

可分割型界劑對萃取塔中質傳效應的研究

計畫編號：NSC 90-2626-E-041-001

執行期限：90/08/01~91/07/31

主持人：陳亮惠 嘉南藥理科技大學醫藥化學系

摘要

本文利用醋酸在 $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 兩相間的質傳速率來探討可分割型界劑 Triton sp-190 在不同濃度鹽酸的處理情況下對質傳的抑制效應，並與界面張力的數據相比較。實驗結果發現：當 $\text{pH} \leq 2$ 時，Triton sp-190 的界面活性在 4 小時的處理時間內便可降至一定值，但 $\text{pH}=3$ 時，則需要數天的時間。在萃取的實驗中發現，酸的添加處理確實可以降低界劑的質傳抑制效應，但其降低程度與酸的濃度及處理時間有關。在 $\text{pH}=1$ 的系統中，隨著處理時間的增加萃取率持續上升，約在 100 小時後，可完全消除界劑的質傳阻力。但對 $\text{pH}=2$ 及 $\text{pH}=3$ 的系統，界劑的質傳阻力則無法完全消除。本研究亦發現，經酸處理後的 Triton sp-190 系統中，降低界面張力的成份及抑制質傳的成份是不相同的。

Abstract

A splittable surfactant, Triton SP-190, was used to evaluate its effects on the mass transfer of acetic acid across $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ system. The effects of PH value and the treating time of hydrochloric acid on the mass transfer inhibition of the surfactant were studied and were compared with its effects on the decreasing of interfacial activity between $\text{CCl}_4/\text{water}$ interface. The results show that at low PH value (PH 2), the interfacial activity of Triton SP-190 can be decreased to a minimum value within 4 hr of treating time. But at higher PH value, several days is required. By the treatment of HCl, the mass transfer inhibition effect of Triton SP-190 can be decreased and its extent is dependent on the PH value and the treating time. At system of PH=1, the extraction percentage increases steadily with increasing of acid-treating time and attain a value as high as that of a surfactant free system at 100 hr. But at systems of PH=2 and 3, the mass transfer resistance of surfactant can not be eliminated completely at the same

treating period. It is also found that in the Triton SP-190 system, the constituents responsible to the interfacial activity and to the mass transfer inhibition are different.

一、前言

界劑活性劑(surfactant)是化學工業程序中廣泛地應用的特用化學品之一。譬如在乳液之製備及合成樹脂的乳化聚合中當做乳化劑(emulsifier)，在染料、顏料、溶凝膠及超微粉製程中當做分散劑(dispersant)，在環境污染防治技術中當做起泡劑(foaming agent)或溶化劑(solubilizer)。這些應用是利用界劑所具有的潤濕、乳化、溶化、分散、洗淨等特殊功能，但其基本原理則為界劑在表面具有吸附、形成薄膜和細胞，及降低表面張力等性質。

然而，在界面活性劑的實際應用場合中，界面活性劑卻經常扮演著亦友亦敵的角色。舉例來說，界面活性劑可將油脂乳化，形成穩定的油/水乳液膠體，提供了洗淨及溶化的能力。但是，另一方面卻也造成處理之後油/水分離時破乳化的困難。此外，在界劑處理之後常需一些包含質傳操作的分離程序(如萃取、蒸餾、氣體吸收)，這些界劑的存在會造成後續質傳上的阻力，因此，如何輕易地化敵為友，亦即控制界劑的活性，是界面活性劑應用上重要的課題之一。要解決此一問題的有效方法即是利用所謂的暫時界劑。

界劑對萃取塔中質傳效應的影響

影響萃取塔中質量傳送效率的兩個主要因素是兩相間的質傳面積(a)及其質傳係數(K)。在一般的萃取系統中常含有具界面活性成份的物質，這些物質的存在，會降低兩相間的界面張力，使得傳質面積增加，但卻會增加界面上的質傳阻力，此二個效應對萃取效率有相反的影響，因此，界面活性劑的添加對總質傳效率有複雜的關係存在。對於界面活性劑所增加的質傳阻力，文獻中有二種不同的解釋模式，一種是從流體力學的觀點為

基礎，認為這種質傳阻力是由界面活性分子在界面上的吸附阻礙了液滴的內部循環及界面的擾動所導致的 (Garner and Skelland, 1956; Lee et al., 1998). 另外一種則是由吸附阻礙層的觀點出發，認為是溶質與界面劑分子間的作用力，影響了溶質在界面上的傳輸 (Boye-Christensen and Terjesen, 1959; Jeng et al., 1986)。雖然已有不少學者致力於了解界面活性劑存在下的質傳機構，但至今仍無一致的結論。

Union Carbide 公司所推出的 Triton SP 系列可分割型界面劑，宣稱可經由改變水溶液的酸鹼度來控制界面劑的活性，但其真正的作用機制仍屬商業機密。因此，本文探討在不同 PH 值的環境之下，Triton SP 界面劑對 $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 系統中界面張力的下降效應及其對萃取塔中質傳速率的影響。

二、實驗

本文中使用的醋酸 (HOAc) 當溶質、四氯化碳 (CCl_4) 為溶劑，醋酸先溶於四氯化碳中形成分散相，並藉由萃取程序中被連續相 (H_2O) 萃取出來。醋酸在四氯化碳中的初濃度控制為 0.2 M。本實驗使用可分割型界面劑為 Triton SP-190，屬於水溶性界面劑。此界面劑由 Union Carbide Co. 所提供。在 20°C 時的密度為 1.0336 g/ml，HLB 值為 13，而臨界微胞濃度值約為 70 ppm

此實驗在單一液滴萃取裝置下進行，實驗裝置如圖一所示。其萃尿管柱直徑為 3 cm、內徑為 2.5 cm，而主要萃尿管柱 (A) 的長度為 70 cm，收集管柱 (B) 為 14 cm。液滴形成器 (E) 是一根精確至 0.01 ml 的滴定管，其滴定管頭共有六種不同 size 的內徑 (0.75、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mm)。由於當水溶液中界面劑濃度改變時，液滴大小會隨之變化；這將用來控制液滴形成體積的大小 (0.02 ml/drop)。

萃取實驗中由液滴形成器 (E) 產生的液滴通過控制閥 (C) 到達控制閥 (D)。萃取終了時關閉控制閥 (C)，再打開控制閥 (D)，將收集管柱 (B) 內的全部液體放出並秤重，求得管柱 (B) 內液體重量並算出水相及油相體積，再利用滴定法分析其醋酸的含量。以求得萃取率。實驗中液滴生成的數目控制在 100 滴。

三、結果與討論

Triton sp-190 對界面張力的下降效應

圖二是 Triton sp-190 的添加濃度對 $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 界面張力的變化趨勢。文獻中 Triton sp-100 對此系統張力值的

影響亦示於此圖中。在此圖中因為 Triton sp-190 的分子量未知，為了與 Triton sp-100 相比，我們假設 Triton sp-190 的分子量與 Triton sp-100 有相同的值 (646.9)。由圖二的數據可以看出 Triton sp-190 在界面張力的下降能力上較 Triton sp-100 佳。Triton sp-190 的臨界微胞濃度 (CMC) 約 0.04mM (30ppm)，此值較 Triton sp-100 的 0.3mM 小很多。此二種界面劑濃度超過 CMC 後，對界面張力的下降能力先維持一定值，但當界面劑濃度再提高時， $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 的張力值會有再下降的現象。

當酸加入水相中時，不同的處理時間及 pH 值對界面張力都有不同的影響，此結果示於圖三之中。在 Triton sp-190 濃度為 10ppm，pH 值為 3 時，隨著處理時間的增長，平衡張力值持續的上升；而當 pH 值下降至 1 時 (即 HCl 濃度增大 100 倍)，則在 4 小時的處理時間內，平衡張力已達一定值。此一結果顯示，酸的濃度越大，對溶液中界面活性成份的破壞速率越快。當處理時間 100 小時時，pH=1 及 pH=3 有相同的張力值，表示溶液中的界面劑有相同的分解情況，但此一張力值仍較純 $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 系統的張力值 (46mN/m) 小。當 Triton sp-190 的濃度升至 100ppm 時 pH 值及處理時間對平衡張力的影響仍與 10ppm 時類似，但其最終的平衡張力值 (約 23mN/m) 較 10ppm 系統低 (約 30.5mN/m)。

Triton sp-190 對萃取系統的質傳效應

在不加酸的情況下，Triton sp-190 對醋酸在 $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 二相間的質傳效應示於圖四之中。由圖中可看出，萃取率隨著界面劑濃度的增加而急驟的下降，約 30ppm (CMC 濃度) 時達一最低值；而後當界面劑濃度再上升時，其萃取率反而有再上升的趨勢。此一現象與文獻中 Triton sp-100 的效應相似 (Chen and Lee, 2000)。此一現象被歸因於 Triton sp-100 的擴散控制吸附行為，促使界面在高濃度時產生再擾動的現象。

由實驗得知，當 HCl 加入水溶液中時，對醋酸 $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 兩相間的平衡並無顯著的影響。在 Triton sp-190 水溶液中加入 0.01M 的 HCl 時 (pH=2)，其對萃取率的影響亦示於圖四之中。由圖中可知，單獨 HCl 存在時 (不含界面劑)，對醋酸的萃取率有微小的下降效應，(93% 下降至 87%)，但在 Triton sp 存在時，HCl 的加入確實可以提高萃取率，降低界面劑對質傳的抑制效應。圖四中亦顯示，當酸的處理時間越

長，則萃取率越大，表示界劑的破壞量越多。但是當 Triton sp-190 的濃度增至 50ppm 以上時，酸在 2 小時的處理時間內並無明顯的質傳促進效果。圖五是在 2 小時的處理時間下，酸的添加量(不同 pH 值)對萃取效率的影響。由圖中可以看出，在界劑不添加時，pH 值越低，萃取率越小，但此效應遠小於界劑的效應。在界劑存在時，除了 1ppm 濃度以外，2 小時的處理時間都可以使萃取率增加。但 pH=1 時萃取率的增加效應最差，此與張力測定中 pH 越小時，界劑的破壞效應越快的結果相較，顯然不一致。然而 pH=2 及 pH=3 的結果則相當一致，pH=2 時，酸的破壞較快，故萃取率及張力的上升趨勢都較 pH=3 的系統大。

圖六是在濃度為 10ppm 時，長時間的酸處理對萃取率的影響。圖中可看出，酸處理時間再拉長時，對萃取率都有再增加的趨勢。當處理時間短時(2 小時內)，pH=1 的萃取率最低，但其萃取率隨著處理時間的增加而快速增加，在 2 小時後 pH=1 的萃取率已較 pH=2,3 的系統大很多，且在 100 小時時，萃取率回升至 82%，即無界劑存在時的萃取率。但 pH=2 的系統在 4 小時的酸處理時間後即達一穩定值(約 52%)，且此值遠小於一無界劑存在的系統(87%)。

由張力及萃取率的結果顯示，經酸處理後的 Triton sp-190 系統中，降低界面張力的成份及抑制質量傳送的成份是不相同。具界面活性的成份在 $\text{pH} \leq 2$ 時，約 4 小時的處理時間即可破壞完全，但界面活性破壞後產生的成份仍具有阻礙質傳的效應，尤其是在 pH=1 的系統中，因為破壞速率快，在短時間處理時，萃取率反而會再下降。但在 pH=1 系統中，此一阻礙質傳成份在長時間處理時會再被破壞，在 10ppm 的 Triton sp-190 系統中，甚至可以完全消除界劑的質傳阻力。

參考文獻

- Boye-Christensen, G. and S. G. Terjesen; "On the Action of Surface Active Agents on Mass Transfer in Liquid-Liquid Extraction," *Chem. Eng. Sci.*, **9**, 225, 1959.
- Chen, L. H. and Y. L. Lee; "Adsorption Behavior of Surfactants and Mass Transfer in Single Drop Extraction," *AIChE J.*, **46**, 160, 2000.
- Garner, F. H. and A. H. P. Skelland; "Effects of Surface Active Agents on Extraction from Droplets," *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 51, 1956
- Jeng, J. J., J. R. Maa and Y. M. Yang;

- "Surface Effects and Mass Transfer in Bubble Column," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 974, 1986
- Lee, Y. L., J. R. Maa and Y. M. Yang; "The Effects of Surfactant on the Mass Transfer in Extraction Column," *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 340, 1998)

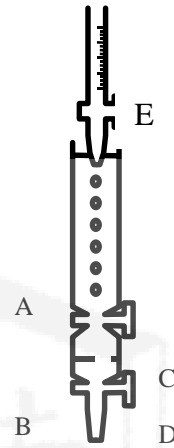


Figure 1 Experimental apparatus for single-drop extraction process. (A: main extraction column; B: collection column; C and D: controlling valves; E: drop former).

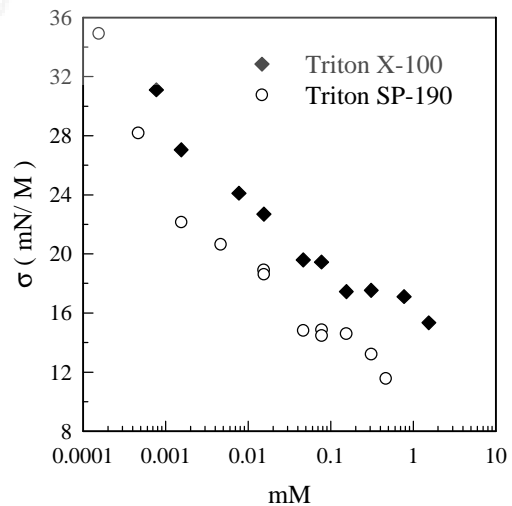


Figure 2 界面活性劑濃度對 $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 界面張力的關係圖

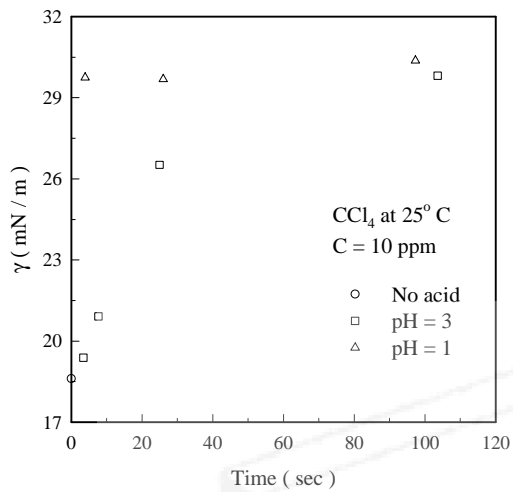


Figure 3 HCl 處理時間對 $\text{CCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ 界面張力變化的影響 (Triton SP-190 濃度為 10ppm)

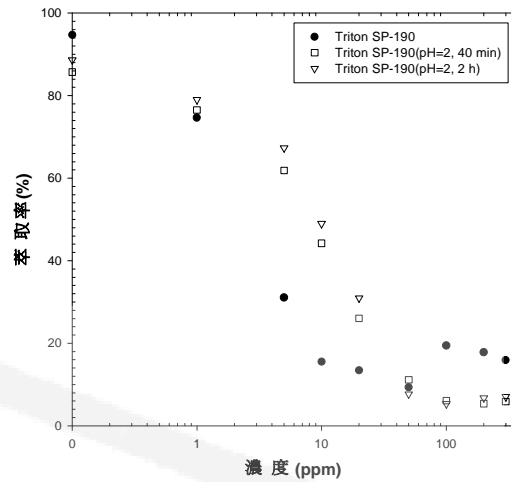


Figure 5 PH 值不同時，Triton SP-190 濃度與萃取率的關係圖

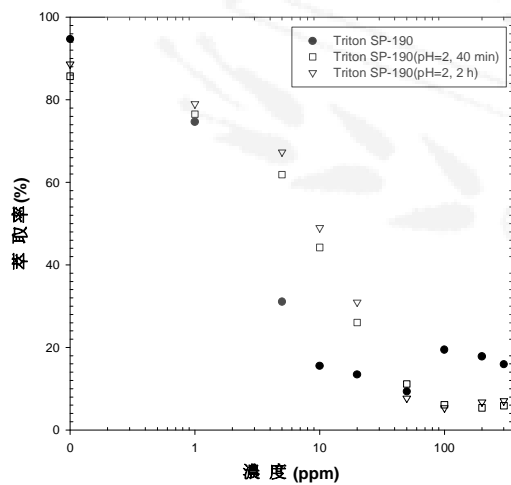


Figure 4 不同處理時間下 Triton SP-190 濃度對萃取率的關係圖

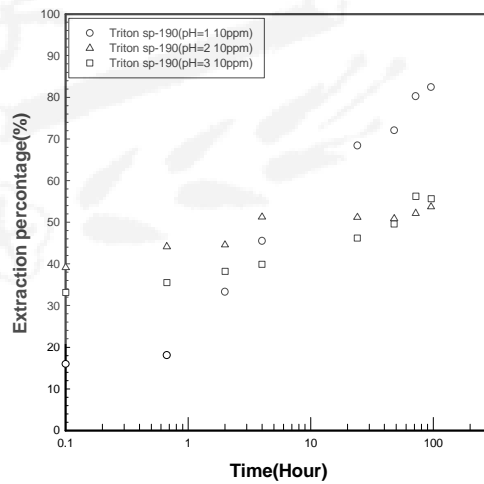


Figure 6 長時間的酸處理對萃取率的影響關係圖 (Triton SP-190 濃度為 10ppm)