

行政院及所屬各機關出國報告

(出國類別：研究)

超臨界流體設備設計訓練

出國人 服務機關：金屬工業研究發展中心
職稱：專案經理
姓名：郭子禎
出國地區：奧地利
出國期間：九十年七月八日至七月二十二日
報告日期：九十年十月二十日

摘 要

國際上對於超臨界流體技術之應用正方興未艾,在洗淨方面亦已開發出商業用超臨界二氧化碳清洗設備,使用在元件清洗及衣物乾洗。由於此技術具有符合環保、精密洗淨與低操作成本等三重優點,相當值得引進。因此金屬中心將自 91 年度起運用法科專計畫開發超臨界二氧化碳清洗設備,並將技術成果移轉給國內廠商。有鑒於國內高壓設備之設計製造能力不足亟待培養,因此乃申請此國外訓練計畫,期能對於基本設計觀念與理論有一廣泛的了解,俾有助於清洗設備之開發。

在短短八天的課程中,包括六天的概念介紹與理論講解,以及兩天的工廠參觀。此課程以超臨界二氧化碳萃取製程為例,說明如何設計高壓製程系統設備,並以此類推至洗淨設備。此行最大的收穫為取得相當有參考價值的系統設計實務資料,以及歐洲最新的高壓容器設計規範。本報告以超臨界流體萃取設備之設計流程為主軸,包括基本資料(specific basic data)、熱力條件(thermodynamic conditions)、質量轉換(mass transfer)、分離可能性(separation possibilities)、製程最佳化(process optimization)與適當元件之選擇與設計等,兼述在每個環節所需考慮的重要影響因子。

目 次

<u>一、目的</u>	3
<u>二、過程</u>	3
<u>三、心得</u>	4
<u>3.1 設計標準</u>	5
<u>3.2 階式槽作業與多段分離</u>	17
<u>3.3 主要應用</u>	18
<u>3.4 特殊應用製程</u>	19
<u>四、建議</u>	22
<u>五、附件</u>	23

一、目的

超臨界流體萃取技術之商業化成功(1978)迄今已超過 20 年，國內學研單位亦已投入超臨界流體相關理論或應用技術之研發超過 10 年，然而在高壓製程設備方面之研究卻付之闕如，因此國內除了少數實驗設備自製外，絕大多數仰賴進口。根據訪廠了解，其實國內許多高壓容器專業廠已具備按圖施工的製造能力，但設計能力較弱尤其是特殊功能之槽體。

近年來，超臨界二氧化碳(Supercritical Carbon Dioxide, SCCO₂)之應用已擴展到健康食品、中草藥萃取、紡織品染色、新材料製造、衣物乾洗、精密元件清洗、有毒廢棄物處理等領域，然而阻礙其商業化發展的主要因素之一為欠缺高壓設備及零組件的設計能力。

此次赴奧地利 NATEX 公司研習，主要目的在於學習超臨界流體設備之設計技術，尤其是使用超臨界二氧化碳作為清洗或萃取之溶媒的製程所需用到的高壓系統設備，期能在未來幾年利用科專的持續研發建立自主的高壓設備技術。

二、過程

此次研習共有八天課程，其中包括兩天的工廠參觀，主要訓練主題如下：

1. Thermodynamic properties phase equilibria: understanding phase diagrams
2. Thermodynamic properties phase equilibria: experimental methods
3. Thermodynamic properties phase equilibria: equations of state
4. Thermodynamic properties phase equilibria: computer programs
5. High pressure technology
6. Design and operation of the pressure vessels used in near-critical extraction
7. Heating and cooling system
8. Separation science and technology
9. CO₂ extraction from solids and liquids
10. Workshop visit

其中屬於理論部份(1~4)已在行前收到講義先行研讀。

三、心得

本次訓練課程原本規劃 6 週的理論與實務課程,但礙於訓練費用過於昂貴而縮短至 8 天超臨界流體設備設計概念課程,以萃取製程為主,兼述及洗淨製程之設計差異。NATEX 公司在超臨界流體萃取設備方面已有 20 年經驗,原規劃課程因涉及相當多的 know-how 而難執行,因此改以一般性入門基礎課程,並蒐集許多國內不易獲得之資料,尚須經過相當時日之研讀與請教專家才能全盤了解。

此次最大收穫為了解超臨界流體設備設計流程,以及在每個環節所需考慮的重要影響因子,因此以下將以超臨界流體萃取設備之設計流程精髓作為本心得報告之主軸。

使用超臨界流體作為萃取介質的基本原理為物質在壓縮氣體中的溶解度與相平衡。首先被萃取物必須能溶解在超臨界流體中,再利用改變壓力與溫度而獲得廣範圍的溶解度與相平衡變化。除了溶解度外,質量轉換亦扮演重要的角色,圖 1 顯示典型的萃取量與萃取時間的關係圖。剛開始時萃取效率取決於溶解度,因此較高的壓力有較大的密度,也就有較高的溶解度;同時提高溫度也能獲得較高的溶解度,因為在高壓下提高被溶解物的蒸氣壓比起密度的降低有更大的效益。第二階段的萃取來自於擴散作用,而此作用需要相當長的萃取時間。因此在某一萃取量要求下,在溶解度範圍內找出適當的萃取溫度以符合萃取時間的要求,為設計前必須先獲得的資訊,而類似圖一之曲線通常透過實驗數據而繪製出來。

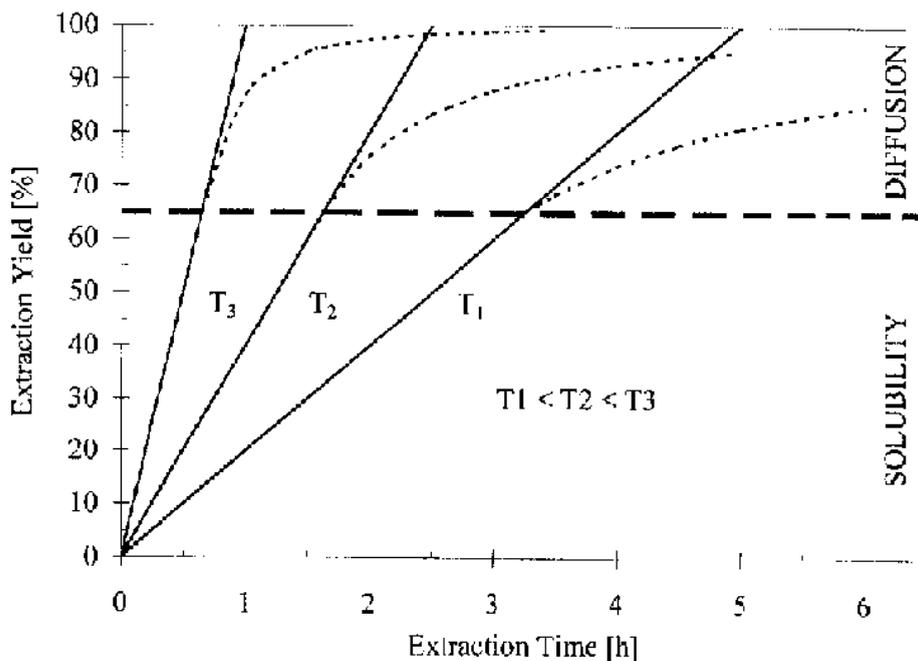


圖 1. 萃取線趨勢圖

當超臨界溶劑(如 SCCO₂)的溶解度太低時就須考慮使用輔溶劑(co-solvent; 亦稱修飾劑 modifier; entrainer 等), 添加微量的輔溶劑可促進萃取效率並縮短萃取時間。通常萃取製程可用的輔溶劑為對人體無害的乙醇或水, 一方面由於輔溶劑改變了流體的極性(polarity)因而大幅提高對極性溶質的溶解度, 比提高壓力來得有效; 另一方面所謂的基材修飾劑(matrix modifier)用來影響存在於固體基材中化合物之可萃取性, 典型的例子為咖啡豆中咖啡因之萃取, 咖啡因雖可溶解在 SCCO₂ 中, 但因咖啡因與咖啡豆中基材之結合強固而不易萃取, 此時需採用水飽和的 CO₂, 水扮演著基材修飾劑的角色。

3.1 設計標準

- 基本資料(specific basic data)
- 熱力條件(thermodynamic conditions)
- 質量轉換(mass transfer)
- 分離可能性(separation possibilities)
- 製程最佳化(process optimization)
- 適當元件之選擇與設計(selection and design of proper components)

其中基本資料與熱力條件兩項因子決定了萃取槽與分離槽的大小, 而質量轉換因子決定了 CO₂ 循環系統以及能源消耗量、熱交換器與配管系統的大小。

3.1.1 基本資料(specific basic data)

- 原料規格: 包括基材與萃取物
 - ◆ 終端產品為基材(substrate)
 - ◆ 終端產品為萃取物(extract)
 - ◆ 總密度: 最好 > 0.25 g/cm²
 - ◆ 粒徑: 最好介於 0.4~0.8 mm 之間
 - ◆ 水分含量(如表)
- 終端產品規格
- 工廠規模
 - ◆ 產量

- ◆ 週期時間/批量：包括萃取處理時間和上下料時間
- 設廠地點與當地法規：建築、土地、環保、水電等等法令。

超臨界流體萃取設備成本與萃取槽容積有關，如下圖二所示可看出在同樣的容積下，分成三個槽體比使用一個槽體有較低的成本。由圖中可歸納出以下的公式：

設備成本 = $C \times n V_T - A$ ，其中 A 和 C 為設備常數， V_T 為總萃取槽容積

最終產品規格會影響到製程參數條件如壓力、溫度、材料前處理等，而且可能需用到分餾分離或進一步的濃縮、純化、乾燥等處理。

工廠設置地點亦對機械結構有決定性影響，如地震頻繁地區；此外當地氣候條件亦對冷卻系統及電動機設計有極大影響。

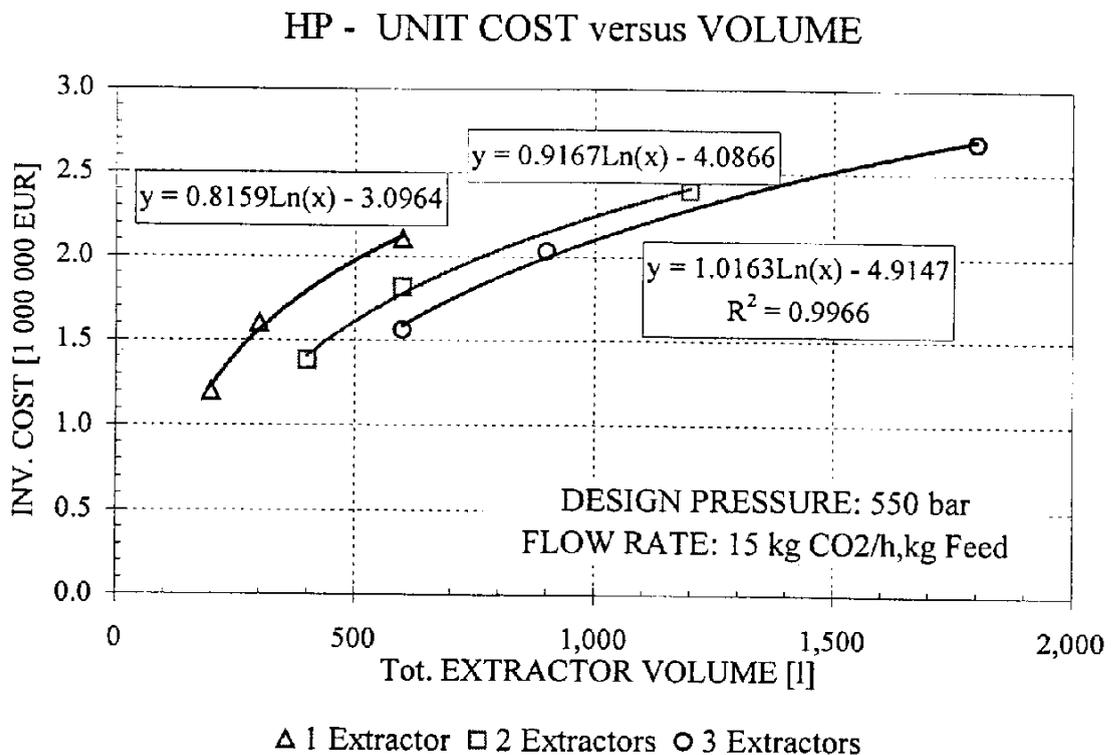


圖 2. 550 bar 多用途萃取工廠之設備成本

3.1.1.1 可萃取物質

天然可萃取物質可分成以下兩類：

- 原材料：其外觀形狀在處理後不得改變，只去除不要的物質。此類物質處理量以噸計，主要包括以下之應用：

- 咖啡豆、紅茶或綠茶之去咖啡因
- 可可餅或花生之去脂
- 穀類中植物保護物質之去除，如稻米及藥品(如人參)
- 減少飲料中的酒精含量

此製程須對被去除物質有高選擇性，才能維持原材料的香味、外觀及形狀。由於 CO₂ 具有選擇性溶解特性，可作廣範圍變化而有彈性地運用。至於萃取出來的副產品如咖啡因若能回收則具有經濟價值。

B.可加工處理材料：萃取物質為最終產品，因此原材料可視需要作各種萃取前處理。

此製程的萃取物質收益必須能支應原材料處理成本，因此只有高價值萃取物而且有相當產量才適用於 SCCO₂ 萃取技術。

3.1.1.2 原材料之前處理

在高壓製程中大萃取槽容積意味著高成本，因此宜儘可能限制容積大小。其中原材料的批量密度(bulk density)為主要影響因素。表一列出不同原材料的批量密度比較：

表一、不同原材料的批量密度比較表

材料別	批量密度 (kg/m ³)	材料別	批量密度 (kg/m ³)
Pepper(胡椒), ground	470	Camomile(甘菊)	175
Paprika(紅辣椒), ground	450	Laurel(月桂), ground	130
Caraway(香菜), ground	400	Vanilla(香草), ground	350
Coriander(胡荽), ground	400	Mace(肉荳蔻皮), ground	450
Clove(丁香), ground	450	Nutmeg(肉荳蔻仁), ground	470
Juniper(檜木), ground	400	Ginger(薑), ground	450
Cardamom(荳蔻), ground	370	Rice(米)	820
Rosemary(迷迭香), ground	360		

經研磨過的原材料其平均粒徑最好在 0.4~0.8 之間。小粒徑者雖有利於質量轉換、降低流體床速度，但會阻塞過濾網而且有開流道(channeling)現象。批量密度在 200~250kg/m³ 者最好壓成塊狀，因其會破壞細胞組織而減少質量轉換的阻力。例如啤酒花的批量密度在壓製成塊狀後從 150 提升到 500 kg/m³，因而提高產量。

另一影響萃取結果的因素為水分含量。以香辛料、藥用植物等而言，水分含量以 8~15% 為宜；水分太高則少量的水及/或極性物質會一起被萃取出來。水分含量太低則造成細胞結構乾扁，阻礙擴散減少產量。最佳的水分含量乃透過萃取實驗得知，例如紅茶的最佳水分含量為 20~27%，生咖啡豆為 35~45%，稻米(去除農藥)為 15~20%。紅辣椒萃取則水分含量越低越好，因為水分太多會聚集在 CO₂ 出口端而阻塞過濾器。迷迭香的萃取，若其水分含量高則獲得固態結晶狀的萃取物；若含有高含量的揮發性植物油(essential-oil)則可獲得黏稠狀、褐色的均質產物，在此揮發性植物油扮演運輸者(entrainer)的角色。

3.1.2 熱力條件(Thermodynamic conditions)

- 相平衡(phase equilibria)計算
 - ◆ Peng-Robinson eq.：用於雙成份系統(binary system)。
 - ◆ Bender eq.：用於 CO₂ 密度之計算
 - ◆ Berechnung Kritischer data：用於 Cp(臨界點)之計算
- 溶解度(solubility)計算
 - ◆ Chrastil eq.：用於雙成份系統(binary system)。

至目前為止沒有任何溶劑萃取製程像 CO₂ 萃取一般極端地受到選擇性、相平衡、溶解度的影響，但是與其他對萃取物質具有絕對性溶解度的溶劑相比，CO₂ 的溶解度相當低。因此溶解度與溶劑比例之決定對於製程的經濟性相當重要。

對設計工程師而言，其設法在萃取階段獲得最大的溶解度(在選擇性及產品品質考量下)，而在分離階段獲得最小的溶解度以確保最佳析出效果。稠相氣體(dense gas)的溶解度主要與密度有關，然而萃取壓力受到技術上及經濟上之限制不可能無限提高，通常工業級萃取工廠的分離製程使用 45~60bar 壓力。更低的壓力會增加能源消耗量，因為需要更低的溫度才能將氣體冷凝至液態而回收。分離階段的溫度應至少比飽和溫度高 5~10 以防止液態 CO₂ 之流動，並確保析出之萃取物在液態狀態下。

熱力條件之模型已有許多文獻可參考，熟知的模型建構在三種方程式系統上：經驗狀態方程式(empirical equations of state)、半經驗狀態方程式及從組成成分熵值(entropy)導出的公式。半經驗狀態方程式用來套出雙成分系統，但須先從實驗獲得溶質與溶劑的熱力學資料；但雙成分以上的系統其數學運算相當困難 Peng-Robinson 狀態方程式

極適於用來描述單純的雙成分系統，且用於較大的壓力與溫度範圍。

當溶質的熱力學性質未知時，從聯合定律(association laws)導出的公式可用來修正實驗結果，Chrastil 方程式為最有代表性的。如圖 3 所示為葡萄籽油溶解在 CO₂ 中的量測值與計算值比較，顯示出密度愈大溶解度愈高，Chrastil 方程式在描述天然物質於稠相氣體中之溶解度平衡方面相當有用。

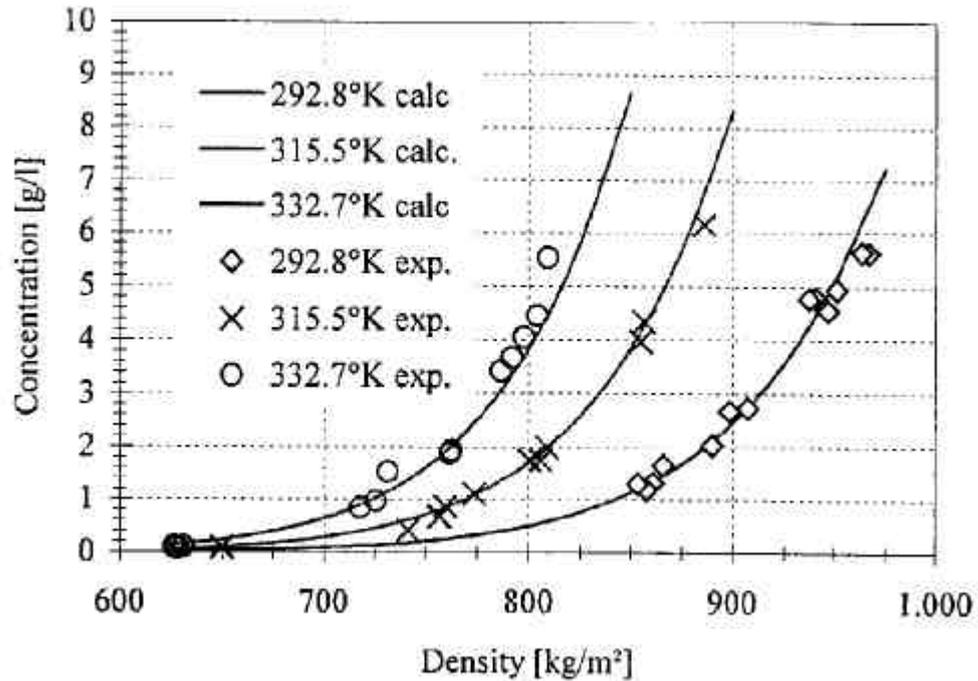


圖 3. 葡萄籽油溶解在 CO₂ 中的量測值與計算值比較

3.1.3 質量轉換(mass transfer)

G. Brunner[1]提出針對固體原料萃取之質量轉換公式：

$$E = K_s \times A_s \times V_t \times \Delta C_m \quad (\text{kg/hr, 萃取量})$$

$$K_s = (2 + 1.1 \times Sc^{1/3} \times Re^{0.6}) \times D_{12} / d \quad (\text{m/sec})$$

$$Sc: \text{Schmidt 數} = \nu / D$$

$$Re: \text{Reynolds 數} = v \times d' / \nu \quad (\text{for } 3 < Re < 3000)$$

ν : CO₂ 運動粘度 (m²/sec)

D₁₂, D: 擴散係數 (m²/sec)

d: 粒徑大小

d': 萃取槽直徑 A_s: 比接觸面積 (m²/m³) (specific interfacial area)

V_t: 流體床體積(網籃體積)

ΔC_m : 平均濃度梯度 (kg/cm³) (mean concentration gradient ; 被萃取物在原料中和在 CO₂ 中之濃度差異)

欲提高質量轉換率，提高擴散係數和降低粒徑大小為較經濟作法：減小粒徑可縮短擴散距離因而提高擴散係數，同時又能增加比接觸面積 A_s 。然而粒徑不能太小否則會造成開流道(channeling)問題，即 CO_2 流體從顆粒旁通過卻不進入顆粒內，無法達到萃取作用。

作質量轉換率計算的主要目的為找出最佳的溶劑質量流量(mass flow rate)以獲得最高的萃取效率，換言之，在最短的萃取時間內以最少的能源獲得最大產出。所要決定的數值包括：每公斤原材料所需的 CO_2 量(kg)、萃取時間(小時)、萃取槽之長度/直徑比。如同傳統製程一般，高壓萃取的質量轉換率亦從擴散與流力資料來獲得。

3.1.3.1 擴散作用(Diffusion)

擴散作用取決於顆粒大小及萃取物質在原材料中的分布方式，萃取物質可存在於植物細胞中、細胞表面或吸附在固體組織中。首先，需確認萃取物質的存在位置，其次需知道萃取物質是否與組織產生化學反應而鏈結。因此須從文獻中尋找相關資料。對於非化學鏈結的萃取物質而言，可影響擴散作用的做法/製程如下：

- 改變顆粒大小以縮短擴散路徑，以及破壞植物細胞。
- 壓製(palletizing)以破壞細胞壁
- 將原材料泡水使細胞結構膨脹
- 將原材料泡水或改變其酸鹼度以破壞複雜鏈結

3.1.3.2 流體力學(Hydrodynamics)

影響流力的因素包括顆粒大小、形狀及分布，通常顆粒尺寸在 0.4~0.8mm 之間較佳。顆粒太小會造成開流道現象(channeling)，常發生在如萃取紅辣椒粉、egg-yolk 粉、可可粉及 algae 粉時。具有纖維的原材料如薑、紅或綠茶、紅辣椒等，有膨脹傾向而可能阻塞萃取槽出口處的過濾器。在固態中的物質運輸機制，進行以下的並行及連續步驟：

- 吸收溶劑於植物組織中，使細胞結構膨脹，然後溶解可萃取物質
- 藉由擴散作用及穿越作用來運輸溶解之萃取物質至外表面
- 將溶解之萃取物質從表面層運輸進入溶劑中

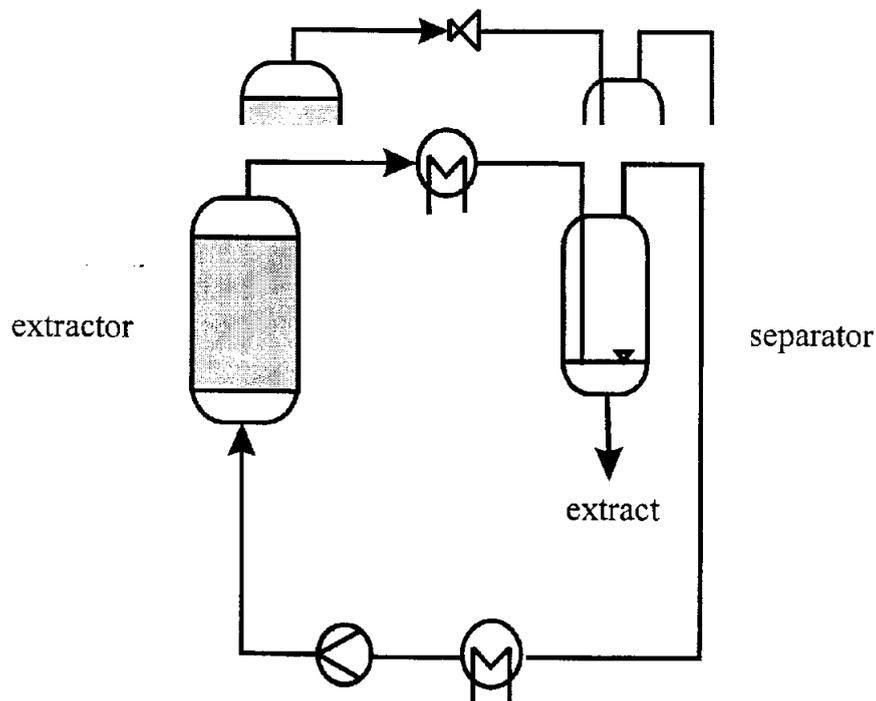
不同粒徑之分布及顆粒形狀也會影響到萃取槽的長/徑比。由於萃取槽的成本並非完全取決於體積大小，主要為槽體直徑，因此較佳為

細長的萃取槽。到目前為止，只有咖啡豆去咖啡因工廠使用 9:1 之大長/徑比，因為咖啡豆粒徑達 7mm。對於大粒徑者溶劑流動以自上而下方式較佳(一般為自底部進入頂端流出)，以避免逆攪拌；對於一般粒徑分布者，常用 6:1 之長/徑比；對於易膨脹之材料如茶葉和紅辣椒，則長/徑比最好只有 3:1，亦或萃取槽內有萃取籃者，此籃須有多重分布功能。另外使用攪拌方式以增加質量轉換效率，在多數的技術應用上並不實用。

3.1.4 分離可能性(Separation possibilities)分離條件：壓力、溫度或密度

- 萃取物收集方法
 - ◆ 吸附法(adsorption)
 - ◆ 吸收法(absorption)

經過萃取的溶質在分離槽(separator)中與流體分離，可採用等溫減壓法以降低流體密度從而降低其溶解度，萃取的溶質即析出在分離槽底部，如圖 4 之流程圖所示。經分離後的流體經過回收系統循環再使用。



考慮

溶解力，及而由於其品質劣化，對於流體回收再經過萃取槽時，流體中的溶質濃度與被萃取材料中的溶質濃度差異小，因此效率差而需要較長的萃取時間。此法的優點為在等壓(isobaric)下操作，因此流體的回收不需要昂貴的壓縮機，而且使用循環幫浦(cycling pump)而非產生大壓差的高壓幫浦。

，但此法需
壓也導致高
完全的分離

壓力-溫度變化複合法(combination of pressure- and temperature change)為較常用的分離方式，即在減壓後加溫使流體達到氣相狀態，此時流體幾乎不具任何溶解力而可與溶質完全分離。分離後的流體經過冷凝器(condenser)成過冷液，再經過高壓幫浦壓縮至萃取壓力，並加熱至萃取溫度後進入萃取槽再使用。

另外尚有使用吸收法(absorption)或吸附法(adsorption)以分離萃取物質。吸收法所使用的材料必須對萃取物質有高溶解度，但相對於萃取流體(如 SCCO_2)有極低溶解度才行。再者，吸收材料不可影響到萃取物質的化性，而且容易與萃取物質分離。因此理想的吸收材料為存在於被萃取材料中，大部份的植物材料均含有水份，而水即為很好的吸收材料，自咖啡豆或茶葉中去除咖啡因即為一例。使用水飽和的 CO_2 將咖啡因萃取出來後，在分離槽中用水作為吸收材料使咖啡因與 CO_2 分離(水在 CO_2 中的溶解度很低)，水與咖啡因混合物再經過結晶法而得到咖啡因。此法的優點為可在近乎等壓條件下操作，設備成本較低。

吸附法類似於吸收法，但使用固體材料來吸收萃取物質，如圖 6 所示。此法缺點為吸附材料之再生相當困難，因此通常被用在萃取後之原材料為終端產品的場合。工業級的去咖啡因製程則直接在萃取槽中將咖啡因分離出來，方法為將活性碳與原材料(咖啡豆或茶葉)一層一層交叉堆疊，因此從原材料分離出來的咖啡因立刻被活性碳吸附，萃取流體在通過吸附材料時直接再生並進入下一層原材料繼續萃取作用。此法的優點為省卻分離槽可節省可觀的設備成本，缺點是無法產生咖啡因副產品。

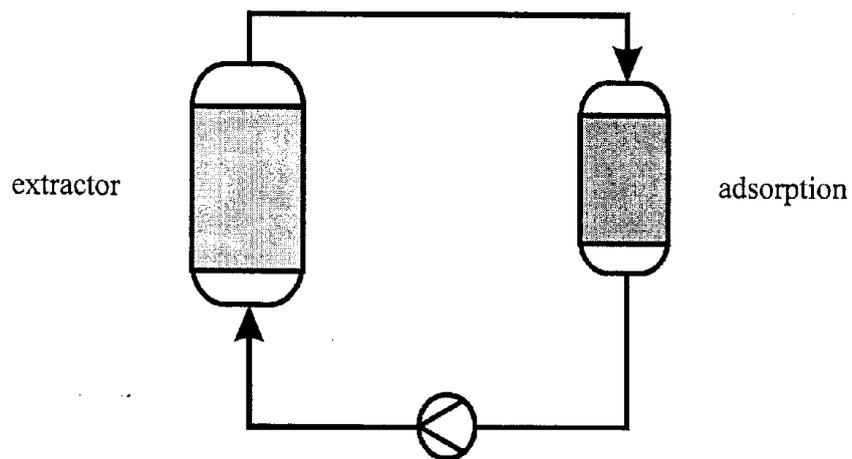


圖 6. 吸附法

除以上方法外，另可藉由添加低溶解力 (low solvent power) 物質以降低萃取流體的溶解力，從而達到快速分離萃取物質的效果。例如在 SCCO_2 中添加氮氣可大幅降低咖啡因的溶解度而達分離目的，但在下一萃取流體回收階段則必須將氮氣去除，使用薄膜 (membrane) 分離法即可達到。

3.1.4.1 溶解物質之分離 (Separation of dissolved substances)

大部份工業上使用的分離製程為析出法，即藉由改變溫度/壓力來降低溶劑的溶解力。通常使用單段分離即已足夠，如從香辛料中萃取油性樹脂 (oleoresin)、啤酒花萃取等；兩段、三段式分離用在如香辛料之萃取，辛辣味、色素、揮發性植物油均為欲取得產品，如胡椒之胡椒精 (piperin) 析出，第一段分離出胡椒中的辛辣物質，第二段分離出揮發性植物油。

對於水果或酒類中高揮發性芳香族 (aroma)，單靠壓力差異的單段或兩段式分離已不足，尚需昂貴的低溫析出法，約 -50 的低溫才足以取得芳香族成分。在等壓去咖啡因製程中用到吸收 (absorption) 法、吸附 (adsorption) 法。其他正在研究中的有薄膜 (membrane) 法，利用溶劑與溶質的分子量差異；或利用添加低溶解力物質促成易分離性。

3.1.5 製程最佳化 (Process optimization)

- 幫浦製程
- 壓縮機製程
- 能源消耗量：由 T-S 圖計算得知

在 T-S(溫度-熵)圖上畫製程循環其實有相當多的可能性，目前已有軟體用來計算製程能源與成本，只要輸入萃取與分離的條件即可，藉此輔助可找出最佳化的製程。總括而言，製程循環(process cycle)其實只有幫浦(pump)製程及壓縮機(compressor)製程兩種。

3.1.5.1 幫浦製程(Pump process)

幫浦製程(詳圖 7)從貯存槽開始，氣體處於液態(1)；為防止空蝕現象(cavitation)溶劑在通過循環幫浦前先預冷(2)，然後壓縮至萃取壓力(3)，再經過熱交換器(4)調溫至萃取溫度。溶解在溶劑中的萃取物質流出萃取槽而後在分離槽中析出，可利用一個控制閥經過等焓(isenthalpic)膨脹來改變壓力與溫度。溶劑的液態部份(5~7)處於兩相區(5)，經過蒸發完全汽化成為過熱氣體(8)。此時溶劑的溶解力幾乎完全消失而與萃取物質分離，氣態的溶劑經過冷凝回收至貯存槽而完成一個循環。

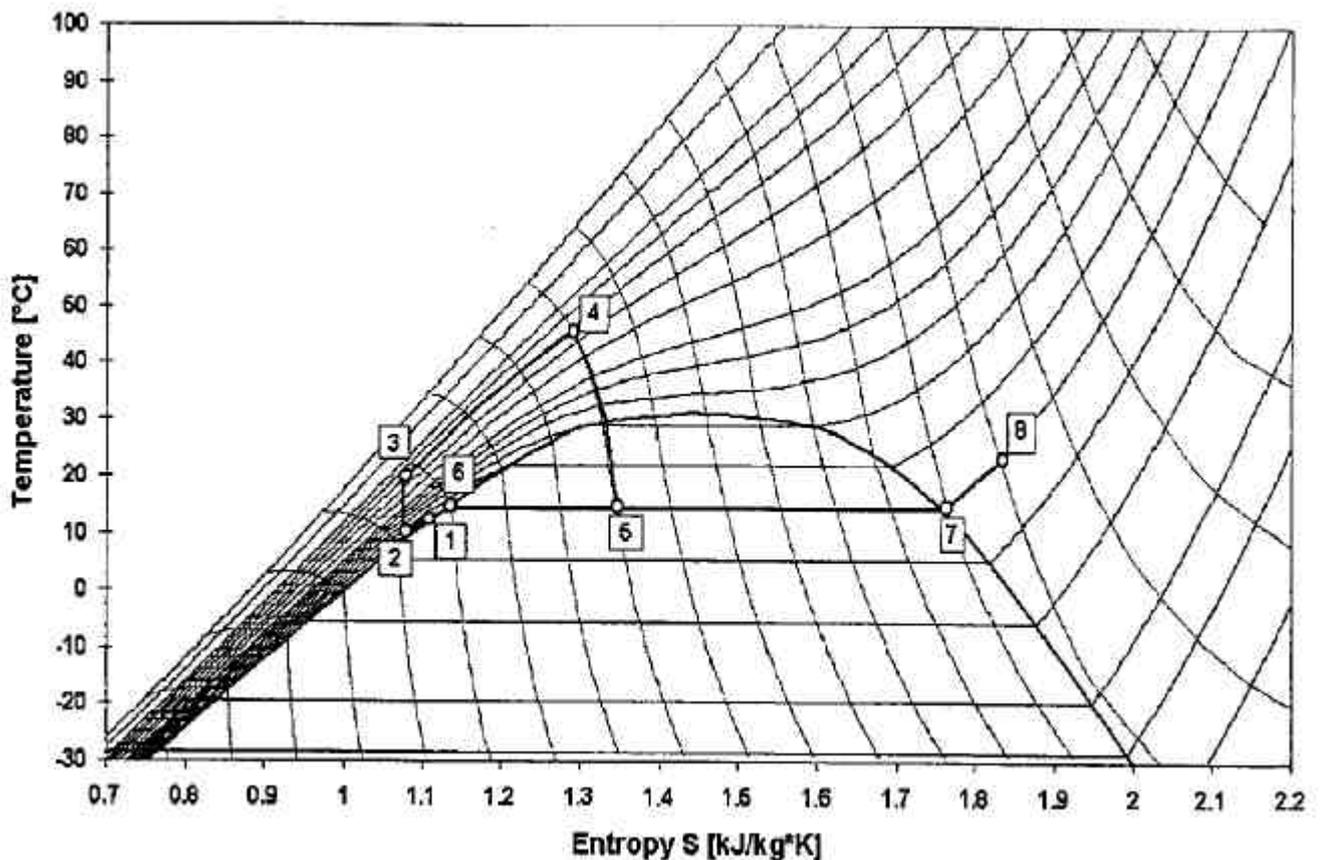


圖 7. 幫浦製程之溫度-熵圖

在幫浦製程中主要的能源消耗為冷卻系統、循環幫浦、CO₂ 預熱器及蒸發器等，均需耗用電能，而冷凍機的電能消耗完全視分離的條件而定。最佳的幫浦製程為高萃取壓力(> 150 bar)，低萃取溫度(40~80)，及分離壓力 45~60 bar 之間。幫浦製程的能源消耗成本與萃取壓

力、分離壓力的關係如圖 8 所示。

3.1.5.2 壓縮機製程(Compressor process)

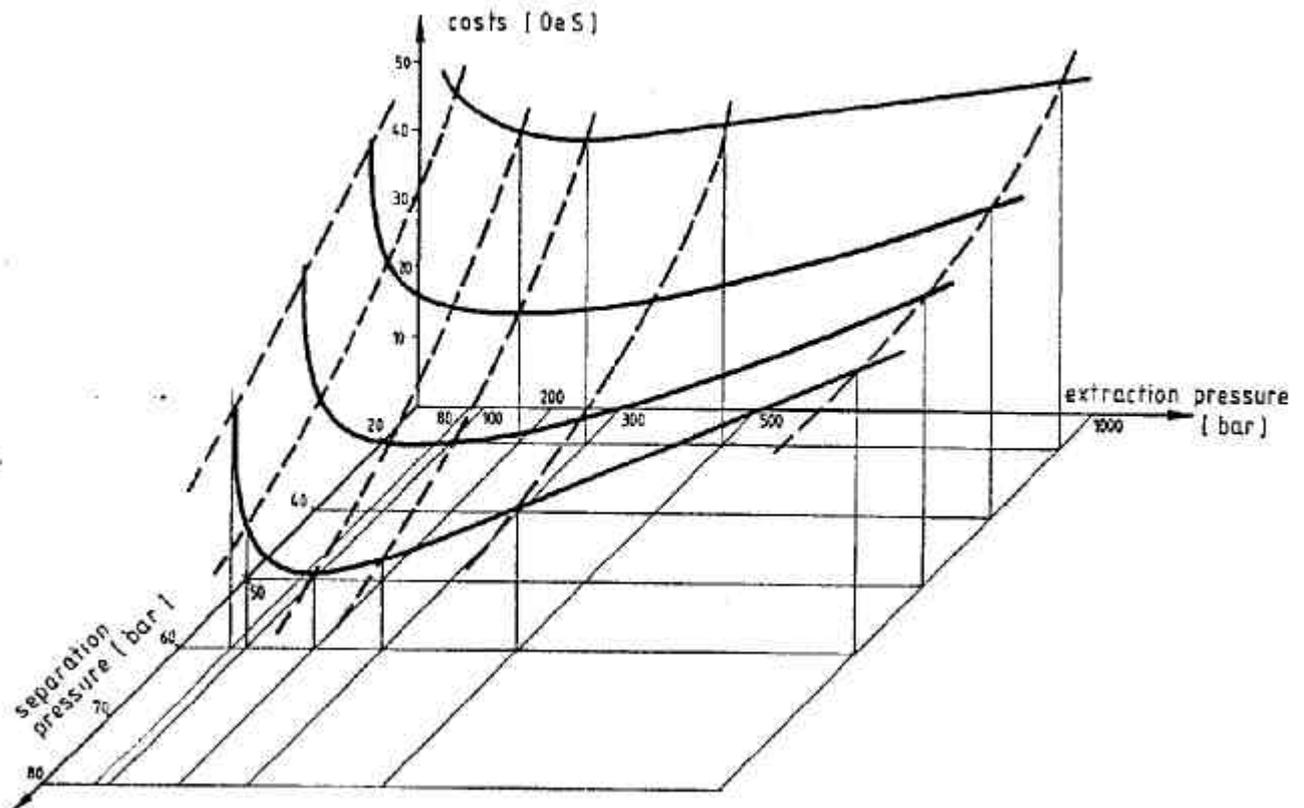


圖 8. 幫浦製程的能源消耗成本

壓縮機製程(詳圖 8)的起始點為從分離槽中的氣體溶劑進入壓縮機(1)開始，並加壓至萃取壓力(2)。此時必須使用中間冷卻型的壓縮機，否則將導致低效率及高出口溫度。經壓縮後的萃取流體需冷卻至萃取溫度(3)，然後進入萃取槽作萃取動作。如同幫浦製程含萃取物質之流體經膨脹至兩相區(4)，並被加熱至氣態(1)而與萃取物質分離。

壓縮機製程的優點為不需要冷凝器(condenser)及過冷器(under cooler)，減少投資成本及營運成本。此製程幾乎所有的能源均來自於壓縮機，當壓縮比大於 3.5 時需用多段式、具有中間冷卻器之機型。在低萃取壓力(80~200 bar)及低分離壓力(30~40 bar)時，壓縮機製程的能源消耗量低；由於壓縮後的溫度極高(80~120 °C)，因此最好用在高萃取溫度場合。在食品工業上通常使用乾式壓縮機，其輸出壓力在 200 bar 以下。此外高分離壓力(> 60 bar)亦可用在壓縮機製程，在此情況下 CO₂ 因有最高可壓縮性而無法用幫浦來加壓，此時用單段(single-stage)壓縮機即可解決，設備成本可更低。

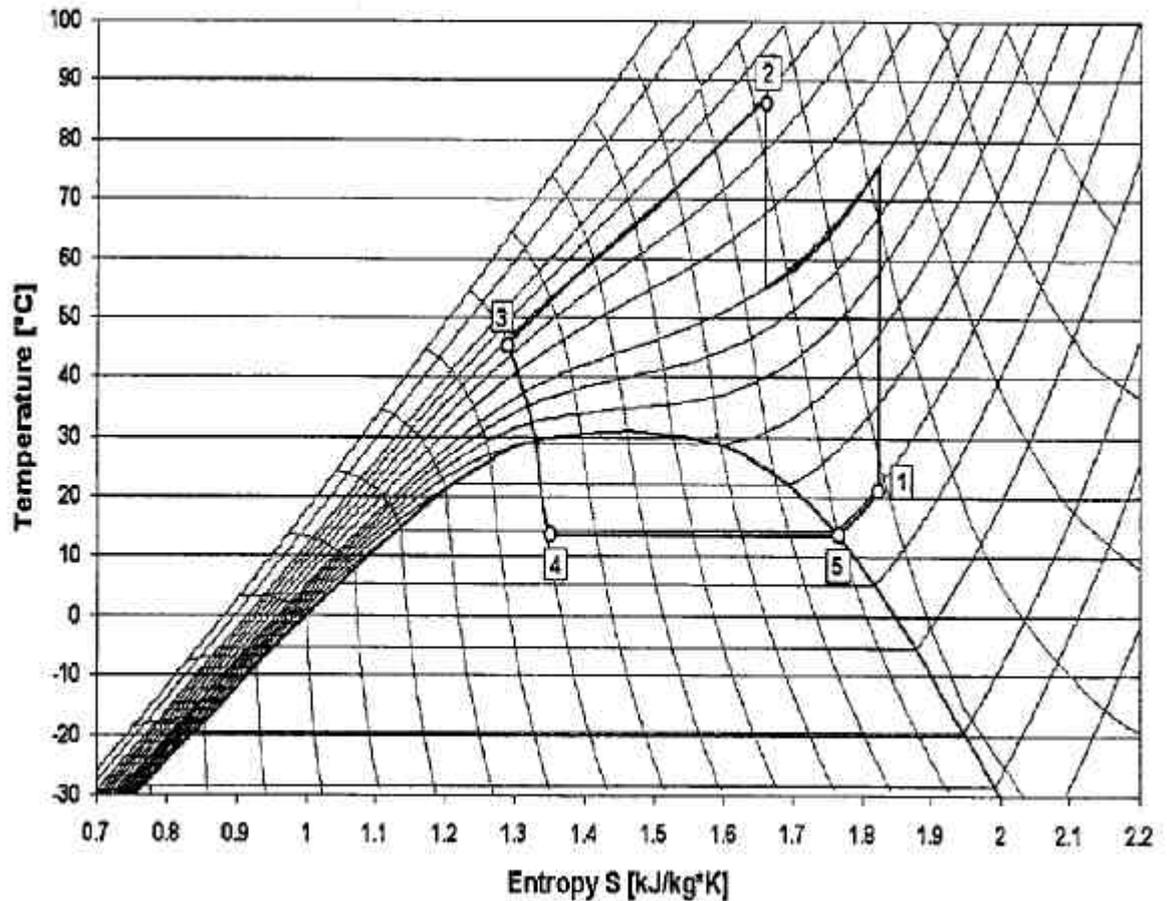


圖 9. 壓縮機製程之溫度-熵圖

3.1.5.3 等壓製程(Isobaric process)

當萃取製程需用到極大流量時(如超過 40 噸/小時)能源消耗量相當可觀，尤其在去咖啡因製程達幾百到幾千噸的 CO_2 流量，因此發展出等壓製程。在此製程中萃取和分離的壓力、溫度幾乎相同，而溶解物質與 CO_2 的分離可用活性炭吸附、離子交換作用或洗滌槽吸收等方法。

3.1.6 適當元件之選擇與設計(Selection and design of proper components)

- 萃取槽(extractor)、分離槽(separator)、 CO_2 貯存槽(storage tank)
- 高壓幫浦(high pressure pump)
- CO_2 壓縮機(compressor)
- 閥類(valves)、接頭(fittings)、管件(pipes)
- 過濾器(filter)
- 自動控制元件

3.2 階式槽作業與多段分離

到目前為止尚無連續式的固態材料高壓萃取設備，某些研究指出用螺旋壓縮法(screw press) 高壓艙中之移動單元(moving cell)法可能可行，但工業上實施相當困難。因此固態材料之萃取大多採用階式槽作業(Cascade operation)，亦即使用一個以上的萃取槽串聯作業，而達到半連續式的效果(見圖 10)。方法為壓縮氣體以 1-2-3-4 的順序依次通過萃取槽直到第 1 萃取槽處理完畢，然後第 1 萃取槽暫時脫離萃取循環(只剩下 2-3-4 槽作業中)，取出舊材更換新料後再加入萃取循環的最後一個，此時變成 2-3-4-1 的順序。下一次輪到第 2 萃取槽處理完畢，再加入萃取循環的最後一個，依此順序輪替。

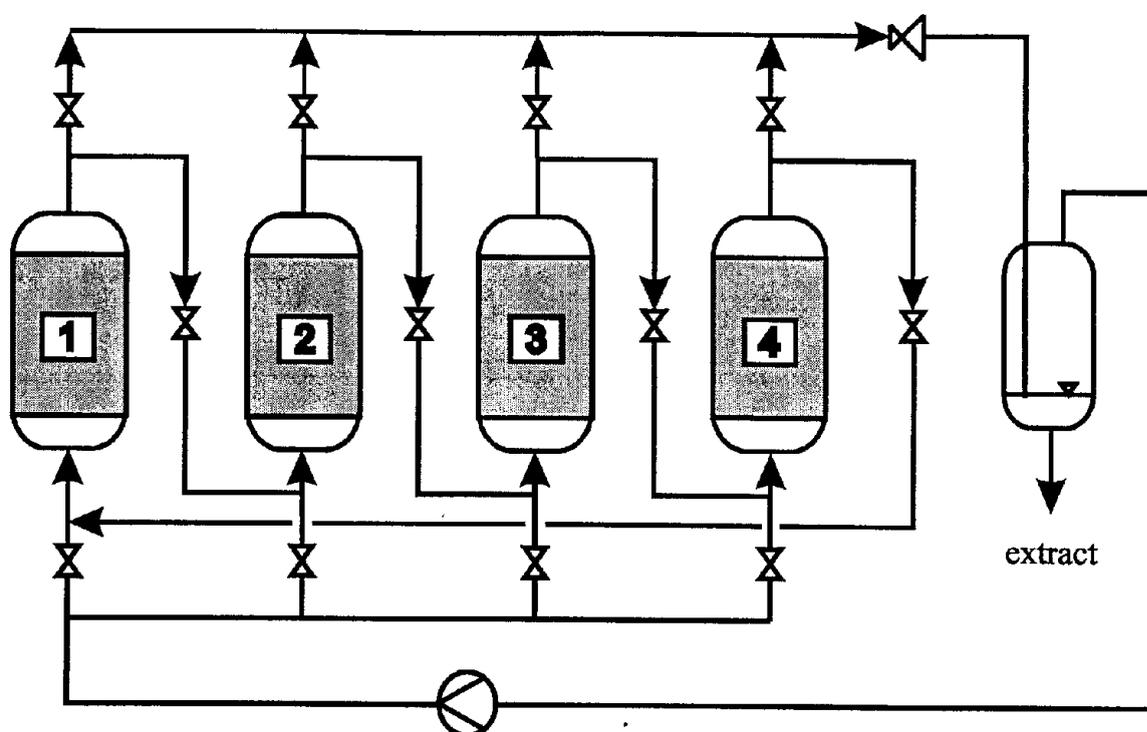


圖 10. 以階式槽作業作固態材料之萃取

萃取槽的體積和數量須達最佳化且符合萃取條件。較大的萃取槽體積可降低離線的次數，但設備成本大幅增加；太小的萃取槽體積則因待機時間太長而會降低效率。

多段分離(multi-step separation, 見圖 11)的理論基礎為壓縮氣體的溶解力會因壓力與溫度而改變，此為高壓技術的優點之一，在後製程中可實施簡單的產品分餾。通常在第一分離槽中有輕微的壓降與溫度變化，以去除壓縮流體中溶解度最低的物質；其餘的再經過第二分離槽作另一壓降與溫度變化，最後一個分離槽須保證所有的輕揮發性物質已被分離，使剩下

的純壓縮流體能回收循環。如此可在單一製程中獲得總萃取物中的不同成分，此點愈來愈重要因為值錢的僅是某些成分而非總萃取物。

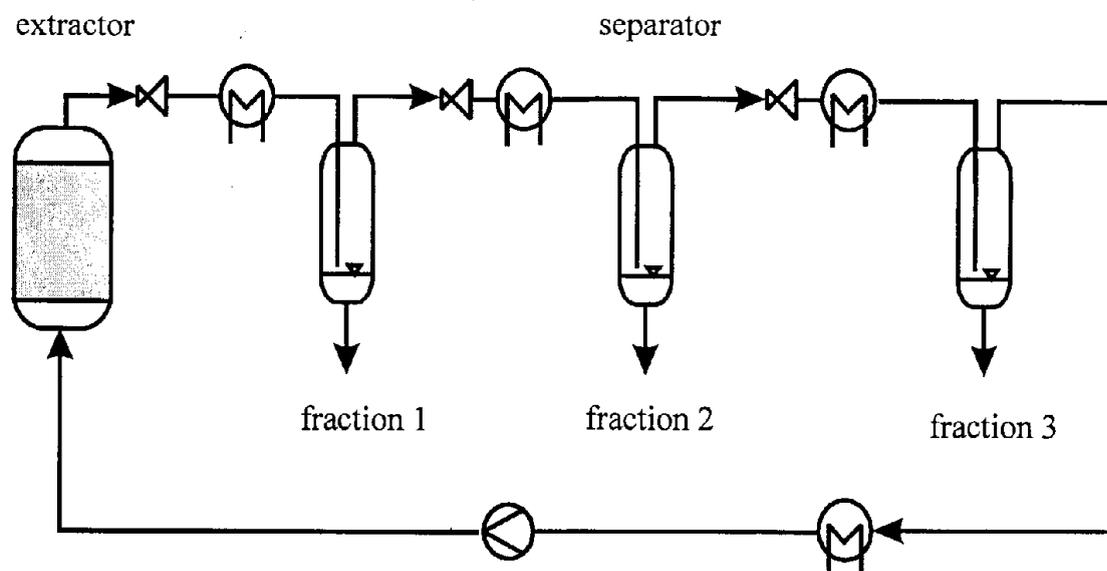


圖 11. 多段分離示意圖

3.3 主要應用

依 Schutz Consulting, D-83308 Trostberg, 2000 所作之統計資料(詳表二)顯示，以年產量及投資金額而言，咖啡與茶葉之去咖啡因為超臨界流體萃取之最大應用。從 1970 年代初期至 1990 年代初有近 50% 產量的去咖啡因咖啡與茶葉改為超臨界萃取製程。因為去咖啡因咖啡的市場已呈飽和，因此在過去 8 年沒有新設的去咖啡因工廠。

第二大應用為啤酒花(hops)萃取，在過去二十年中幾乎所有的啤酒花萃取工廠改採用超臨界萃取製程。即使在東歐國家也於幾年前開始禁用 methylene chloride 製程。

辣椒中油性樹脂之萃取算較新的應用，在過去十年開始有工業化生產工廠。由於 CO₂ 萃取物不同於傳統製程的油性樹脂，在食品工業界的接受度正緩慢增加。辣椒萃取工廠遠小於去咖啡因及啤酒花者，通常使用 200~800 公升的萃取槽。同樣的情況亦發生在藥草以及高價油、脂之萃取，但正在開發階段。另一最新的工業化應用為稻米中農藥之去除，在 1999 年底於台灣開始商業化生產，即義美賣的「出好米」。

表二、超臨界流體商轉工廠統計表

產品別	總工廠數	美洲	亞洲/ 澳洲	歐洲	總處理量 (千噸原料/年)
咖啡、茶葉之去咖啡因	5	1	0	4	100
忽布子(包括古柯葉除脂)	7	4	1	2	60
菸草之尼古丁	3	1	1	1	-
化學品	5	3	1	1	-
環保用途，包括食品及藥用植物清洗	5	2	3	0	-
香辛料	12	1	5	6	9
脂肪、油及卵磷脂	8	0	3	5	3
藥用植物	7	0	1	6	3
香精	7	0	3	4	3
總計	59	12	18	29	>178

說明：大部分的咖啡因萃取商業運轉工廠生產兩種以上產品，在此以主要產品作工廠別區分。能量(可處理量)以 12 個月運轉計算，會比實際處理量多。而產品群中的「化學品」及「環保用途」均包括天然與人工合成原料。

3.4 特殊應用製程

超臨界流體除了使用在典型的萃取用途外，其他應用-主要為超臨界二氧化碳-正在實驗室以及工業化發展中。

以超臨界流體作土壤除污為一相當吸引人的方法，因為比起使用液體溶劑萃取具有無毒性殘留的優點，而且比起熱分解(thermal desorption)土壤不需被燒過。尤其典型的工業廢棄物如 PAHs, PCBs 及燃油可被輕易地移除。目前主要的應用為分析前準備作業，超臨界流體萃取好比一濃縮過程，而且比溶劑萃取法快速 便宜。影響土壤萃取的參數包括土壤含水量、土壤型式、污染物質、有效粒徑分佈，以及植物材質(可能具有吸附性材料作用而延長萃取時間)。對工業上再生則須考慮到土壤的處理量，因為對於固體材料不可能有連續式的高壓萃取工廠，必須以批量式來進行。

所有的圖書館對於紙的中和(neutralization)及植入(impregnation)相當有興趣，因為酸化導致 pH 值降低而且減弱紙的機械強度。因此可先將紙放在超臨界二氧化碳中萃取出酸化物質以提高 pH 值，再將中和物質植入紙張中。

超臨界二氧化碳亦被用於外科手術中骨組織之處理。SCCO₂ 萃取可除去骨組織中的脂質而減少感染的機會，然後進行酵素除蛋白質

(enzymatic deproteination)處理。

鹵素族溶劑因危害健康及環境而被禁用，機械、電子元件之除脂、清洗成為世界性議題。二氧化碳(主要為液態)逐漸成為氯化溶劑的最佳替代品之一。

在高分子的回收及/或棄置需要新技術的開發，大部分的電子廢棄物含有難燃物質，多為鹵素族有機物，在回收製程中高分子經燃燒會產生有毒鹵化物 dibenzodioxins 及 dibenzofurans。目前一知名的分離鹵素族難燃物質的方法為使用 SCCO_2 萃取，其優點是高分子與難燃物質可分別回收，尤其難燃物質價格昂貴有經濟效益。

四、建議

蒙特婁議定書規定包括 CFCs、海龍、四氯化碳及 1,1,1-三氯乙烷等均須於 1996 年起全面禁用，並管制過渡性替代品 HCFC 及溴化甲烷。為符合國際環保要求，經濟部工業局乃於 2000 年開始分階段於 2010 年前加速 HCFC 的汰換，深受影響的產業包括包括 3C、精密機械、汽車製造等行業。

在 HCFC 替代品中，HFC 與 PFC 因屬溫室氣體在 1997 年京都議定書中被列入管制對象。3M 開發出來的 HFEs (hydrofluoroethers) 雖具有 ODP 值為零、GWP 值低、毒性低、無腐蝕性及不具可燃性、不產生煙塵等優點，但價格昂貴市場接受度不高。

被美國環保署列為可接受的洗淨替代品/替代技術(如表一所示)，雖解決了以上的問題，卻又衍生出其他問題，如水洗及半水洗有廢水處理及耗費水資源、能源問題，美國環保署擬立法禁用於電子業；氯化溶劑有毒性對人體有害必須受到管制；對臭氧層無害之有機溶劑及石油系碳氫化物易燃有危工安；免洗製程僅適用於一般印刷電路板，對於通訊、高頻、封裝、混成電路、高可靠度要求及汽車用 PCB 等並不適用；在高科技洗淨製程中，UV/臭氧清洗、電漿清洗有應用範圍狹窄(較適合 2D、無深孔/細縫之工件)，超臨界流體清洗則有高壓設備昂貴、不適合連續式生產等缺點。

以美國而言，替代性洗淨技術中以水洗、半水洗製程使用最多，約佔 8 成以上，乃因其製程轉換容易且設備便宜。水洗法因普遍被認為「對環境無害」而廣泛使用，事實上水洗系統中使用之清潔劑，特別是乙醇胺 (MEA, ethanolamine) 與帖烯類 (terpenes) 已知對人體有害並可能產生水性毒素 (aquatic toxicity)，因此仍有安全及健康上的疑慮。此外，清洗用水與乾燥所需之能源、廢水、廢棄物 (污泥) 處理等均增加環境及營運成本之負擔。雖然到目前為止沒有一種溶劑能完全取代 CFCs 而廣泛運用在精密洗淨領域，然而只有超臨界二氧化碳洗淨法能同時符合精密洗淨、環保與健康、經濟效益三大訴求。

國際間對於超臨界二氧化碳應用技術的發展在最近十年進展神速，舉凡應用在食品萃取、化學層析、製藥、食品去除農藥、中草藥萃取、工件清洗、衣物乾洗、染色、塑膠發泡、新材料合成、發酵製程、化工反應、有毒廢棄物處理、土壤復育等，有太多的新應用領域陸陸續續被開發出來，此證明了技術的發展潛力無窮。雖然國內學術單位自民國八十年起每年都有超臨界流體技術之研究(參考國科會研究報告)，但迄今商業化運轉的工廠仍如鳳毛麟角，而且均為進口設備。究其原因為國內在高壓製程設備方面的系統設計能力薄弱，而且九成以上的高壓零組件

無法自製仰賴進口，造成設備投資成本高居不下，影響產業發展。

國外尤其是工業大國如美、英、德、法、奧、瑞典、日本、義大利等在高壓技術及高壓零組件方面幾乎均能自給自足，大陸亦在即起直追中，並把「超臨界流體技術」列為與生物技術、奈米材料技術等並列的十大高新科技重點研發對象。因此筆者建議國科會、經濟部密切注意此技術之發展與未來可能對國內製造業造成之衝擊，並希望能開闢更多的技術來源管道，多培養高壓設備技術人才，多鼓勵並支持高壓設備技術研發。上自航太與國防，下至民生洗衣、冷凍機均可運用此綠色科技，將視如鄙屨的二氧化碳轉化為有用的工作流體，用得愈多愈能減緩直接排放造成的溫室效應壓力。

五、附件

附件一、攜回資料一覽表

1. Thermodynamic properties phase equilibria: understanding phase diagrams pA1-A30
2. Thermodynamic properties phase equilibria: experimental methods p.B1-B22
3. Thermodynamic properties phase equilibria: equations of state p.C1-C27
4. Thermodynamic properties phase equilibria: computer programs p.D1-D25
5. High pressure technology p.587-625
6. Design and operation of the pressure vessels used in near-critical extraction p.232-247
7. Pumps and compressors for supercritical extraction: design, characteristics and installation p.261-298
8. Heating and cooling system p.I-VII
9. Separation science and technology p.63-76
10. CO₂ extraction from solids and liquids p.1-26