

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

超臨界二氧化碳萃取固體物質的相平衡研究

計畫編號: NSC 89-2214-E002-068

執行期限: 88 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人: 陳延平 台大化工系教授

一、中文摘要:

本研究利用半流動式相平衡實驗裝置，分別量測 Benzoin、Propyl 4-hydroxybenzoate、Mandelic acid 於超臨界二氧化碳中之溶解度數據，實驗操作溫度為 308.15 K、318.15 K、328.15 K，壓力範圍為 9 至 24 MPa。並應用栓流質傳模式估算各操作條件下所達到相平衡的時間與實驗數據的準確性。本研究亦利用 Chrastil 與 Santiago-Teja 半經驗方程式分別迴歸溶解度實驗數據，可以得到令人滿意的結果。

二、英文摘要:

A semi-flow type apparatus was used to measure the equilibrium solubilities of benzoin, propyl 4-hydroxybenzoate, and mandelic acid in supercritical carbon dioxide at 308.15 K, 318.15 K, and 328.15 K over the pressure range from 9 to 24 MPa. New equilibrium data of solid solubility in supercritical carbon dioxide are presented. The approach to solid-fluid phase equilibrium is examined based on a plug flow fluid-solid mass transfer model.

The solid solubility data were correlated with semi-empirical equations based on the cluster formation model. It is shown that these solid solubility data are correlated with reasonably good accuracy using optimally fitted parameters.

三、前言

超臨界萃取技術，可應用於特用化學品的生產反應，食品與藥物的分離純化，分離特定的聚合物等各領域，在污染防治與環境保護上，此技術亦有多方面之應用。而根據最近文獻 Teja and Eckert [1]所述，未來超臨界技術發展之重點包括粉體製造、溶劑的取代、以及經由化學反應以求得適當物性及純度的產品。這幾項發展方向，與許多化工專題研究皆有密切關聯。而熱力學溶解度數據與相平衡計算方法，乃是發展超臨界技術研發上不可或缺的資料。文獻中有關固體在超臨界流體中溶解度之實驗數據有限，更廣泛之量測有其必要性。

Bartle et al. [2] 與 Foster et al. [3]曾整理許多液體與固體溶質在超臨界流體中之溶解度，Lucien and Foster [4]則整理超臨界流體中多成分系統相平衡數據，

雖然至今已有許多實驗數據發表，但是溶解度數據皆以芳香族非極性物質為主，而極性物質於超臨界流體中之溶解度則較為缺乏，多成分相平衡數據之計算迴歸，皆須以二成分系統為基礎，進行相平衡實驗數據理論之關聯與分析，因此極性物質於超臨界流體中之溶解度有詳加探討之必要。

本文利用半流動式相平衡實驗裝置，量測 Benzoin, Propyl 4-hydroxy benzoate, Mandelic acid 於超臨界二氧化碳中之溶解度，應用栓流質傳模式針對量測之實驗數據進行平衡狀態評估，並以半經驗方程式對量測之實驗數據進行關聯，可提供業界進程序設計之參考。

四、實驗方法：

本研究所使用之試藥，均為高純度之藥品，Benzoin 與 Mandelic acid 購自 Merck Co.，而 Propyl 4-hydroxybenzoate 與二氧化碳則分別購自 Arcos Co. 與三福化工，純度皆為 99% 以上之高純度實驗室級試藥，其物性如表一所示。圖一為本研究之實驗裝置圖。此設備為半流動式相平衡實驗裝置，其中心為一高壓平衡槽。實驗程序首先將 30 至 50 克之待測物質與直徑 5.25mm 之鋼珠，分為七至十層填入平衡槽內，且於進口與出口端填入鋼珠，並裝上過濾器以防止溶質被挾帶吹出，出口處再纏上加熱帶以防止溶質析出造成出口端堵塞。在壓力控制部份，使用背壓閥控制實驗之壓力，防止高壓泵運作時所產生的脈衝造成系統擾動，以期獲得穩定之壓力操作條件。

本實驗首先將藥品與鋼珠依次填入平衡槽內後，進行測漏實驗，以確保實驗系統無漏氣現象。而後將氣體利用高

壓泵引入相平衡實驗裝置，並利用水浴槽保持恒定實驗溫度，待壓力到達穩定後，開始實驗。本實驗利用溫度控制器保持出口端之溫度高於溶質熔點 30°C 以上，而後進行約 30 分鐘之預平衡實驗，之後將出口端流出之氣體導入一含有有機溶劑之三角錐形瓶，並使用濕式流量計量取二氧化碳之體積，於每次實驗終了後，清洗末端管路，並將清洗後之有機溶劑混合後，利用高效能液相層析儀 (HPLC) 分析其組成。

五、結果與討論：

於實驗進行前，首先需測試實驗儀器與操作流程，本研究選用二氧化碳與菲(Phenanthrene)為測試系統，量測溫度為 308.15 K，其結果如圖二所示。

本研究採用半流動式相平衡實驗裝置，其萃取情形如栓流反應槽之結果，故本研究應用栓流質傳模式進行相平衡狀態評估。根據 Abaroudi et al. [5] 所述，此質傳方程式為

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = k_g a_s (C_{sat} - C) \quad (1)$$

其中 ε 為孔隙度， a_s 為質傳面積， k_g 為質傳係數，而初始值與邊界值分別為

$$t = 0, C = 0 \quad \text{for any } z > 0 \quad (2)$$

$$z = 0, C = 0 \quad \text{for any } t > 0 \quad (3)$$

假設下列無因次群為

$$X = \frac{C}{C_{sat}}, \quad \tau = \frac{L\varepsilon}{u}, \quad \theta = \frac{t}{\tau}, \quad \xi = \frac{z}{L},$$

$$St = \frac{k_g a_s L}{u}$$

應用 Laplace 轉換可得 Eq. (1)之解為

$$X = [1 - \exp(-\xi St)] [1 - \exp(-\theta St)]$$

$$\text{for } \theta > St \quad (4)$$

或

$$X = 1 - \exp(-St \theta) \quad 0 < \theta < St \quad (5)$$

其中質傳係數利用 Lim et al. [6]之方法估算，估計質傳係數必須使用超臨界流體之黏度與密度，其數值則分別由 Jossi et al. [7]與 Peng-Robinson [8]狀態方程式估算。應用栓流質傳理論模式，評估本研究之相平衡條件皆可達到轉化率 0.9950 以上，與 Abaroudi et al. [5]所得之轉化率相近，故可確認本研究之實驗數據為達到平衡之數據。

本研究之實驗為 Benzoin、Propyl 4-hydroxybenzoate 與 Mandelic acid 於超臨界二氧化碳中之溶解度，量測溫度為 308.15 K、318.15 K、328.15K，壓力為 9 至 24 MPa。實驗所得之 P-y 圖則分別列於圖 2 至圖 4。由圖 2 至圖 4 中可以看出溶質之溶解度隨壓力上升而上升，而在不同溫度之條件下，可以觀察到平衡溶解度有明顯之交錯現象發生。在一定壓力下，Mandelic acid 有最大之溶解度，而 Benzoin 溶解度為最小，其主要原因在於 Benzoin 有最大之分子量，且 Mandelic acid 之分子量最小。

本研究引用半經驗方程式針對超臨界流體中溶解度進行數據迴歸。本研究所使用之半經驗方程式分別為 Chrastil

[9]與 Santiago and Teja [10]所提出，Chrastil [9]假設 n 個超臨界流體分子與溶質行成錯合物存在，其方程式為

$$\ln S\left(\frac{g}{L}\right) = n \ln \rho_1 \left(\frac{g}{L}\right) + \frac{C_1}{T(K)} + C_2 \quad (6)$$

其中 T 為溫度， ρ_1 為超臨界二氧化碳之密度。S 為溶質之溶解度，其計算方法為

$$S = \frac{\rho_1 M_2 y_2}{M_1 (1 - y_2)} \quad (7)$$

在 Eq (6) 中 C_1 ， C_2 為待定常數，必須經由實驗迴歸得到， M_1 ， M_2 分別為超臨界流體與溶質之分子量。

Santiago and Teja [10]則提出另一種迴歸方法，其方程式為

$$T \ln(y_2 P(\text{MPa})) = C_1 + C_2 \rho_1 \left(\frac{g}{L}\right) + C_3 T \quad (8)$$

Eq. (8) 中亦包括三個經驗參數，針對本研究系統，分別引用 Eq. (6) 及 Eq. (8) 進行迴歸，所得之最佳化之參數列於表 2，由表 2 之結果可知 Eq. (8) 可得到較佳之準確度，應用 Eq. (8) 迴歸之結果亦表示於圖 2 至圖 4。

六、結論

本研究利用半流動式相平衡裝置量測 Benzoin，Propyl 4-hydroxybenzoate，Mandelic acid 於超臨界二氧化碳中之溶解度，其量測溫度為 308.15 K、318.15 K、328.15K，壓力為 9 至 24 MPa。本研究並應用栓流質傳模式評估實驗操作條件下之平衡狀態，確認所量測結果為平

衡數據。本研究並應用 Chrastil 與 Santiago-Teja 半經驗方程式迴歸實驗數據，亦可得到滿意之結果。

七、參考文獻

- [1] A. S. Teja, and C. A. Eckert, Commentary on Supercritical Fluids: Research and Applications, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2000, 4442-4444.
- [2] K. D. Bartle, A. A. Clifford, S. A., G. F. Shilstan, Solubilities of Solid and Liquid of Low Volatility in Supercritical Carbon Dioxide, J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, 1991, 713-756.
- [3] N. R. Foster, G. S. Gurder, J. S. Yun, S. L. Liong, K. D., Tilly, S. T. Ting, H. S. Singh, J. H. Lee, Significance of the Crossover Pressure in Solid Supercritical Fluid Phase Equilibria, Ind. Eng. Chem. Res., 30 1991, 1955-1976.
- [4] F. P. Lucien, N. R. Foster, Solubilities of Solid Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide: A Review, J. Supercritical Fluids 17, 2000, 111-134.
- [5] K. Abaroudi , F. Trabelsi , F. Recasens, Quasi-Static Measurement of Equilibrium Solubilities in SC Fluids: A Mass Transfer Criterion, Fluid Phase Equilibria 169 (2000) 177-189.
- [6] G. B. Lim , G. D. Holder, Y. T. Shah, Mass Transfer in Gas-Solid System at Supercritical Conditions. J. Supercritical Fluids 3 , (1990) 186- 197 .
- [7] J. A. Jossi, L. I. Stiel, G. Thodos, The Viscosity of Pure Substances in The Dense Gaseous And Liquid Phases, AIChE. J. 8, (1962) 59-63.
- [8] D.Y. Peng , D. B. Robinson, A New Two Constant Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59-62.
- [9] J. Chrastil, Solubility of Solids And Liquids in Supercritical Gases, J. Phys. Chem. 86 (1982) 3016-3021.
- [10] J. M. Santiago, A. S. Teja, The Solubility of Solids in Supercritical Fluids, Fluid Phase Equilibria 158-160 (1999) 501-510

Table 1 Purities and physical properties of the substances used in this work

substance	Mw(g/mole)	T _m (K)	V _s (L/mol)	Purity(%)
CO ₂	44.01			>99.8
C ₁₄ H ₁₂ O ₂	212.15	410.15	0.1620	>99
C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180.21	370.15	0.1316	>99
C ₈ H ₈ O ₃	152.15	394.45	0.1170	>99

C₁₄H₁₂O₂: Benzoin , C₁₀H₁₂O₃: Propyl 4-hydroxy benzoate , C₈H₈O₃ : Mandelic acid

Table 2 Correlated results of the solubility data in supercritical carbon dioxide by the empirical models

Model	n	C ₁	C ₂	C ₃	AADy(%)
CO ₂ (1)+Benzoin (2)					
1	4.84	-4730.67	-17.44		5.86
2		-9111.06	2.68	16.69	6.01
CO ₂ (1)+Pyopyl 4-hydroxybenzoate(2)					
1	6.20	-7087.26	-19.04		9.49
2		-11952.26	3.24	24.46	4.79
CO ₂ (1) + Mandelic acid (2)					
1	9.07	-10432.59	-26.53		12.23
2		-16148.23	4.50	35.80	6.05

model 1 : Chrastil [9]

model 2 : Santiago and Teja [10]

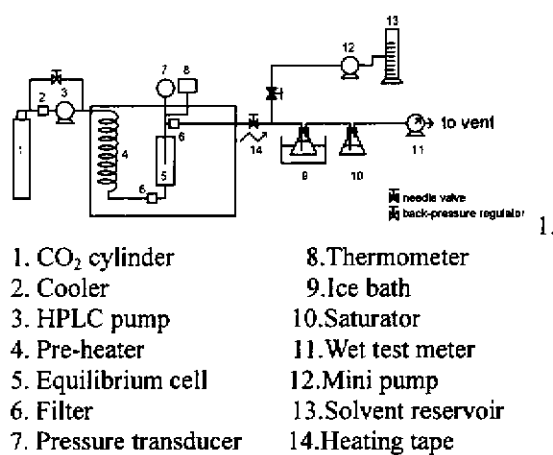


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

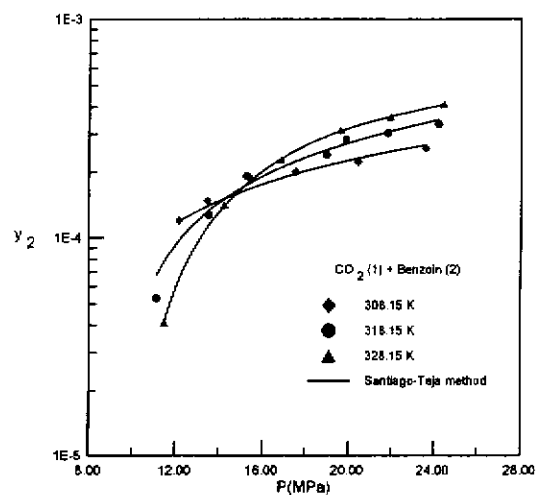


Fig.4 Solubility data for benzoin in supercritical carbon dioxide

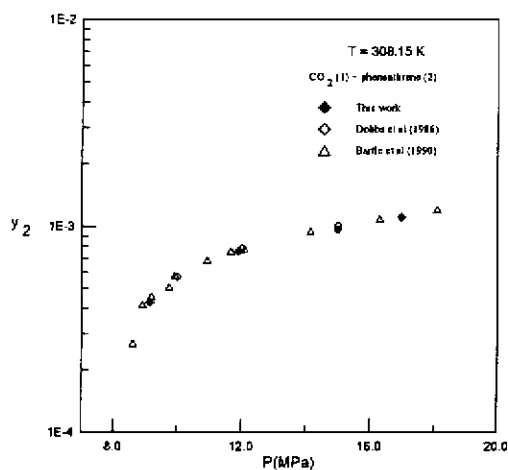


Fig. 2 Comparison of the solubility data of phenanthrene in supercritical carbon dioxide at 308.15 K

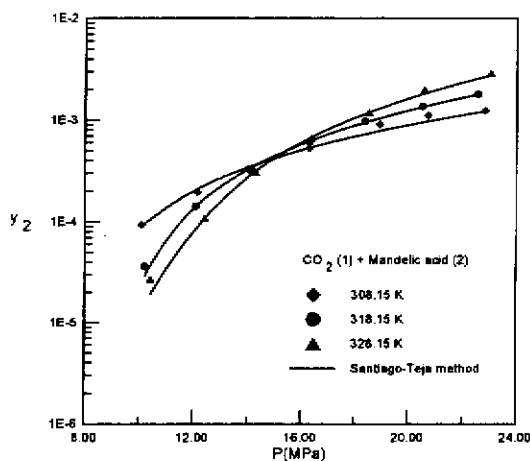


Fig. 5 Solubility data for mandelic acid in supercritical carbon dioxide

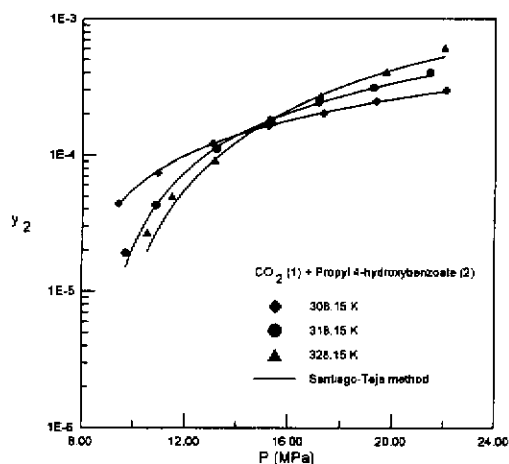


Fig.3 Solubility data for propyl 4-hydroxybenzoate in supercritical carbon dioxide