

氧化還原技術製備薄膜應用於滲透蒸發分離乙醇水混合液之研究

陳世雄¹ 劉瑞美¹ 陳致維¹ 莊啓宏¹ 李宗霆¹
洪睦雅¹ 施琦玉² 賴振立¹ 黃政賢¹

¹嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

²正修科技大學化學工程學系

摘 要

本研究之目的探討氧化還原技術製備具有聚砒砒薄層之聚吡喃非對稱薄膜並應用於滲透蒸發分離乙醇水混合液，研究中利用鐵離子起始砒砒單體於溼式相轉換形成聚吡喃非對稱薄膜時形成聚砒砒緻密皮層，研究探討單體濃度等因素對於研究條件下所製備聚砒砒薄層聚吡喃薄膜滲透蒸發分離性能之影響，研究中進一步對聚砒砒薄層之親疏水特性進行探討，利用離子化技術促進水分子於皮層之親和力，並比較離子化效應對於滲透蒸發分離乙醇/水混合液分離性能之影響，研究中發現當膜進行離子化對水分子吸附能力顯著提升，使聚砒砒薄層聚吡喃薄膜更加親水而導致分離性能提升。結果亦顯示最佳條件下所製備之非對稱性薄膜，其影響非對稱薄膜滲透蒸發之因素在於濕式成膜過程中鑄膜溶液產生薄層剝離，導致緻密層缺陷，無法有效阻隔乙醇水溶液，因而不能更進一步有效提升滲透蒸發分離性能。

關鍵字：滲透蒸發、聚砒砒、聚吡喃、離子化、氧化還原

壹、前 言

滲透蒸發薄膜分離技術，目前廣受業界及學術界重視，具有節省能源、設備簡單之優點，更突破傳統分離技術的瓶頸進行共沸物、異構物、熱敏感性及沸點相近混合物的分離(Schaetzel et al. 2004)。滲透蒸發(pervaporation)主要結合滲透(permeation)及蒸發(vaporization)兩種機制，其質量輸送程序主要以溶解-擴散(solution-diffusion)為主(Shao et al. 2007; Kao et al. 2002)。

- 1.其混合物進料是以液體形式與薄膜接觸，並在下流利用抽氣降壓的方式提供驅力，使進料能選擇性的溶入薄膜。
- 2.藉由擴散速率的差異，使溶入薄膜之進料擴散薄膜下表面。
- 3.由於薄膜之下表面保持真空狀態，因此擴散至下

表面之進料立即蒸發。

滲透蒸發薄膜分離性能主要利用混合物在膜材內溶解度及擴散速率的差異來達到成分選擇的目的。

薄膜分離程序所使用膜材本身的性質與膜結構決定其分離性能之優劣。膜材方面可區分為親水性膜材(hydrophilic membrane)與疏水性膜材(hydrophobic membrane)。親水性膜材通常具有氫鍵或是強極性-官能基之高分子；此類膜材對水會有較強的親和力，因此被廣泛的應用在脫水程序中(dehydration)，常見的膜材有poly(vinyl alcohol)、poly(acrylic acid)、纖維素(cellulose)……等。反之，疏水性膜材則是不具有與水有親和力的官能基或者是與水之間的作用力較小，對水有排斥性，常見的膜材有poly(ethylene)、poly(propylene)……等等

(Ruckenstein et al. 1995; Tu et al. 2006; Burshe et al. 1998; Semenova et al. 1997; Huang et al. 1999)。因此滲透蒸發分離乙醇/水程序中，脫水之難易決定薄膜性能之優異，為使膜材皆屬於親水性，所以針對膜材加以親水性改質。

因此，本研究主要為希望藉由氧化還原聚砒砒薄層複合膜，試圖改變薄膜材料表面親水特性，並利用離子化方法增進砒砒官能基之極性有利於親水特性之發展，期望能更增加薄膜親水性。應用至滲透蒸發分離乙醇水，並探討操作條件對聚砒砒薄層複合膜對於滲透蒸發分離乙醇水性能之影響。

貳、材料與方法

非對稱膜之製備

取膜材 9g+25mlNMP 攪拌 24 小時均勻後靜置 2-3 小時，以除去氣泡。刮膜前，先將平板玻璃用水洗淨並沖 RO 水，在烘乾後，將靜置後之鑄膜溶液適量倒在玻璃板上，以塗膜刮刀塗膜後，放置 RO 水中待薄膜自動脫落，將薄膜拿出並於室溫下真空乾燥 24 小時，以除去水分及殘餘溶劑。

聚砒砒薄層聚砒砒膜之製備

稱取 7g 聚砒砒溶於 25mL NMP，置於 50mL 血清瓶中，於高抽風量之抽氣櫃中，再分別加入 1(1.25、1.5、1.75、2、2.5)Pyrrole 於室溫下以磁力攪拌機充分攪拌 24 小時完全溶解後。刮膜前，先將平板玻璃用水洗淨並以 RO 水沖洗，烘乾後，將靜置後之鑄膜溶液適量倒在玻璃板上，以塗膜刮刀塗膜後，放入 0.1M 氯化鐵水溶液使膜成形，將薄膜浸泡於 0.1M 氯化鐵中 24 小時後，再以 RO 水浸泡兩天後將薄膜取出擦乾，放置室溫風乾，再放入室溫下真空乾燥 24 小時，以去除水份及殘餘溶劑。乾燥後將膜裁成適當大小，以甲醇沖洗薄膜，待薄膜風乾後進行滲透蒸發之分離性能測試。

滲透蒸發測試

滲透蒸發實驗裝置如圖 1，滲透室 (Cell) 由二個直徑 3.5 cm 的不銹鋼圓盤所組成，較緻密的膜面與進料溶液接觸並且以 55 mm 濾紙和不銹鋼網支撐著將此滲透室隔成上下二室，並且以 O-ring 迫使薄膜在二室中保持完全緊密的狀態。操作壓力

為 3 - 5 mmHg，進料溫度及濃度視實驗而定，待測薄膜安裝於二室中，開機穩定後約 30 分鐘，正式取樣 30 分鐘，利用裝有液態氮(-196℃)之收集器 (trap) 以收集滲透過薄膜之物質，待滲透液完全解凍下來，以重量法及氣體色層分析儀測出滲透過薄膜的重量和濃度，薄膜的滲透率 (Permeation Rate, P) 和選擇比 (Separation Factor, $\alpha_{A/B}$)，判斷滲透蒸發薄膜性能之優劣。

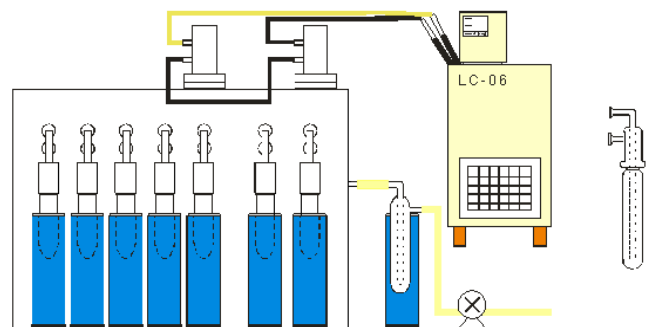


圖 1.滲透蒸發設備圖

由下列公式計算而得

$$P = \frac{W}{At}$$

其中 P 透過率 ($\text{g} / \text{m}^2 \text{hr}$)

W: 物種透過薄膜的重量 (g)

A :有效薄膜面積 (m^2)

t: 操作時間 (hr)

$$\alpha_{A/B} = (Y_A / Y_B) / (X_A / X_B)$$

其中 Y_A 、 Y_B 透過液中水、乙醇濃度

X_A 、 X_B 進料中水、乙醇濃度

而 A 為優先透過之物種。

環境掃描式電子顯微鏡/X 射線能量分散分析儀 (E-SEM/EDS)

本研究所使用之 E-SEM 廠牌及型號 ESEM-FEI-QUANTA -400，將本研究之交聯薄膜經真空乾燥至重量不變取適當的膜材置入液氮中使膜材固化以利於切割，並同時可以防膜材結構經切割後變形。切割後的膜材以雙面膠固定在載台上，

在真空抽氣系統(10^{-5} torr)中抽氣 15 分鐘以上，讓薄膜內部多餘有機溶劑去除，再以蒸鍍法鍍金約 15 分鐘，使表面具備導電性，再由環境掃描式電子顯微鏡觀察薄膜結構。

接觸角(Contact angle)測試

薄膜剪裁成 $1.5 \times 3 \text{ cm}^2$ ，先用玻璃板夾緊固定，烘乾一天，用雙面膠將薄膜黏在載玻片上，確認無氣泡，置於接觸角測量儀上，以去離子水為測試液，滴至薄膜表面上，觀察其接觸角。本研究採用型號為旭鼎奈米組裝之接觸角量測儀，以觀察膜材表面之親疏水性質，其接觸角度越大表示疏水性質越強；反之，則表示膜材較具親水性。

參、結果與討論

單體濃度變化對非對稱膜表面型態之影響

在製備過程中發現，以 pyrrole 單體濃度基材要製備為非對稱薄膜有相當難度(Zhou et al. 1996)，由 SEM 圖中可知，利用 7g 以上 polysulfone 高分子當鑄膜液時，由於鑄膜液過於濃稠，成膜時聚砒砒薄層薄膜結構較不易一致，且不易形成均勻薄層，因此本研究之非對稱膜皆以 7g polysulfone 高分子鑄膜液作為基材溶液進行以下試驗。圖 2. 為不同 pyrrole 單體濃度所製備成非對稱膜之 SEM 圖，由 SEM 圖中發現隨 pyrrole 單體濃度增加後，緻密皮層厚度隨之增加，但超過 3ml 以上 pyrrole 單體進行聚合反應時因聚砒砒厚度過大易生成裂痕與缺陷，其主要原因可能為 pyrrole 單體及 PSF 在製備為非對稱薄膜時，因過高分子量容易形成鑄膜液相分離之現象，且當 pyrrole 單體濃度增加表面聚砒砒厚度過大，且因聚砒砒為剛性高分子於試驗操作過程常因物理性應力造成膜面脆裂，因此可能造成滲透量增加且選擇性下降之現象，此現象不利製備出高性能之滲透蒸發分離膜。因此由此 SEM 觀察可推估複合膜對於滲透蒸發試驗時膜結構對於滲透蒸發之影響，因緻密性非對稱膜皮層形成，可藉由滲透蒸發之分離試驗加以印證。

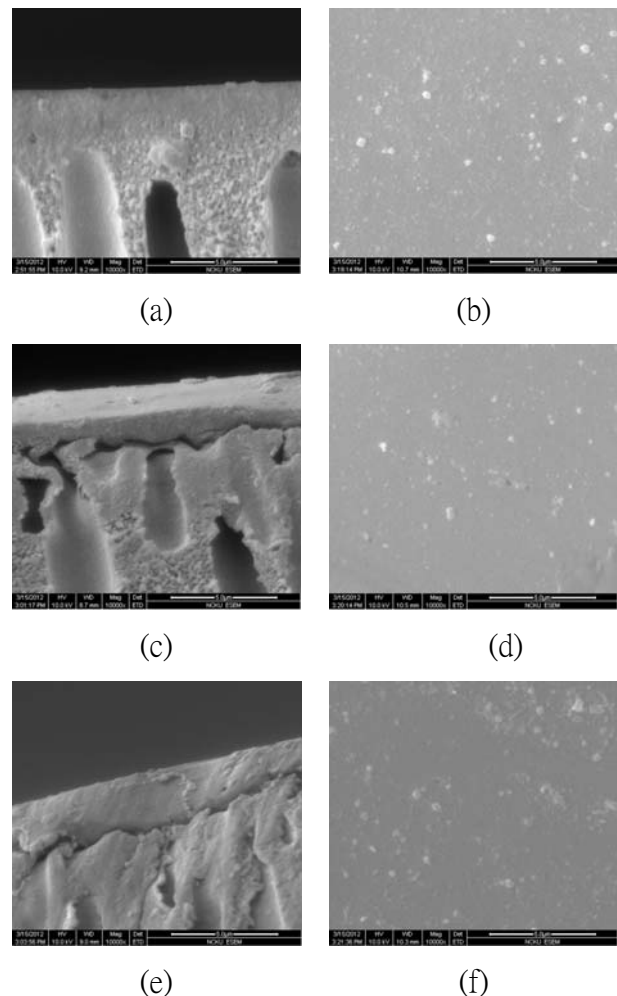
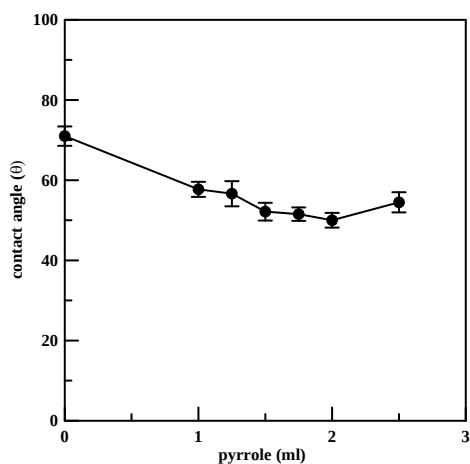


圖2. 不同pyrrole單體濃度所製備成非對稱膜之SEM : (a) polysulfone (切面) (b) polysulfone (表面) (c) 1ml pyrrole (切面) (d) 1ml pyrrole (表面) (e) 2ml pyrrole (切面) (f) 2ml pyrrole (表面)

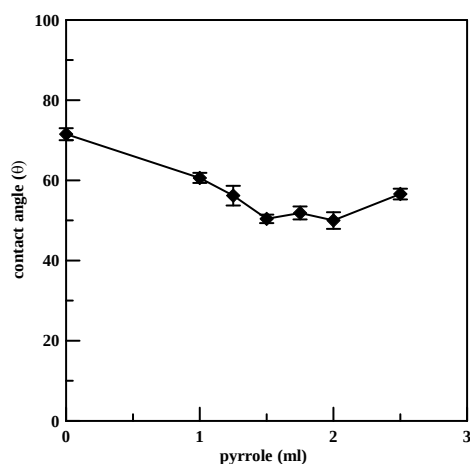
由於緻密性薄膜於滲透蒸發過程中過厚之皮層易形成巨大質傳阻力，造成滲透蒸發過程中介質透過率太低，為改善此一現象可以成型薄膜親水化加以改善，因此本研究進一步將聚砒砒薄層薄膜改善其表面親水特性使其有利於乙醇與水之分離，因此本研究將此條件下所製備之聚砒砒高分子複合膜進行離子化以促進其親水特性。

根據先前研究發現 PSF 適當離子化可有效促進高分子之親水特性，因此本研究以鹽酸進行聚砒砒離子化有效增加其親水性，並且進而改善其滲透蒸發之性能，此點可由接觸角測量加以驗證，一般而言，膜材表面之接觸角度越大表示膜材表面疏水性質越強；反之，則表示膜材較具親水性。圖 3.

為不同聚吡咯高分子複合膜進行未離子化與離子化對接觸角之影響,改變複合膜中吡咯離子之含量可適當降低其膜表面接觸角,由圖可知當聚吡咯之含量增加時,膜材接觸角下降,其接觸角介於 53-60 度之間,同時因吡咯離子濃度增加亦形成較高親水性條件,其接觸角介於 48-56 度之間,由膜材接觸角下降,可以推估其膜材表面親水性之增加,並預期薄膜滲透蒸發分離性能之提升。



(a)



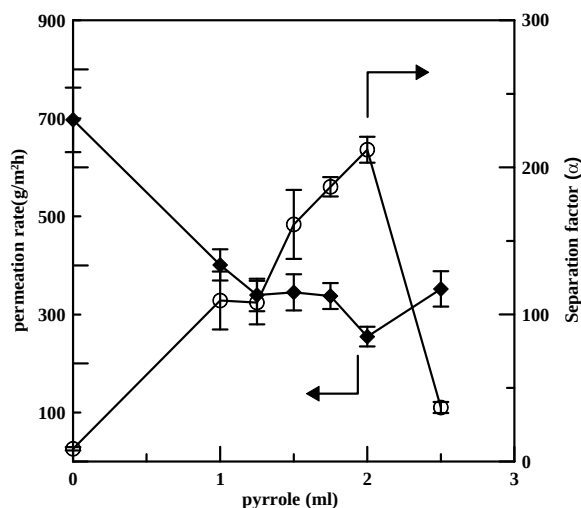
(b)

圖 3. 不同聚吡咯高分子複合膜進行離子化對接觸角之影響 (a)未離子化(b) 離子化

吡咯單體含量對聚吡咯高分子複合膜薄膜滲透蒸發分離性能之影響

圖 4.為不同聚吡咯高分子複合膜,以不同吡咯濃度對所製備之非對稱複合膜滲透蒸發分離性能之影響,由圖 4.可知,剛開始增加吡咯濃度時,選擇性增加但其滲透量呈現降低之現象,但當隨吡咯

濃度增加至 2.5ml 以上時,滲透量顯著增加但選擇性下降,此現象可與 SEM 圖觀察對照,滲透量顯著增加選擇性下降主要原因可能為當吡咯濃度增加所得薄層高分子過厚,形成非對稱薄膜時容易因高分子過厚現象造成非對稱薄膜皮層有缺陷,並且吡咯濃度增加造成薄層高分子之單體量過大亦不易行成高分子量之聚吡咯層,成膜時造成薄膜結構較不易一致,不易形成有效支撐層因此造成滲透量增加,因此可得知當適吡咯濃度能製備出最適皮層有利於較好滲透量及較高選擇性,而添加較多吡咯濃度雖可有效提升薄層厚度,但所形成膜結構易造成缺陷無法阻擋較大分子之乙醇分子通過,因此形成選擇性下降之現象。比較離子化薄膜之分離性能可以發現進行離子化可以有效提升複合膜之選擇性但卻不降低其滲透量,且於低吡咯聚合高分子複合膜之滲透蒸發行為可表現出上述特性,但過多吡咯聚合高分子複合膜離子化卻造成複合膜之膨潤性增加,隨薄膜膨潤性增加逐漸使薄膜間隙變大而喪失其對所透過介質之選擇性,因此有效控制單體濃度可能是影響製備複合膜分離性能之重要因子。



(a)

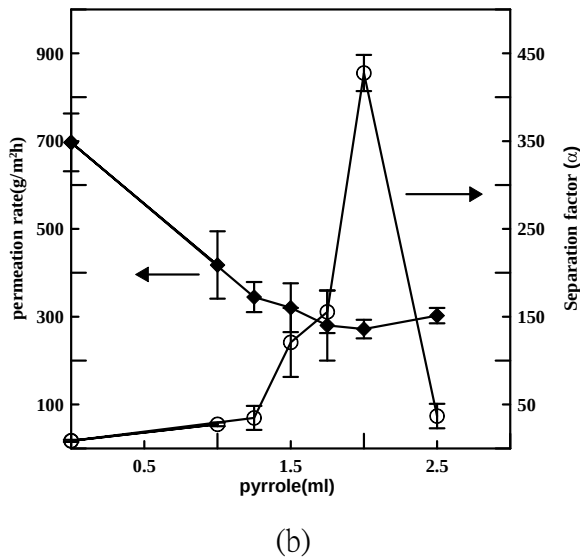


圖 4. 砒咯單體含量對聚砒咯高分子複合膜薄膜滲透蒸發分離性能之影響(a)未離子化(b)離子化

進料乙醇濃度對於非對稱薄膜滲透蒸發分離之影響

圖 5. 為不同乙醇/水進料濃度對聚砒咯高分子複合薄膜之滲透蒸發分離乙醇/水溶液效能之影響，由圖中可以發現到 10%、30%、50% 不同進料濃度其滲透量無明顯增加而 70%、90% 滲透量有明顯下降，此點可能為薄膜膨潤度變化所造成，因聚砒咯高分子複合薄膜為一親水性強之分離膜，因此於高水含量之狀態下易因親水特性形成高度膨潤因此薄膜因此常有高透過率及低分離係數之特性，圖 5 為不同進料濃度對於聚砒咯高分子複合薄膜 (pyrrole: 2ml) 之滲透蒸發分離乙醇/水溶液效能之影響，其 10% 30% 50% 透過率並無太大變化，雖為明確量測薄膜膨潤度，但由接觸角量測顯示於膨潤度應有預期之提升。另一方面薄膜選擇性隨不同進料溶液甲醇/水溶液比例增加有明顯提升，一般而言其膨潤度增加會造成選擇性降低，但由圖 5 所示並無此現象，主要是因為聚砒咯高分子束縛乙醇分子遠大於水分子之特性，造成水分子較容易通過薄膜而使其選擇性增加。

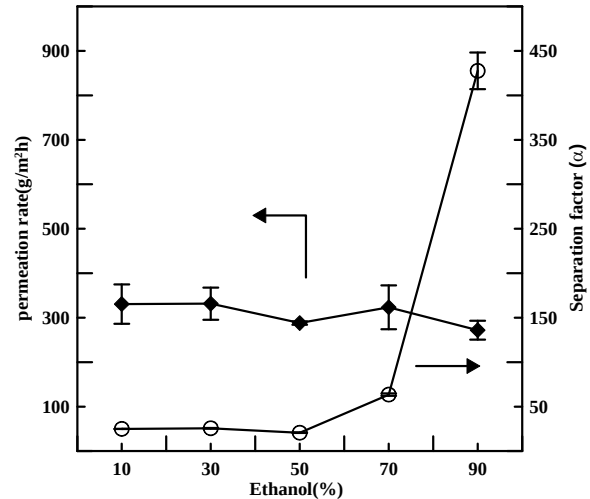


圖 5. 進料乙醇濃度對於非對稱薄膜滲透蒸發分離之影響 (pyrrole: 2ml, 25°C)

進料溫度對於非對稱薄膜滲透蒸發分離之影響

圖 6. 為不同乙醇/水進料濃度對聚砒咯高分子複合薄膜於不同進料溫度下對滲透蒸發之影響，一般而言高溫操作會導致高分子鏈蠕動加速而使透過介質易於穿透，由圖中可發現其透過率會隨著進料溫度增加而增加，其原因為高溫操作使高分子鏈蠕動加速，造成其滲透量增加，膨潤度也會隨之增加，而膨潤度增加可透過物質之間隙越大，所以造成甲醇分子能夠同時與水分子進入磺酸化聚砒咯高分子而造成其，因此滲透蒸發選擇性降低。前述結果可推估其磺酸化薄膜於高溫其分離性會有大幅下降之趨勢。

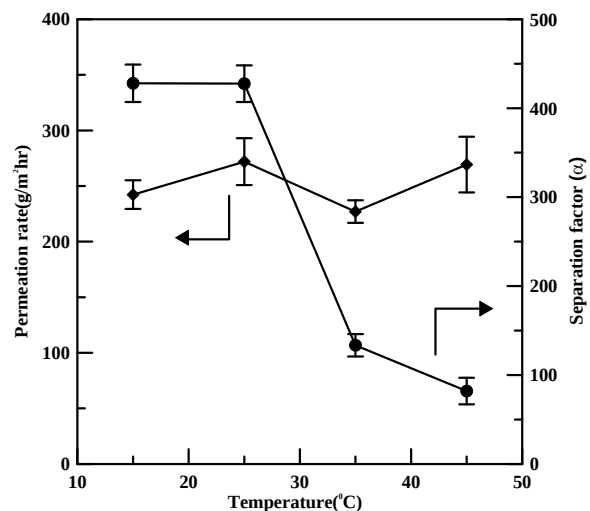


圖 6. 為不同乙醇/水進料濃度對聚砒咯高分子複合薄膜於不同進料溫度下對滲透蒸發之影響

肆、結論

1. 單體濃度的增加可增加其聚砒咯高分子複合薄膜薄層厚度，其親水性會增加高滲透蒸發之分離性能。
2. 離子化聚砒咯高分子複合薄膜使薄膜更加親水，由接觸角量測實驗可明顯發現，複合薄膜離子化後選擇比明顯提升，更加確定離子化增進聚砒咯高分子複合薄膜親水特性。
3. 單體濃度過度的增加無法更加提高薄膜分離性能，高砒咯含量之基材容易產生相分離，緻密層不易產生，因而無法有效分離乙醇水溶液，因此造成分離性能降低。
4. 離子化聚砒咯高分子複合薄膜適用於常溫與高濃度乙醇濃度之操作環境，於適當操作條件下，緻密皮層能提升選擇比及透過量。

伍、參考文獻

- Chen-Yuan Tu, Ying-Ling Liu, Kueir-Rarn Lee, Juin-Yih Lai, Hydrophilic surface-grafted poly(tetrafluoroethylene) membranes using in pervaporation dehydration processes, *Journal of Membrane Science*, 274(1 - 2), (2006) 47-55
- Eli Ruckenstein, Fuming Sun, Hydrophobic- hydrophilic composite membranes for the pervaporation of benzene-ethanol mixtures, *Journal of Membrane Science*, 103(3), (1995), 271-283
- M.C. Burshe, S.B. Sawant, J.B. Joshi, V.G. Pangarkar, Dehydration of ethylene glycol by pervaporation using hydrophilic IPNs of PVA, PAA and PAAM membranes, *Separation and Purification Technology*, 13(1) (1998)47-56
- Ming Zhou, Michel Persin, Jean Sarrazin, Methanol removal from organic mixtures by pervaporation using polypyrrole membranes. *Journal of Membrane Science* 117 (1996) 303-309
- P. Shao, R.Y.M. Huang, Polymeric membrane pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 287(2)(2007) 162-179
- Pierre Schaetzel, Catherine Vauclair, Quang Trong Nguyen, Roger Bouzerar, A simplified solution - diffusion theory in pervaporation: the total solvent volume fraction model , *Journal of Membrane Science*, 244(1 - 2) (2004)117-127.
- Robert Y.M. Huang, Rajinder Pal, Go Young Moon, Crosslinked chitosan composite membrane for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures and enhancement of structural stability of chitosan/polysulfone composite membranes *Journal of Membrane Science*, 160(1) (1999) 17-30
- Svetlana I. Semenova, Haruhiko Ohya, Khantong Soontarapa, Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review, *Desalination*, 110(3) (1997) 251-286
- Sumin Tanya Kao, Fengjian Joshua Wang, Shingjiang Jessie Lue, Sorption, diffusion, and pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures on silver-Nafion membranes , *Desalination* 149(1 - 3) (2002) 35-40

Preparation thin film composite membranes via Oxidation-reduction method and their applications for dehydration for ethanol/water mixtures

Shih Hsiung Chen^{1*} Rey May Liou¹ J. W. Chen¹ C. H. Choun¹ J. T. Lee¹
Mu Ya Hung¹ C. Y. Shih² J. L. Lai¹ Cheng Hsien Huang¹

¹Department of Environmental Engineering and Science,
Chia-Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan 71710, R.O.C.
²Department of Chemical Engineering, Chengshiu University, Kaohsiung, Taiwan

Abstract

The purpose of this study is to prepare polypyrrole thin film composite membranes for dehydration of water/ethanol mixtures by pervaporation. The ferrate ion was used as the initiator of polymerization of polypyrrole during the phase inversion process of polysulfone membrane. The dense skin layer on the supported polysulfone membrane was formed by suitable reaction conditions. The effect of monomer concentration on the skin layer formation was investigated and applied for dehydration of ethanol/water mixtures by pervaporation. The hydrophilicity of the composite membrane is one of the important factors to dominate the separation performance of pervaporation membranes. The ionization of polypyrrole was processed to obtain a hydrophilic surface of composite membranes. It was found that the enhancement in hydrophilic properties of composite membrane was improved by ionization via hydrochloride solution. The separation performance was improved with improving the hydrophilicity of composite membranes. The over dosage of monomer in polymerization caused defects of the thin film on the supported membranes and then declined the separation performance of composite membranes.

Key words: pervaporation, polypyrrole, polysulfone, ionization, oxidation-reduction

*Correspondence: Development of Environmental Engineering and Science, Chia-Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan 71710, R.O.C.

Tel: +886-6-2660028

Fax: +886-6-2669090

E-mail: mshchen@mail.chna.edu.tw