

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

離子水合效應對磺酸化聚吡啶[○]薄膜滲透蒸發性能之影響

Effect of hydration on pervaporation performance
of sulfonated polysulfone membrane

計畫編號：NSC 89-2216-E-041-005

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：陳世雄 嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

一、中文摘要

本計畫以磺酸化聚吡啶[○]與鹼金屬離子形成離子化聚吡啶[○]薄膜,利用水合作用提高滲透蒸發之性能。薄膜中鹼金屬離子之含量多寡形成不同程度鹽析效應及膨潤特性,並討論離子含量對滲透蒸發之性能之影響程度,本研究中將藉由光譜分析對金屬種類與含量對離子化聚吡啶[○]薄膜中鹼金屬離子水合效應作定性與定量分析,並討論滲透蒸發操作條件之變化,如滲透蒸發之進料濃度、溫度變化等,以獲得最佳分離性能,且將深入探討中鹼金屬離子於滲透蒸發分離過程中對水分子質傳行為之影響。

關鍵詞：滲透蒸發薄膜、磺酸化聚吡啶[○]、乙醇-水、水合效應

Abstract:

This project investigated proposed that ionized sulfonated polysulfone membrane were improved the permeation rate and selectivity of sulfonated polysulfone membranes due to the hydration effect of counter ion in membranes. Both salt-out effect of organic compound and swelling effect of water contributed by counter ion in membranes enhanced the water permeation rate and selectivity of water to organic.

In this project, the effect of hydration of counter ion, PSF-Na⁺, on separation performance of ionized membrane was studied. The hydration effect of ionized PSf membranes will be determinate by FTIR analysis. The efficiency of ion exchange was determined by Elementary analysis. The

relationship between the amount of metal ion in sulfonated PSf membrane and performance of pervaporation will be studied by pervaporation test. The optimum operating conditions will be obtained by various operating condition tests, such as feed concentration, temperature, and down stream pressure. Pervaporation characteristics of membranes are probably discussed connection with the swelling effect and hydration properties. On the viewpoint of solution - diffusion model, the mass transport behavior will be discussed by the understanding of sorption and transport properties.

Keywords: pervaporation, sulfonated polysulfone, hydration effect

二、緣由與目的

基本上欲利用滲透蒸發分離程序從高濃度乙醇溶液去水而製備絕對酒精,由95%酒精製備較符合能源消耗之考量,而薄膜之分離性能需達去水率 $0.5\text{k/m}^2\text{hr}$ 以上,且水與酒精之選擇性大於1000以上(1),欲達上述薄膜之分離性能通常皆由親水性基材所製備之薄膜才能達成此分離性能,而文獻中親水性薄膜之製備可藉由上述之改質方法改變薄膜之親水性,而其中有兩類薄膜改質後能俱備較佳之滲透蒸發分離性能,一為疏水性玻璃態基材批覆適度親水性水膠高分子,此形式之複合膜因交聯程度之控制及複合膜穩定性上皆有不具控制,且一但複合膜改質後增加水透過率但卻會降低水與酒精之選擇性,因此,此一形式複合膜只能在複合膜之水透過率與酒精之選擇性取得折衷之性

能,另一類型之薄膜為利用共聚合法,摻合法,接枝法等改質法所獲得之均質膜,此形式之複合膜因反應程度之差異控制薄膜親水性,但均質滲透蒸發分離性能上一但增加親水性必會因膨潤而喪失複水與酒精之選擇性,而不足之膨潤又將導致合膜之水透過率馬上會降低,因此形複合膜或均相改質膜只能就薄膜之水透過率與酒精之選擇性取得折衷之性能,因此近日來學者考量選擇與水分子有較強作用力者之基材 (2-5),利用離子水合方式既提升水與酒精之選擇性且提升薄膜之水透過率(6),由文獻中發現(7)水分子與薄膜之強作用力有利於水分子穿透薄膜,而有關離子化薄膜之研究最受人注目(8-9),因高分子離子化後,離子與水分子形成很強之水合作用,因而水分子容易被吸附進入薄膜中,而形成較高選擇性,此類型高分子薄膜通常含有-COOH,-SO₃H 等基團,其中之氫離子極易與其他陽離子行離子交換,形成帶-COO⁻M⁺,-SO₃⁻M⁺之離子基團,因而形成水合形態之薄膜,為達到製備具有高選擇性及高透過率薄膜的目的,因此採用離子化磺酸化聚吡(薄膜以改善薄膜選擇性與透過率性質。將探討離子交換至薄膜所形成之水合效應及對高分子鏈活動特性之影響,本計畫將磺化之聚吡(薄膜進行離子交換成 Na 金屬陽離子,利用鹼金屬含量差異對水分子於薄膜擴散之影響,討論其對滲透蒸發性能之影響,

本研究中藉由探討離子交換膜中金屬含量對滲透蒸發性能之影響,並探討滲透蒸發操作條件之變化,如滲透蒸發之進料濃度與溫度等,以獲得最佳分離性能,並探討滲透蒸發操作壓力變化對滲透蒸發性能之影響。

三、結果與討論

滲透蒸發薄膜之離子效應討性能之影響,在 PPA 系統中已有很多學者討論,但針對離子效應對於滲蒸發薄膜性能之影響卻眾說紛云,因此本研究利用不同程度磺酸化取代之聚吡。薄膜來探討離子效應對滲透蒸發滲解與擴散行為中之影響。

圖一為不磺酸化程度之薄膜,其磺酸取代度與滲透蒸發過率之影響,由圖可知當

磺酸取代度增加則滲透蒸發之透過率增加,此乃因膜中親水性磺酸基因取代增多而增加透過率,由圖一可知無論磺酸根或是磺酸鹽其透過率只與取代度有關而與薄膜是否為磺酸化或磺酸鹽無關,一般而言滲透發透過率之增加歸因於薄膜對於透過介質之吸附特性增加或介質在薄膜中之擴散特性變快,因此大部分學者就親水性薄膜之研究中發現介質透過薄膜最大之質傳阻力出於介質在薄膜中之擴散階段,因此,磺酸化後 PSF-H⁺應與 PSF-Na⁺型薄膜其透過率特性差異不大,可以推測其薄膜中介質擴散速率應差異不顯著,一般而言薄膜之膨潤特性可以大致說明高分子中處於完全膨潤狀態時滲透介質之穿透難易,圖二為磺酸化薄膜在 PSF-H⁺、PSF-Na⁺型時膨潤度之差異,由圖可知當磺酸取代度增加則膨潤度隨之增加,而且 PSF-Na⁺ 之膨潤度遠遠高於 PSF-H⁺ 薄膜由此結果可以推論當 PSF-Na⁺ 薄膜接觸 90 % 乙醇水溶液時必然存在介質與高分子作用力導致膨潤度出現差異。

根據學者等人對 PAA-M 型薄膜所作之研究發現,離子之水合效應而言 PSF-H⁺<<PSF-Na⁺,所以當 PSF-PSF-Na⁺ 與 PSF- PSF-H+ 薄膜同時浸於 90% 乙醇溶液時 PSF-Na+ 型膨潤度顯著高於 PSF-H+, 然而,就膨潤度之觀點似乎無法有效解釋圖一中 PSF-Na+ 型與 PSF-H+ 型透過率差異不大之果此乃因滲透蒸發薄膜介質於擴散過程中大部分阻力出現於蒸氣(Vapor)於固體高分子薄膜擴散行為中,雖然膨潤度之差異甚大,但乙醇、水分子透過於 PSF-H+ 與 PSF-Na+ 之高分子薄膜之情況差異性不甚顯著,所以透過行為所表現之結果不改存在太大差異。

圖三為 PSF-H⁺、PSF-Na⁺ 薄膜取代程度與選取係數之關係由圖可知當取代度提高時薄膜選擇性亦隨之提高,其中 PSF-Na⁺ 型薄膜之選擇性遠高於 PSF-H⁺ 型薄膜且於取代度為 2 時選擇性突然降低,此乃因薄膜在高取代度下形成微小缺陷而導致薄膜選性迅速降低之原故,為解釋選擇性變化之原因,須探討形成選擇性之二項因子,一為擴散選擇性,另一為吸附選擇性,為探索上二

項因子，本研究進行薄膜吸附實驗以計算出薄膜之吸附選擇性，圖四為薄膜中對水之吸附選擇性對取代度之影響，由圖發現，PSF-Na⁺之吸附選擇性遠比 PSF-H⁺低，但薄膜所表現出對水選擇性相當高由此可見造成選擇性差異之因素不是吸附選擇所造成，應該由擴散選擇性影響所致，圖五為 PSF-Na⁺、PSF-H⁺ 薄膜擴散選擇性之比較，由圖可知，PSF-Na⁺ 遠大於 PSF-H⁺，所以可以確知 PSF-Na⁺ 薄膜水合效應大卻又能使水分子易於在薄膜中進行擴散，此現象可由鹽析效應解釋之。因乃 PSF-Na⁺ 型薄膜水合現象遠大於 PSF-H⁺ 薄膜因此導致親水性基因易飽含多個水合子，造成 PSF-Na⁺ 之水合現象，此一情況可由膨潤度性質做為印證，而水合之水分子與水分子間之親和性又較乙醇分子來得大，故在薄膜中被吸附之分中水分子佔優勢，且水分子大小較小於乙醇分子且易於薄膜中進行擴散因此導致較高擴散選擇性。

滲透蒸發薄膜之離子水合效應對於不同進料組成之乙醇水溶液其分離效果理應顯著受到進料中水含量百分率之影響，當水組成百分率提高時有助於水合效應，因此其滲透蒸發之透過率亦會隨進料水組成之比率提高而增加，反之則降低其透過率，由圖五中，滲透蒸發進料組成與透過率之關係可以得，PSF-Na⁺ 薄膜之透過率隨乙醇組成之提高而些微降低，而 PSF-H⁺ 薄膜則其透過率之變化則遠較 PSF-Na⁺ 型來得顯著，所以透過率行為似乎與一般親水性薄膜之透過行為不同，因此為有效解釋此一行為須進一步分析乙醇與水分子在薄膜中之膨潤特性與吸附現象方可依滲解一擴散原理解釋上述之行為，圖六為不同進料組成對 PSF-Na⁺ 與 PSF-H⁺ 薄膜之膨潤特性測試，由圖可知當進料組成變化時，PSF-H⁺ 薄膜之膨潤度明顯降低，而 PSF-Na⁺ 薄膜所受影響則不明顯，通常膨潤度大小代表透過分子滲解入薄膜時分子擴散難易之程度，由此一觀點可以推論出 PSF-Na⁺ 型薄膜對不同進料組成其分子擴散情況差異不大，但 PSF-H⁺ 薄膜中則低乙醇濃度時分子較易進行擴散而高乙醇濃度時分擴散則變得較不容易，因此，由膨潤度與

滲透蒸發之透過率性質可以得知，當高水合能力之 PSF-Na⁺ 薄膜應用於不同濃度之乙醇水溶液分離時其水合分子對於透過介質擴散行為影響不大，但反觀 PSF-H⁺ 薄膜則顯然受到進料濃度之影響。

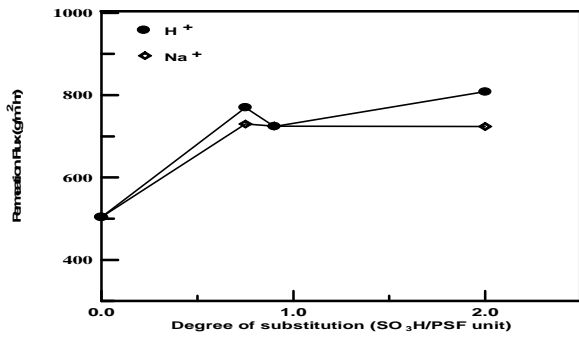
圖七為進料組成對 PSF-Na⁺ 與 PSF-H⁺ 薄膜降透蒸發分離係數之影響，由圖可知當進料組成中乙醇濃度提高則其選擇性亦之提高，其中 PSF-Na⁺ 薄膜又顯然遠比 PSF-H⁺ 型薄膜有更高之選擇性，由此一結果可以歸因於鹽析效果對選擇性之貢獻，在高濃度進料時遠較低濃度時為大，而此鹽析現象對於薄膜中介質之吸附選擇與擴散選擇之影響。

四、計劃成果自評

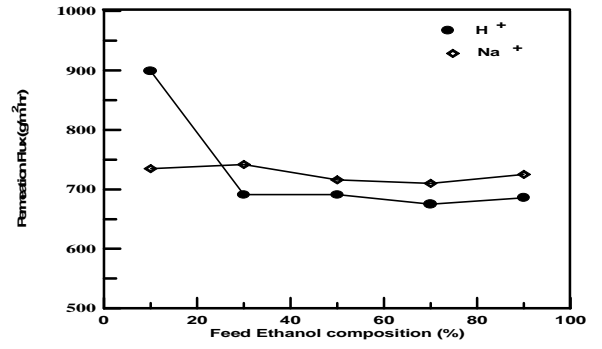
本計畫了解 PSF 離子化薄膜控制質傳之主要模式，由物性與透過性質分析了解 PSF 離子化薄膜中離子鹽析效應對溶質溶解選擇性之有正面貢獻，本計畫製備之薄膜 PSI 值均遠大於 20000 已俱備商品化之潛力。

五、參考文獻:

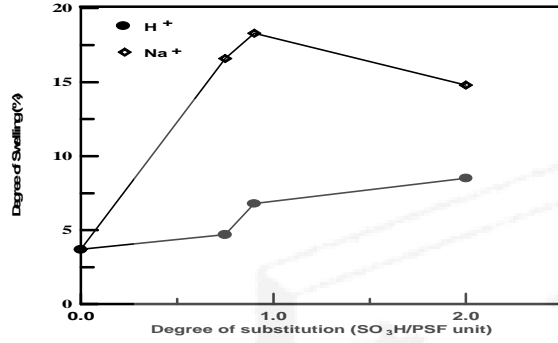
1. U. Sander and P. Soukup, *J. Membr. Sci.*, 36, 463 (1988)
2. I. Cabasso and Z. Z. Liu, *J. Membr. Sci.*, 24, 101-119 (1985)
3. I. Cabasso E. Korngold and Z. Z. Liu, *J. Polym. Sci. Polym. Let. Ed.*, 23, 577-581 (1985)
4. M. Tsuyumoto, H. Karakane, Y. Maede and Z. Honda, *Polymer Preprints, Japan (Eng. Ed.)*, 36, E728(1987)
5. J. Y. Lai, Rong-Yuh Chen, and Kueir-Rarn Lee, "Pervaporation of Ethanol-Water Mixture by Co⁶⁰ \gamma-ray Irradiation Modified Nylon 4 Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 47 1849 (1993).
6. I. Cabasso, E. Korngold and Z.Z. Liu, *J. Membr. Sci.*, 28, 109 (1986)
7. M. Yoshikawa, T. YuKoshi, K. Sanui and N. Ogata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem, Ed.*, 22, 125 (1984)
8. M. Yoshikawa, T. YuKoshi, K. Sanui and N. Ogata, *Polym. J.*, 18, 446(1986).
9. M. Yoshikawa, T. YuKoshi, K. Sanui and N. Ogata, *J. Polym. Sci., Polym. Chem, Ed.*, 26, 335 (1988)



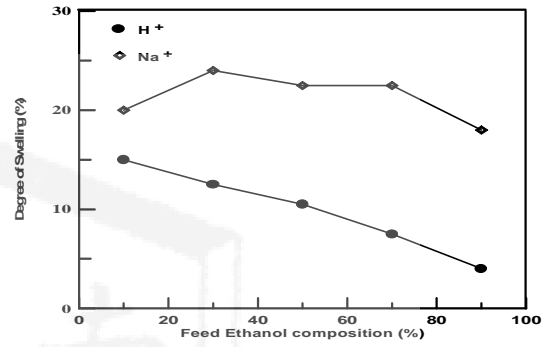
圖一不同磺酸取代度與滲透蒸發過率之關係



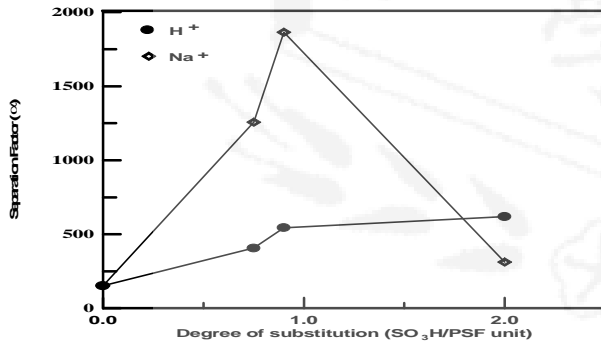
圖五，滲透蒸發進料組成與透過率之關係



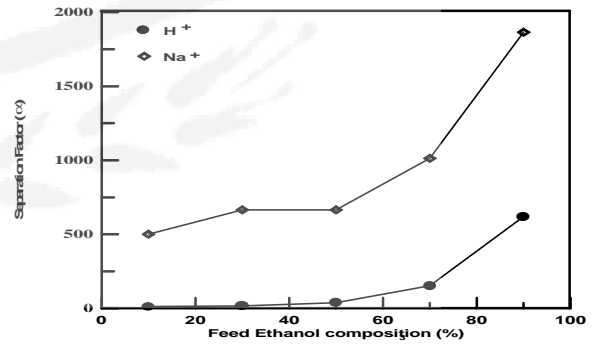
圖二 PSF-H⁺、PSF-Na⁺薄膜時膨潤度之差異



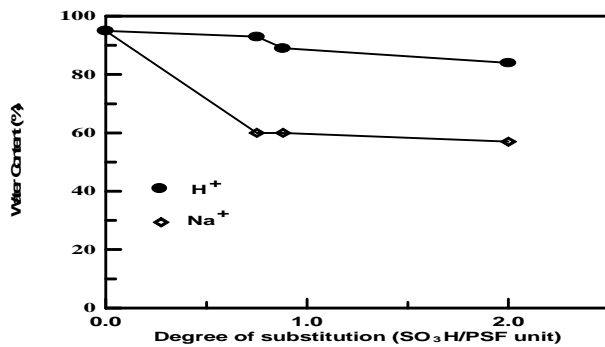
圖六不同進料組成對 PSF-Na⁺與 PSF-H⁺薄膜之膨特性測試



圖三 PSF-H⁺、PSF-Na⁺薄膜與選擇係數之關係



圖七 進料組成對 PSF-Na⁺與 PSF-H⁺薄膜滲透蒸發分離係數之影響



圖四 薄膜中取代度水之吸附選擇性對之影響