

第三章 實驗部份

3.1 試藥

3.1.1 修飾劑

1. 甘油 (glycerol) 純度 99 %，HPLC 級，購自 Sigma (St. Louis, MO, U.S.A)，分子量 = 92.09。
2. 乙二醇 (ethylene glycol) 純度 99.5 %，GC 級，購自 Showa (Tokyo, Japan)，分子量 = 62.07。
3. 丙二醇 (1,2-propanediol) 純度 98 %，購自 Lancaster，分子量 = 76.10。
4. 丙二醇 (1,3-propanediol) 純度 98 %，購自 Acros (New Jersey, USA)，分子量 = 76.10。



3.1.2 溶劑

1. R134a 為 Ausimont Meforex 134a，30 lb (13.6 Kg) 裝 (Milano, Italy)，工業級，純度 99.9 %，購自新竹榮丞公司。
2. 乙醇純度 99.8 % (Anhydrous)，HPLC 級，購自 Riedel-de-Haën (Sleeze, Germany)。
3. 冰醋酸 (acetic acid glacial) 純度 99.8%，HPLC 級，購自 Mallinckrodt (Paris, Kentucky)。

4. 實驗用水為經過 Millipore (Bedford, MA, USA) Milli-Q 處理之 18.2 MΩ 去離子水。

3.2 儀器設備

1. 針式幫浦 (Syringe pump): ISCO 260D (Lincoln, NE, U.S.A), 最高輸出壓力可達 7500 psi, 容量為 266.05 mL, 可選擇定壓力或定流速模式操作。
2. 不鏽鋼萃取槽: 採用 Cajon 的 union body 兩端用 Cajon 的 end cap 封口, 其中一端委託清華大學科學儀器中心焊接兩根外徑各為 1/16 及 1/8 in、內徑 0.02 in 的不鏽鋼管當做萃取槽的出入口, 用針式幫浦注入乙醇水溶液測量萃取槽扣除槽內磁攪拌子後的體積約為 50 mL, 萃取槽耐壓可至 4300 psi。
3. 連接管件: 外徑 1/16 in、內徑 0.02 in 的不鏽鋼管與 1/16 in 的 Swagelok 或 Valco 的不鏽鋼接頭, 而對於要經常拆卸的接頭則改用 Keystone 的快速接頭 (slipfree connector)。
4. 閥門: 購自 Valco 的六向閥⁴² (耐壓 5000 psi、耐熱溫度 75 °C), 使用 5 mL 的不鏽鋼樣品環 (sample loop) 在乙醇的溶解度測量作取樣用; 購自 SSI 的雙向閥用以控制管線的通路及斷路。
5. 限流器: 使用 ISCO (Lincoln, NE, U.S.A) 可調流速式限流器 (adjustable restrictor), 可避免在動態萃取過程中限流器阻塞的

問題，並且可控制流體在限流器中及出口端的溫度。

6. 恆溫槽裝置：包括了長 42 cm、寬 32 cm、高 17 cm 的塑膠水箱及加熱器 (model B206-T2, Firsttek Scientific)。
7. 氣相層析儀：購自汎泰儀器有限公司 (Chrompack[®] CP9002 gas chromatography)，其所使用之偵測器為火焰游離偵測器 (Flame Ionization Detector, 簡稱FID) 及熱傳導度檢測器 (Thermal Conductivity Detector, 簡稱TCD)，前者偵測的樣品為碳氫化合物，如：本實驗中的乙醇，後者偵測的樣品為本實驗中的水含量。其與個人電腦連接，以色層分析儀數據處理系統 (訊華公司，台北市) 擇取實驗訊號，作為線上 (on-line) 偵測流經偵測器的分析物。而氣相層析儀所選用的管柱類型有二，一為WCOT Fused Silica，為Chrompack[®] capillary column，管柱長度為 10 m，內徑為 0.25 mm，外徑為 0.39 mm，所允許的最大操作溫度為 330 °C。另一為 8' × 1/8" SS packed with HayeSep[®] P 60/80 mesh，其中之靜相為Divinylbenzene (DVB) 與Styrene的化合物，所允許的最大操作溫度為 330 °C。搭配使用的手動注射針 (plunger-in-needle syringe, SGE) 體積為 5 μL，針頭為可換式。注入口墊片 (injection port septum) 直徑為 9.5 mm，耐溫 300 °C。在本實驗中，以火焰游離偵測器檢測的部分所設定管柱 (column)、注入端 (injector)

和偵測器端 (detector) 的操作溫度分別為 160、220 和 250 °C。

8. 紫外光-可見光光譜儀：Agilent 8453 UV-Visible spectrophotometer (Waldronn, Germany)。

3.3 實驗過程

3.3.1 改良裝置以降低水溶液被萃取出之可行性

改進方法是將圖三 (a1) 的 V4 和 V5 兩個雙向閥以不銹鋼管連接 (如圖三 (b1))，並將閥門改以六向閥，便可以藉由轉動六向閥，來改變 R134a 流動方向，最後將萃取後的收集液以紫外光-可見光光譜儀，測量甲基藍的吸收光譜，觀察在 666 nm 的位置是否有出現波峰，以證明水溶液是否會在萃取過程中被 R134a 沖出。

操作步驟：

1. 裝置見圖二。
2. 打開 R134a 鋼瓶開關 V1 及 V2，將 R134a 抽入幫浦中。
3. 關雙向閥 V1、V2，將抽入的 R134a 加壓至所需壓力。
4. 將恆溫槽裝置注滿水，並加熱至實驗溫度。
5. 滴少許甲基藍於萃取槽裡 20 mL 的 47.28 g/L 乙醇水溶液中。
6. 鎖緊萃取槽後放入恆溫槽中。
7. 開雙向閥 V3 及六向閥 V4、V5，注入至實驗壓力條件的 R134a 於

- 萃取槽中後，關閉雙向閥 V3，開啟攪拌器，靜態萃取攪拌 120 min。
8. 靜態萃取後，反轉六向閥 V4、V5 及開雙向閥 V6，使 R134a 流經限流器，以去離子水收集約 30 mL 的 R134a。
 9. 將去離子水收集液以紫外光-可見光光譜儀測量甲基藍的吸收光譜。
 10. 實驗完成後，以甲醇清洗所有實驗管線及不鏽鋼萃取槽。
 11. 實驗管線以氮氣吹乾，萃取槽放入烘箱烘乾，以清除實驗管線及萃取槽殘餘的甲醇。

3.3.2 萃取實驗



3.3.2.1 最佳靜態萃取時間

本實驗之目標為在定溫定壓條件下進行靜態萃取，在過程中尋找出最佳的靜態萃取時間，實驗方法為定溫度、壓力，改變每一次的靜態萃取時間，從 10、20、30 分鐘甚至到 60、90、120 分鐘，找出乙醇水溶液和 R134a 互溶達到飽和的時間。實驗結果見表五。

操作步驟：

1. 打開 R134a 鋼瓶開關 V1 及 V2，將 R134a 抽入幫浦中。
2. 關雙向閥 V1、V2，將抽入的 R134a 加壓至實驗壓力。
3. 將恆溫槽裝置注滿水，並加熱至實驗溫度。

4. 將 47.28 g/L 的乙醇水溶液 20 mL 置於萃取槽中。
5. 鎖緊萃取槽後放入恆溫槽中。
6. 開雙向閥 V3 及六向閥 V4、V5，注入至實驗壓力條件的 R134a 於萃取槽中後，關閉雙向閥 V3，開啟攪拌器，分別攪拌 10、20、30、60、90、120 min 等不同時間。
7. 經靜態萃取後攪拌後，反轉六向閥 V4、V5 及開雙向閥 V6，流速約控制 0.5~0.7 mL/min，使 R134a 流經限流器，以去離子水收集 15 mL 的 R134a。
8. 將收集液加去離子水稀釋至 100 mL 後，並震盪數分鐘後，以氣相層析儀定量。
9. 每次實驗皆重覆四次以觀察再現性。
10. 實驗完成後，以氮氣吹乾所有的實驗管線。
11. 去離子收集液以氣相層析技術定量後計算萃取率。

$$\text{萃取率} = \frac{\text{回收乙醇重量}}{\text{加入萃取槽乙醇重量}} \times 100\%$$

3.3.2.2 萃取率和收集體積關係之探討

在定溫度 (35 °C)、壓力 (20 bar) 下進行萃取乙醇水溶液，經過最佳靜態萃取時間後，每 10 mL 的 R134a 收集萃取結果一次，直至收集 11 次，即收集體積為 110 mL。實驗結果見表六。

3.3.2.3 萃取率和萃取壓力關係之探討

本實驗之目的為在定溫下，利用改變萃取壓力（20、30、40、50、60、70 bar）觀察萃取率的變化。實驗結果見表七。

3.3.2.4 萃取率和萃取溫度關係之探討

本實驗之目的為改變不同的萃取溫度（25、35、45、55、65、75 °C）觀察萃取率之變化。實驗結果見表八。

3.3.2.5 乙醇的定量方法

以樣品管收集樣品後，將收集液加去離子水稀釋至 100 mL 的定量瓶中，震盪數分鐘，以去除溶解在水溶液中的R134a後，以注射針筒吸取 0.5 μ L 的樣品注射到氣相層析儀中定量分析⁴³。

文獻⁴³⁻⁴⁸中記載以氣相層析儀定量使用兩種偵測器，即是火焰離子化偵測器（Flame Ionization Detector，簡稱FID）與熱傳導偵測器（Thermal Conductivity Detector，簡稱TCD）。在研究乙醇萃取率的文獻中多使用火焰游離偵測器，原因是並不需要測出水的訊號，在本研究中的層析圖譜上只會出現乙醇的波峰，可用於定量收集到乙醇的重量。而在探討超臨界二氧化碳萃取乙醇水溶液是否可以突破共沸點的組成時，則使用熱傳導偵測器，其原因為熱傳導偵測器可以將水

與乙醇的訊號顯示於圖譜中，便可以經由定量來算出萃取出濃度組成為何。另外，我們也使用文獻⁴⁶中提出的氣相層析儀中溫度的設定，其中管柱 (column)、注入端 (injector)、偵測器端 (detector) 部分的設定溫度分別為 160、220、250 °C，所使用之載體氣體 (carrier gas) 為氮氣。定量實驗樣品前，都會先做校正曲線 (典型的校正曲線見圖六)。

3.3.3 起始樣品條件影響 R134a 萃取效率參數之實驗

本實驗所探討影響萃取率之參數，為溫度對乙醇水溶液濃度及加入修飾劑的種類。



3.3.3.1 乙醇水溶液初始濃度與溫度之關係的探討

實驗目的為乙醇水溶液初濃度對萃取溫度之影響，藉由分別加入不同初濃度 (11.82、47.28、64、128 g/L) 的乙醇水溶液和改變萃取槽中溫度 (30、40、50、60 °C)。實驗結果見表九。

3.3.3.2 動態萃取溫度對萃取率之影響

實驗目的為挑戰使用更少的溶劑，獲得更高之萃取率，以增加時效與經濟效應及節省萃取成本。實驗方法為定壓下，改變不同萃取溫度 (30、40、50、60 °C)，加壓至 50 bar，每 50 mL 的 R134a 收集一次，並定量其萃取率，直至收集十次，亦即總收集體積為 500

mL。實驗結果見表十及圖八。

操作步驟：

1. 打開 R134a 鋼瓶開關 V1，將 R134a 抽入幫浦中。
2. 關雙向閥 V2、V3，將抽入的 R134a 加壓至實驗壓力。
3. 將恆溫槽裝置注滿水，並加熱至預設實驗溫度。
4. 將 64 g/L 的乙醇水溶液 10 mL 置於萃取槽中。
5. 鎖緊萃取槽後放入恆溫槽中。
6. 開雙向閥 V3，注入至所需壓力條件的 R134a 於萃取槽中，開啟攪拌器，攪拌 10 min。
7. 靜態萃取後，開六向閥 V4、V5 及雙向閥 V6，流速約控制 1.0 mL/min，使 R134a 流經限流器，每 50 mL 的 R134a 收集一瓶，收集十次，亦即總收集體積為 500 mL。
8. 將收集液及萃取槽中剩下的樣品，加去離子水稀釋至 100 mL 後，震盪數分鐘後，以氣相層析儀定量。
9. 每次實驗皆重覆四次以觀察再現性。
10. 實驗完成後，以氮氣吹乾所有的實驗管線。
11. 去離子水收集液以氣相層析技術定量後計算萃取率。

$$\text{萃取率} = \frac{\text{回收乙醇重量}}{\text{加入萃取槽乙醇重量}} \times 100\%$$

3.3.4 溶解度之計算

由不同濃度的乙醇水溶液繪製的檢量線，求得的收集液濃度 C 與收集液體積 V_0 可換算出收集到的樣品之重量 W ：

$$W(\text{g}) = C(\text{g/mL}) \times V_0(\text{mL})$$

樣品在溶劑中的溶解度 S 可由下式得之：

$$S(\text{g/100mL}) = W(\text{g})/V(5\text{mL}) \times 20(5\text{ mL}/100\text{ mL})$$

V ：樣品管路 (sample loop) 之內體積

3.3.4.1 乙醇於R134a中的溶解度⁴⁷⁻⁴⁹

根據實驗 3.3.2.3 的結果得知，壓力對 R134a 的萃取效率並沒有太大的影響，但溫度卻是整個萃取過程中影響相當大的變因。因此，本次實驗的目的是找出不同溫度下，乙醇在 R134a 中的溶解度。本實驗裝置在限流器與萃取槽裝間設一樣品管路 (sample loop) 來收集一定量之樣品，對於有可能殘留在樣品管路裡的乙醇，必須以去離子水沖洗收集之。實驗裝置如圖七。實驗結果見表十一。

操作步驟：

1. 打開 R134a 鋼瓶開關 V1、V2，將 R134a 抽入幫浦中。
2. 關雙向閥 V1、V2，將抽入的 R134a 加壓至 50 bar。
3. 將恆溫槽裝置注滿水，加熱至實驗預定之溫度。

4. 將過量的乙醇 10 mL 置於萃取槽中。
5. 鎖緊萃取槽後放入恆溫槽中。
6. 開雙向閥 V3 及六向閥 V4、V5，注入 R134a 於萃取槽中，關雙向閥 V3，開啟攪拌器，攪拌 10 min。
7. 待靜態萃取後，打開雙向閥 V3 並反轉六向閥 V4、V5、V6，使 R134a 溶液進入 5 mL 樣品管路 (sample loop)，幫浦連接閥門保持開啟，以固定萃取槽內壓力。
8. 待幫浦顯示 50 bar 及流速低於 0.01 mL/min 時，再反轉六向閥 V6，以限流器將管路中液體引導至盛有去離子水之收集瓶，並以去離子水沖洗管路及六向閥 V6，一同置入收集液中。
9. 將收集液加去離子水稀釋至 500 mL 後，震盪數分鐘後，以氣相層析儀定量。
10. 每次實驗皆重覆四次以觀察再現性。
11. 實驗完成後，以氮氣吹乾所有的實驗管線。
12. 去離子水收集液以氣相層析技術定量後計算萃取率。

$$\text{萃取率} = \frac{\text{回收乙醇重量}}{\text{加入萃取槽乙醇重量}} \times 100\%$$

3.3.4.2 水於 R134a 中的溶解度

本實驗目的為找出不同溫度下，水在 R134a 中的溶解度，除

了加入的樣品改為 10ml 的水離子水外，其餘步驟同 3.3.4.1 節乙醇於 R134a 中的溶解度。實驗裝置如圖七。實驗結果見表十四。

3.3.5 修飾劑對萃取之影響

在參考文獻⁵⁰⁻⁵¹中發現，有學者嘗試加入幾種不同的修飾劑來增加超臨界二氧化碳的萃取率，從原本的 88~91 % 提升，還可以將濃度濃縮至 95 wt%。故本實驗中，分別加入文獻中所述的四種不同修飾劑 (glycerol、ethylene glycol、1,3-propanediol、propylene glycol) 於萃取槽內進行萃取，每一次實驗，分別放入體積 2.5 mL、5.0 mL、10.0 mL、15.0 mL 之單一修飾劑，目的是希望能提高 R134a 對乙醇的萃取率，甚至使用更少的溶劑，以提高環保之優勢。本實驗加入之修飾劑為黏度較高的流體，故必須先將乙醇水溶液與修飾劑攪拌均勻，以免磁石無法運作。實驗結果見表十二。

3.3.6 樣品萃取液中乙醇之定量

首先，在實驗裝置上，加裝熱傳導檢測器 (Thermal Conductivity Detector，簡稱 TCD)，它不但可以偵測出乙醇，也可以將水也一併偵測到，但由於其感度不高，所以將注射量提高為 2.0 μ L，並選定使用冰醋酸作為收集溶劑。另外，我們也更換氣相層析儀中的管柱 (column) 為 8' \times 1/8" SS packed with HayeSep[®] P 60/80

mesh，以及載體氣體為氦氣 (helium)，並將管柱 (column) 溫度設定為 120 °C，注入端 (injector) 和偵測器端 (detector) 的操作溫度不變，其層析圖譜見圖五。

在實驗方法上，分別放入不同初濃度 (6、10、21、42、84 wt%) 的乙醇水溶液進行萃取，以冰醋酸收集 100mL 的 R134a，以熱傳導檢測器 (TCD) 偵測訊號，並利用實驗前對水及乙醇所做的檢量線 (見圖六) 來定量，來計算萃取後的濃度。實驗裝置如圖二。實驗結果見表十三。

