

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

以超臨界流體萃取及逆流層析技術分離親水性物質(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2113-M-009-029-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學系

計畫主持人：余艇

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 6 月 1 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫期中報告

以超臨界流體萃取及逆流層析技術 分離親水性物質(2/3)

計畫類別：■ 個別型計畫 整合型計畫
計畫編號：NSC 92-2113-M-009-010-
執行期間： 92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

計畫主持人：余 艇
共同主持人：

本成果報告包括以下應繳交之附件：
赴國外出差或研習心得報告一份
赴大陸地區出差或研習心得報告一份
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立交通大學應用化學系

中 華 民 國 93 年 5 月 26 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫期中報告

計畫編號：NSC 92-2113-M-009-010-

執行期限：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

主持人：余 艇 國立交通大學應用化學系

中文摘要

關鍵詞：金屬離子，鈾，超臨界流體萃取，乙醇，濃縮

本專題是為期三年的研究，第二年度，我們所訂的進度主要是金屬離子的萃取，我們將重點擺在以冷媒 R134A(1,1,1,2-tetrafluoroethane)於加入螯合劑之下萃取鈾金屬，這個研究的主要目的是找尋所謂 Purex 技術的替代方法，亦即處理核燃料的方法，我們發現使用適當的螯合劑(例如 HNO₃-1-Benzoylacetone)可以萃取出未反應之鈾金屬氧化物，非常可能取代傳統上所使用的有機溶劑，或許也可以取代近幾年來所研發使用超臨界二氧化碳萃取。除此之外，我們也嘗試了，以 R134A 做為溶劑濃縮乙醇，將低濃度的乙醇(通常以發酵方法製造)以萃取的方法濃縮，試圖取代傳統比較耗費能量的蒸餾的方法，實驗顯示，R134A 可以有效的從酒精水溶液中萃取乙醇，在酒精初始濃度較高(例如 84%)的情形下，濃縮的最後濃度可以超過乙醇和水的共沸濃度。

英文摘要

Key Words: Metal ions, Uranium
Supercritical fluid extraction, Ethanol,
Solute enrichment

This second-year progress report of the three-year research involves mainly in the extraction of uranium metal using chelate – containing 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134A). The major intention is to explore a new way to substitute the traditional Purex technique for nuclear fuel treatment. Adding suitable chelate agents (such as HNO₃-1-Benzoylacetone), the unused uranium oxides are efficiently extracted by R134A. Potentially, R134A may replace the organic solvents or supercritical fluid carbon dioxide extractions for the treatment of nuclear fuel rods. In addition, we also tried by using R134A as a solvent to concentrate ethanol from the aqueous solution which is usually produced by fermentation. This extraction technique may save more energy compared with the traditional distillation method. Our results demonstrate that R134A can efficiently extract ethanol from the aqueous solution. While at the high initial concentration (84%), the final extract exceeds the concentration at the azeotrope.

一 前言

(一) 使用超臨界二氧化碳萃取金屬之研究，已經有超過十年的歷史，通常需要加入含氟的螯合劑。我們使用液態 R134A，使用不含氟的螯合劑，以取代超臨界二氧

化碳，主要是利用 R134A 在低壓（例如 20bar）之下即具備很大的溶解能力之特性，而且萃取之後，在大氣壓之下，就直接氣化與萃取物分離。我們將研究重點置於核燃料棒之處理。

（二）無水酒精之製備，一般是經由發酵得到低濃度之水溶液，經過蒸餾以及除水的過程而製成。過去幾年，也有研究是以超臨界二氧化碳萃取的方法，來濃縮酒精，本研究是以 R134A 來萃取，在相對低壓以及低溫的條件下，企圖得到高濃縮的效果。

二 研究目的

（一）以超臨界流體二氧化碳萃取金屬，通常要加入含氟的螯合劑，並且在高壓下進行，其優點是，二氧化碳可以取代有機溶劑的使用，同時萃取完畢後，在大氣壓下釋壓，立即與金屬分離，二氧化碳還可以回收，液化之後，回到萃取槽繼續萃取。我們實驗室近幾年曾經嘗試以冷媒 R134A 來取代超臨界流體二氧化碳，R134A 在室溫下是液體，並非超臨界流體，但是它也具備了一個和超臨界流體二氧化碳同樣的性質，也就是萃取完畢洩壓時，立即和萃取物分離。除此之外，使用時的壓力大幅降低，幾乎在 20bar 壓力之下，對許多有機物質（如螯合劑），就已經具備很好的溶解能力，因而我們嘗試以冷媒 R134A 來取代超臨界流體二氧化碳萃取。我們研究的重心在於改進所謂 Purex(Plutonium Uranium Extraction)之技術，此技術之目的在於回收燃料棒中為反應之鈾和鈾元素，目前行之有年的技術，是以有機溶劑加入一些含磷的螯合劑，在 6N 硝酸中萃取，可以和燃料棒中其他的基質分離，但

是萃取完成之後，還要進一步把有機溶劑和鈾及鈾分開並回收再使用，因此，過去幾年，已經有研究試圖用超臨界流體二氧化碳來取代有機溶劑，此研究很有潛力發展成為新的工業技術，不過操作時，壓力需要在 200 atm 上下，如果能夠在低壓下操作，對於設備之要求，比較不至於太嚴苛，因此我們進行了這項研究。

（二）工業上製造無水酒精，是將發酵後低濃度的酒精蒸餾而成，是一個很消耗能源的技術，自從超臨界流體二氧化碳萃取技術發展以來，已經有很多研究致力於萃取並濃縮低濃度水中之有機物。由於酒精是工業以及民生用品之大宗物資，如果能夠大幅降低能源和生產成本，絕對是值得研究的課題。我們是以 R134A 來取代超臨界流體二氧化碳，同樣也是因為可在低壓下超作。雖然 R134A 並不具備超臨界流體的相對比較高的擴散速率，但是對於流體（水溶液）中物質之萃取，可用機械攪拌的方式達成，流體之間的質傳，擴散速率不會是主要決定的因素。

三 文獻探討

（一）R134A 除了用於冷媒之外，早期有一些研究將之使用於超臨界流體二氧化碳之修飾劑，而應用於層析。近年來文獻中逐漸見到使用於萃取的應用。有人使用含有有機溶劑之 R134A 於植物中萃取 Tanshinnone IIA，萃取效能和使用超臨界流體二氧化碳相當；為了讓萃取壓力大幅下降，也有人使用 R134A 來萃取魚油，更有人建立了先導工廠(pilot plant)來萃取生產深海鯊魚肝油。除此之外，加入介面活性劑形成反微胞之後，R134A 也可溶解親水性物質。最近我們實驗室以 R134A 微動相，於逆流層析中成功的分離了一些

當歸中的主要成分。至於加入螯合劑來萃取金屬，文獻中並未記載，我們實驗室首先從事這方面的研究。

(二) 用蒸餾或是精餾法製造無水酒精，是工業上行之有年的技術，利用超臨界流體二氧化碳萃取來純化乙醇則是近十年才有的研究，不過直到現在，並未商業化，可能從成本上考量，尚未達到商業化的可能，但是也開啟了引進一種新技術的可能性。本實驗室目前進行以 R134A 萃取並濃縮酒精，文獻中並未記載。

四 研究方法

(一) 合成錯合物的過程是將螯合劑 1-Benzoylacetone 與兩倍重量比的 HNO_3 (69.5%) 混合，振盪 60min 後，以 6000rpm 轉速離心 20min。將上層液取出，此層即為 HNO_3 -1-Benzoylacetone 化合物。之後利用此錯合物萃取鈾金屬。取 HNO_3 -1-Benzoylacetone 置入不鏽鋼萃取槽，並將矽藻土與鈾金屬混合物置於恆溫萃取槽中，裝置圖如圖 1 所示，調整所需溫度及壓力後，將 R134a 打入不鏽鋼萃取槽與錯合物充分混合，待充分混合後，打入恆溫萃取槽先進行靜態萃取，再以 20ml R134a 進行動態萃取，以乙醇收集萃取物之後，以 ICP-Mass 偵測鈾金屬。之後是溶解度測試，裝置圖如圖 2 所示，取樣品置於 view cell 中，調整所需溫度以及壓力後，將 R134a 打入 view cell，讓其充分混合，並擷取 1ml 於 sample loop 中，再用乙醇當收集液收集，進行 UV-VIS 偵測。

(二) 酒精萃取裝置如圖 3。於不同的靜態萃取時間 (10、20、30、60、90、120 分鐘)，收集各萃取時段之 R134a 的體積

(一共 110 ml，每 10 ml 收集一次)。在不同萃取壓力 (20、30、40、50、60、70 bar) 及萃取溫度 (25、35、45、55、65、75 °C) 下測量萃取回收率。其次是在改變萃取溫度 (30、40、50、60 °C) 之下，探討與初濃度 (11.82、47.28、64、128 g/L) 間的關係。

五 結果與討論

(一) (A) 以 R134A 在固相基質中以 HNO_3 -1-Benzoylacetone 錯合物萃取鈾金屬。由表 1 可以得知，當提高溫度與壓力的同時，鈾金屬的萃取效率也隨之提高。由數據來看 HNO_3 -1-Benzoylacetone 錯合物於固相基質中可以氧化鈾金屬成為六價，而形成金屬螯合物，藉此，氧化鈾可以溶於 R134a 中，實驗顯示 R134a 可以進入固相基質進行萃取。

(一) (B) 溶解度之測量。由表 2 得知，當實驗溫度與壓力提高時， HNO_3 -1-Benzoylacetone 錯合物的溶解度也相對的提高。本實驗的溫度條件下，壓力增加時 R134a 的密度亦有些增加，對於樣品的溶解能力相對的提高。此外，由表 3 得知，1-Benzoylacetone 的溶解度也會隨著溫度與壓力之提高而提高。

(二) 在不同條件下，我們進行了很多實驗，包括對溫度及壓力的探討，此處僅列出在定溫度下，不同之酒精初始濃度對萃取率之影響 (表四)。若酒精之初濃度提高，可以增加乙醇被萃取出來的量。和文獻比較，使用 R134a 萃取，比使用超臨界二氧化碳之乙醇萃取率為高，但是因為水對 R134a 的溶解度也很高，因而無法在較低濃度 (6-10 wt%) 的乙醇水溶液下濃

縮至共沸組成時的濃度，可是對於較高濃度 (84 wt%) 的乙醇水溶液，則是可以濃縮至 95 wt% 以上，未來如要運用在製造高純度酒精，必須要分段濃縮，也就是先將發酵後的濃度先行濃縮至 84 wt% 之後，就可以繼續萃取濃縮至 96 wt% 以上。

六 參考文獻

1. C. M. Wai, Shaofen Wang, Yan Liu, Viorica Lopez-Avila, Werner F. Beckert, "Evaluation of dithiocarbamates and β -diketones as chelating agents in supercritical fluid extraction of Cd, Pb, and Hg from solid samples", *Talanta*, 43(1996), 2083-2091.
2. Mustafa Z. Ozel, Mark D. Burford, Anthony A. Clifford, Keith D. Bartle, Andrey Shadrin, Neil G. Smart, Nigel D. Tinker, "Supercritical fluid extraction of cobalt with fluorinated and non-fluorinated β -diketones", *Analytica Chimica Acta*, 346(1997), 73-80.
3. M. J. Carrott, B. E. Waller, N. G. Smart and C. M. Wai, "High solubility of $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ complex in supercritical CO_2 ", *Chem. Commun.*, (1998), 373-374.
4. M. D. Samsonov, C. M. Wai, Su-Chen Lee, Yuri Kulyako and N. G. Smart, "Dissolution of uranium dioxide in supercritical fluid carbon dioxide", *Chem. Commun.*, (2001), 1868-1869.
5. C. M. Wai, Shaofen Wang, "Supercritical fluid extraction: metals as complexes", *Journal of Chromatography A*, 785(1997), 369-383.
6. 何靜玟, "以冷媒 R134a 萃取鈾金屬螯合物", 國立交通大學應化所, 碩士論文, (2003).
7. Inomata H., Arai K., Saito S., "Measurement of vapor-liquid equilibria." *Fluid Phase Equilibria*, 29 (1986) 225-232.
8. N. Ikawa, Y. Nagase, T. Tada, S.

Furuta, R. Fukuzato, "Separation Process of Ethanol From Aqueous Solutions Using Supercritical Carbon Dioxide." *Fluid Phase Equilibria*, 83 (1993) 167-174.

9. H. Inomata, K. Arai, S. Ohba, K. Takeuchi, "Measurement and Prediction of Phase Equilibria for the CO_2 - Ethanol - Water System." *Fluid Phase Equilibria*, 53 (1989) p.23.
10. Brignole E.A., P. M. Andersen, A. Fredenslund, "Supercritical fluid Extraction of Alcohols from Water." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 254-261.
11. Coenen H., "Concentration of Ethanol from Fermentation solutions by supercritical Extraction." *Energy Biomass*, 1 (1987) 300.
12. Inomata H., Kondo A., Arai K., Saito S., "Phase Equilibrium Study of the Separation of Ethanol - Water solution with Supercritical CO_2 ." *J. Chem. Eng. Jpn.*, 23 (1990) 199-207.
13. Jong Sung Lim, Youn Yong Lee, Hai Soo Chun, "Phase Equilibria for Carbon Dioxide - Ethanol - Water System at Elevated Pressures." *J. Supercritical Fluids*, 7 (1994) 219-230.

計畫成果自評

本實驗室萃取及分離親水性物質兩種技術都有相當的進展，第一，以冷媒萃取金屬鈾，在含有介面活性劑之下，已經證實可以萃取出鈾，是否有商業價值還待評估；以冷媒濃縮酒精，在初始濃度較高的情形下，可以達到超過與水的共沸點之濃度。

此二部分之研究，略做調整以及補做數據之後，將寫成論文，投稿至 SCI 期刊。

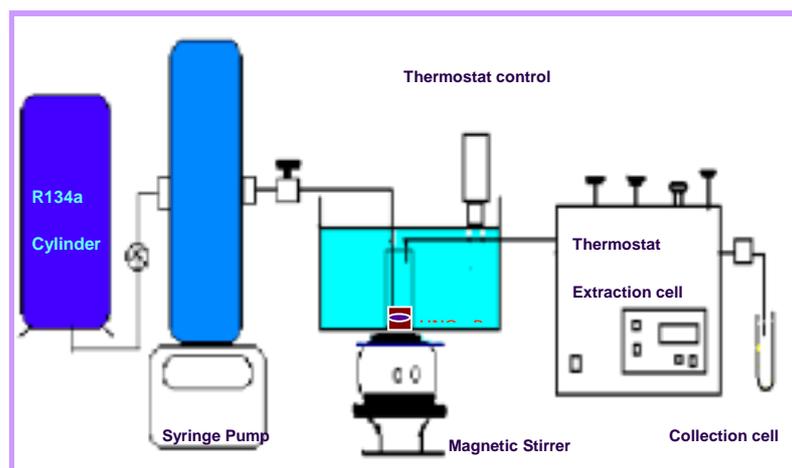


圖 1 於固相基質中，以含有 HNO_3 -1-Benzoylacetone 錯合物之 R134A 萃取鈾金屬之裝置圖

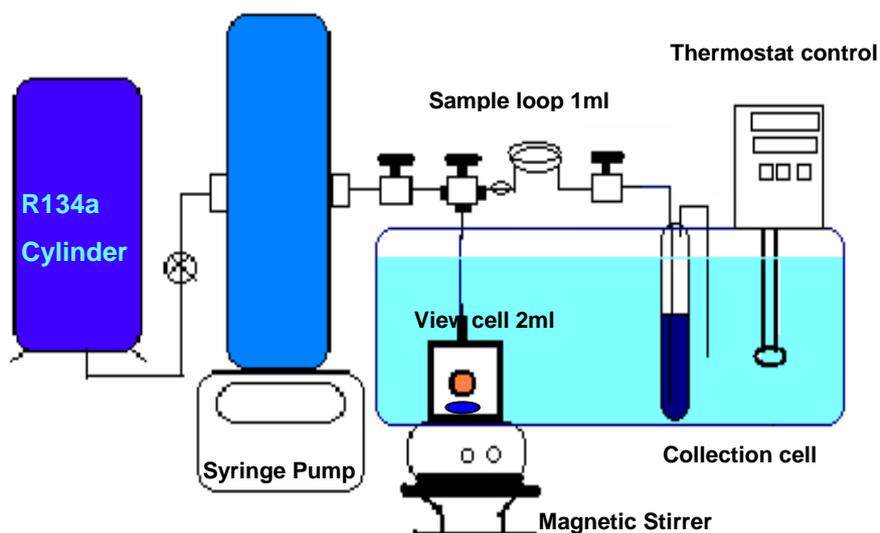


圖 2 錯合物以及螯合劑溶解度測量裝置圖

表 1 HNO_3 -1-Benzoylacetone 萃取結果

	P(bar)	T()	Recovery (%)	RSD (%)
HNO ₃ -1-Benzoylacetone Liquid	15	25	70.26	8.3
	15	60	77.43	1.4
	60	25	80.8	3.2
	60	60	90.9	9.7

表 2 HNO₃-1-Benzoylacetone 溶解度測量

Complex	P (bar)	T ()	Estimated Solubility (ml/100ml)	RSD (%)
HNO ₃ -1-Benzoylacetone	15	25	2.8	9.3
	15	45	3.7	3.2
	15	60	4.8	3.5
	40	25	3.3	6.8
	40	45	4.3	4.5
	40	60	6.0	7.6
	60	5	3.7	13.8
	60	45	5.1	7.2
	60	60	7.4	8.9

表 3 1-Benzoylacetone 溶解度測量

Chelate	P (bar)	T ()	Solubility (mole/L)	RSD (%)
1-Benzoylacetone	15	25	1.59×10^{-2}	7.0
	15	60	5.87×10^{-2}	5.0
	60	25	6.88×10^{-2}	12.7
	60	60	19.06×10^{-2}	16.3

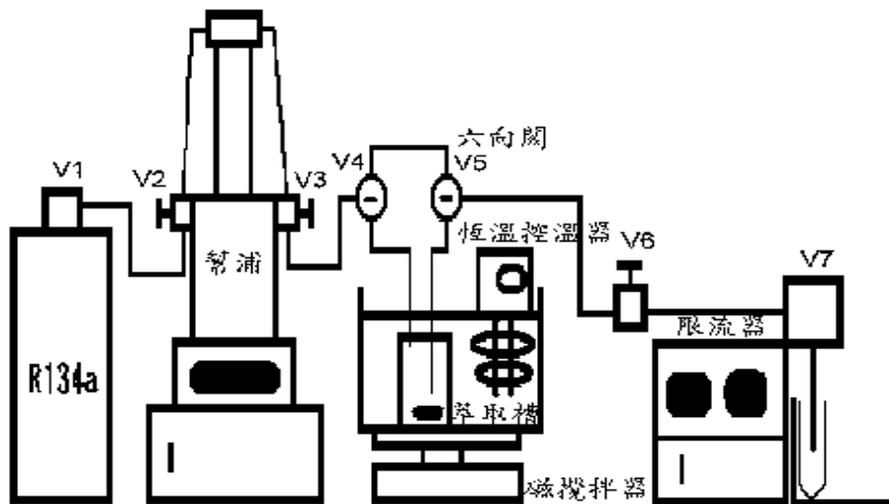


圖 3 萃取酒精裝置圖

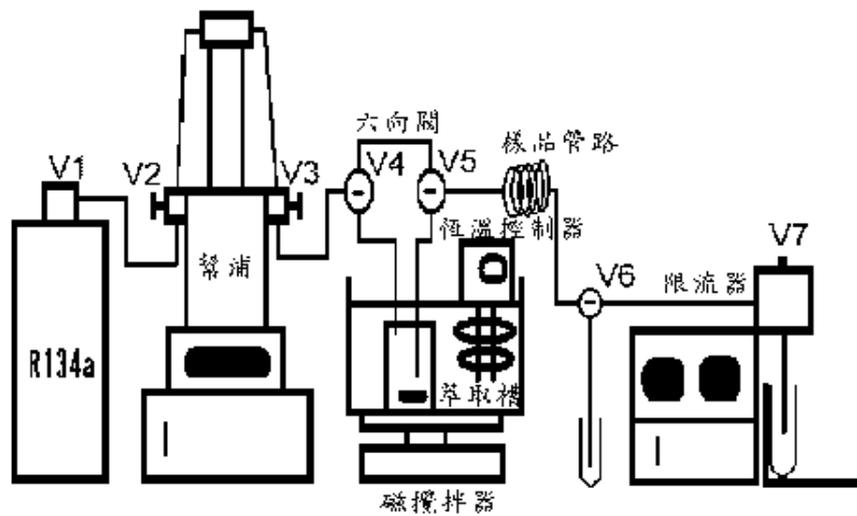


圖 4 測酒精於 R134A 中溶解度之裝置圖

表 4 酒精初始濃度對萃取率之影響

壓力 (bar)	溫度 (°C)	初始濃度(g/L)	水重量 (g)	乙醇重量 (g)	萃取率 (%)	濃度 (wt%)	備註
50	40	128 (6wt%)	0.4716	0.5841	45.63	55.33	
	60		0.5548	0.641	50.08	54.98	
20	40	128 (6wt%)	0.4682	0.5909	46.16	55.79	
	60		0.5031	0.6304	49.25	55.62	
50	40	256 (10wt%)	0.6421	1.4073	54.97	68.67	
	60		0.4693	1.4624	57.13	75.71	
20	40	256 (10wt%)	0.7621	1.4255	55.68	65.16	
	60		0.6689	1.4767	57.68	68.82	
50	60	128 (6wt%)	0.5052	0.7761	60.63	58.3	加入 5ml 甘油
20	40	512 (21wt%)	0.5575	2.462	48.06	81.5	
		1024 (42wt%)	0.4399	5.123	50.03	92.09	
		2056 (84wt%)	0.6778	11.984	55.37	94.64	
20	60	512 (21wt%)	0.5318	2.6514	51.79	83.29	
		1024 (42wt%)	0.6021	5.6847	55.51	90.42	
		2056 (84wt%)	0.4859	12.4459	60.53	96.24	
50	60	512 (21wt%)	0.4924	2.8761	56.17	85.38	
		1024 (42wt%)	0.4425	5.5947	54.64	92.67	
		2056 (84wt%)	0.4722	12.8471	62.86	96.45	