



專題報導

超臨界綠色技術之概述

▶ 專案六部 楊顯整

一、前言

二十一世紀的現代，科技與能源的使用已邁入永續經營及環境保護的新世代，各國產業無不尋求創新技術，朝向高效率及低污染的方向發展，因此造就以友善環境及節能製程的綠色技術興起。超臨界流體 (supercritical fluid, SCF) 技術具有高效率、高產量、低耗能及安全、衛生、環保等優點，故近三十年來已成為各界矚目的研究重點，由早期的超臨界萃取、層析等技術，發展至近年來相當熱門的材料加工處理及奈米級晶體微粒製備等技術。

任何一種物質隨著環境的溫度與壓力變化，通常都存在三種狀態—固相、液相和氣相，三相共存的平衡點稱為三相點，而氣、液兩相共存且趨於平衡之狀態則稱為臨界點 (critical point)。其所對應的溫度、壓力及密度，為該物質的臨界溫度 (critical temperature, T_c)、臨界壓力 (critical pressure, P_c) 及臨界密度 (critical density, ρ_c)，各種物質皆有特定的臨界溫度及臨界壓力，當物質所處狀態超過臨界點時，便會形成另一均勻相，此時就稱為超臨界狀態

(supercritical state, SCS) 如圖1。在未達臨界點前，通常存在明顯氣、液兩相之界面，但到達臨界點時，此界面即會消失不見，因此超臨界流體的物理性質同時兼具氣相與液相之特性，具有低黏度 (viscosity)、低表面張力 (surface tension)、高擴散係數 (diffusion coefficient) 及密度可隨溫度與壓力而改變等優點 (表1)，使其比一般的溶劑更具優良的萃取能力，特別是超臨界流體不具任何相變化，因此在操作過程中可大大減少能耗。

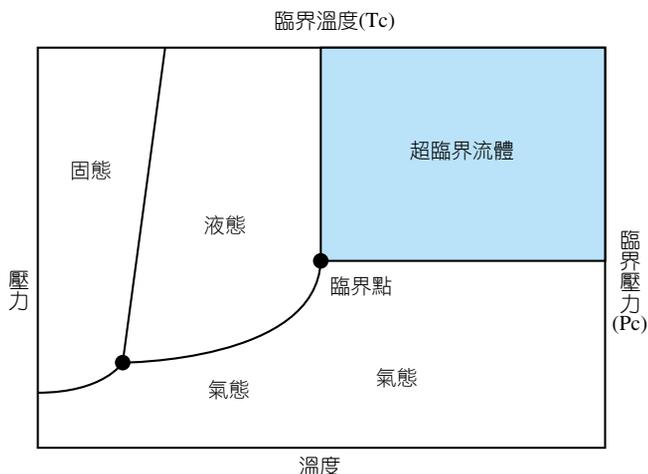


圖1 物質之溫度與壓力關係示意相圖

表1 各相之物理性質比較

物質狀態	密度(g/cm ³)	黏度(g/cm·s)	擴散係數(cm ² /s)
氣 態	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻¹
液 態	1	10 ⁻²	10 ⁻⁵
S C F	0.2-0.9	10 ⁻⁴	10 ⁻³

二、發展歷史

Andrews在1869年首次發現物質具有臨界現象，便開啟了之後相關的研究工作，包括1879年Hannay和Hogarth二位學者發現將溶劑乙醇加壓加溫至超臨界狀態時，可溶解原本無法溶解的無機鹽類，證明超臨界流體具有高溶解度的特性，1937年Michels等人量測到二氧化碳近臨界點之狀態等等。在1950年代，美、蘇等國更利用超臨界丙烷去除重油中的柏油精及金屬，如鎳、鈳等，以降低後續處理過程中觸媒中毒而失活的程度，但因成本考量，並未全面實行至製程上。之後此方法沉寂了一段時間，直到1970年代的二次能源危機及實施禁用易致癌有機溶劑政策後，超臨界流體技術才開始引起各界關注，唯缺乏高壓相平衡之操作數據，故當時仍未能全面發展至實際製程中。1978年德國Bremen公司設立全球第一座將超臨界流體應用在製程上之工廠，利用超臨界二氧化碳萃取咖啡豆及茶葉中之咖啡因並使其商業化，之後超臨界流體萃取便廣泛應用於食品工業上，例如萃取出啤酒中苦味的啤酒花及植物中天然之香味等。美國化工學會近二十年來開始重視超臨界流體技術，使得此領域的製程開發及基礎研究日益重要，台灣亦在2004年6月23日成立「台灣超臨界流體協會」，促進相關產業應用及技術整合。隨著環境及生態保護的意識抬頭，清淨製程及取代傳統方法製得高品質產品的技術必定是舉世矚目。超臨界流體的應用範圍很廣，舉凡食品、化學、環保、半導體、奈米及生醫工

程等領域都有可應用之處，因此未來在應用上及商業化具有極大潛力。

三、超臨界性質

當物質處於超臨界狀態時，具有類似氣體的黏度、表面張力及擴散性，因此可提高質傳性、輸送性。由於超臨界流體之滲透速率遠大於液體狀態，故能滲入到微孔性材質中，將物料中某些成分萃取出來，並且超臨界流體具有相當高的可壓縮性(compressibility)，因此包括密度(density)、極性(polar)、溶解度(solubility)和介電常數(dielectric constant)皆能隨著密閉系統的溫度與壓力而改變。操作上通常藉由調節不同壓力，將不同極性的成分進行分次萃取，當完成作業後，再釋放系統壓力、降低溫度，使超臨界流體回復成普通的氣體或液體，而被萃取物質則自動完全析出，從而達到分離及純化的目的，這種將萃取與分離合為一體的程序，即是超臨界流體萃取分離的基本原理。一般來說，許多物質在密閉系統人為操作下，都能藉由壓力及溫度的控制成為超臨界流體，但有些物質的臨界壓力及臨界溫度過高，因此在設備操作及使用成本的考量下，不予以使用，表2列出常見超臨界流體之臨界條件。國際上對溫室氣體的管制日趨嚴格，而二氧化碳亦是溫室氣體之一，為了有效控制大氣中的CO₂濃度，必須著重於「隔離」和「資源化利用」兩種對策，而超臨界二氧化碳(supercritical carbon dioxide, SF-CO₂)之應用即為CO₂資源化的一環，由於超臨界二氧化碳程序具無毒、無色、無



臭、不可燃性、無廢水處理問題、化學穩定性佳及易達到臨界點($P_c = 72.8 \text{ atm}$, $T_c = 31.1^\circ\text{C}$)等優點，以二氧化碳為流體，處理過後經釋壓成為氣體，過程中就無殘留的疑慮，因此SF-CO₂被稱為綠色溶劑，也最常被使用。

四、超臨界流體之應用

超臨界流體技術的應用範圍相當廣泛，因其特有的性質，造就比液體溶劑有更好的質傳(mass transfer)特性，因此在輸送過程可減少阻力及能耗，其應用範圍囊括萃取(extraction)、分離(separation)、清洗(cleaning)、包覆(coating)、浸透(impregnation)、顆粒形成(particle formation)與反應(reaction)。目前國內外較熱門的研究包括：特定成份萃取、纖維染色、晶圓洗淨、固體微粒製造及廢棄物處理等領域。流體的選擇上，主要使用二氧化碳、水及丙烷為主，二氧化碳的臨界溫度約攝氏31.1度，接近室溫，臨界壓力也不超過

72.8大氣壓，又不具毒性、不可燃，來源廣且價格低，因此應用上最為廣泛。

1. 超臨界流體萃取

超臨界流體萃取(supercritical fluid extraction, SCFE)是一種物理分離和純化的方法，利用氣體萃取劑在超臨界狀態條件下，將液體或固體中特定的成分萃取出來，再透過減壓方式進行分離的技術，特別適合量小、高附加價值及困難分離的製程上，而二氧化碳為常見的萃取溶劑，它可以對熱敏感物質做低溫萃取，但其為非極性，因此當萃取物中含有高極性之化合物，會添加甲醇或乙醇作為夾代劑(entrainer)，以提高萃取能力。

(1) 超臨界流體萃取技術應用在中草藥上

傳統中草藥常利用水或有機溶劑提取有效成分，常使用浸漬法、漬漉法、水煎煮法、水蒸氣蒸餾法及熱回流提取法等，這些方法得到粗提物常需要去除雜質並進一步精製，因此與

表2 常見超臨界流體之臨界條件

超臨界流體	臨界溫度(°C)	臨界壓力(atm)	臨界密度(g/ml)
二氧化碳(CO ₂)	31.1	72.8	0.468
一氧化二氮(N ₂ O)	36.4	72.5	0.452
水(H ₂ O)	28.8	38.7	0.322
氨(NH ₃)	132.5	112.8	0.235
甲醇(CH ₄ O)	239.5	80.9	0.272
甲烷(CH ₄)	-82.6	46	0.162
乙烯(C ₂ H ₄)	9.3	50.3	0.218
乙烷(C ₂ H ₆)	32.2	48.8	0.203
丙烷(C ₃ H ₁₁)	96.7	42.4	0.217
丙烯(C ₃ H ₆)	91.9	46.2	0.233
苯(C ₆ H ₆)	289.0	48.9	0.302
甲苯(C ₇ H ₈)	318.6	47.1	0.292
丙酮(C ₃ H ₆ O)	235.0	47.0	0.278
乙腈(CH ₃ CN)	274.7	47.7	0.237
氯三氟甲烷(CF ₃ Cl)	28.9	39.2	0.579



傳統溶劑提取法相比，超臨界流體萃取法可藉由溫度及壓力之控制，改變流體之密度及溶解度，進而控制萃取能力，並可在較低的溫度下操作，適合熱敏性物質。目前此項技術已成功萃取出一些中草藥的有效成分，包括紫蘇子酯肪油、杏仁油、月見草油、丁香精油及銀杏黃酮等。

(2)天然物萃取

許多的天然物質具有生物活性及熱敏感性等特性，包括香料、飲料、食品與化妝品等，故對其複雜物質之萃取上，超臨界流體已成為分離程序不可獲缺的一項技術。1978年德國Bremen公司將超臨界二氧化碳應用在咖啡因的萃取上，並將製程工業化成為世界上第一個超臨界二氧化碳萃取工廠，之後超臨界流體在天然物萃取上之應用就如雨後春筍般蓬勃發展，例如煙葉中的尼古丁、大蒜中的大蒜油精、薑中的薑精油及柑橘精油之萃取。

2.微米及奈米級晶體微粒製備

奈米微粒技術為廿一世紀材料科學中熱門的研究項目之一，此種微粒具有高表面積比及超越一般物質的特性，因此應用的領域相當廣，舉凡藥物、觸媒、染料微粒之製備，皆為各國研究發展的重點技術。

一般常見的奈米級微粒生產方法有機械研磨、超音波粉碎、噴霧乾燥、冷凍真空乾燥、電漿噴霧、溶膠凝膠及氣相凝結法等，但是上述方法所製備之顆粒粒徑分佈較不平均，且生產時間長、產品中有溶劑殘留問題及易受機械粉碎傷害等缺點。而利用超臨界流體技術可製備微米(10^{-6}

米)及奈米(10^{-9} 米)晶體微粒，除了能準確地控制結晶過程，生產出粒徑分佈均勻的細小微粒，亦可獲得如纖維狀的不同晶形，並能得到無溶劑殘留的產品，減小對環境的衝擊及後處理的問題，因此可預期在未來，超臨界流體技術極有潛力成為晶體微粒製備的主要方法之一。超臨界流體製備微米及奈米級晶體微粒的方法主要可分為以下幾種：超臨界乾燥法(supercritical drying)、超臨界溶液快速膨脹法(rapid expansion of supercritical solutions, RESS)、氣體飽和溶液造粒法(particles from gas-saturated solutions, PGSS)、超臨界抗溶劑法(supercritical anti-solvent, SAS)，以及超臨界流體強化溶液分散法(solutions enhanced dispersion by supercritical fluids, SEDS)等，其中超臨界溶液快速膨脹法與超臨界抗溶劑法為目前熱門的微奈米製藥技術。

3.纖維染色

超臨界流體染色技術主要應用於纖維及織物的染色，德國在1990年最早獲得超臨界二氧化碳染色專利，之後的研究便日漸增加。超臨界二氧化碳染色以二氧化碳取代傳統溶劑和水，在不必添加分散劑及任何染整助劑的情況下，染色完畢自然不需水洗及烘乾，因此縮短了染色時間。染色過程中並可回收二氧化碳與剩餘染料，減少對環境危害，因此在取代能源消耗大、生產成本高及廢水排放大量的傳統染色技術上，具有極大的潛力。

4.潔淨技術

台灣在高科技電子產業興盛之後，對於有機溶劑的使用開始頻繁且大量，衍生的廢水問題亦變的多元且複雜，傳統效率較低的製程或處理設備，會造成許多嚴重



的汙染事故，因此對於精密的電子零件、半導體晶圓或其他材料的洗淨技術上，勢必要尋求一種符合環保及法規的洗淨單元。而利用超臨界流體潔淨技術，可取代傳統潔淨製程，例如取代半導體常利用具腐蝕性的雙氧水、硫酸或有機溶劑等洗淨溶劑之高污染的濕式清洗方法，避免產生大量的有機廢液，其中又以超臨界二氧化碳具有低臨界溫度及無毒性等獨特優勢，成為新一代綠色技術的新寵。此外，超臨界二氧化碳也應用在衣物洗淨技術上，取代傳統使用有機氯化溶劑或石油系溶劑之乾洗，例如美國Raytheon及Cool Clean等公司陸續推廣此類的洗衣機。

5. 廢棄物處理

目前全球廢棄物處理方式包括焚化、掩埋、再生及資源化等方式，基於資源永續經營的概念，各國政府極力尋求新技術替代前兩項處理方式，近年來許多專家學者投入超臨界水氧化(Subcritical water oxidation, SCWO)技術之研究，發現其對於廢溶劑、放射性廢料、易燃的火藥及污泥中的戴奧辛或多氯聯苯之處理，有不錯的成效。水屬於高極性的分子，在常溫常壓下具有較高的介電常數，因此對於低極性的有機分子之溶解效果不佳，而超臨界水氧化技術藉由提高溫度及壓力至超臨界狀態，降低水之介電常數，增加與低極性有機分子的溶解度，提高反應進行的速度，因此對於有害的有機分子之分解有不錯的效果。

超臨界水氧化技術在處理廢棄物上，能將水、氧化劑及氧氣完全溶為一相，故能提高其氧化能力，在處理有毒之事業廢棄物，能達到去毒化及礦化的效果，而破壞分解後的分子產物包括二氧化碳、水、

氮氣及無機鹽等，因此減小對環境的衝擊，所以超臨界水氧化技術在處理環境污染物上亦具有相當大的潛力。

五、結語

超臨界流體是一種綠色清潔的技術，具有潔淨、省能源、容易取得及適用各類物質的特性，因此近三十年來在國際間發展迅速。對於綠色技術的需求，國內亦展開超臨界流體技術商業化的腳步，其中食品所為法人研究機構最早投入開發超臨界流體的單位，1995年將超臨界二氧化碳洗淨米的技術轉移到產業界使用，並於1999年11月正式商業化量產；亦有民間公司在2003年引進國外1000大氣壓的高壓超臨界二氧化碳萃取設備，生產健康食品，目前已經有產品上市銷售；另外，亦有廠商利用液態二氧化碳清洗衣物及醫療器材，製造並販售液態二氧化碳衣物清洗機及醫療器材殺菌機等設備。毫無疑問的，超臨界流體未來在各領域的應用上必然具備獨特的優勢，若能設法降低投資及操作成本，則超臨界流體技術將會更廣泛及普及至各產業上。

近年來國內外超臨界流體之研究日漸增加，完整的研究基礎能建構成熟的技術，在環保的要求及工業價值的需求下，超臨界流體之應用，由單純的萃取到現今多元的技術，其重要性已備受矚目，基於環境永續發展的理念，超臨界流體未來必定是綠色環保技術研發重點科技之一。∞

參考文獻

- 1.張學明、杜子邦、黃功勛，「超臨界流體技術於生醫材料中之應用」，P154-P166，化工技術，第11期（2007）
- 2.Subramanyam B., Rajeswski R. and Snavelly K., "Pharmaceutical processing with Subcritical carbon dioxide," J. Pharm. Sci., 86, 885-890(1997)