



大型超临界 CO₂ 流体萃取装置的设计与开发*

□孙太林** 宋泽耀 (贵州航天乌江机电设备有限责任公司 遵义 563003)

葛发欢** (中药提取分离过程现代化国家工程研究中心 广州 510240)

冉启军 (贵州航天乌江机电设备有限责任公司 遵义 563003)

摘 要:超临界 CO₂ 流体萃取技术已广泛应用于天然产物的提取,成为中药现代化的关键技术之一,在中药新药的开发及中药生产中获得了成功的应用,并取得了良好的效果。本文主要报道了大型中药超临界 CO₂ 流体萃取装置的设计与开发,着重讨论了超临界 CO₂ 流体萃取装置中关键设备提取、分离容器的设计要点以及工业化装置开发应用过程中要解决的问题。设计与开发的大型超临界 CO₂ 萃取装置已广泛应用于天然产物的提取及中药生产中。

关键词:超临界 CO₂ 流体装备 设计 开发

自从超临界流体萃取技术走出了实验室,开始了工业化应用过程以来,随着近 20 多年来的发展与工业化装置的建立,已逐步走向成熟。经各行业的推动,超临界流体萃取分离技术已被人们所公认,并广泛应用于医药、保健品、食品、香料、石油化工等领域。在现代中药的研究开发及产业化应用方面也越来越多,已成为中药现代化的关键技术之一。我国工业化装置的日益发展,标志着超临界流体萃取应用技术已进入国际先进行列。

我国超临界流体萃取装置与从国外引进的工业化装置相比,国内大部分企业生产的超临界流体萃取装置,其设备结构、流程、自动化控制精度等都还有一定差距,执行机构一般为手动控制或局部自动

控制,中小型装置几乎没有采用自动控制。因此,研究流程优化、结构合理安全、自动化程度高的大型超临界 CO₂ 萃取装置,将有助于保证高压容器装置的生产安全、产品优质高产,提高经济效益和劳动生产率,节约能源,改善劳动条件和保护环境。

一、超临界 CO₂ 流体萃取工艺设备

超临界 CO₂ 萃取装置是多项技术的集合,它包括机械结构、压力容器、管道阀门、仪器仪表、电气控制和化工工艺等。在中小型设备中,装置的结构简单、体积小,实验室设备的设计、制作较为简单。而大型工业化装置的设计复杂,工业化装置要求能有连续装填物料、连续萃取的功能,在溶剂的使用方面,还要求能回收 CO₂ 尾气,进行循环使用,以降低成本、提高效率。因此,在设计大型工业化装置中因工

收稿日期:2009-11-27

修回日期:2009-12-19

* 国家科技部等 14 个部委和广东省人民政府共同主办的“2009'传统医药国际科技大会暨博览会”同期活动五——“现代中药制药装备研究开发论坛”推荐论文;科技部科技创新基金项目、国家火炬计划项目(2004EB041130):超临界流体技术及其成套装备,负责人:宋泽耀。

* 联系人:孙太林,副总工程师,高级工程师,主要研究方向:超临界流体技术装备的研究和设计,Tel:0852-8691062,E-mail:suntll@126.com;葛发欢,教授,硕士生导师,主要研究方向:天然药物及超临界 CO₂ 萃取技术在中草药中的应用研究与开发,Tel:020-844442256,E-mail:gefahuan@163.com。

艺参数的放大,系统的结构相应放大,系统内的换热装置要求也增大,无法借鉴小装置的结构与系统控制流程,必须按国家标准进行设计。综合国外一些发达国家的工业化装置,如:德国 KRUPP-UHDE 公司、意大利 FEDIGANO 公司、奥地利奥星公司的技术后,我们研究制定了适合我国企业运行标准的超临界流体萃取装置的设计、制造企业标准,一是容器开启要快速;二是开盖充分满足物料桶的进出装卸料;三是针对不同装备采用卡箍式、滑块式、活塞式容器的开盖结构;整体结构简单便于操作,并定格为发展超临界 CO_2 萃取装置,必须采用计算机监控的控制系统。

在超临界流体萃取装置中,以萃取容器、分离容器为系统的关键设备,动力系统中以供给溶剂的泵为重要组成部分,系统中的溶剂储存、管道输送、阀门、安全装置、热交换系统、电控系统为装置的辅助系统。在设计超临界流体萃取装置时须确定提取物的原料年处理量、物料的堆积比,通常工业化的装置一般系统设计压力为 3bar,但也有达到 50bar 以上压力的通用装置。因此,根据上述条件确定萃取容器、分离容器的设计方案。

目前,萃取容器与分离容器采用的热循环系统是国际通用的一种,如:水夹套形式,但也有采用电加热形式的小型设备。在萃取容器与分离容器的外层加装水夹套,小型设备有电加热带以保证系统等温法的提取手段。同时在冷循环系统中加装水夹套,如:预冷器、中间储罐等使冷冻水通过以便降低系统 CO_2 温度,使 CO_2 保持液体状态。单层水夹套外层用橡塑保温材料的结构可以得到比较好的效果。

二、工业化装置中萃取容器、分离容器的设计

1. 设计及相关计算依据

在超临界流体萃取装置中,进行萃取、分离等压力容器设计时,依据《GB150 钢制压力容器》与《固定式压力容器安全监察规程》,参考《JB4732 钢制压力容器-分析计算标准》确定容器的使用介质、工作参数、温度、压力等,选用制造容器的材料,设计

容器形式,超临界流体萃取装置中因配置预冷器、加热器等换热装置,所以还必须根据《GB151 管壳式换热器》等标准进行设计。除可参考一般高压容器的设计要点外,换热器设计还须对封头、筒体、管程、壳程等结构的形式进行计算:根据设计形式按标准校验筒体壁厚、封头厚度、开孔补强及材料的厚度,确定容器的焊缝形式,同时设定焊缝系数,腐蚀裕度等参数。有条件时可将设计要求数输入过程强度设计软件 SW6-98 使需要的参数自动生成(见图 1)。

2. 萃取容器与分离容器筒体与管口图的结构设计

本文以早期萃取装置中的滑块式萃取容器为例,在设计时采用 1:6 的长径比设计筒体,底部采用椭圆平底封头,上部为滑块式快开结构,特点为结构紧凑,连锁装置安全可靠,密封效果好。下图为萃取釜筒体与管口图(见图 2)。

图中省略了容器的管口表,萃取容器的结构是由筒体、上下封头及加套、管口组成,在筒体计算软件中可看到筒体的计算厚度以及验算结果。在容器的底部下封头的设计与分离容器的设计型式上是相同的两者可以借鉴。上下管口主要考虑溶剂的进出而设定,同时考虑与输送管道的连接。

3. 分离容器(解析釜)的设计计算

分离容器的设计:根据不同的物种,设计时采用的长径比也是不同的,脂溶性物质的分离容器一般



图 1 压力容器筒体计算软件

采用 1:6 的长径比,而液体类的分离设计采用 1:10 以上的长径比较好。颗粒粗大的固体物料一般多采用 1:5 以下的长径比,因为,此时对溶质的溶解较为容易,分离也容易(见图 3)。

下部 C 口为提取物的出口,侧面为循环气体的出口,上部中心管路为二氧化碳气体的入口。分离容器设计与萃取容器基本相同,不同的是上封头为法兰结构(见图 4),计算采用 GB150 推荐的相关数学模型公式计算法兰密封盖厚度。计算公式见(1)和(2)。

$$\delta_{p1}=D_g=\sqrt{\frac{1.78W a.Sa.Pc}{Pc.DGV[\sigma]}} \text{ mm} \quad (1)$$

$$\delta_{p1}=D_g=\sqrt{0.3+\frac{1.78W a.Sa.Pc}{Pc.DGV[\sigma]}} \cdot \frac{Pc}{V[\sigma]_r} \text{ mm} \quad (2)$$

其中: D_g 为平盖直径, pc --- MPa. 为计算压力, D 为初定直径, GV 为平盖开孔削弱系数, $[\sigma]$ 为材料的许用应力值, Wa 为预紧状态与操作状态时的螺栓设计载荷, Sa 一般可忽略, 根据以上公式确定计算厚度与名义厚度。

4. 容器的圆形平盖设计

萃取与分离的下封头均采用了圆形封头, 与筒体焊接处按标准为一段直径 >50mm。连接圆弧 R 处的底平面应有一定的斜度, 以便提取物的流动与排污。以分离釜为典型的计算(见图 5)。

采用平盖封头与美国《ASME—锅炉压力容器规范》相同的 GB150 推荐的相关数学模型公式:

$$\delta p=D_g=\sqrt{\frac{K P c}{[\sigma]}} t \phi \quad (3)$$

其中: D_g 为设计直径, t 为本产品适应的温度, 对于奥氏体不锈钢不宜采用较高温度。 ϕ 为焊接系数, pc 为计算压力, K 为平盖系数, $[\sigma]$ 为设计、试验温度的许用应力。

5. 萃取装置上封头与压盖结构设计

本装置系列中, 萃取装置的快开结构采用 3 种形式: 滑块式、卡箍式和活塞式。早期设计的滑块式密封压盖其结构简单、操作灵活, 安全可靠。在相同容积的萃取容器中占地面积小, 不需要非常庞大的执行机构。滑块设计采用两种开闭状态的尺寸圆弧, 当滑块缩回是最小外径圆弧与压盖相同, 工作状态时滑块伸出外径圆弧与萃取釜上端凹槽结合, 弧形一致, 滑块端面与容器的凹槽轴向端面受轴向压力结合后, 面积均匀, 所产生的弯矩也同时作用在轴向端面上。当筒内压力增大时所受轴向剪切力、弯矩力也越大, 压盖在密封件的配合下所承受的密封性也越好。

快开结构设计必须与分析计算结合, 将设计的图形在计算机中的有限元应力分析软件的辅助分析计算下, 经过完全的校核后才能实施。

三、大型工业化超临界装置 在中药提取中的应用开发

1. 超临界流体萃取装置发展史简介

虽然超临界流体萃取装置在中药行业应用以来均以非标准的形式出

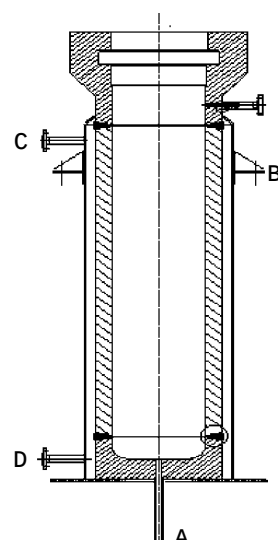


图 2 萃取釜筒体与管口图

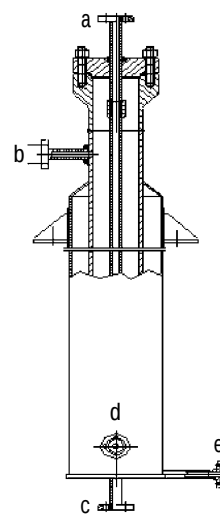


图 3 分离容器图

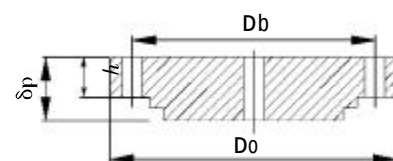


图 4 法兰封头简图

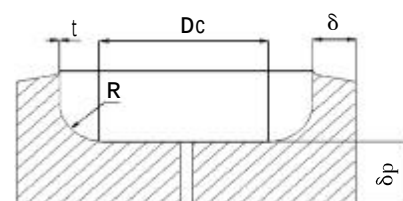


图 5 分离釜圆形平盖简图

现,但是,其本身配套的设备包括压力容器、管道阀门、冷热循环系统、电控仪表都是采用了国家标准、按照化工工艺装备要求设计实施。在 10 多年的工业化发展过程中,国内产、学、研合作机构开发应用了近百套大型工业化超临界流体萃取装置,由单体萃取分离的一萃二分、二萃二分并联运行结构形式,逐渐与国际接轨发展为三萃二分的串联运行的结构形式,既降低了运行成本又提高了提取效率(见图 6、7)。

2. 超临界流体萃取装备存在的问题

早期研究试验采用的一萃二分系统流程是为验证提取参数与工艺放大,根据中药的新药开发要求,在逐步进行中试验证后,专家们进一步研究发展了二萃二分系统流程的中试装置,并在此基础上进行小规模的生产,经过产品的不断推广和应用,规模化大型装置得到了应用。同时装备的使用中也出现了结构与配套设备上的问题。如萃取装置的密封结构和密封材料:

①最早在工业化装置中采用的密封结构形式与小型装置基本相同,为径向密封。通常卡箍式、滑块式、活塞式结构采用轴向密封的较多,所用密封元件材料为氟橡胶、酞晴胶、耐油橡胶以及复合式橡胶密封件。径向密封的密封力是沿容器筒壁的直径方向密封的,这种密封的密封力靠轴向压盖与容器间的间隙来保证的。径向密封时容器筒壁表面加工粗糙度应越高越好,装入罐体后在内部气体作用下,产生的轴向力使密封件向间隙方向挤压,形成的效果非常好,密封质量有保证。采用轴向密封的结构有时在小型装置中应用良好,但在工业化装置中,由于轴向压力过大时,罐体内产生的轴向推力使压盖上升,卡箍锁紧装置有间隙时,产生压盖位移密封效果差,故大型卡箍式密封一般也采用径向密封。

②在上述密封材中,装置采用的多为“O”型密封圈,少量为 U 型骨架密封圈。由于 CO_2 气体的渗透性极强,在超临界状态下,容器中受温度、压力的影响, CO_2 气液混合体极易渗入密封件中,密封件由此发生溶胀,罐体卸载时在膨胀状态下,罐体开启困难,密封件易损坏。即使不损坏也因溶胀率超过 50%,当日内不能再重复使用。经过对多种材料的探索与试验,采用聚氨脂材料制成的密封件其溶胀率小于 10%,而且聚氨脂密封圈材料密度高时在 $\geq 90^\circ\text{C}$ 的溶胀也

较小,可以进行多次重复使用。目前,我们尝试了采用高分子塑料制成的 U 型骨架式萃取釜密封件,其耐磨程度高、耐 CO_2 气体的渗透能力强,使用时间可以延长 6~10 个月性能(见表 1)。彻底解决了超临界萃取装置中密封材料因溶胀、易损等高成本问题,与进口德国 UHDE 公司装置使用的密封件的差距在逐渐缩小。

3. 超临界 CO_2 萃取装备的辅助设备研发

重要配套设备之一的 CO_2 高压柱塞泵,在系统中运行时由变频器控制转速、流量,大型装置中变频

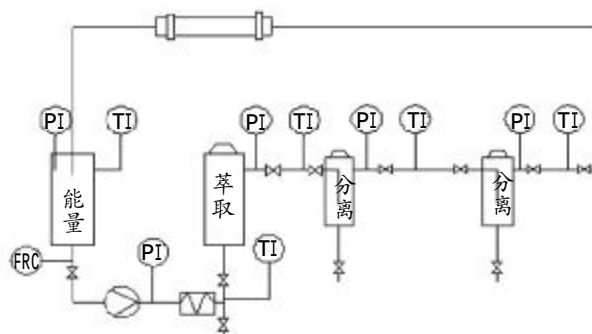


图 6 早期的超临界流体萃取工艺图

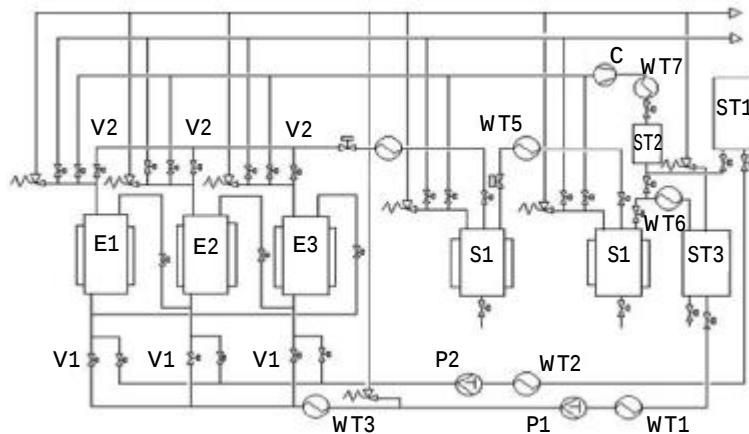


图 7 三萃二分的串联萃取工艺流程图

表 1 密封件性能

项 目	聚胺脂	高分子塑料
硬度(邵氏 A 型)	90~95	185~200
扯断强度(MPa)	45~55	55~65
扯断永久变形(%)	5~20	2
扯断伸长率(%)	650	5
脆性温度不高于($^\circ\text{C}$)	-40	-40
阿克隆磨耗不大于($\text{cm}^3/1.6$)	0.5	0.2
密度(g/cm^3)	1.26	2.6

器与计算机联网,由计算机控制其频率的变化,调节速度、提供 CO₂ 的流量。

一般小型设备作为实验装置都不配备 CO₂ 储罐,同时也不回收 CO₂ 气体,工业化装置中,由于配置了预冷器,按萃取容器的比例增加了 CO₂ 循环储罐。我们研制的超临界 CO₂ 萃取装置中按萃取容器容积的 4~5 倍设定了 CO₂ 循环储罐,有利于系统的正常进行。在等温法萃取的工艺过程中,CO₂ 流体降压流动形成了一个吸热过程,所以,在萃取与分离及分离与分离之间设置了一定容积的加热器,用于保证流体运动时减少温度变化,使等温法萃取的工艺过程中只改变压力而保持温度没有大范围的波动。

在提取辣椒碱与辣椒红色素时,其运行时间一般在 4h 以上,因此,要求装置的中间储罐足够大,由于 CO₂ 流体循环时的节流膨胀作用,标准的换热装置因结构的原因已不能适应装置的需要,在《GB150》的基础上,我们消化吸收国外先进的技术自主研制开发了新型换热装置,满足快速、大流量换热的需求。

4. 研发节能型超临界流体萃取装置

近年来,在研究三萃二分超临界流体萃取装置的基础上,对于如何利用装置降低运行成本,提高物料的处理量、提取率是我们装备制造业与使用单位须共同解决的问题。开发的三萃二分串联式运行方式是成本最低的,同时,也是单位时间内原料处理量最大的。

在设计的自动控制装置中,全部引入了计算机监控,采用 PLC/DCS 等程序控制系统,大量运用信息传感系统、信号比较的调节系统,使用以太网等子站

与总站连接的 PID 运算方式。在提取番茄红素、当归油、姜精油-6 姜稀酚、大蒜精油、雷公藤红素、川芎嗪等药物过程中得到了很好的效果。

四、结束语

经过近 20 多年的发展,超临界流体萃取技术在我国已经完全走出了一条我国自主发展的道路,不仅在脂溶性的药物提取中得到广泛应用,食用香料物质也进行了大量的提取,同时在其他化工行业也广泛应用。尤其是近年来中药现代化的发展发促进了超临界流体萃取技术及装备的进步,由小型手动实验型装置发展到大型工业化装置。我们开发的超临界 CO₂ 流体萃取装置已应用于大蒜油、当归油、番茄红素、厚朴酚、丹参酮、青蒿素、注射用蛋黄卵磷脂、灵芝孢子油、肉桂油、姜酚、沙棘油等有效成分的提取及其相关制剂的生产中。

参考文献

- 1 张镜澄.超临界流体萃取.北京:化学工业出版社,2000.
- 2 廖常初.可编程序控制器的编程方法与工程应用.重庆大学出版社,2001.
- 3 刘欣,银建中,丁信伟.超临界萃取工艺流程与设备的研究现状和发展趋势.化工装备技术,2002.
- 4 钟肇新.可编程序控制器入门教程.广州华南理工大学出版社,1999.
- 5 葛发欢,等.中药现代化与超临界 CO₂ 流体技术的应用.第二届全国超临界流体技术学术及应用研讨会论文集,广州,1998:30~35,天然产物研究与开发,2000,12(3):88~93.
- 6 陈维组.超临界流体萃取的原理和应用.北京:化学工业出版社,2000.
- 7 《GB150 钢制压力容器》、《GB151 管壳式换热器》.北京:标准化出版社,2001.

Design and Development of A Large-scale CO₂ SCFE Plant

Sun Tailin¹, Song Zeyao¹, Ge Fahuan², Ran Qijun¹

(1.Guizhou Space Wujiang Machine and Equipment Co., Ltd., Zunyi 563003, China;

2.National Engineering Research Center Modernization of Extraction and Separation Process of TCM, Guangzhou 510240,China)

Abstract: The CO₂ SCFE technology is an efficient method to extract natural products. As a primary technology for the traditional Chinese medicine (TCM) modernization, it has been widely used in the development of new TCM and the TCM production. This article introduces the design and development of a large-scale CO₂ SCFE plant for the TCM, especially focusing on the critical design requirements of the key equipment in such a plant, the extraction/separation vessels, and the problems to be solved during its development and application.

Keywords: CO₂ SCFE equipment; Design; Development

(责任编辑:李沙沙,责任译审:张立威)