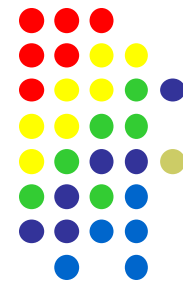
3. 4. 2 超临界流体的性质

3. 4. 3 超临界流体的选择原则

3. 4. 4 超临界流体萃取的影响因素

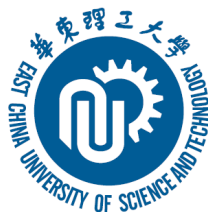
3. 4. 5 超临界流体萃取工艺

3. 4. 6 发展和应用

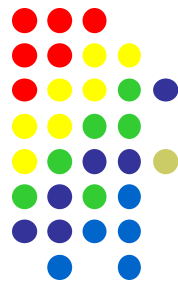


## 3.4.1 概述

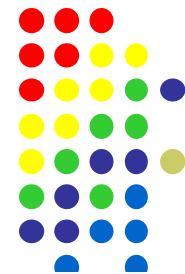
- ❖ 19世纪：超临界状态流体的特性
- ❖ 1943年：最早超临界萃取  
[Supercritical Fluid Extraction]
- ❖ 70年代末, 美国和西德等国家SFE装置工业化
- ❖ 80年代初, 日本后来居上。
- ❖ 90年代后, 运用于从药用植物中提取药用有效成分等。
- ❖ 1992年, Desimone 首先报道了超临界聚合反应, 得到分子量达27万的聚合物, 开创了超临界CO<sub>2</sub>高分子合成的先河。



# 超临界流体研究的主要发展特点



- 多相平衡的研究跨入到三元体系，超临界流体扩展烃类及其衍生物。
- 研究对象中加强了对天然产物萃取的研究。
- 状态方程的研究：各种状态方程在超临界区的适用性。
- 在缔合理论、混合规则提出了一些新的见解，并将统计热力学的方法运用于热力学研究中。
- 多组分混合物的模拟，多级分离过程的模拟。
- 物理化学性质：对表面张力，黏度，传热和传递特性、渗透及其在聚合物中的吸附等进行了探索。
- 应用到了化学反应和超临界流体色谱。



## 3.4.2 超临界流体性质

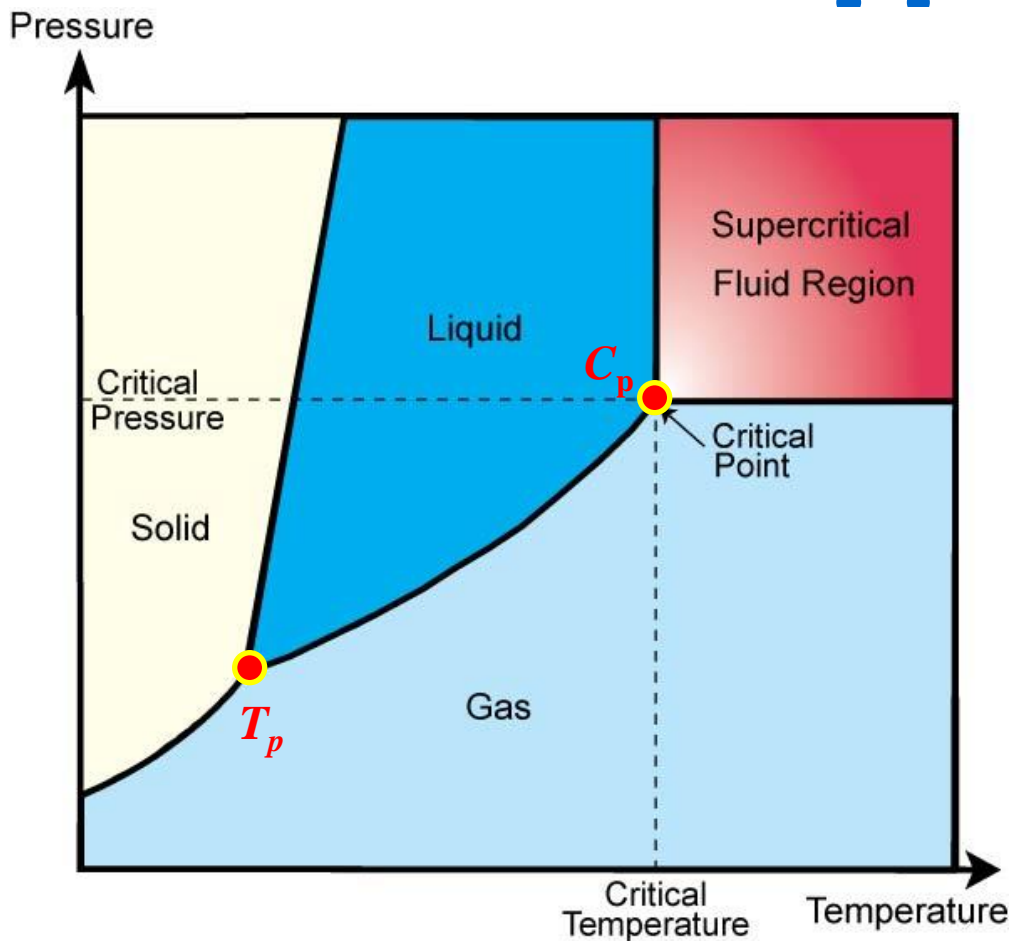
- 临界温度( $T_c$ )

临界压力( $P_c$ )

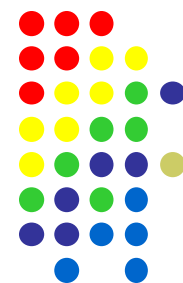
气液平衡线的终点— $C_p$   
临界点对应的温度和压力

- 超临界状态

高于 $T_c$ 和 $P_c$ 的状态



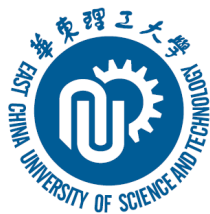
$p - T$ 相图



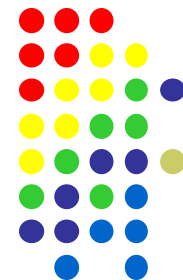
# 气体、液体和超临界流体性质比较

性 质	气 体	液 体	超临界流体
	101.3kPa, 15-30 ℃	15-30 ℃	T <sub>c</sub> , P <sub>c</sub>
密度 g/mL	$(0.6-2) \times 10^{-3}$	0.6-1.6	0.2-0.5
粘度 g/cm.s	$(1-3) \times 10^{-4}$	$(0.2-3) \times 10^{-2}$	$(1-3) \times 10^{-4}$
扩散系数 cm <sup>2</sup> /s	0.1-0.4	$(0.2-3) \times 10^{-5}$	$0.7 \times 10^{-3}$

**超临界流体：** 密度和溶解能力类似液体  
 迁移性和传质性类似于可压缩气体  
 兼具精馏和液液萃取的特点

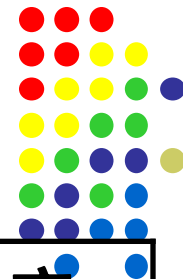


## 3.4.3 超临界流体的选择原则



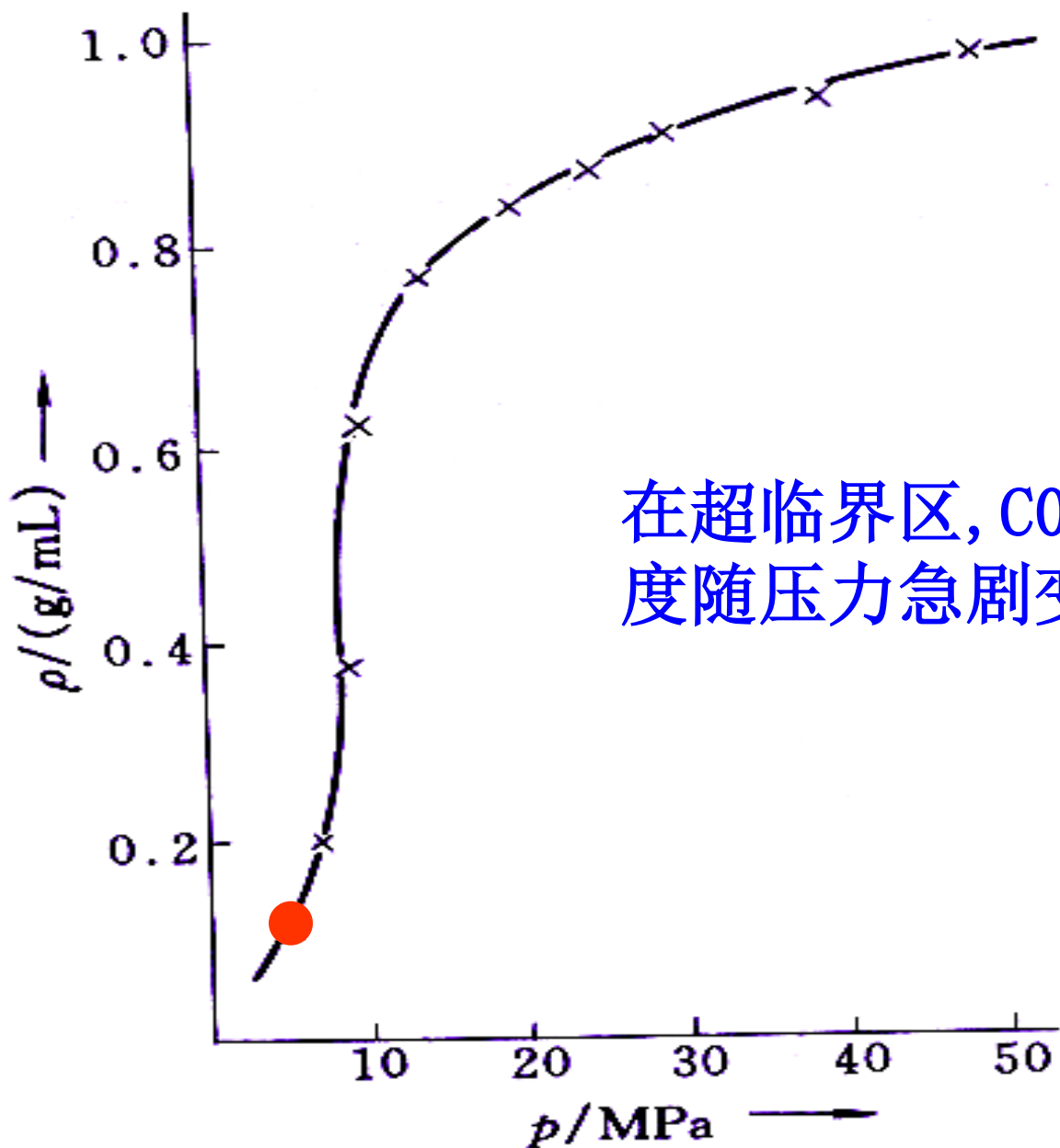
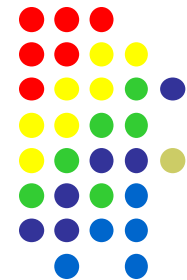
- 性质稳定，对设备无腐蚀，不与萃取物发生反应；
- 临界温度应接近常温或操作温度；
- 操作温度应低于被萃取溶质的分解变质温度；
- 临界压力低，以节省动力费用；
- 对被萃取物的选择性高（容易得到纯产品）；
- 纯度高，溶解性能好，以减少溶剂循环用量；
- 货源充足，价格便宜，考虑选择无毒的气体。



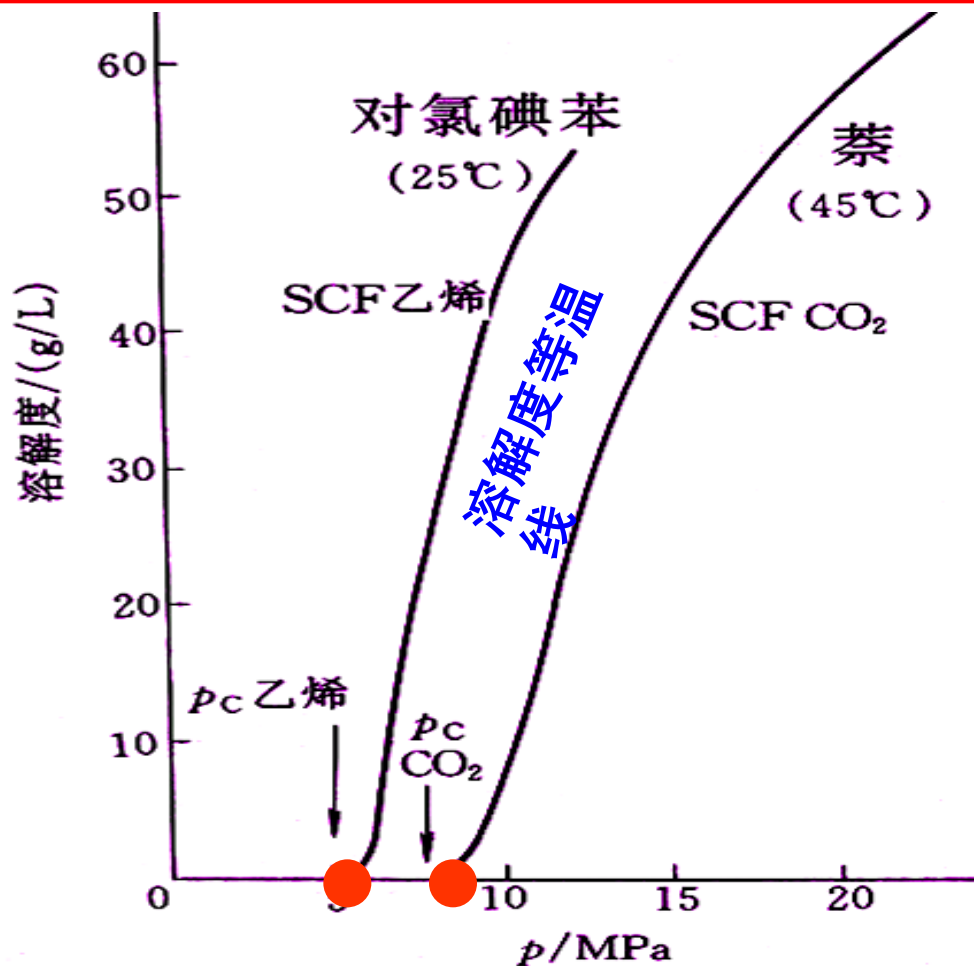
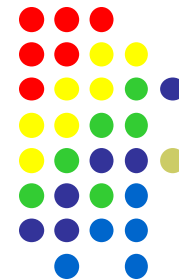


# 超临界流体的临界特性

流体名称	临界温度 ℃	临界压力 MP <sub>a</sub>	临界密度 g/cm <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub>	31.1	7.4	0.46
N <sub>2</sub> O	<p>为什么选用CO<sub>2</sub> ?</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>* 临界条件温和</li> <li>* 溶解能力强</li> <li>* 无毒、阻燃、价廉易得</li> </ul>		
NH <sub>3</sub>			
CClF <sub>3</sub>			
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			
H <sub>2</sub> O	374.3	22.1	



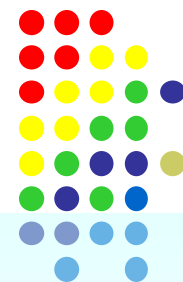
$\text{CO}_2$  密度-压力关系 ( $40^\circ\text{C}$ )



有机化合物在 SCF 中的溶解度

有机物在超临界流体中溶解度的变化:

- ⑩ 低于临界压力时, 几乎不溶解;
- ⑩ 高于临界压力时, 溶解度随压力急剧增加。



### 3.4.4 超临界流体萃取的影响因素

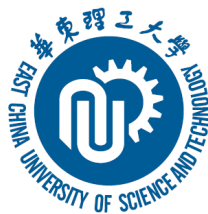
溶质的蒸气压、极性  $\longrightarrow$  溶解度  $\longleftarrow$  SCF压力、温度

被分离物间挥发度差异  $\downarrow$  分子间亲和力不同

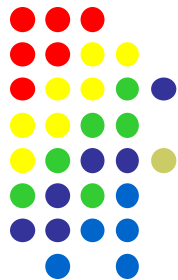
超临界流体选择性萃取

影响超临界流体萃取效果的因素：

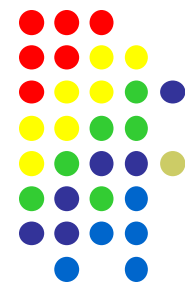
- 1) 原料的性质：如颗粒大小、水分含量、组分的极性等
- 2) 萃取条件：压力、温度、时间等
- 3) 萃取剂的种类



# 溶质在超临界流体中的溶解度

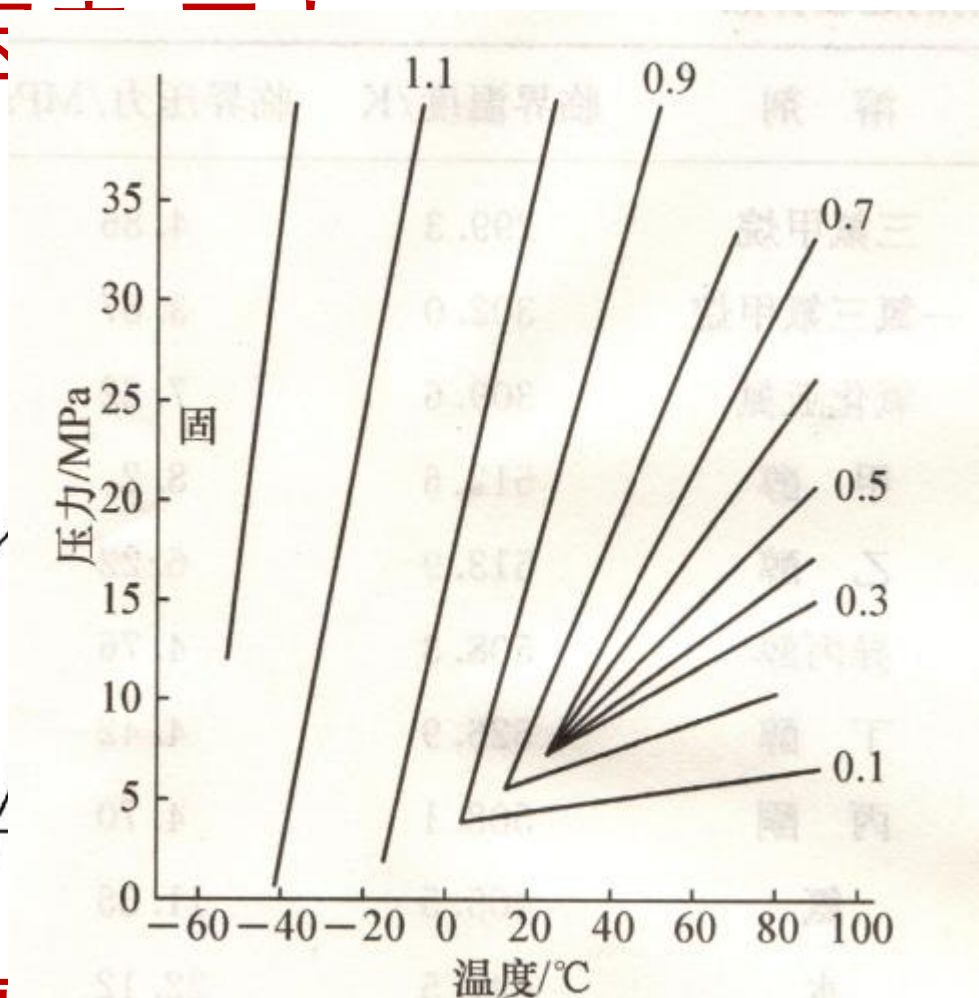
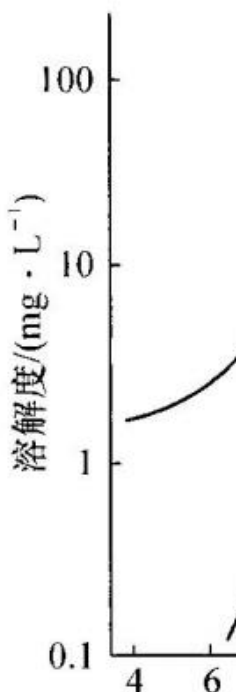


- **物料性质-粒度**：物料的粒度越小，扩散程度越短，有利于SCF向物料内部迁移，增加了传质效果，但物料粉碎过细会增加表面流动阻力反而不利于萃取
- **物料性质-水分**：
- **萃取剂**：在超临界流体中加入夹带剂，可以改变溶质的溶解度，以及超临界流体的选择性。如甲醇，乙醇(**夹带剂**)等。
- **时间**：适宜的时间，会提高提取效率。
- **萃取剂流量**：一定时，萃取时间越长，收率越高。



# 溶质在超临界流体中的溶解度

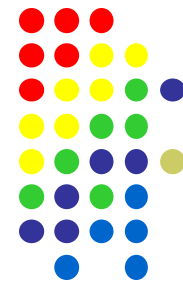
影响因



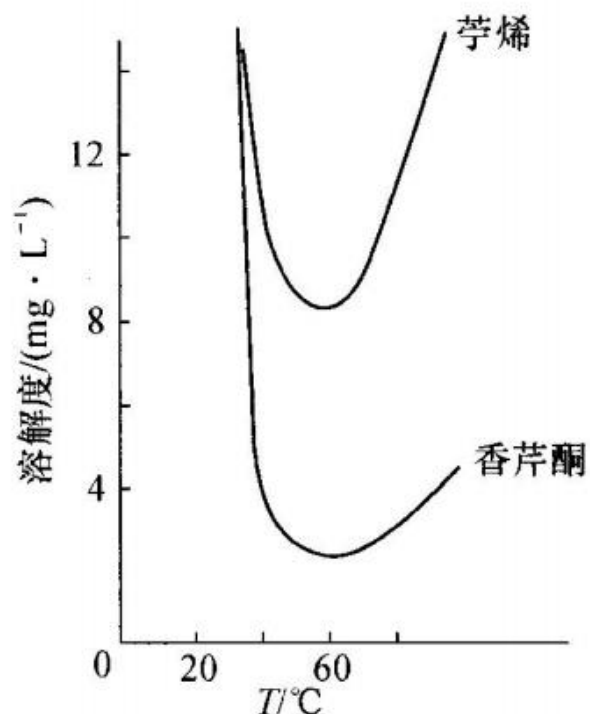
力时，溶解  
1而增加；  
解度随压力  
不同。

苧烯(I)和缬草

与压力的关系

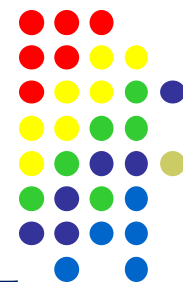


## 影响因素-温度



- 超临界流体的密度随温度升高而下降导致溶解能力下降；
- 升高温度使被分离组分的蒸气压和扩散能力增大导致物质的溶解度增加。

蒎烯和香芹酮在超临界CO<sub>2</sub>流体中的溶解度与温度的关系

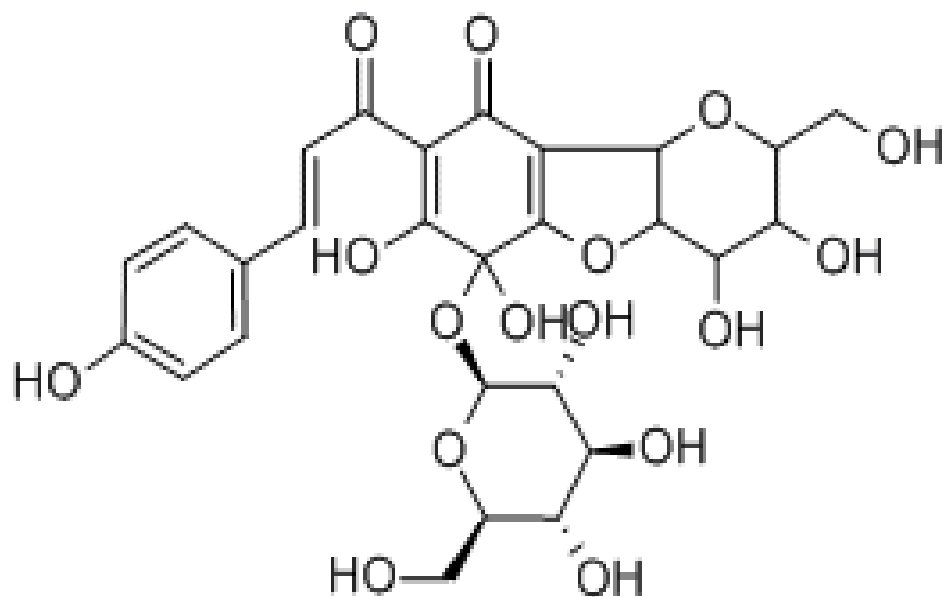


## 3.4.4 超临界流体萃取的影响因素

**超临界CO<sub>2</sub>流体：**适用于弱极性、非极性的较小分子的萃取。

极性较强分子的萃取？

相似相溶原则

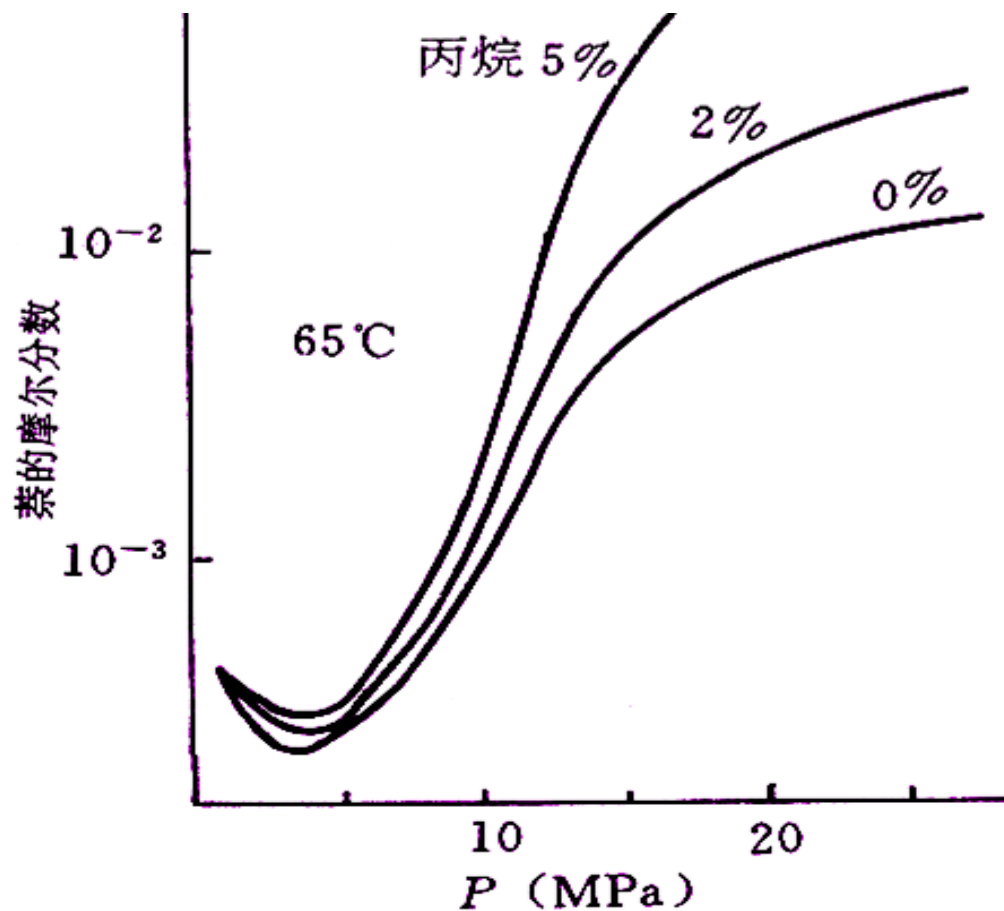


**极性溶剂：**使超临界CO<sub>2</sub>对极性物质的萃取能力增强；  
**非极性溶剂：**使超临界CO<sub>2</sub>对非极性物质的萃取能力增强，

夹带剂

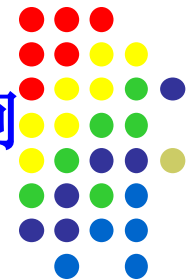
红花黄色素HSYA，多羟基黄酮



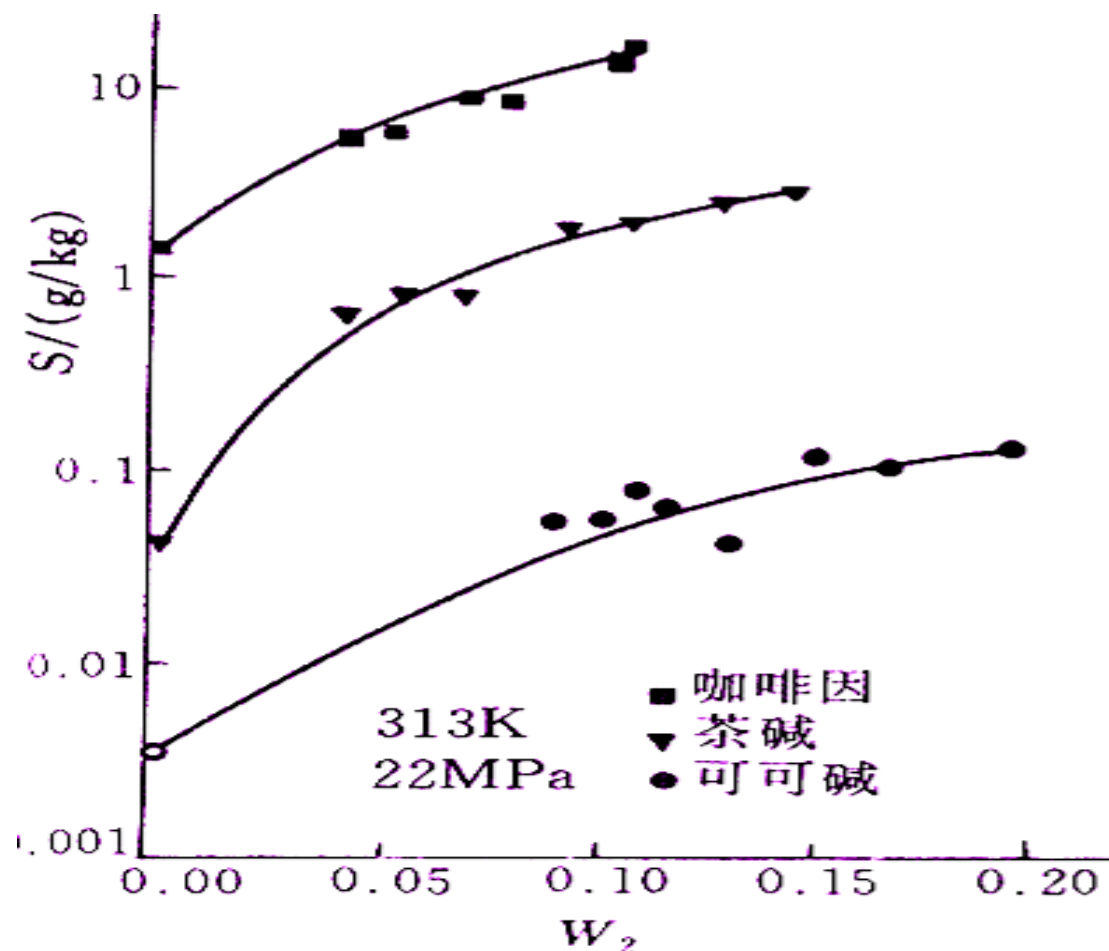


加夹带剂丙烷后,萘在  $\text{CO}_2$  中溶解度

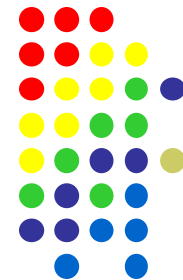
丙烷的加入, 提高了萘在  $\text{CO}_2$  中的溶解度, 也提高了溶解度对压力的敏感性。



# 甲醇加入量（质量分率 $W_2$ ）对溶解度的影响



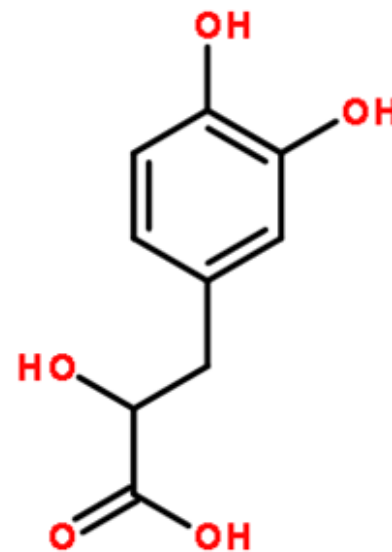
三种黄嘌呤衍生物在  
 $CO_2(1) + CH_3OH(2)$ 系中的溶解度  $S$

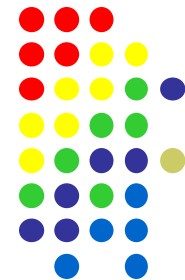


## 思考题：

1. 可否用超临界二氧化碳流体来萃取蛋白质？

2. 假设要用CO<sub>2</sub>超临界萃取法从中药材丹参中分离出丹参素成分，根据目标物的化学结构特点，说明你优化实验条件的基本思路。





## 例 大蒜油的提取

大蒜→挑选→清洗→去皮→组织粉碎→  
超临界 $\text{CO}_2$  萃取→分离→蒜油

↑     ↓  
加压泵← $\text{CO}_2$ ←补充 $\text{CO}_2$

# 大蒜油的提取

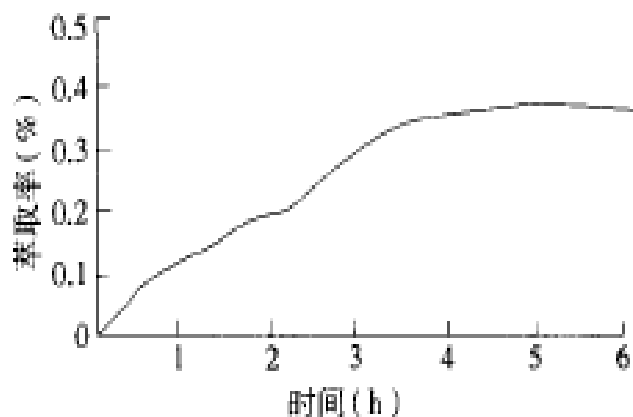
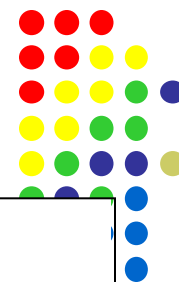


图4 萃取时间对大蒜油萃取率的影响

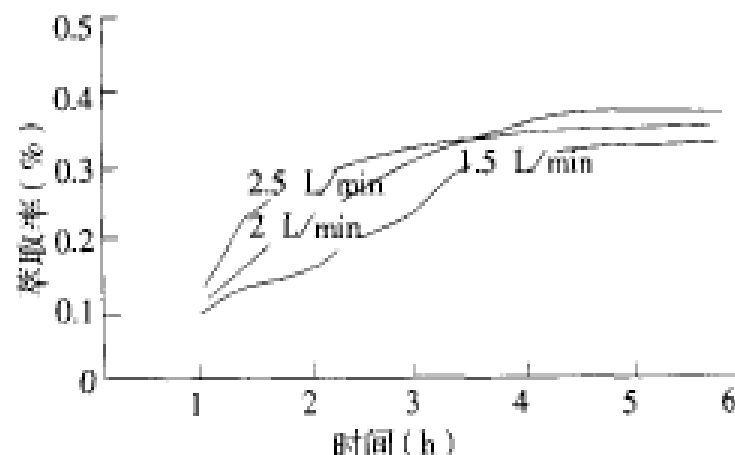


图5 CO<sub>2</sub> 流量对萃取率的影响

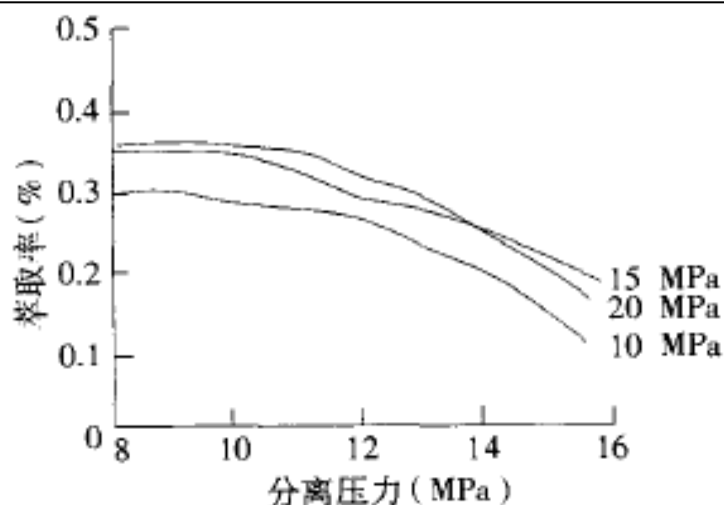


图6 分离压力对萃取率的影响

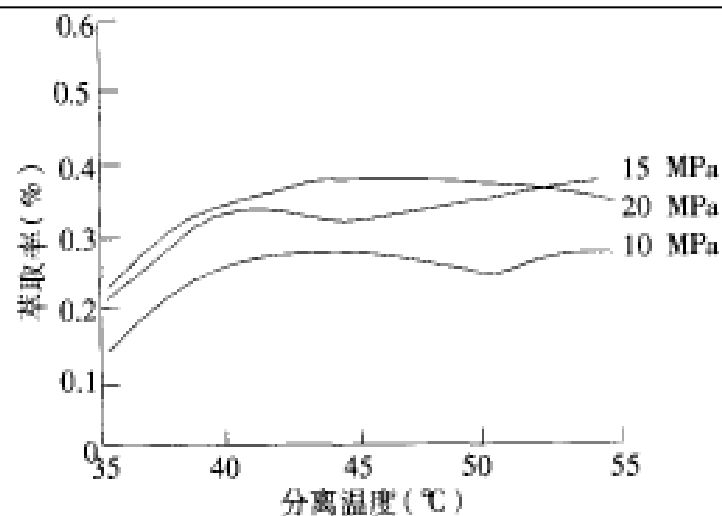
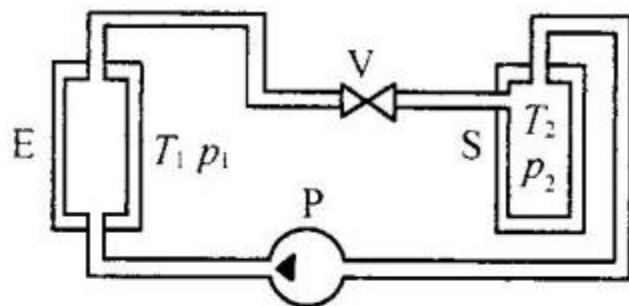
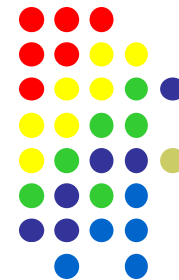
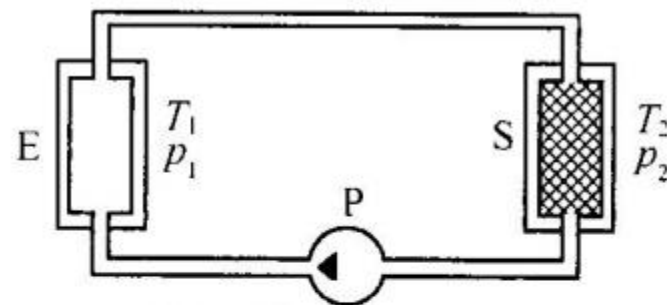


图7 分离温度对萃取率的影响

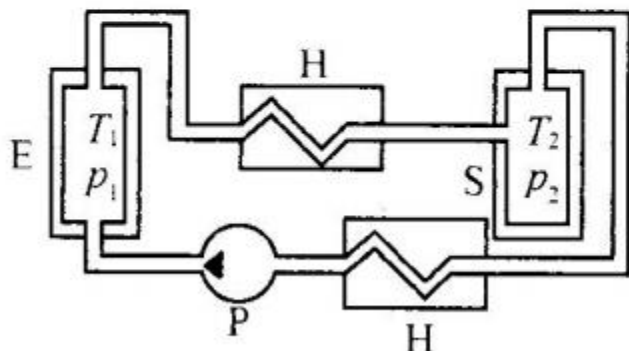
## 3.4.5 超临界流体萃取工艺



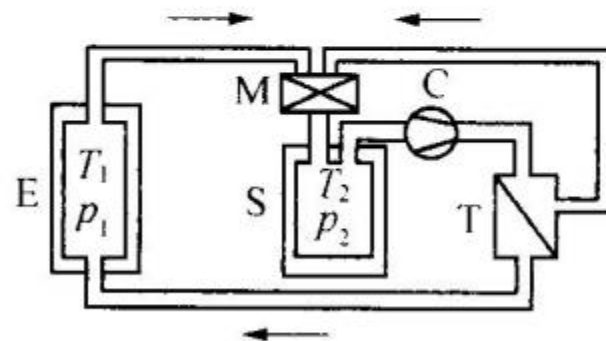
(a) 等温法,  $T_1 = T_2, p_1 > p_2$



(c) 吸附法,  $p_1 = p_2, T_1 = T_2$

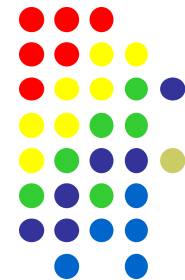


(b) 等压法,  $p_1 = p_2, T_1 \neq T_2$



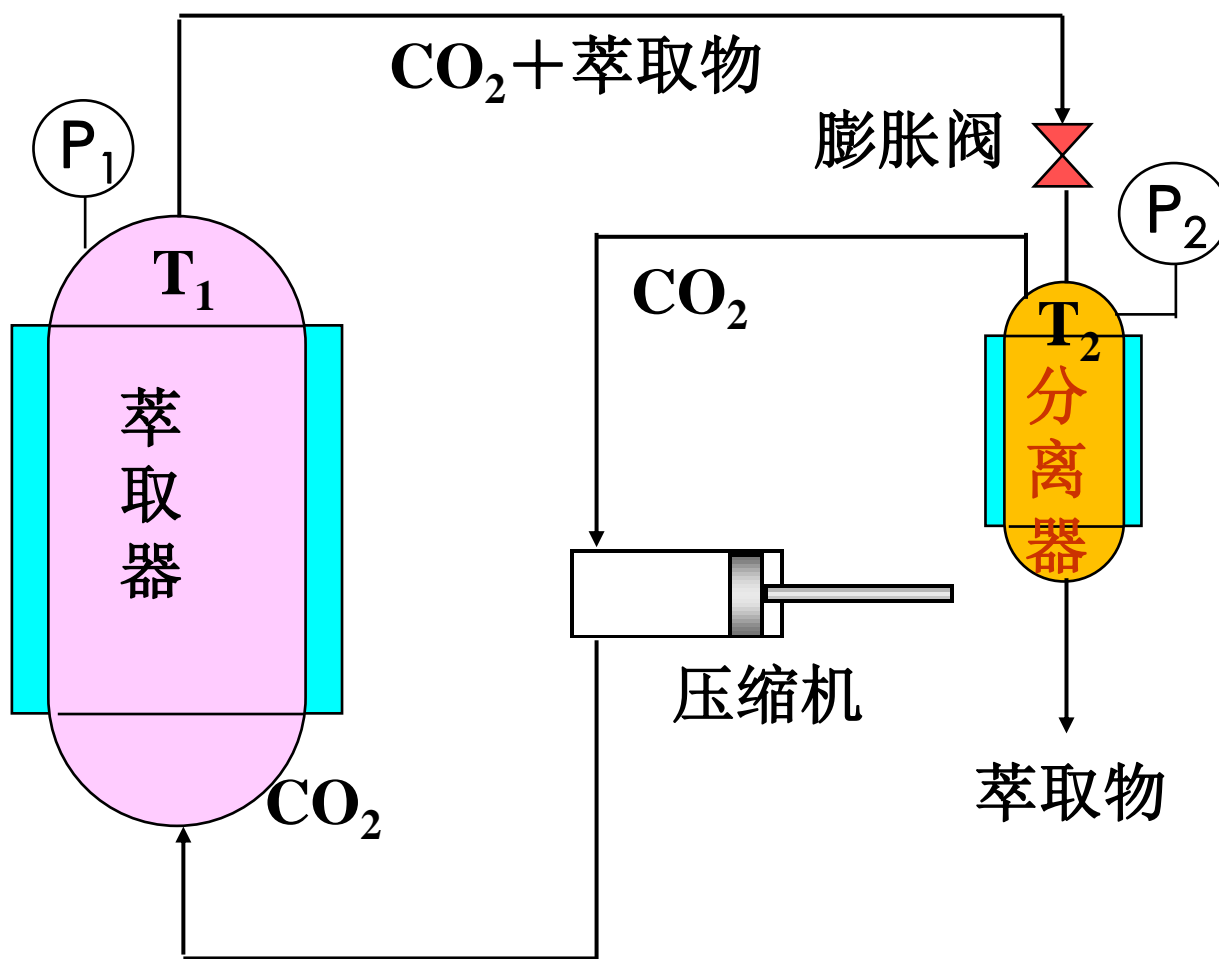
(d) 惰性气体法,  $p_1 = p_2, T_1 = T_2$

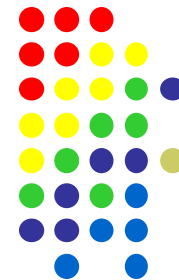
## 常见超临界流体萃取流程



## 3.4.5 超临界流体萃取工艺

等温（变压）法:  $T_1 \approx T_2$   $P_1 > P_2$

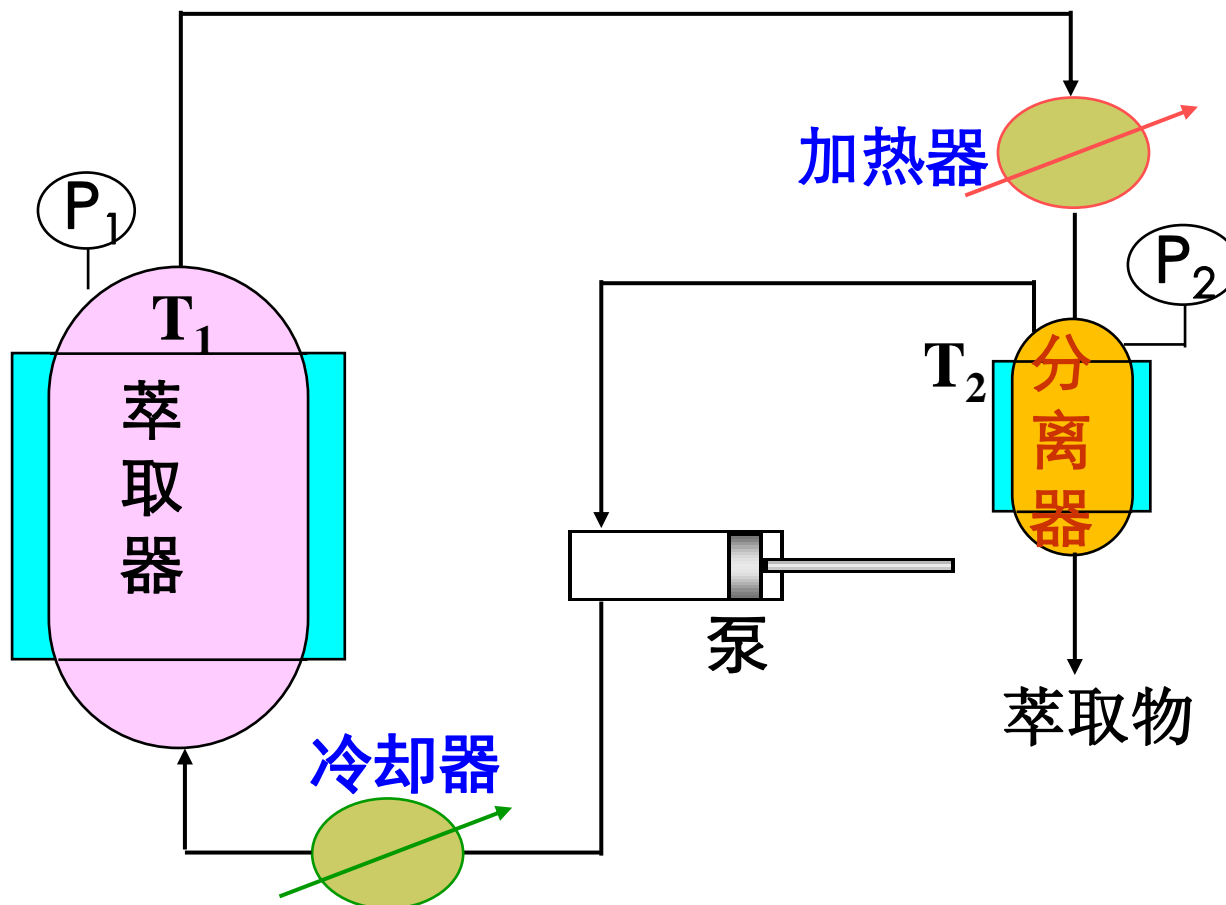




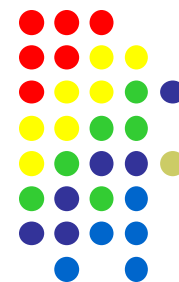
## 3.4.5 超临界流体萃取工艺

等压（变温）法:  $P_1 \approx P_2$

$T_1 < T_2$ （若溶解度随温度升高而降低）

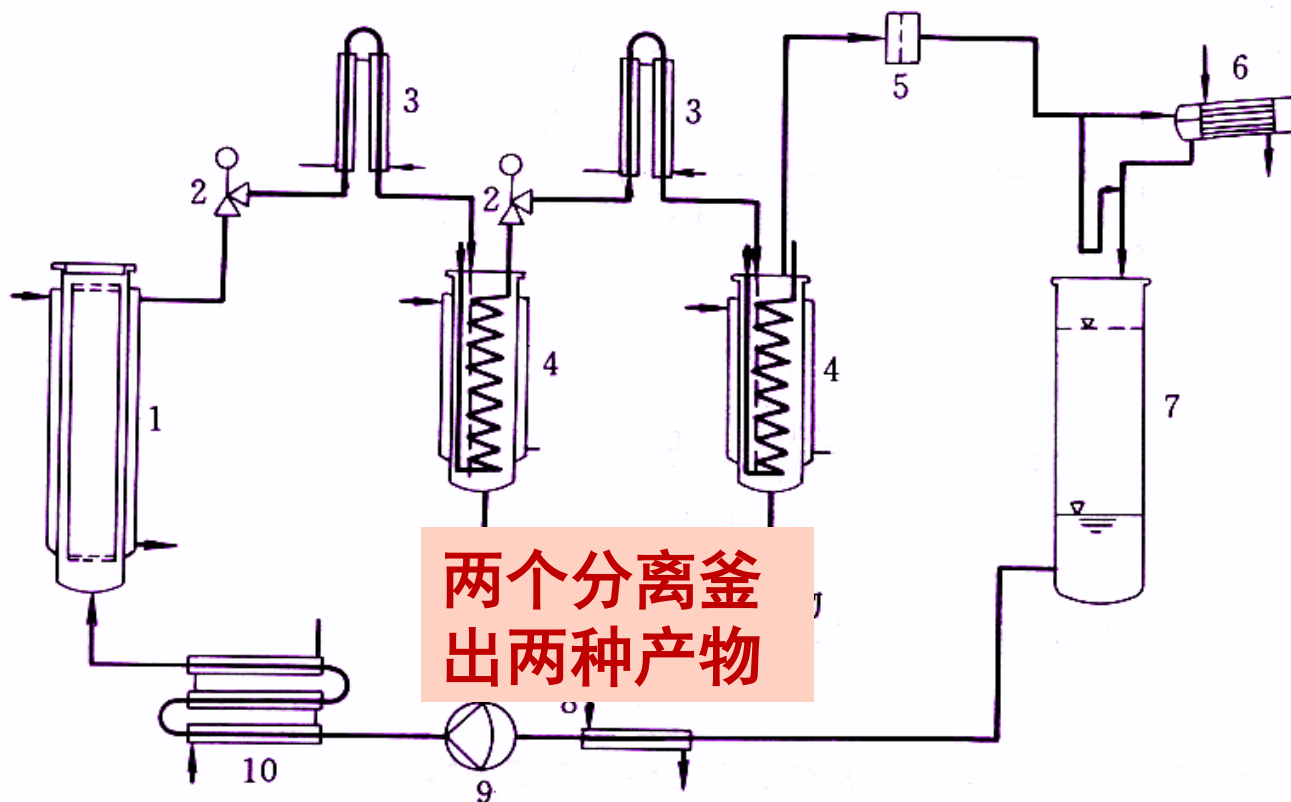






## 3.4.5 超临界流体萃取工艺

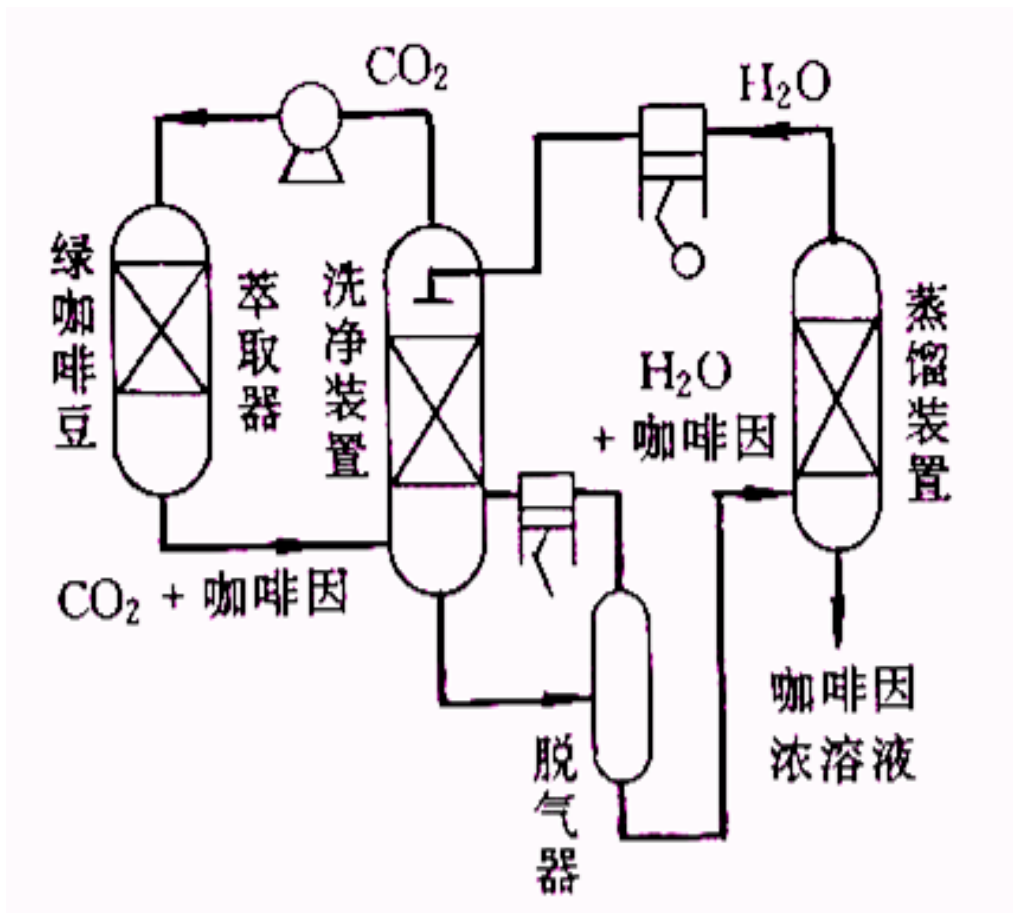
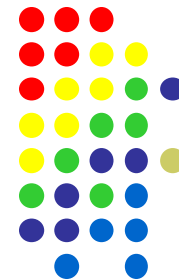
### 变温变压法:



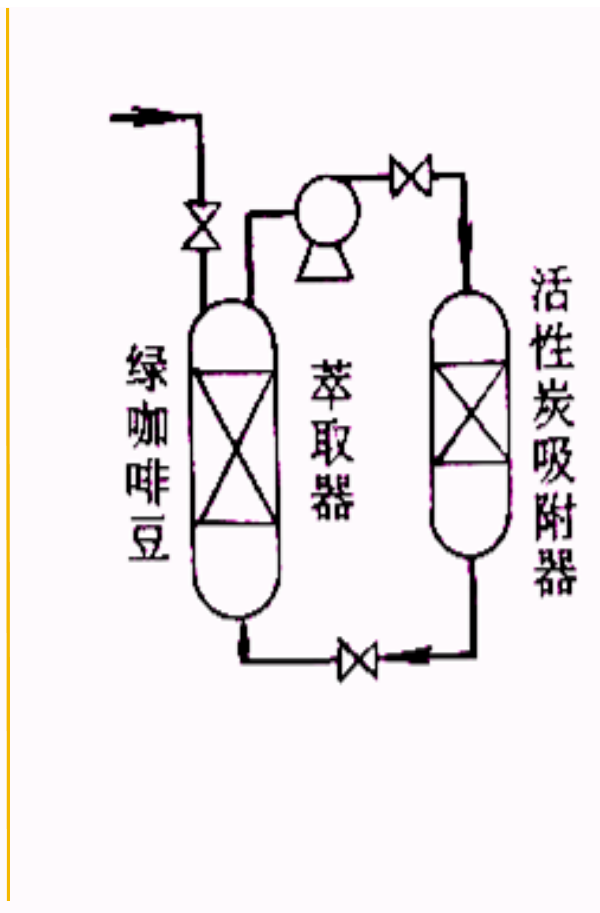
固体物料超临界  $\text{CO}_2$  萃取工业化流程

1—萃取釜；2—减压阀；3—热交换器；4—分离釜；5—过滤器；  
6—冷凝器；7— $\text{CO}_2$  贮罐；8—预冷器；9—加压泵；10—预热器

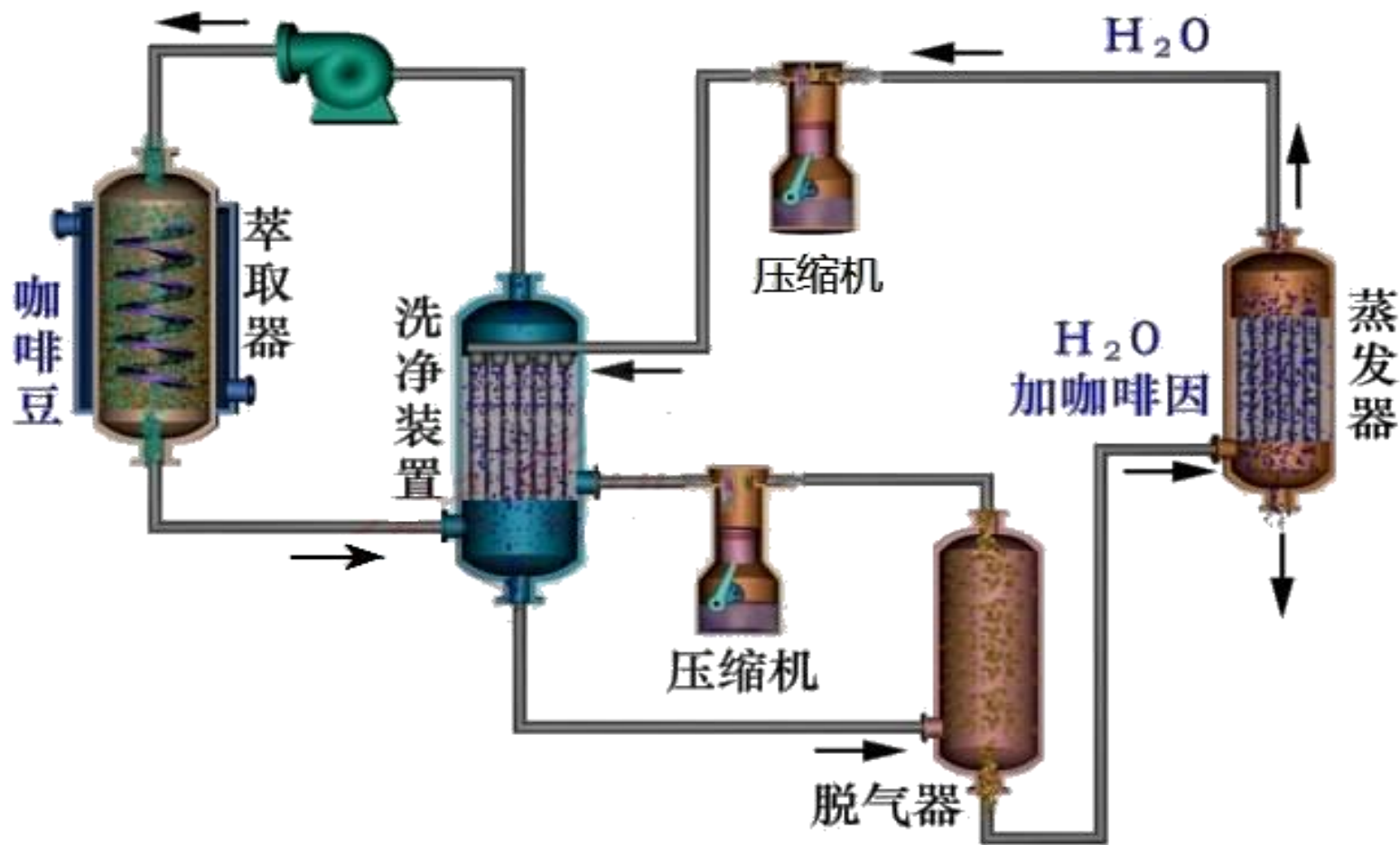
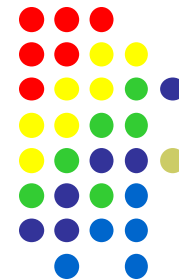
# 吸收或吸附法



吸收法



吸附法



超临界CO<sub>2</sub>脱除咖啡豆中的咖啡因流程图

压缩机



萃取釜



制冷MVC-760L

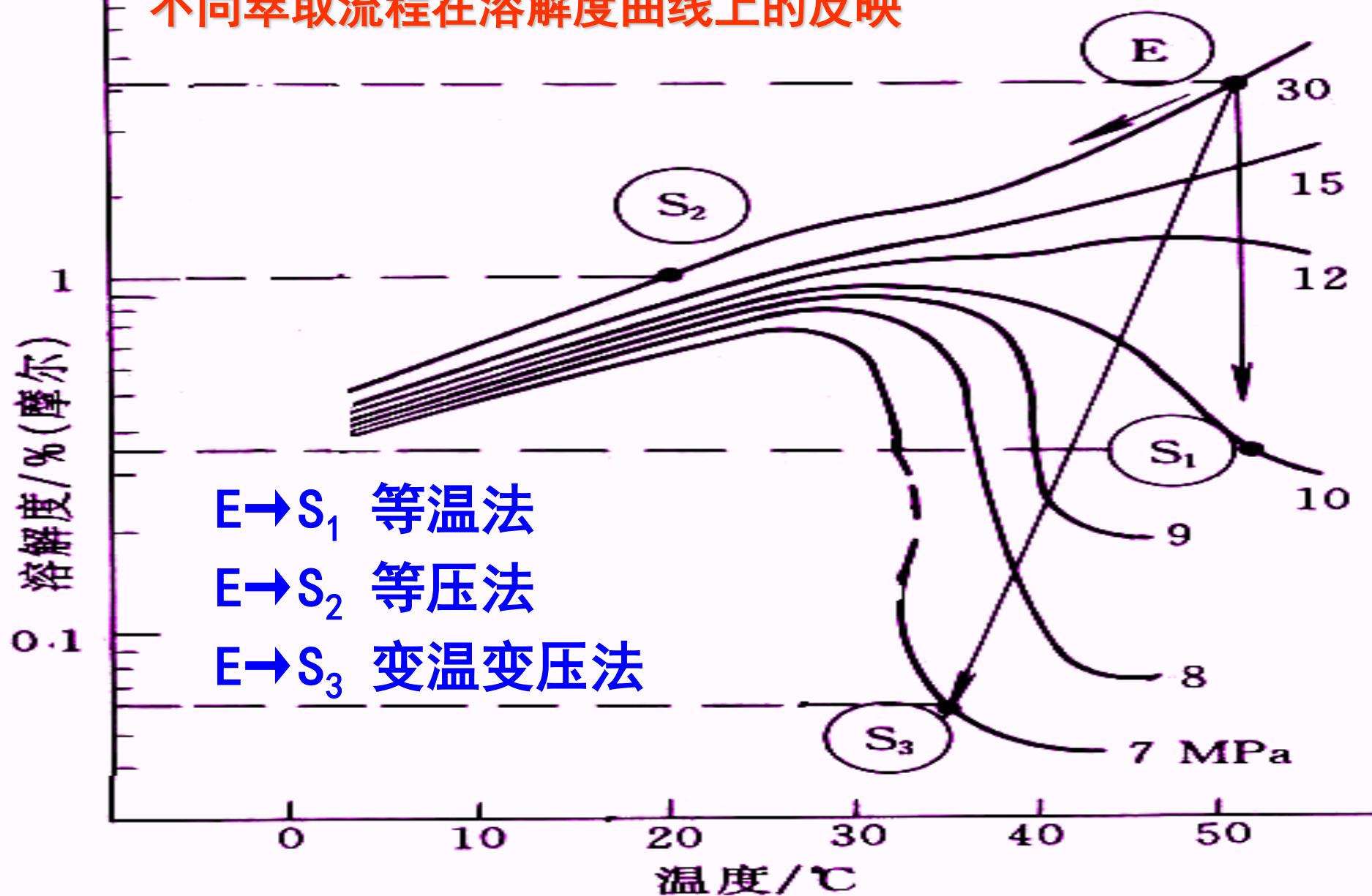


二氧化碳循环泵





## 不同萃取流程在溶解度曲线上的反映

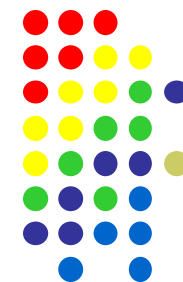


$E \rightarrow S_1$  等温法

$E \rightarrow S_2$  等压法

$E \rightarrow S_3$  变温变压法

萘在超临界  $\text{CO}_2$  中溶解度等压线



# 工业化超 临界CO<sub>2</sub> 萃取设备



南通市华安超临界萃取有限公司



SFC-8000

PSFC-15/20

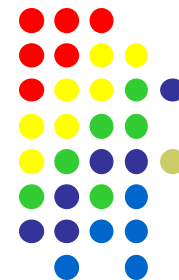
SFE-1020

3 × 300 升

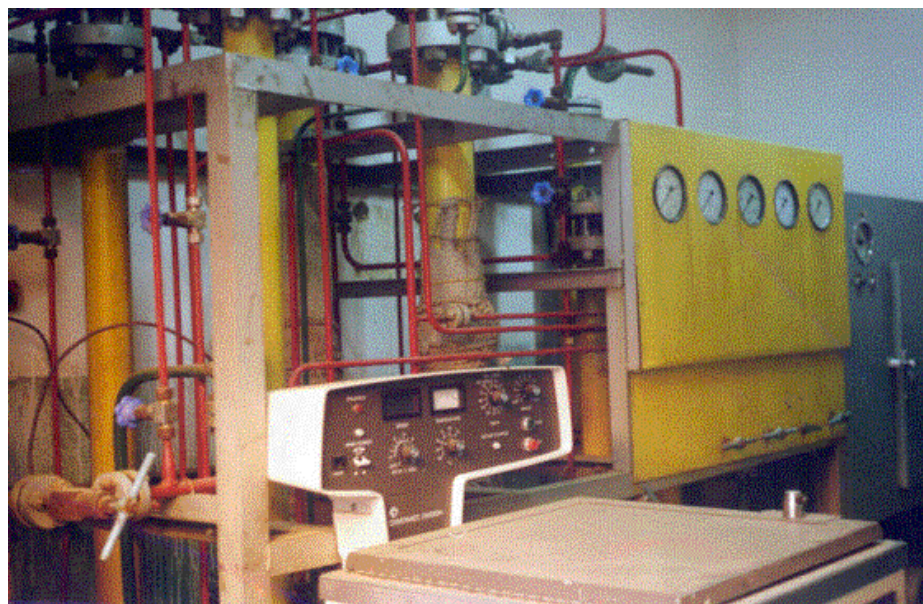
3 × 600 升

3 × 1500 升

3 × 3500 升



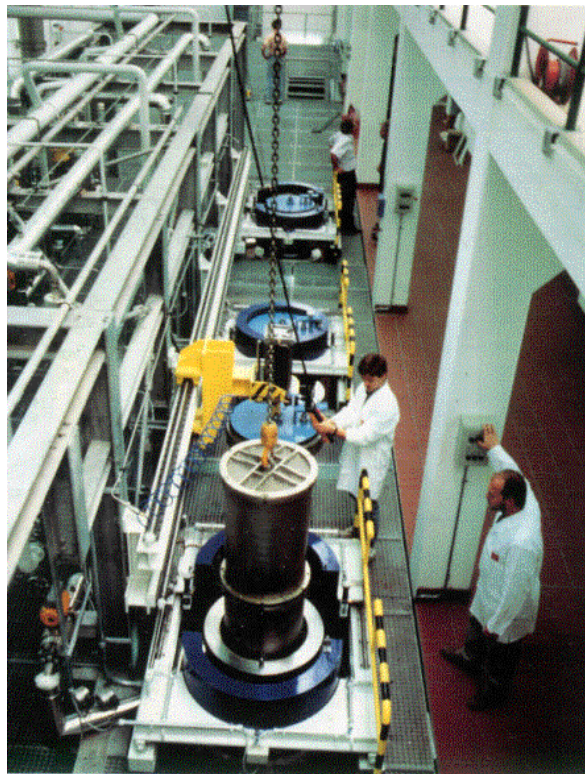
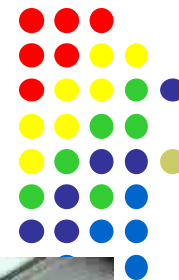
北京天安嘉华超临界科技  
发展有限公司



云南亚太致兴生物工程研究所



# 德国伍德公司



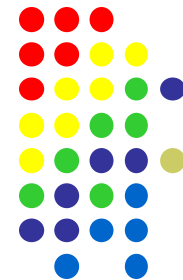
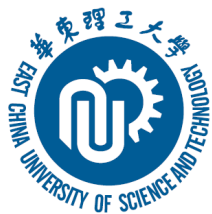
## 银广厦

1998年引进德国伍德公司的 $3 \times 500\text{L}$ 的设备

1999年引进德国伍德公司的 $6 \times 1500\text{L}$ 的设备

2000年引进德国伍德公司的 $3 \times 3500\text{L}$ 的设备





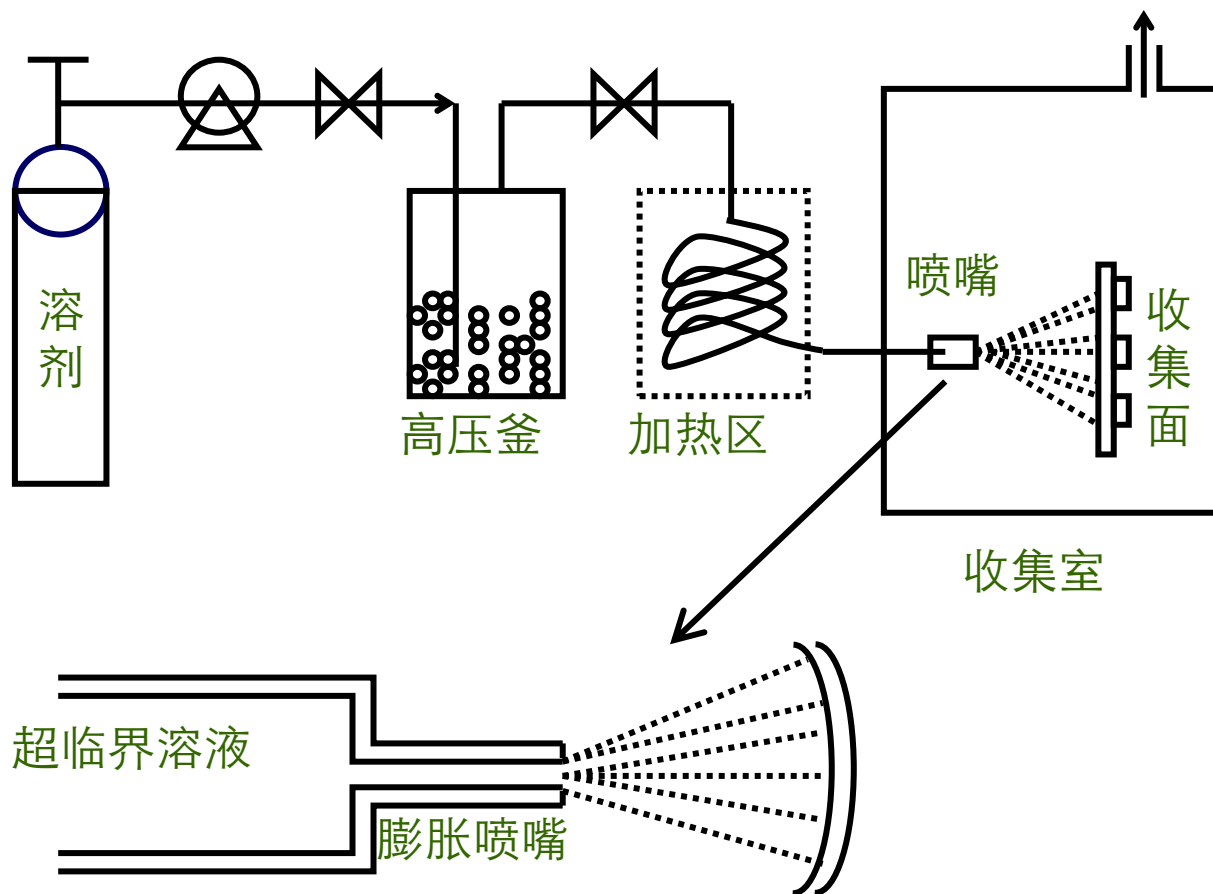
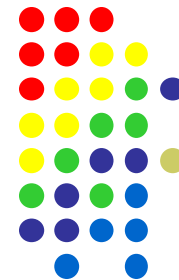
## 3.4.6 其他新技术

---

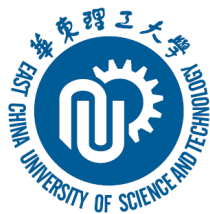
超临界溶液快速膨胀技术 (**RESS**)

气体抗溶剂结晶 (**GAS**) 技术

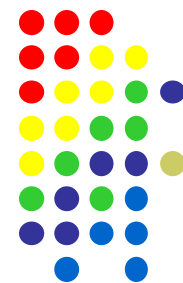
# 超临界溶液快速膨胀技术 (RESS)



超临界溶液快速膨胀技术制备微粒原理

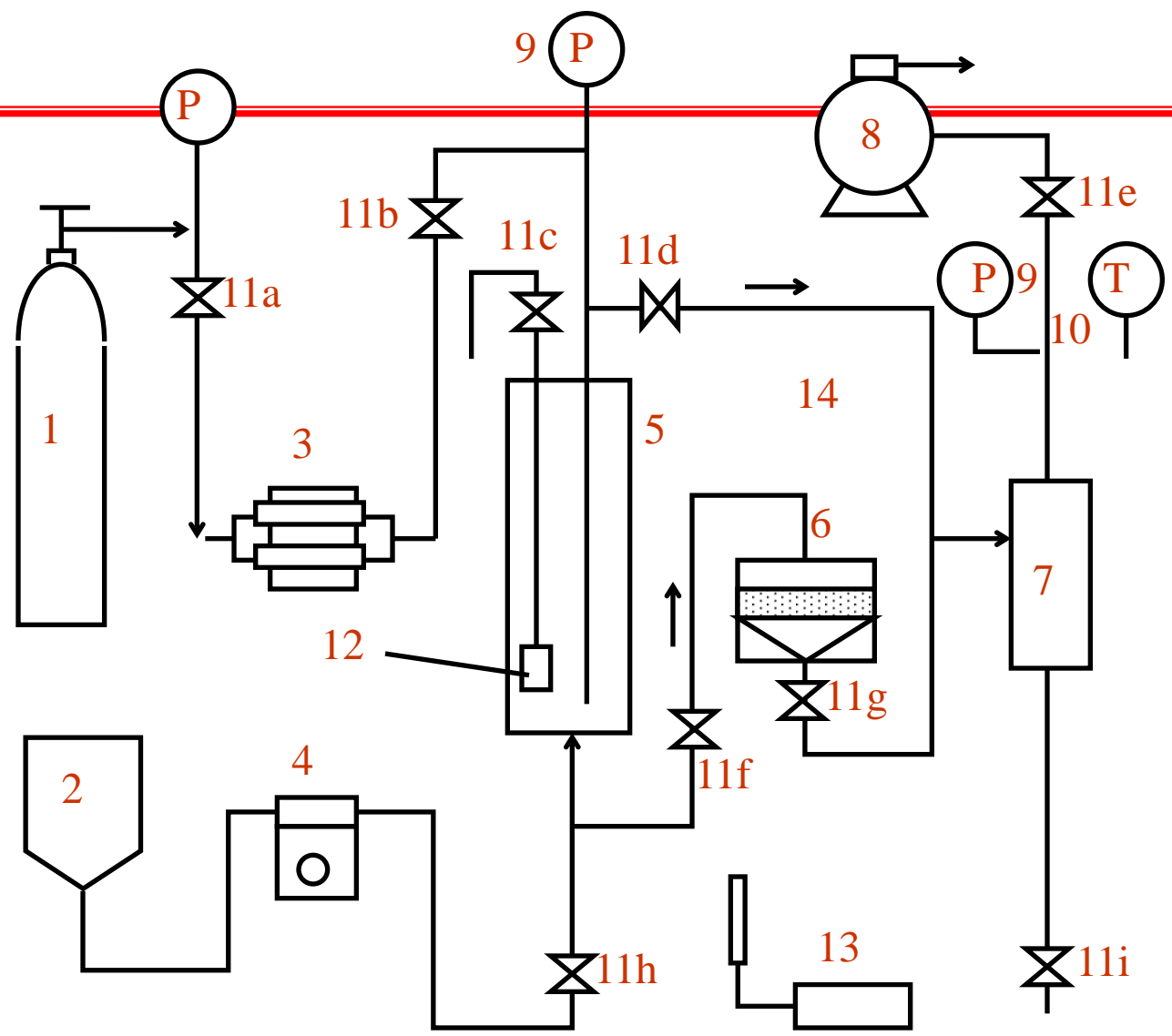
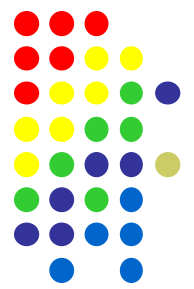


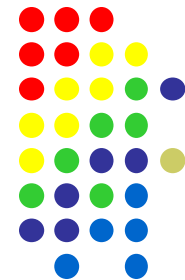
# 气体抗溶剂结晶（GAS）技术



**原理：**当高压气体溶入含有溶质的溶液相内，使其中的溶剂发生迅速膨胀，于是大大降低了溶质在其中的溶解度，导致该溶质的快速结晶析出。

**优点：**该膨胀液体与常压下的液体相比，具有更高的扩散系数和更低的粘度，因此用GAS法得到的结晶中**溶剂含量**比传统法要**少**的多，大大提高了结晶的纯度。





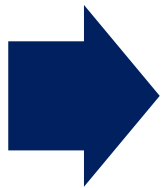
## 3.4.7 超临界流体萃取技术应用

环境科学



超临界水为有害物质和有害材料的处理提供了特殊的介质

生物技术



在蛋白质的提取和加工、细胞破碎中的应用

工程方面

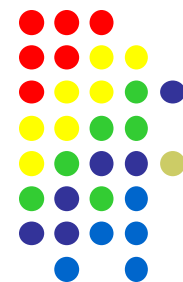


环境友好的超临界流体取代有害有机溶剂，使反应效率更高

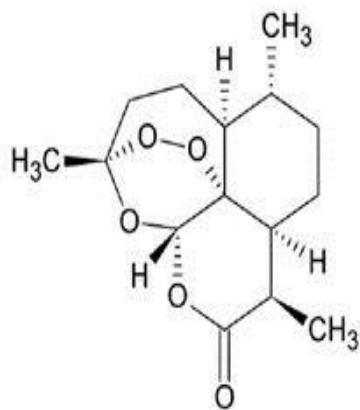
材料科学



聚合物材料加工、不同微粒的制备、药物的包封、多孔材料的制备



## 例2 抗疟新药青蒿素的发现

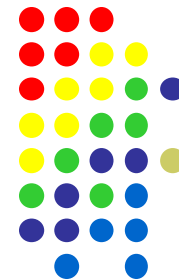


黄花蒿茎叶



倍半萜内酯

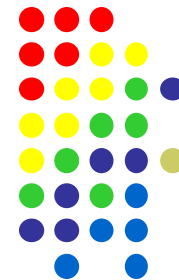
过程	事件
立项	1967年，中国疟疾研究项目立项，称为523项目
筛选	历经380多次鼠疟筛选，1971年中药青蒿提取物筛选成功，1972年分离得到青蒿素单体
诞生	1973年，经临床试验，抗疟新药青蒿素诞生
推广	1981年，世界卫生组织主办“青蒿素”国际会议
认可	1986年青蒿素获得新药证书
发展	1992年，发明出双氢青蒿素，获国家一类新药证书
获奖	2015年，中国女药学家屠呦呦因创制新型抗疟药青蒿素和双氢青蒿素的贡献，与另两位科学家共享2015年度诺贝尔生理学或医学奖。



“青蒿一握，  
以水二升渍，  
绞取汁，尽  
服之”。

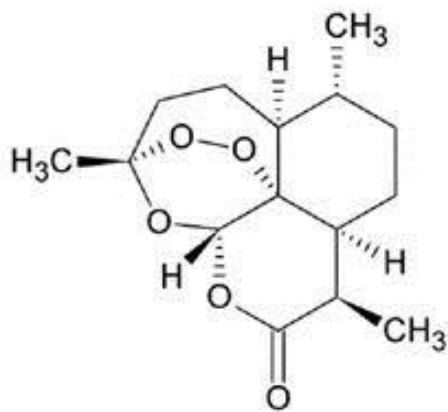
**屠呦呦：** 青蒿素是中医药给世界的一份礼物。

- ◆ 从青蒿里面找到青蒿素很难，但全国‘523’团队证明了‘只要努力就会有收获’的道理。
- ◆ 青蒿素精神



## 青蒿素的传统提取工艺

黄花蒿茎叶干燥 → 破碎 → 有机溶剂萃取 → 柱层析 → 青蒿素

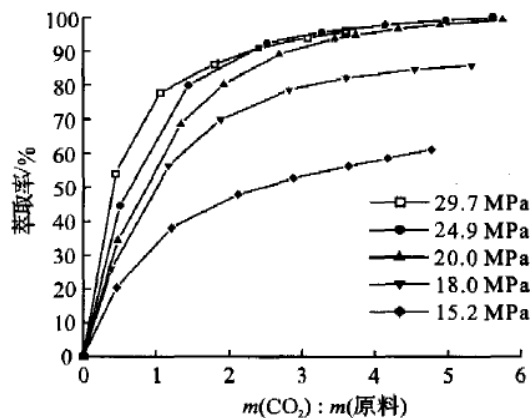




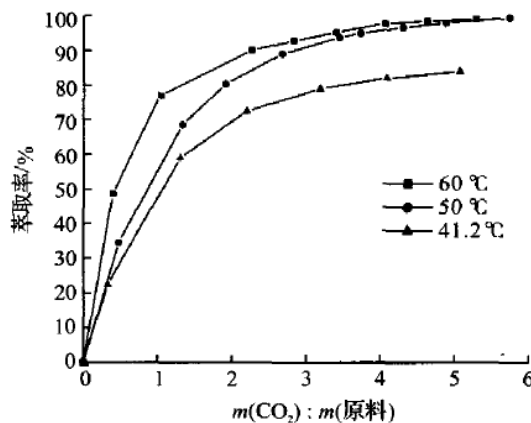


# 青蒿素的超临界流体萃取工艺

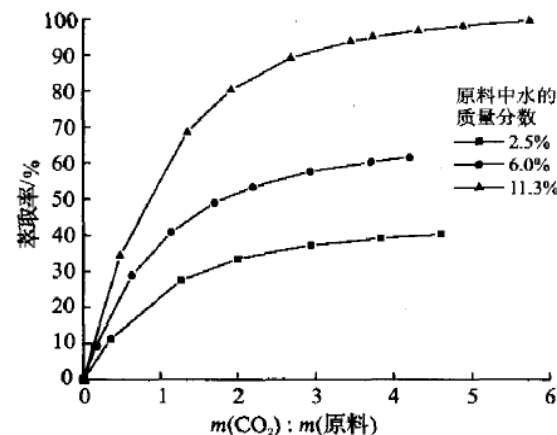
黄花蒿茎叶干燥 → 破碎 → CO<sub>2</sub>超临界流体萃取 → 柱层析 → 青蒿素



萃取压力影响

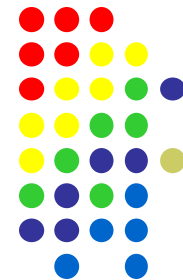


萃取温度影响



原料含水量影响

萃取压力20 MPa，萃取温度50℃，萃取4 h，  
萃取率达到95%以上，萃取物纯度在15%以上。



## 3.4.7 超临界流体萃取技术应用

- 中草药有效成分的提取

超临界CO<sub>2</sub>萃取能够用于挥发油、生物碱、类黄酮、香豆素和木脂素、糖苷等多种中草药有效成分提取

- 药物化学成分分析

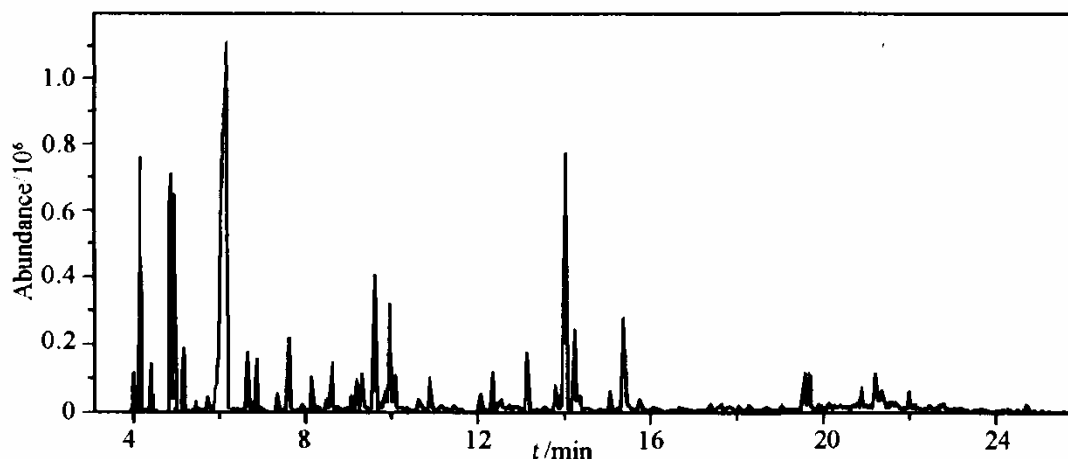
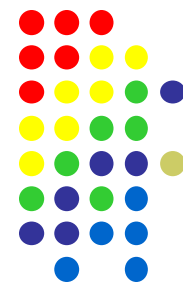


图1 香叶挥发油总离子流图

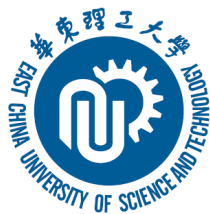
Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile components from *Lindera communis* Hemsl.



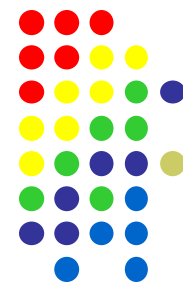
## 3.4.7 超临界流体萃取技术应用

### 不同提取方法对蜡梅挥发油成分的影响

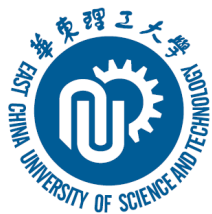
提取方法 组分名	水蒸气蒸馏法	有机溶剂提取法	超临界流体萃取法
芳樟醇	4.42%	10.13%	9.94%
榄香醇	11.01%	7.10%	15.47%
$\beta$ -榄香烯	3.32%	3.79%	4.05%
$\delta$ -杜松烯	2.98%	2.61%	3.05%
(+)-epi-二环 倍半水芹烯	0.72%	1.11%	1.09%



# 展 望

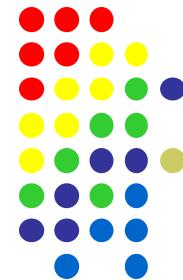


- 应用范围扩展到水溶液体系，在极性、大分子中药成分提取中应用
- 超临界流体萃取和其他分离操作的联用
- 复方中药的研究
- 加强分析型超临界流体萃取或超临界色谱的应用
- 超临界流体逆流萃取和分馏萃取的研究
- 超临界条件下的反应
- 超临界流体技术的基础理论研究
- 开发工业规模的萃取设备。

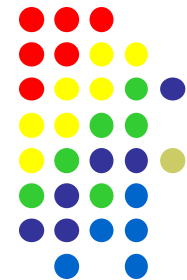


# 思考题

---



- 超临界流体萃取原理是什么？
- 影响超临界流体萃取的因素有哪些？
- 夹带剂的作用是什么？



## 3.5 其他萃取技术

# 分散液液微萃取技术

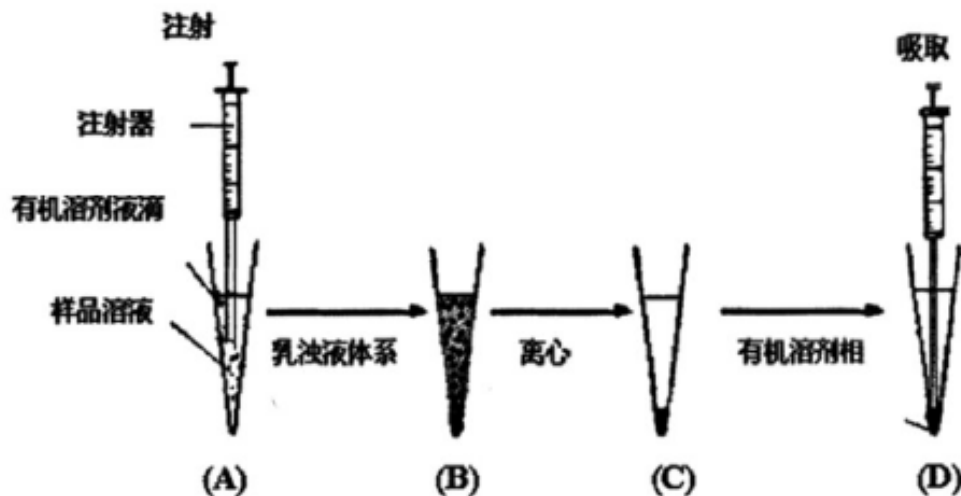
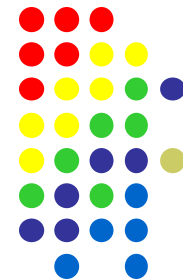


图1 分散液液微萃取的操作步骤

- A:** 将含有萃取剂和分散剂的混合溶液快速注入到装有样品溶液的离心管中，形成乳浊液；
- B:** 萃取剂在分散剂的作用下形成无数微滴，大大增加了萃取剂与样品溶液之间的接触面积，使萃取过程快速达到平衡；
- C:** 对形成的乳浊液进行离心分层，使萃取剂沉积到底部并收集沉积相；
- D:** 用微量注射器吸取一定量的萃取相后进样分析。

# 分散液液微萃取技术

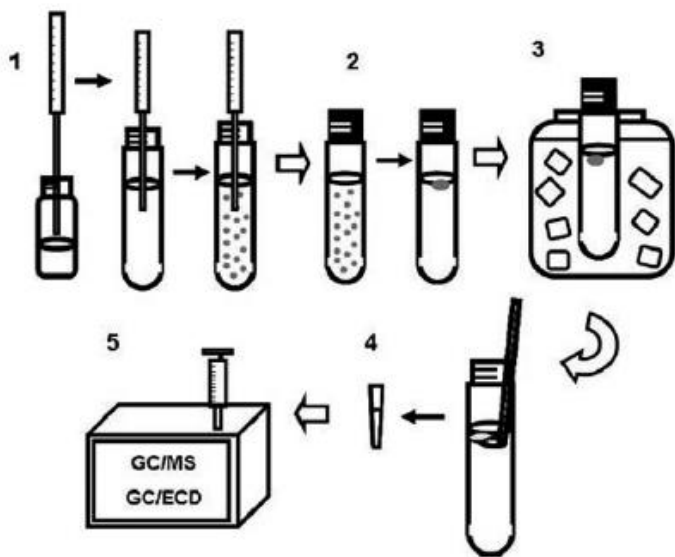
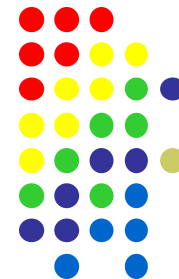


图2 有机悬浮液滴固化分散液液微萃取(DLLME-SFO)的萃取装置图

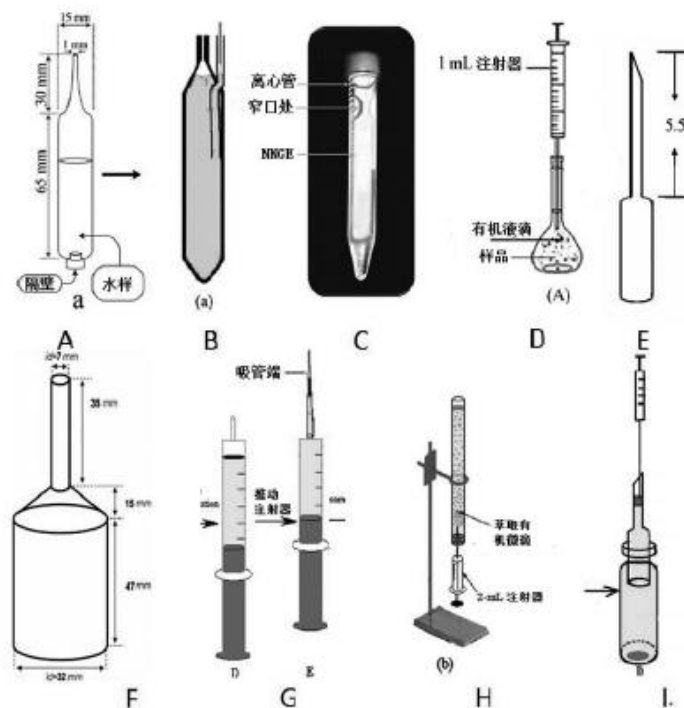
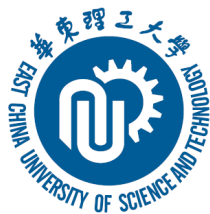


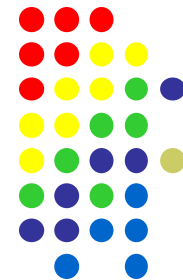
图3 自制提取装置

使用熔点接近室温( $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ )，密度比水小的有机化合物为萃取剂，萃取完成后将悬浮于水相上层的有机相经冰水浴冷却后固化，取出后在室温下融化即可直接进样分析





# 浊点萃取法



以表面活性剂胶束水溶液的增溶特性和浊点（非离子表面活性剂均匀胶束溶液发生相分离的温度）现象为基础,通过改变如温度、盐浓度等操作条件引发相分离,将疏水性物质与亲水性物质分离。

采用非离子型表面活性剂( $C_{12}E_{10}$ 浓度为 $5g L^{-1}$ 、 $Na_2SO_4$ 浓度为 $120g L^{-1}$ 时,在 $35^{\circ}C$  , 有机磷农药甲基对硫磷和辛硫磷富集倍数最高分别可达**95**和**97**,萃取率也可达到**90%**以上。

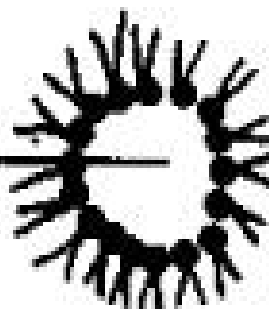
# 胶束和反胶束萃取

水



(a) 正常胶束

极性核



有机溶剂

(b) 反胶束



蛋白质



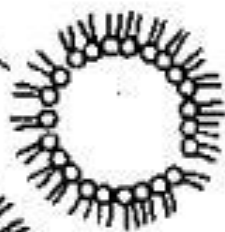
极性头



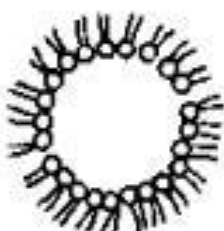
非极性尾

水

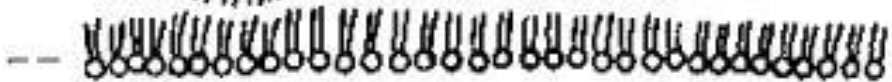
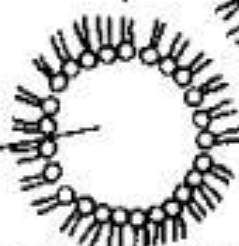
反胶团



有机相



微水相



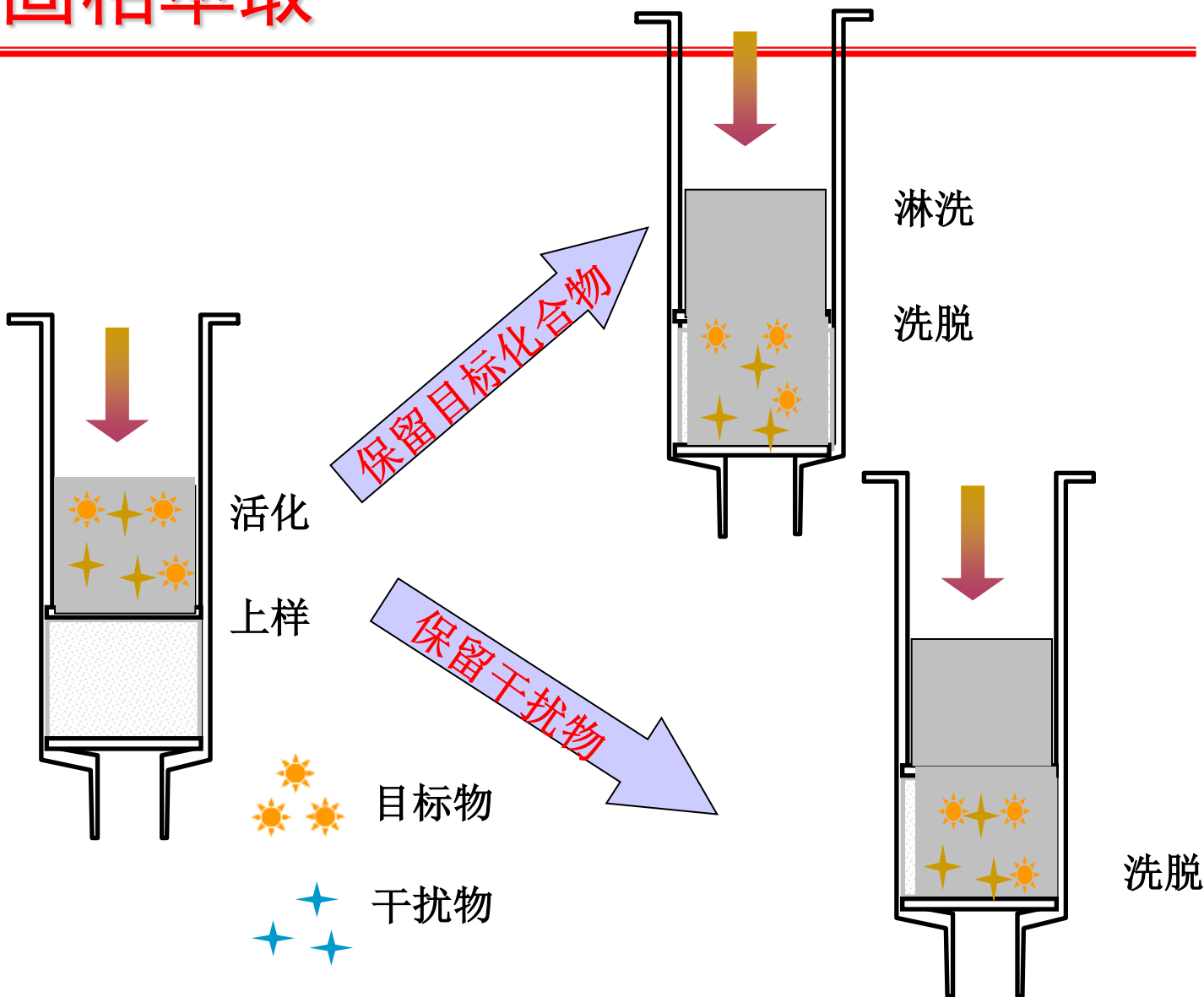
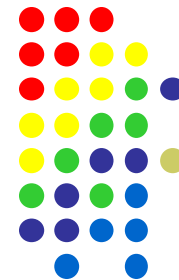
水相

反胶束



油

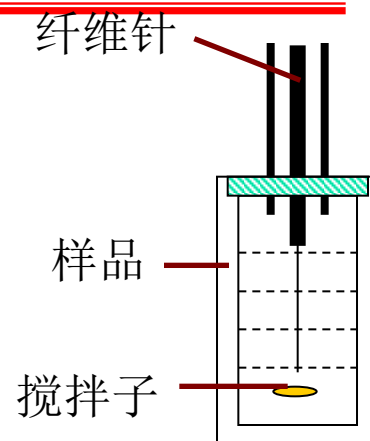
# 固相萃取



# 固相微萃取 (SPME)

solid phase microextraction

- SPME装置类似色谱进样针，针头（石英纤维头）外表面涂有高分子涂层，有机分析物遵循“相似相溶”原理被萃取富集到固相涂层。
- Fiber SPME（**纤维针式SPME**）。
- SPME通常与色谱在线联用。是**集进样、萃取、浓缩功能于一体**的样品前处理技术。



**Fiber-SPME**

