

## 第四章 結果與討論

### 4.1 改良裝置後的結果討論

從圖三 (a2) 中發現，當 R134a 經由 V4 進入萃取槽的 B 端時，此時因為 R134a 比重比乙醇水溶液大，所以會把一開始在萃取槽底部的乙醇水溶液，由下層移動到上層，在這過程中，如圖 (a2) 所示會有一小段水溶液滯留在 A 端的管件中，而這就可能讓乙醇水溶液在開始萃取時就先把沖出，而在本實驗中，因為加入甲基藍於水溶液中，所以在實驗結果的層析圖 (見圖四之 peak a) 中會看到在 666 nm 的位置有吸收波峰的出現，證實一開始會有水溶液被沖出的事實。



因此，將裝置修改成如圖三 (b1) 後，由圖三 (b2) 的 R134a 流動路徑放大圖說明，在第一次轉動六向閥 V4 和 V5 時，會讓 R134a 沿著路徑 1 流動，進而會將滯留於管件 A 端的水溶液沖出，等到所有的水溶液都移動到萃取槽的上層後，此時萃取槽下層部分及管件 A 端均為 R134a 相，然後再反轉六向閥 V4 和 V5，此時原來的路徑 1 變為 1'，路徑 2 變為 2'，如圖三 (b3) 的 R134a 流動路徑放大圖。最後，把收集液以紫外光-可見光光譜儀偵測後的結果 (見圖四之 peak b) 發現，並未偵測有分析物，所以修改後的裝置確實可以防止水溶液被帶出。

## 4.2 決定實驗參數的初步實驗之結果

絕大部分萃取乙醇的文獻中，使用的萃取溶劑都是SF-CO<sub>2</sub>，但萃取乙醇的效率並不高，為了提高萃取率，本實驗選用R134a為溶劑，可以將壓力降低至 100 bar以下進行萃取，因此剛開始用 20 bar作為萃取時壓力，之後發現甚至與 50 bar時的萃取率相近，這都比文獻<sup>52-55</sup>中所使用 100 bar以上的壓力條件低了許多。

在實驗一開始的時候，我們有必要了解收集溶劑的體積和靜態萃取時間與萃取率之間的關係，為了更有助於我們進一步的探討每一組數據中萃取率的最大值。在 3.3.2.1 節最佳靜態萃取時間的實驗結果（見表五）得知，以 10 分鐘與 120 分鐘進行靜態萃取後的收集液，所萃取出來的萃取率分別為 5.32 %與 5.63%，相差 0.31 %，也代表著在 10 分鐘的靜態萃取後，即已達到R134a與乙醇水溶液互相混合並達到溶解飽和的狀態，互溶速度相當快對本實驗來說是一項極大的優勢，因為反應時間相當短，不需像蒸餾需等候許久時間<sup>56</sup>。

在 3.3.2.2 節萃取率和收集體積關係之探討的實驗中，我們一共收集 110 mL 的 R134a，共 11 瓶收集液，根據實驗結果發現，以第一、二瓶所收集到的萃取率相對於其他瓶較高，然後在後面的幾瓶收集液之萃取率慢慢地下降，實驗結果見表六、圖五。因此，之後的實驗就收集 20 mL 的 R134a。

在 3.3.2.3 節萃取率和萃取壓力關係之探討的實驗，其實驗結果顯示在初濃度固定且收集相同 R134a 的體積下，壓力由 20 bar 升到 50 bar 時，發現萃取壓力對萃取率整體的影響並不大，所以在日後要將乙醇濃縮時，就可以使用較低的萃取壓力來進行萃取。實驗結果見表七。

在 3.3.2.4 節萃取率和萃取溫度關係之探討的實驗結果（見表八）顯示，將溫度由 25 °C 升到 75 °C，萃取率由 5.47 % 增加至 11.74 %，增加約 6.27 %，達一倍之多，且溫度與萃取率略成線性關係，萃取槽的溫度每升高 10 °C，萃取率提升約 1 % 左右，但當溫度達 55 °C~65 °C 時，萃取率不再上升，推測原因是此時的環境溫度已經慢慢接近乙醇水溶液的共沸點（乙醇-水共沸液：b.p.=78.15°C，conc.=95.57 wt% 或 89.4 mole%），在萃取槽中的樣品正在做蒸餾與萃取的雙重行為，結果會在 75 °C 時萃取率大幅提升約 2.13 %。由以上結果討論，我們非常確定溫度是影響的重要因素。

#### 4.3 影響 R134a 萃取效率之變因探討

我們將萃取溫度控制於 30 °C、40 °C、50 °C、60 °C 等溫度下，探討在預定溫度時對不同初濃度的變化，由實驗結果（見表九）看出，溫度越高即代表能被萃取的乙醇量也越多，在此也發現高濃度的乙醇水溶液會比低濃度萃取出更多的乙醇量，就以 40 °C 下的初濃度為 11.82 和 128 g/L 為例，兩者的初濃度比相差了九倍，而在收集了 20 mL 的 R134a 後，分別萃取出

0.02509 g和 0.19776 g，兩者也差了八倍之多。

在 3.3.3.3 節中動態萃取溫度對萃取率之影響的實驗，是對照在 1997 年的一篇文獻<sup>5</sup>中，作者是在 100 atm及 40 °C的實驗條件下，在收集了 4500 mL的SF-CO<sub>2</sub>，而所得到的萃取回收率可達到 88 %，並且是在沒有使用迴流的裝置下進行，流速為 7.5 mL/min，而且將每一小時所集到的 450 mL 萃取液，經氣相層析儀定量後累計起來所得到的結果；由實驗結果（見表十）看出，是以 30 °C、40 °C、50 °C、60 °C四種不同溫度進行直到幾乎完全萃出的實驗，從本實驗所使用的R134a溶劑體積約 500 mL，比較於文獻約 4500 mL，就整整省了八倍之多的體積，另外，以R134a萃取可以達到近 100 % 的回收率，且只須要 5 小時，與文獻中的萃取 10 小時相差一半，就連以最終的萃取結果來說，使用文獻中相同的實驗條件下，用R134a來萃取乙醇是可以成功地萃取出萃取槽內近全部的乙醇；而在SF-CO<sub>2</sub>萃取乙醇上略遜於R134a，雖然文獻中的萃取槽大小與初濃度的體積，皆與本實驗不同，即使是在相同初濃度、溫度和壓力下，也是可能會造成不同的萃取結果。

#### 4.4 修飾劑對萃取的影響之探討

在進行超臨界二氧化碳萃取時，會添加修飾劑來增加SF-CO<sub>2</sub>對極性物質的溶解度，原因是在室溫下SF-CO<sub>2</sub>與水相之間的分配係數值極低。在 1990 年的一篇文獻<sup>54</sup>中提到，為了從發酵後的乙醇水溶液中，萃取出更高

的乙醇濃度，於是加入四種不同的修飾劑，並依不同濃度的比例添加，選擇 35 °C 及 10 MPa 作為操作時的條件。

在利用超臨界二氧化碳萃取乙醇水溶液的文獻<sup>55-56</sup>上，大致上歸納出兩個可以突破共沸極限的方法：(1) 改變萃取時的溫度及壓力，就如 Furuta 等學者所發表的文獻<sup>40-41</sup>中說到，使用 60 °C 及 10 MPa 進行萃取結果可以達到 89.4 mole% 以上的高純度，就是利用特定的溫度和壓力下，突破了共沸組成。(2) 加入修飾劑有助於萃取，Moses 等人<sup>53</sup>研究多種不同醇類當作修飾劑，檢視是否會提升萃取效果，並證明加入修飾劑後，的確有助於提升分配係數，但卻還是無法突破共沸組成的極限。直到學者 Fukuzato 的研究<sup>57</sup>中指出，在操作條件為 35 °C 及 10 MPa 的情形下，加入 25 mole% 的甘油 (glycerol) 當作修飾劑時，所萃取出來的乙醇濃度可以達到 95.5 mole%，遠遠超過 89.4 mole% (即為共沸組成濃度)，還有加入 5 mole% 的乙二醇 (ethylene glycol) 可以達到 95.15 mole%，但加入另外兩種丙二醇 (propylene glycol 和 1,3-propanediol) 分別只能達到 80.56 mole% 及 84.83 mole%。若以文獻<sup>53</sup>中所使用的四種修飾劑所提升萃取的效率做比較，其順序為 glycerol > ethylene glycol > 1,3-propanediol > propylene glycol，推測其原因應為修飾劑和水之間的吸引力之影響，與 -OH 基團的數目與位置有密切相關。由此可知，在加入的這些醇類修飾劑中，以甘油具有三個 -OH 基團，對吸引水分子的貢獻度為最高，故此修飾劑能將水溶液中的水牢牢地

抓在水溶液相中，不讓水溶液隨著SF-CO<sub>2</sub>的萃取過程被帶出而影響萃取效率。

由 3.3.5 節的實驗結果（見表十二）看出，若不加入文獻中所述之四種不同修飾劑，其萃取率約為 11.3 % 左右，一旦加入醇類修飾劑後，最高只到達約至 10.5 %，而且在定溫度定壓下，依加入修飾劑量的大小有著不同的表現，加入量少，會接近不加修飾劑時的萃取率，但是還是不會超過 11.3 %；反而加入量多時，會低於不加修飾劑時的萃取率。推測發生的原因為，修飾劑會與乙醇競爭被萃取出來的比例，以致於減少 R134a 與乙醇之間的分配係數，而降低乙醇的萃取率。綜合以上所述，加入修飾劑的想法，在以 R134a 為溶劑的例子中並不合適。

#### 4.5 乙醇於 R134a 溶解度測量之探討

有文獻數據<sup>58-62</sup>中曾報導過，乙醇在SF-CO<sub>2</sub>中的溶解度是 1.7 g/100 mL 左右（在 10 MPa 及 60 °C 的條件下）。於是，我們以 R134a 作為萃取溶劑，在定壓且預定溫度（30、40、50、60 °C）下，檢視溶解度之變化。由實驗結果（見表十一）發現，在所有實驗溫度下，乙醇在 R134a 中的溶解度皆大於 1.7 g/100 mL，且最高可達到約 11.0 g/100 mL，與文獻中乙醇在 SF-CO<sub>2</sub> 之溶解度相差約 6.5 倍之多。

#### 4.6 探討樣品萃取液中乙醇濃度之結果

本實驗的最終目的是探討 R134a 是否可以萃取出達到共沸組成時的濃度，在此我們將初濃度提升至 6 wt%，因為熱傳導偵測器的感度不高，並不適合低濃度的偵測，因此才會將初濃度增大為兩倍，試圖提高萃取量。由實驗結果（見表十二）顯示，在初濃度為 6 wt% 時，並不會因為溫度及壓力的不同，影響到乙醇的萃取率（約 45~50 %）及重量百分比濃度（約 54~55 wt%）；如果將初濃度從 6 wt% 增為 10 wt% 時，乙醇的萃取量也會從 0.6~0.7 g/100 mL 增加到 1.4~1.5 g/100 mL 左右，而水的萃取量還是維持在 0.5~0.7 g 之間，所以萃取出來的濃度大小都決定在乙醇的萃取量，其量越大就代表萃取後的濃度也越大。以萃取量之比來看，初濃度為 6 wt% 時，乙醇和水的萃取量比約為 1:1，也就是萃取後的乙醇濃度約為 50 wt%；而初濃度為 84 wt% 時，乙醇和水的萃取量比約為 25:1，也就是萃取後的乙醇濃度約為 96 wt%，兩者相差甚多。

後來，我們在針對初濃度所做的實驗結果發現，在 20 bar、40 °C 下，將初濃度從 6 wt% 提升到 84 wt% 的過程，也讓萃取出來的濃度從 43.98 wt% 提升至 94.64 wt%，因為希望得到超過 95 wt% 以上的濃度，所以再把壓力增加至 50 bar 及溫度提高至 60 °C，也將初濃度從 6 wt% 提升到 84 wt%，濃度從 54.98 wt% 提升至 96.45 wt%，此時終於濃縮到大於 95.57 wt% 以上的濃度。綜合以上所述，若要提高萃取後的乙醇濃度，一定要在較高的乙醇水溶液初濃度下萃取才行。

同時，觀察到萃取率幾乎都保持在 50~60 % 之間，再一次證明萃取率與萃取壓力之關係的實驗，壓力並不會造成萃取率的太大改變，既然壓力不會造成萃取率太大的影響，所以接著做了 20 bar、60 °C 的萃取條件，發現也是可以得到 96.24 wt%，與 50 bar、60 °C 時的重量百分比濃度相近。

在與文獻比較後的結果發現，利用 R134a 來萃取的確是可以提高乙醇萃取率，但對於水而言，卻因水對 R134a 的溶解度過高，無法在較低濃度（6~10 wt%）的乙醇水溶液下濃縮至共沸組成濃度，可是在較高濃度（84 wt%）的乙醇水溶液是可以濃縮至 95 wt% 以上，未來如果要運用此方法純化酒精，必須施行分段濃縮，其目的也就是先將發酵後的濃度一階段一段階地濃縮至 84 wt% 之後，再利用本實驗方法就可以濃縮至 96 wt% 以上。然而，在文獻中的裝置，因為使用迴流裝置，可以將前一次萃取好的溶液迴流至萃取槽中，再進行一次萃取，因此可以進行連續萃取而達成既定的濃度，但兩者相同之處就是可以將前一階段濃縮好的溶液，再進行一次萃取過程，直到達成目標濃度為止。