



# 超臨界流體的應用

超臨界流體是指操作溫度及壓力超過其臨界溫度及臨界壓力時的流體。由於二氧化碳的臨界溫度接近室溫，在分離或反應後可藉由減壓而輕易地與其他物質分離，不會產生殘留而造成環保及安全上的問題，因此超臨界二氧化碳是綠色溶劑之一，用以取代傳統的有機溶劑。

談駿嵩

## 什麼是超臨界流體？

物質通常具有大家所熟知的氣、固、液三相，但當溫度及壓力超過其臨界溫度及臨界壓力時，就進入所謂的超臨界流體狀態。在未達臨界點前，常存在明顯氣、液兩相之間的界面，但到達臨界點時，此界面即消失不見。有些物質在到達超臨界流體相時，顏色也會由無色變成其他顏色，若再經減壓或降溫，又會回復氣、液兩相。

被稱為「超」臨界流體雖然只是溫度及壓力超過其臨界點所產生的物質，但它確實是具有一些特性的。

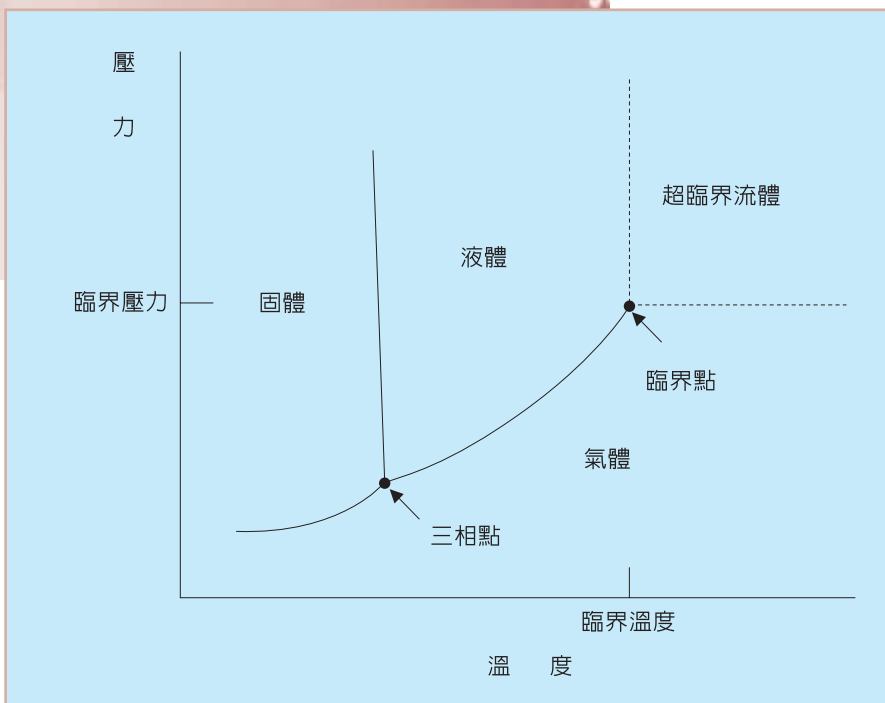
一般而言，超臨界流體的物理性質是介於氣、液相之間的。例如，黏度接近於氣體，密度接近於液體，因密度高，可輸送較氣體更多的超臨界流體，因黏度低，輸送時所須的功率則較液體為低。又如，擴散係數高於液體10至100倍，亦即質量傳遞阻力遠較液體為小，因之在質量傳遞上較液體為快。此外，超臨界流體有如氣體幾無表面張力，因此很容易滲入到

多孔性組織中。除物理性質外，在化學性質上亦與氣、液態時有所不同。例如，二氧化碳在氣體狀態下不具萃取能力，但當進入超臨界狀態後，二氧化碳變成親有機性，因而具有溶解有機物的能力，此溶解能力會隨溫度及壓力而有所不同。

## 神奇的綠色溶劑

由於大部分見諸於文獻報導中的超臨界流體在常壓下均屬氣態，因之在使用後只要減壓即會變回氣相，而和其他固、液相的物質分離，故容易回收再使用，亦是使用超臨界流體的優點之一。

在眾多流體中，又以二氧



一般物質在不同的溫度及壓力條件下，會呈現固態、液態和氣態，即所謂的三相。當溫度及壓力超過該物質的臨界點時，物質即進入了超臨界狀態，此時流體已無如液相與氣相共存時的明顯界面，超臨界流體兼具有如氣體般的低黏度、高擴張係數、低表面張力，有如液體般的高密度、溶解能力，和對物質的溶解能力可隨溫度及壓力改變等性質。

化碳最常受到考量，因其臨界溫度不過攝氏31.2度，接近室溫，此外，臨界壓力也不算太高，約72.8大氣壓，又不具毒性，不會自燃，來源廣且價格不高。

由於二氧化碳亦是溫室氣體之一，國際上未來很可能會管制其排放量，若能充分利用二氧化碳，對減量排放也有一定的助益。由於在室溫下二氧化碳是氣體，若以超臨界二氧化碳作為溶劑，在處理後不會有殘留的問題，因而可符合環保及衛生法規，也因此稱為綠色溶劑。除二氧化碳外，近年來超臨界水也在廢水處理及材料製備上受到相當的重視。因此，本文較偏重說明此二種超臨界流體的應用。

一九五〇年代，美、蘇等國即進行以超臨界丙烷去除重油中的柏油精及金屬，如鎳、鈾等，降低後段煉解過程中觸媒中毒的失活程度。但因涉及成本考量，並未全面實用化。此後，利用超臨界流體進行分離的方法曾沈寂了一段時間，直到一九七三及一九七八年第一次和第二次能源危機後，才又受到工業界的重視。一九七八年後，歐洲陸續建立起以超臨界二氧化碳作為萃取劑，以處理食品工廠中數以千萬噸計的產品，例如，去除咖啡豆中的咖啡因，以及自苦味花中萃取出可放在啤酒內的成分。

須說明的是，利用超臨界二氧化碳萃取咖啡因的技術較使用傳統的三氯乙烯或二氯甲烷化學溶劑成本為高，但後者會有致癌之虞，而二氧化碳不會，使研究者得以務實地考量在哪些情形下可利用超臨界流體的特性而實用化。

很顯然地，由於生活水準提高及時代進步，消費者對於健康、產品品質、環境及生態保護的要求也會日益增高，以有機溶劑處理藥物及食品，將在世界各地逐漸被安全性更高、無毒、對環境無害的溶劑所取代。這也是超臨界流體萃取技術在醫藥、食品工業上最先商業化的原因。目前全球商業化工廠約100家，每年成長大約百分之十。

## 要咖啡不要咖啡因

利用超臨界二氧化碳去除咖啡因的製程不止一個，現就一特定製程，說明如何利用超臨界二氧化

碳，達到去除咖啡因的目的。

此製程分為三個階段，第一階段是利用乾燥的超臨界二氧化碳，萃取經焙炒過的咖啡豆中的香味成分，再經減壓後放置於一特定區域。此階段可看出乾燥的二氧化碳具選擇性，不會萃取咖啡豆中的咖啡因，經減壓後的二氧化碳，對香味成分的溶解度會大幅降低，由此可看出壓力對溶解度的影響。

第二階段為將減壓的二氧化碳，經壓縮並使其其中帶有定量水分後，再通入裝有咖啡豆的槽中，此時因二氧化碳含有水，而水具有極性，可萃取出咖啡因，離開萃取槽後經減壓，將咖啡因與二氧化碳分離。

第三階段是利用超臨界二氧化碳流體溶解放置於特定區域中的香味成分，再送回萃取槽，將香味成分放回咖啡豆中。

此三階段皆顯示超臨界二氧化碳具高滲透力，可深入咖啡豆內部組織，此乃因低表面張力之故。另亦顯示改變二氧化碳的物理及化學性質，以及壓力和溫度是可影響溶解能力及對溶質的選擇性。

## 提高物質的分離與純化

在臨界點附近有一有趣的現象，稱之為分子團。以二氧化碳為例，在接近二氧化碳臨界點時，每一溶質分子附近會有上百個二氧化碳分子向其靠攏，形成一團聚物，因之在溶質附近的密度較二氧化碳整體密度為高。當逐漸偏離二氧化碳臨界點時，靠攏的二氧化碳分子數會減少，在進入超臨界流體區時，溶質分子附近的二氧化碳分子數目只有幾個而已，此現象可由光譜儀所測得的波長變動加以證實。

藉由分子團的形成，也可達到分離純化的目的。例如，逆滲透法為一較有效去除水溶液中少量乙醇的方法，由於利用逆滲透法時須加壓，故可趁加壓時順便在水溶液中加入二氧化碳，當操作溫度及壓力接近二氧化碳臨界點時，乙醇分子會被二氧化碳分子所包圍，而不易通過薄膜孔道。在此情形下，通過薄膜的水溶液中乙醇含量相對地較未添加二氧化碳的逆滲透法為小。



## 晶圓表面清洗

近年來，由於半導體蓬勃的發展，其所生產的電子資訊及通訊產品大幅提升了科技水準及生活品質。許多元件設計都朝更精細、更繁複及高密度方向發展，但伴隨而來的即是如何有效且符合環保要求的晶圓表面清淨，以提升良率及可靠度。

過去所用的清淨方法，包括使用鹼性溶液，雖然相當有效，但也衍生出一些問題，例如須使用大量純水和化學試劑，這會造成產品及環境的污染，以及在處理後須費時的加以乾燥。而在新一代製程中，晶圓具有渠溝或高深寬比結構時，由於液體表面張力大，不易進入結構內部加以清洗且更不易乾燥。

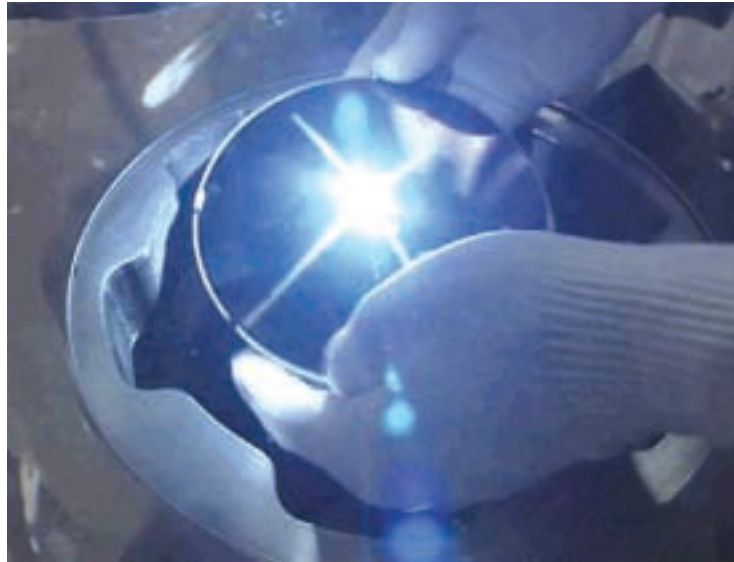
因此，近年來許多公司，如美國國際商業機器公司（IBM）、惠普公司（HP）、休斯（Hughes）及日本SRC株式會社等，即利用超臨界流體低黏度、高擴散性、低表面張力等特性，開發出以二氧化碳為清淨劑的製程。雖然目前仍屬開發階段，但已顯示確可克服前述使用水溶液的問題。

## 取代臭氧層的殺手——氟氯碳化合物

除晶圓清淨外，超臨界態及高壓液態的二氧化碳亦可用來洗滌航空電子與導航元件、取代衣物乾洗所用的氟氯碳化合物或石油系溶劑、再生使用過的活性炭，以及處理被重金屬或毒性化學物污染的土壤、高分子中殘留溶劑及反應物等。

很顯然地，使用二氧化碳可降低致癌的可能性及取代被蒙特婁議定書（一九八七年各國在加拿大蒙特婁市決議將五種氟氯碳化合物及三種海龍列為管制物，以降低對臭氧層的破壞）禁用的氟氯碳化合物，且不會如石油系溶劑那麼地會自燃及具易爆性。

當然，開發任何一製程絕非只單純地利用上面所說的一些特性，其中有許多地方仍需投入相當多的研究，例如，簡化製程並使設備體積縮小、降低操作壓



以二氧化碳超臨界流體清洗矽晶圓

力、在符合環保及衛生要求下加入共溶劑，以提升二氧化碳溶解力、縮短清洗時間、並可連續操作等。

## 產製微米及奈米粒子

奈米技術已成為廿一世紀科技與產業發展最主要驅動力之一，各先進國家無不將其納入優先發展的範圍。

利用超臨界或次臨界流體亦可製備微米（ $10^{-6}$ 米）及奈米（ $10^{-9}$ 米）粒子，所採取的操作方式則視溶解度而有所不同。若是超臨界流體可以溶解的溶質，則可利用噴嘴使之瞬間減壓而獲得極大的過飽和度，以生成固體溶質。通常藉由噴嘴尺寸及其前後的溫度和壓力的設計，可在 $10^{-8}$ 至 $10^{-5}$ 秒間即產生大於 $10^5$ 的過飽和度，因而可獲得極微小且分布均勻的顆粒，亦可獲得如圓球或纖維狀的不同的晶形。

快速噴灑方法較傳統機械研磨及溶液結晶有利之處是：不會有高熱產生，適用於熱敏感性的物質；所用的流體在常壓下為氣體，故不會有溶劑殘留的問題；由於製程中產生極高的過飽和度，故可控制粒徑及其分布。此外，在藥物釋放控制中常須均勻分布的微米圓球體，如1.0微米的聚乳酸，已證實用快速噴灑法可達到此一目的。

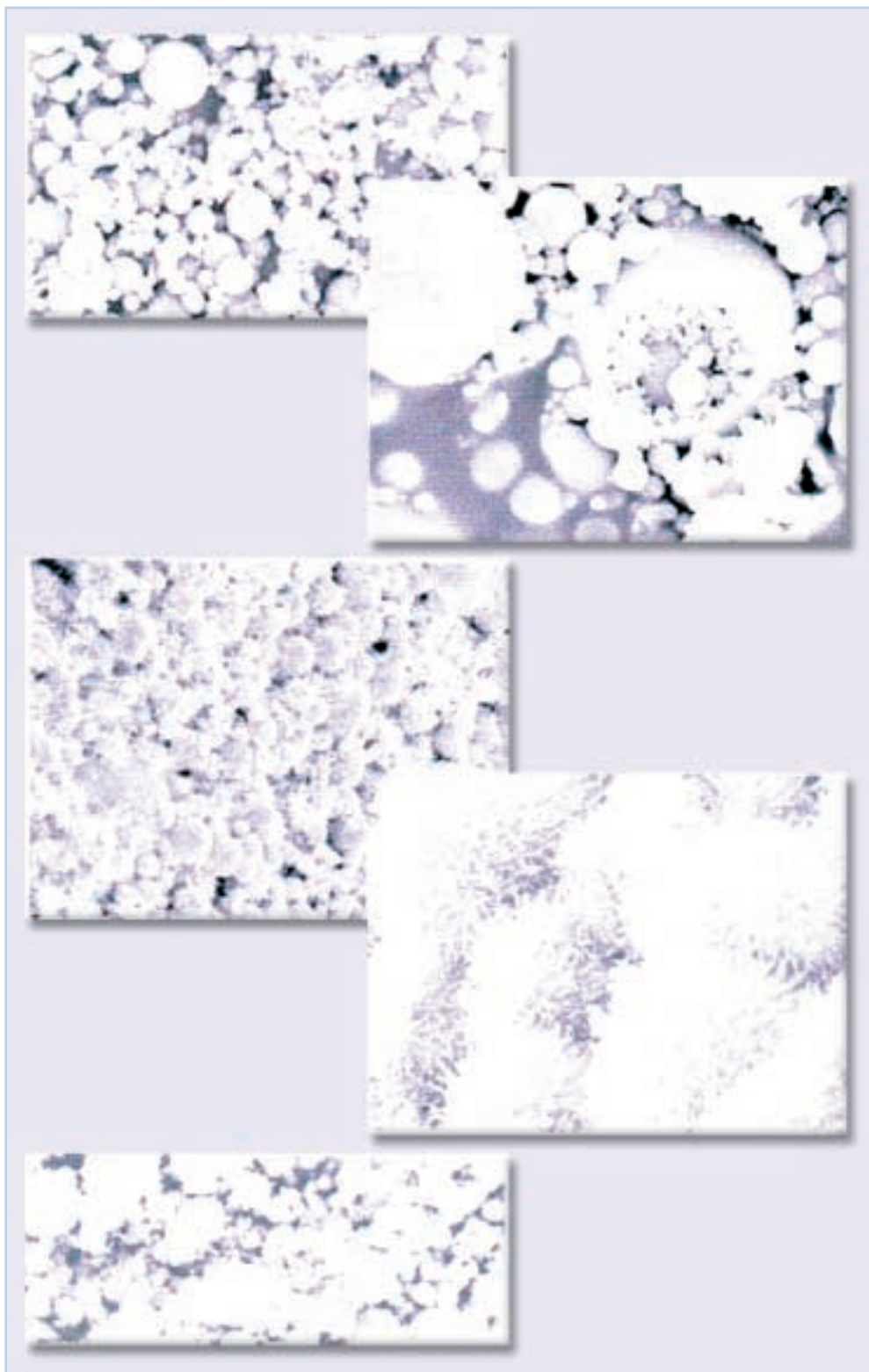
十多年前，有人觀察到將壓縮的流體溶於有機溶

轉載自洛斯阿拉莫斯（Los Alamos）  
二〇〇二年七月二日新聞報導

劑中，會造成溶劑的膨脹。例如，將55大氣壓的二氧化碳在攝氏25度時溶於甲苯中，會造成甲苯體積膨脹至原來的3.5倍。在此情形下，原溶於甲苯中的有機固體與甲苯間的親和力即會下降而沈積出來，稱為壓縮流體反溶劑沈積法。用此法亦可獲得次微米及微米的球形晶體。以製作數位影音光碟片的高分子環烯共聚物為例，在攝氏25度及63大氣壓下，藉由二氧化碳作為反溶劑，此共聚物可自甲苯溶液中以0.1-0.8微米的圓形球體沈積出來。

由於超臨界二氧化碳並不會溶解無機物及金屬，是否可利用超臨界流體獲得奈米無機物或金屬呢？答案是肯定的。以製造奈米金屬為例，常採用的方法是微乳液或逆微胞法，由於二氧化碳在超臨界狀態下具親有機性，以其替代有機溶劑，藉由還原反應，奈米金屬可在有限大小的微胞中形成，進而製得奈米金屬。以銀為

例，可藉由硝酸銀水溶液在超臨界二氧化碳流體中形成微乳液，再經還原反應而製得5-15奈米的銀顆粒。



利用超臨界 / 次臨界流體可製得不同晶形及尺寸的產品，亦可藉由超臨界流體達到塗布的功能。

轉載自洛斯阿拉莫斯 (Los Alamos) 國家實驗室 | 二年七月二日新聞報導

## 良好的有機溶劑替代品

如前所述，超臨界二氧化碳流體可以取代有機溶劑，因此亦可用來進行化學反應。事實上，包括氫化、氧化、烷化、酯化、酵素、裂解、高分子等非均相催化反應均已有所報導。

綜合而言，在超臨界狀態下操作，具有許多優點。例如，與液相反應相較，由於超臨界流體具有較大擴散速率，因此在多孔性固體觸媒中及界面間的質傳阻力相對減少。而與氣相反應相較，因超臨界流體密度高，可增加在反應器內的停滯時間，故可使用連續式的操作。同時，超臨界流體具有溶解力，某些導致觸媒中毒的物質會被它帶走，增加觸媒的壽命。

以氫化及氧化反應為例，由於氫和氧不易溶解於液相中，通常以氣、液、固三相方式操作，很明顯地，只要多一相存在，便會產生質量傳送的阻力。若以超臨界流體作為載體，它會和氫或氧互溶，因此只要流體和固體兩相即可進行反應，加上超臨界流體較液體溶液更易將反應物帶到多孔觸媒內的活性位置，反應速率也可大幅提升。就脂肪酸的氫化反應而言，在超臨界丙烷中進行反應，反應速率可較三相操作提升400倍之多。又以甲苯與丙烯的烷化反應生成對異丙基甲苯為例，在常壓氣相操作下，丙烯裂解量約為40%，以致觸媒上易結成焦碳而降低活性。若以超臨界二氧化碳取代常壓氮氣，則丙烯裂解量降低至20%，產量亦可增加七成左右。

## 產製特殊功能的產品

在超臨界狀態下，除了可增加反應速率外，亦可與前述的快速噴灑方式合併使用，製得在傳統操作中無法得到的產品。以製造金屬有機物為例，此類物質在固態時相當穩定，在溶液中則是很好的觸媒，這是因為它們含有至少一個與金屬中心鍵結的活性基，如烯基或氫，這些活性基會在溶液中脫除而成為活性物質。

這類物質固態時相當穩定，過去不易由液相中製得，因形成固體前須去除溶劑，也會造成活性基的移除。但若在超臨界狀態下反應後，立即將溶液噴灑至常壓，由於過飽和度夠大，加上減壓過程為吸熱程

序，產製過程中停滯時間短且溫度低，使其不致於分解。實例之一為六羰化鉻與乙烯的反應，可製得只含一個活性基的金屬有機物五羰乙基鉻。

## 廢水處理與化武銷毀

除了二氧化碳外，近年來超臨界水也逐漸受到重視。在常溫、常壓下，水因具氫鍵故有極高的介電常數。但當溫度升高時，氫鍵逐漸變弱，至臨界溫度以上時，氫鍵不再存在。所以，水也成為一不具極性的物質，因而可與碳氫化合物充分混合。除介電常數外，其他一些性質如密度、離子積等也與液相時的水大不相同。現已運用於商業化的廢水處理以及化學武器與彈藥的銷毀。此法是在超臨界水中進行氧化反應，由於超臨界水呈酸性且與氧完全互溶，故可有效分解水中有機物，分解率高達99.99%以上。

超臨界水呈酸性具相當腐蝕力，因而需慎選能耐高壓、高溫以及耐腐蝕的材質。值得一提的是，超臨界水不會溶解無機鹽，因此水中的鈣、鎂等物質會沈積出來，此時的超臨界水是相當純淨的高壓水蒸氣，故可進一步地加以利用。

## 截長補短、相輔相成

以上說明了如何利用超臨界流體特性，達到分離純化、增進反應速率，以及製備特殊功能產品的目的。當然，超臨界流體的應用，絕非局限於本文所述，可預見的是它的應用會愈來愈廣。只是任何一種方法絕非萬靈丹，因此一定要對超臨界流體基本原理以及其他競爭方法有一定程度的了解，方能做適切的取捨。此外，若能截長補短而與其他方法合併使用，也是增進此方法應用的途徑。就超臨界流體基本原理來說，無論在溶解度、相平衡、輸送現象、化學反應程序上，仍有許多地方須加以探討。另外，由於使用超臨界流體時，通常壓力會高於常壓，因此也得重視操作安全及材質的選擇。

談駿嵩

清華大學化學工程系