

## 第二章 研究背景與理論介紹

### 2.1 冷媒 R134a

作為冷媒之化合物，其必備的條件是常溫時極易由氣態壓縮成液態，而從液態氣化時能夠吸收大量的熱，達到快速致冷的目的。

#### 2.1.1 冷媒 R134a 的性質

傳統的冷媒多為氟氯碳化物（CFCs），例如Freon113(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>)因為含氯的冷媒分子釋放到大氣中，當到達平流層時，受紫外線照射易產生氯原子自由基而催化破壞臭氧層<sup>9</sup>。自1987年<sup>10</sup>蒙特婁公約訂立以來，全球各國都逐步減少使用CFCs冷媒，並致力於開發新型態的冷媒。氫氟碳化物（HFCs）與氫氯氟碳化物（HCFCs）因結構與物性與CFCs相似而成為主要的取代物質<sup>11</sup>。HFCs因不含氯原子，故對臭氧的破壞力<sup>12</sup>比HCFCs更小。而冷媒R134a (1,1,1,2-tetrafluoroethane)即類屬於HFCs是目前各種空調系統中使用最多的環保冷媒，並廣用於各種噴霧劑中，更取代了早期使用的CFCs型的冷媒（如R12，dichlorodifluoromethane）。R134a之臭氧破壞力ODP值<sup>13</sup>（ozone depletion potential）為零、穩定性高、毒性低、與不可燃的優點，其性質與R12相似<sup>14</sup>，所以R134a成為取代R12的最佳選擇。R134a的結構與性質見表二。

然而，在1997年<sup>15</sup>於日本京都召開之「氣候變化綱要公約」會議中，

各國學者針對環保冷媒R134a將產生之溫室效應危害引起廣泛的討論，除了打算對此類氟化物進行管制，並積極的開發新的冷媒替代品碳氫化合物。無庸置疑的，無論是R12 或是被稱為環保冷媒的R134a都還是將會對環境造成衝擊。R12 的溫室效應GWP (Global Warming Potential) 值<sup>13</sup>為 8,500 (相當於等重的CO<sub>2</sub>之 8,500 倍，而R134a之GWP值<sup>13</sup>雖為 1,300，但仍是CO<sub>2</sub>之千倍，這都是在環保問題上所需考量的。然而現今空調設備已成為生活中不可或缺的，但空調能源的成本消耗，及發電所帶來的環境影響，將遠大於冷媒造成的效應。所以，在尚未開發新的冷媒替代品前，我們更需徹底執行冷媒的再生及回收，以減少對的臭氧破壞。



根據 1995 年Sorner等人所發表的R134a方程式(equation of state)(見表三)<sup>16-17</sup>，有R134a溫度 (15 °C~30 °C) 與壓力 (10 bar~30 bar) 對密度的關係式 (見圖一)。常溫下，超過 7 bar的壓力便能將R134a由氣態壓縮成液態其密度約為 1.2 g/cm<sup>18</sup>，其溫度與壓力變化對密度的影響並不大，不似超臨界二氧化碳藉由改變壓力與溫度可調整其溶解 (solvation power)。Abbott及Eardley<sup>19</sup>指出，R134a在常溫及壓力約 10 bar的情況下，其極化因子 (polarizability parameter,  $\pi^*$ ) 近似丁胺 (butylamine)、乙酸乙酯 (ethyl acetate) 或對位二甲苯 (p-xylene)，並且在較小的溫度及壓力變化範圍內，R134a較丁胺、乙酸乙酯或對位二甲苯，極化因子有較大的改變，因此R134a可以成為有用的萃取溶劑。

## 2.1.2 R134a 與超臨界流體二氧化碳的比較與應用

所謂「超臨界流體」是在操作溫度及壓力超過一物質之臨界溫度及臨界壓力。在超臨界態下，流體的性質介於氣態與液態間，其有如氣體的低黏度，高質傳係數；且密度與液體相似及似液體般的溶解能力，可藉由改變溫度及壓力使密度改變（即可改變溶解力）<sup>20</sup>。超臨界流體萃取相較於一般傳統的有機溶劑萃取，其易於改變密度及高質傳係數的特色，將使萃取效率大幅提升，因而減少萃取的時間。另外，在萃出物收集分離方面，超臨界流體在常壓下洩壓後即對溶質失去溶解能力，因此對分析物的分離收集更加方便。



其中，二氧化碳是目前使用最廣泛的超臨界流體，但由於二氧化碳的淨偶極矩（dipole moment）為零，所以對極性高的物質溶解能力差，造成萃取上的困難。此時，可加入修飾劑（modifier），如醇類，來提高超臨界二氧化碳的溶解能力。但混合流體的臨界溫度、及壓力相對也要提高，而且超臨界二氧化碳在特定的溫度壓力範圍下和修飾劑才具有可混溶性<sup>21</sup>（miscibility）。

冷媒R134a和二氧化碳同樣具有在常溫下氣化、與萃取物直接分離，不需再濃縮的優點。因為R134a的偶極矩（2.06 D）<sup>16</sup>，所以對極性物質更具有萃取的能力。G.O. Cantrell和J.L.Blackwell<sup>18</sup>以R134a為動相，對極性

分析物的選擇性和溶解能力比加入甲醇做修飾劑的超臨界二氧化碳更佳。雖然液態R134a不似超臨界二氧化碳具有良好的擴散性及可藉由改變溫度及壓力來調整對分析物的選擇性，但在液態-液態萃取的應用上，液態-液態的充分混和對萃取效果的影響較液態擴散能力更重要。不過，R134a卻可在較低的壓力下壓縮成液體，因此對實驗儀器的要求較不嚴苛，且可能減少能源消耗。R134a同樣具有超臨界二氧化碳的優點：洩壓過程中可以將萃取物直接濃縮，無須額外濃縮的步驟。

根據文獻<sup>16</sup>指出，R134a的應用已非原先的噴霧劑或是冷凍空調用途，而是應用在萃取分析技術上，例如：在中藥的萃取上，R134a可用來萃取草本植物中具有藥理作用的成分（Tanshinone IIA）<sup>22</sup>，亦可萃取深海鯊魚油和甘油醇之類的脂肪<sup>23-24</sup>；且本實驗室成功的利用R134a作為逆向層析儀（countercurrent chromatography）的動相，可以分離中藥當歸中的幾種成分（p-cymene、bergapten、safrole、isopimpine）<sup>25</sup>；另外R134a還可以用來萃取核廢料中的鈾金屬螯合物<sup>26</sup>，以上都是證明R134a於分析技術上有其價值所在。

## 2.2 共沸蒸餾<sup>27-29</sup>

在乙醇的製造程序中主要依賴發酵或直接合成兩種方法，但由於發酵程序產製之乙醇濃度約 6 ~ 12 wt%，因此需利用蒸餾予以提昇濃度，但另

一個共沸組成(95.57 wt% , EtOH/H<sub>2</sub>O)問題，需再利用共沸蒸餾來克服。然而，共沸蒸餾需利用第三成分，例如：苯(Benzene)、乙醚(Ethyl ether)、三氯乙烯(Trichloro ethylene)及環己烷(Cyclohexane)，事後溶劑的回收需較高成本，因此並非最理想之操作流程。

在純化乙醇上，目前以薄膜技術<sup>30</sup>取代傳統單元操作程序已有不錯的成果，因此，漸漸取代共沸蒸餾，可克服污染的問題同時可降低經濟成本。在文獻中，也曾比較蒸餾與薄膜技術兩種程序於酒精脫水過程之能量需求<sup>31-33</sup>，顯示在共沸組成下以薄膜技術將乙醇濃度由 95 % 提升至 99.5 %，只需 101 kcal/kg-EtOH 能量，而共沸蒸餾則需 790 kcal/kg-EtOH，可見學者們都在尋找可以替代蒸餾來大量純化乙醇的方式，這與本實驗的動機相同。

### 2.3 文獻回顧

在 1987 年的文獻<sup>3</sup>中，Serra 等人整理出在不同製程下的乙醇濃縮能源消耗表，可以看出真空蒸餾、共沸蒸餾及超臨界二氧化碳萃取最為節省能源，其中指出在 SF-CO<sub>2</sub> 中加入丙烷 (propane) 是可以把 10 wt% 的乙醇水溶液濃度濃縮至 95 wt%。

另外，Inomata 等人於 1990 年文獻<sup>34</sup>中，利用甘油 (glycerol)、乙二醇 (ethylene glycol)、丙二醇 (propylene)、丙二醇 (1,3-propanediol) 作

為修飾劑加入乙醇水溶液中，其萃取濃縮後的乙醇水溶液濃度的大小為 glycerol > ethylene glycol > 1,3-propanediol > propylene，而且添加的修飾劑的量從 5、15、25 mole% 遞增，加的越多越能提升濃縮後的濃度，實驗結果見表四。在 1984 年文獻<sup>35</sup>中，也有 Horioze 等人加入 2-ethylhexanol 於超臨界二氧化碳的萃取中，企圖提升濃縮後的乙醇水溶液濃度，也有不錯的效果。

在 1989 年文獻<sup>36</sup>中，Inomata 等人提到，因為超臨界二氧化碳對乙醇的萃取效率會隨著溫度與壓力的改變而有不同的結果，且萃取效率與溫度和壓力不一定呈現正比關係，必須根據流體性質與實驗結果來選擇最佳萃取條件，所以若要將萃取後的乙醇濃度提高，可以嘗試在特定溫度、壓力下進行萃取。因此，同年 Furuta<sup>37-38</sup> 等人就曾發表，在 SF-CO<sub>2</sub> 萃取乙醇水溶液時所用的溫度/壓力為 333.3 K / 10.1 MPa 時，可以濃縮至 90 mole% 以上，此後，就在 1994 年的文獻<sup>39-40</sup>中，Lim 等人嘗試只用溫度和壓力的互相搭配，而達到共沸組成的濃度，並指出 323.2 K / 9.05 MPa、333.2 K / 10.5 MPa、343.2 K / 11.8 MPa 都可以突破共沸點的濃度（89.4 mole%=95.57 wt%），在以上三種情形下都可以濃縮至 89.4 mole%。然後在 1993 年的文獻<sup>41</sup>中，Furuta 等人再次的發表將迴流的構想導入整個裝置裡，其原理為將前一次萃取後的乙醇水溶液用迴流的方式倒入至原萃取槽中，再進行下一次萃取的過程，而其結果指出，在 10 MPa 和 60 °C 下，迴流比 (reflux ratio)

大於或等於 2 時，即可將 83.5 mole% 乙醇水溶液的濃度濃縮至 99 mole%，非常接近無水酒精的濃縮程度。

