

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

離子交換薄膜之製備及其滲透蒸發分離之應用

計畫編號：NSC 91-2216-E-041-004

執行期限：91年8月1日至92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

摘要

本研究以改質陽離子交換薄膜應用於乙醇—水混合液滲透蒸發分離，陽離子交換薄膜由聚砜磺(Polysulfone, PSF)磺酸化後經不同陽離子交換製備而成，離子交換薄膜之親水與交聯特性可藉由不同濃度離子交換之條加以控制，本研究亦探討離子交換薄膜之親水性質與交聯特性對滲透蒸發分離性能之關係，適當程度之離子交換薄膜可使其提升滲透蒸發透過率或選擇性。本研究亦發現不論 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 離子交換薄膜其膨潤性隨離子之含量增加而增加，當薄膜交換離子增加時，因薄膜中之離子產生分子交聯與水合作用力導致滲透蒸發透過率降低而選擇性增加，利用滲透蒸發的操作條件改變，離子化薄膜應用於高濃度乙醇水溶液具有明顯選擇性優勢。

關鍵字：滲透蒸發，離子交換薄膜，聚砜磺，親水性

Abstract

The modified ion exchange membrane was applied to separate water from ethanol solution by pervaporation method. Ion exchange membranes were prepared by homogenous sulfonation in chloroform solution. The degrees of ion substitution membranes were prepared by exchanging various ion concentrations in the aqueous. It was found that the hydrophilicity of membranes was improved by increasing the degrees of ion substitution on ion-exchanged membranes. The hydrophilicity of membranes strong affects the degree of swelling and separation performance of modified membranes. The best separation

performance was obtained by the tests of operating conditions. The effect of operating condition, such as degree of ion substitution, operating temperature, feed ethanol concentration et. al, on separation performance were investigated in this work. This study was found that the degree of ion substitution and hydrophilicity of ion exchange play an important role on the separation performance of pervaporation.

Key word: pervaporation, Ion exchange membrane, polysulfone, hydrophilicity

前言

滲透蒸發(pervaporation)結合了滲透和蒸發(vaporization)兩種不同的程序[1]，經常使用於發酵過程中乙醇溶液之分離去水，滲透蒸發薄膜中溶質質傳行為基於溶解—擴散(solution-diffusion)模式，其描述如下：

- (1) 溶液溶解進入薄膜並且溶液中各成份以一定分配比溶入並膨潤表層薄膜，依分配比差異形成不同濃度梯度。
- (2) 溶液中各成份以持續擴散至薄膜非膨潤層。
- (3) 溶液中各成份擴散至薄膜下游表面進行脫附。

滲透蒸發之操作過程通常下游皆處於低壓狀態，一旦溶液中各成份擴散至薄膜下游表面很快進行脫附離開薄膜下游表面，因此溶液中各成份於薄膜中之擴散行為顯然為滲透蒸發分離之速率控制步驟。

離子化薄膜最早的發展始於 Mochizulci 等人[2] 針對薄膠薄膜的研究，此研究中利用鹽化藻膠 (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rs^+ 等)中離子性差異，來探討其滲透蒸發性能之影響，其結果發現透過率之大小其離

子種類有密切之關係且其水分子在此類型之薄膜中水分子擴散行為影響滲透蒸發之性能[3~6]，雖然此型之薄膜具有良好之潛力成為良好滲透蒸發分離膜材，但其薄膜水溶性太強且易於滲透蒸發過程中產生水溶或高分子鏈鬆弛效果之缺點而影響其分離性能，因此通常須加以摻合或施加額外改質方式來克服上述之缺點[7,8,9,10]，就理想之滲透蒸發分離膜材則需具有類似藻膠薄膜水合特性但又具一定機械強度之高分子薄膜。

因此本研究以高機械強度聚吡喃為基礎利用磺酸化技術與交換不同種類陽離子，製備成不同親水特性及交聯性之陽離子交換膜，本研究利用不同濃度之離子交換及膨潤度測試探討親水性與交聯性差異對滲透蒸發分離性能之影響。

材料與方法

一、實驗藥品：

1. polysulfon (PSF) 2. 三氯甲烷(Merck, 99%) 3. 氯磺酸(Merck, 99%) 4. 正丙醇(Merck, 99%) 5. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, 99%) 6. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck, 99%) 7. 乙醇(Merck, 99%) 8. 液態氮(雲山, 99.99%) 9. 氮氣(雲山, 99.99%)

二、膜的製備：

稱取 4g 聚吡喃溶於 20ml 氯仿，置於 50ml 血清瓶中，於室溫下以磁力攪拌機充分攪拌 24 小時完全溶解後，於高抽風量之抽氣櫃中，加入 0.5ml 氯磺酸及 5ml 氯仿混合溶液，再以磁力攪拌機，於室溫下攪拌 20 分鐘後，再靜置於室溫下一個小時，以去除氣泡，此時鑄膜溶液配製完成。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，待溶劑揮發後，將薄膜取下並於室溫下真空乾燥 24 小時，以去除水份及殘餘溶劑。

乾燥後將膜裁成適當大小，浸泡於所需濃度之離子正丙醇水溶液(本實驗為 0.1M、0.05M 及 0.01M 之 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ，RO：正丙醇=1：1)，於室溫下，進行離子交換 48 小時後，取出以 RO 洗淨後，於室溫下真空乾燥 24 小時，方可進行膨潤

度、吸附及滲透蒸發之分離性能測試。

三、滲透蒸發測試：

(1)膨潤度(degree of swelling, *D.S.*)測試：

將薄膜浸置於不同濃度之乙醇水溶液中(本實驗為 90%、70%、50%、30%及 10%)，經 24 小時達完全吸附平衡後，由浸泡液中取出並以濾紙拭去表面殘餘溶液迅速以電子天平稱重，以後每隔 5 秒讀取一次數據，約取 6 點後，以時間和殘餘之重量作圖，外插到時間為零點重量來求得吸附在膜內真實吸附重量(9,10)。

膨潤度計算公式如下：

$$D.S. = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\%$$

其中 W_w ：膨潤後薄膜吸附重量。

W_d ：乾燥薄膜重量。

(2)薄膜吸附測試：

將薄膜浸置於不同濃度之乙醇水溶液中(本實驗為 90%、70%、50%、30%及 10%)，經 24 小時達完全吸附平衡後，由浸泡溶液中取出並以濾紙拭去表面殘餘溶液，迅速放入吸附裝置內，以液態氮(-196°C)急速冷凍被吸附於膜內的溶液 15 分鐘後，再以真空幫浦抽真空達 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mm Hg 的真空度後，以溫水或熱水將薄膜端解凍，同時另一端用液態氮急速冷凍被吸附在膜內的成份，20 分鐘後再以 G.C.分析該成份濃度。

(3)滲透蒸發測試：

滲透蒸發實驗裝置如下圖，滲透室(cell)由二個直徑 3.5cm 的不銹鋼圓盤所組成，薄膜與進料溶液接觸並且以 2 號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 型環迫使薄膜在二室中保持完全緊密的狀態。操作壓力 3-5mmHg，進料溫度 25 °C，進料器乙醇濃度為 90%、70%、50%、30%、10%，將待測膜安裝於二室中，開機穩定後約 30 分鐘後，正式取樣 30 分鐘，利用裝有液態氮(-196°C)之收集器(trap)以收集滲透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透過薄膜的重量和濃度，薄膜的透過率(Permeation Rate)P 和選擇比(Separation Factor) $\alpha_{A/B}$ 由下列公式計算而得：

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

其中 P：透過率(g/m²×h)

W：物種透過薄膜的重量(g)

A：有效薄膜面積(m²)

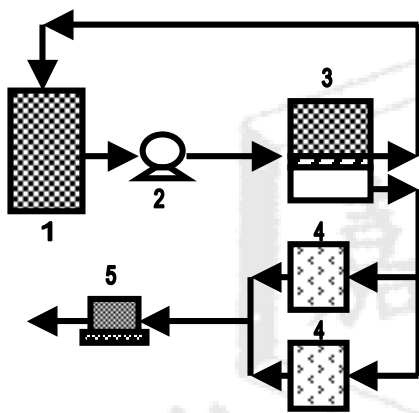
t：操作時間(hr)

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

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 為優先透過的物種



滲透蒸發實驗裝置

1：進料溶液

2：進料幫浦

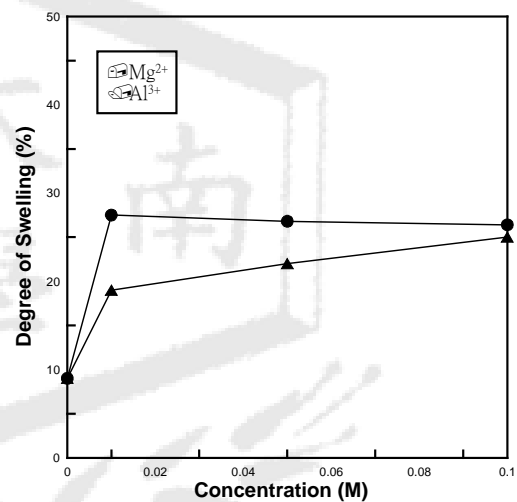
3：滲透蒸發透過器

4：樣品收集器

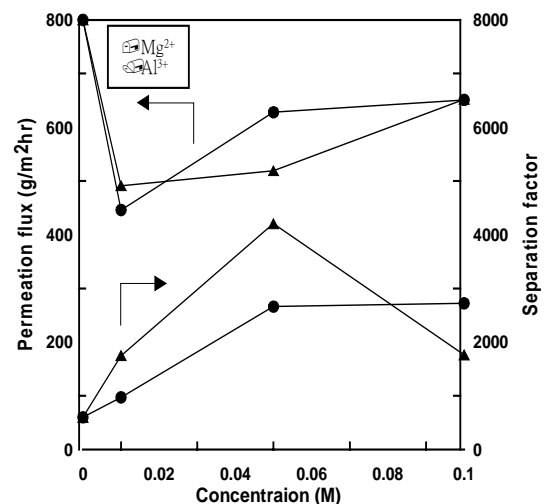
5：真空幫浦

本實驗的研究目的是為了探討含浸不同的金屬離子的水合效應對於滲透蒸發薄膜的親水性及其分離的性能的影響，所以嚐試利用鎂離子及鋁離子與磺酸化薄膜進行離子交換，探討離子交換過後對滲透蒸發特性之影響。含浸不同離子濃度之離子化薄膜對薄膜的膨潤特性的影響如圖(圖一)所示，磺酸化薄膜的膨潤度為 9%，經過離子交換後，發現其膨潤度會隨離子交換的量愈多其膨潤度會顯著提高，而鎂離子及鋁離子的膨潤程度亦有差別，以鎂離子而言其膨潤程度會在低濃度時其膨潤程度高達 27% 隨著離子濃度提高其膨潤度會維持輕微下

降的現象，當含浸量到達 0.1M 其膨潤度為 25%，因此呈現先高再輕微的下降。而鋁離子則是隨著有離子交換上去時其膨潤度則增加到 20% 左右，隨著其離子交換的濃度愈高其膨潤度就會愈來愈高，而最後膨潤度則為 24%。薄膜之離子交換對於聚吡啶高分子而言，同時產生離子水合效應與高分子之交聯現象，當交換之離子濃度變大則產生離子水合效應增加因而薄膜之膨潤度增加，另一方面當交換離子之數目變多則交聯程度變高又將產生抑制膨潤與降低溶質擴散之現象，所以高交聯性之鋁離子雖親水但因交聯程度大因此離子交換膜之膨潤度仍稍低於鎂離子交換膜，一般而言，薄膜之膨潤度愈高，薄膜高分子的間隙會比較容易讓介質穿透，而俱有較高的透過率。

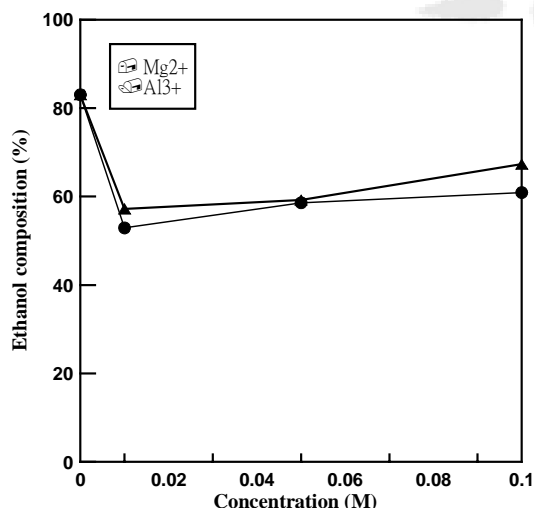


圖一、不同離子濃度對膨潤度的影響



圖二、不同離子濃度對透過率和選擇性的影響

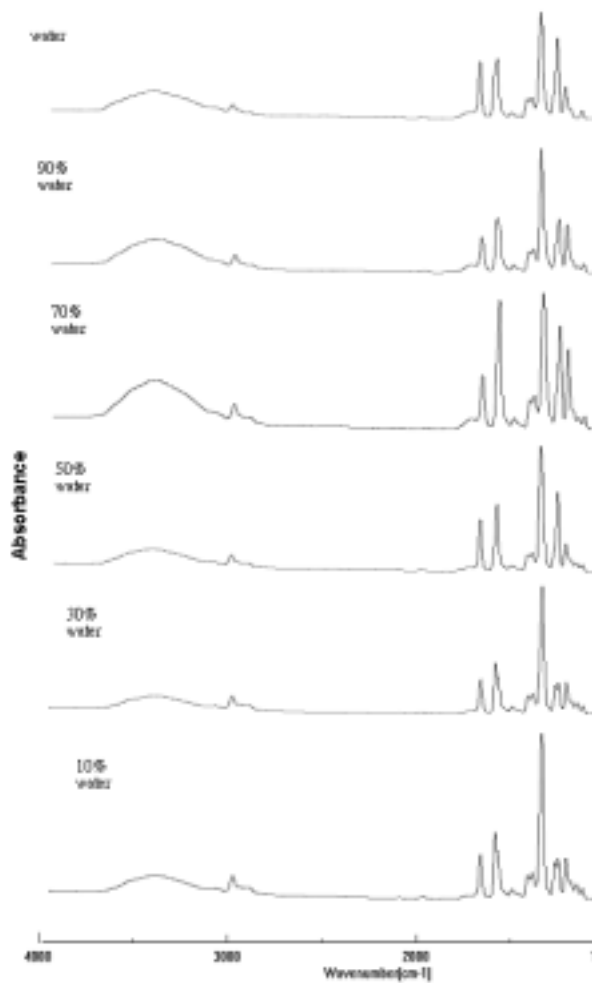
(圖二)為不同含浸濃度的離子交換薄膜對於透過率和選擇性之影響，就一般而言，膨潤度愈高，其透過率就愈大，而(圖二)中在透過率中發現純 PSF 薄膜的透過率最大，隨著交換離子濃度愈高其透過率反而沒愈大而是呈現降低的現象，降低的現象是因為在離子化過程中水的分子被水合離子束縛造成其易吸附卻難脫附之現象，因而造成透過率先降低而後緩慢上升，而透過率緩慢上升的現象則是因離子交換後薄膜之膨潤度增加因而增加了為束縛水分子之穿透。而選擇性的變化的情況，則是隨著含浸離子的濃度增加，鋁離子是先升高而降低，鎂則是一直在升高；選擇性升高主要是由於離子交換後離子水合的情況使透過水分子遠多於乙醇分子，為當含浸鎂離子於低濃度的情況下時，因離子交聯效應使高分子間隙無法變大且水分子又被緊密束縛，因此透過率呈下降之現象，因交換離子數量增多，水合效應使薄膜有高的膨潤度，隨著其含浸濃度愈高其膨潤度則幾乎維持一定，因此交換離子鎂離子與鋁離子薄膜其滲透蒸發之透過率隨交換離子增多而變大，其原因為親水性作用跟膨潤度同時影響薄膜之透過特性。另依方面鋁離子因離子一值維持膨潤度增加之情形，當離子親水性無法再綁住水分子時，水分子就從薄膜穿透出來，造成了鋁離子交換薄膜的選擇性下降的情況。



圖三、不同離子濃度對離子交換薄膜吸附乙醇濃度的影響

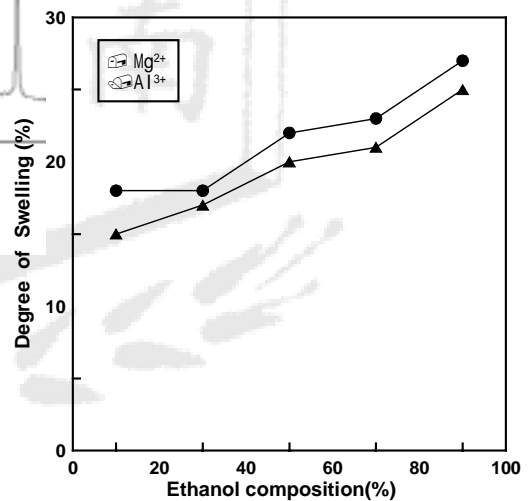
為了要驗證在水合過程裡面，離子化薄膜之親

水特性，將鎂和鋁之離子交換薄膜做不同離子交換對吸附乙醇的測試，進料是 90%乙醇，而在薄膜裡面吸附進去的乙醇的量變多則代表離子化薄膜是親乙醇，假如是水吸附變多就是離子交換薄膜變親水，吸附乙醇測試結果如(圖三)所示，由(圖三)可知，不管是鎂或者鋁離子含浸的離子交換薄膜，其在薄膜裡面的乙醇含量會隨著交換離子的變多而降低，此一現象亦說明薄膜在 90%乙醇溶液中水分子的含量會隨著離子交換的增加而增加，薄膜中水含量之增加乃源因於交換離子之水合作用，所以造成薄膜只要存在有離子，水合作用之水就會變多，其含水率就會變大，本研究所製備之薄膜含浸一定量的金屬離子時，薄膜的含水率大約維持在 40%~50%之間，由吸附之實驗可證明薄膜因為交換離子而更加親水，為了要驗證薄膜為親水的特性，將不同含浸 Mg²⁺ 薄膜於不同乙醇濃度含浸下進行紅外線光譜測試(IR)，由 IR 的氫鍵指數(A_{3400 cm⁻¹}/ A_{2987 cm⁻¹})中，在 3400cm⁻¹的 OH 官能基的吸收強度除以碳鏈上的 C-H(2987 cm⁻¹)鍵結之吸收度(εf)，以氫鍵指數作為指標，如水分子於膜中吸附量變大時，則在 3400cm⁻¹的 OH 官能基的吸收強度亦將變大，此時氫鍵指數變大，因此氫鍵指數可視為正比水分子於離子化薄膜之水合作用，其氫鍵指數於不同乙醇濃度含浸中發現氫鍵指數會隨著其水分子的含量愈多時，其氫鍵的力量就愈強，氫鍵指標就愈大，所以由此可以斷定說在整個薄膜的親水性是隨著含浸離子的數目愈多其氫鍵能力就愈強，也就表示水合能力愈強。由這個可以得到應證，由氫鍵指標中可以證明說當我們含浸乙醇水溶液時，離子之水合現象會因含水之比例而有所不同。

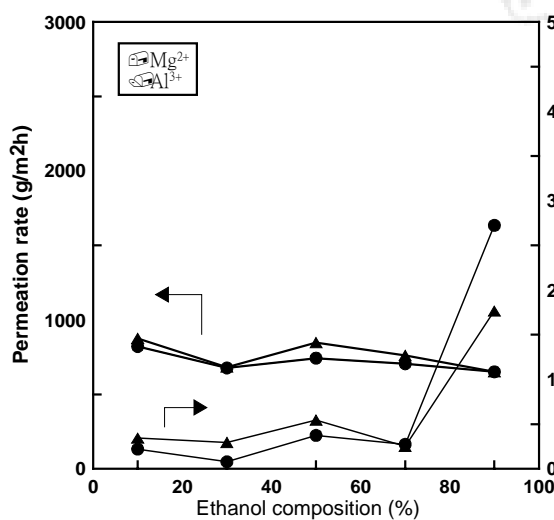


圖四、不同濃度進料乙醇溶液之 Mg^{2+} 離子化薄膜之紅外線吸收光譜圖

離子交換薄膜來進行不同乙醇進料下的測試，其滲透蒸發之分離性能薄膜性能會因親疏水特性改變而受影響，(圖五)為在 0.1M 離子濃度交換下的鎂及鋁離子滲透蒸發的性能，在不同進料濃度下的鎂離子交換薄膜及鋁離子交換薄膜，透過率皆是呈現隨著進料乙醇的增加則呈現緩慢下降的現象，可能原因是高乙醇濃度的時候水合作用會比較少，所以穿透薄膜時穿透能力會比較差時，在滲透蒸發的分離係數上面發現說當乙醇濃度增加時，它的滲透蒸發的選擇性會隨之而提高，當分離濃度達到 90% 的時候分離係數會有明顯的增加，這是因為當薄膜在適當的一個乙醇情況下，乙醇和水的衰減分率會因為離子作用會得到一個明顯的區隔，因此滲透蒸發的選擇性會隨之而提高，其原因為親水特性與分子穿透時之擴散差異所造成之影響，由先前的 IR 的圖表(圖四)裡面亦可以得到印證。



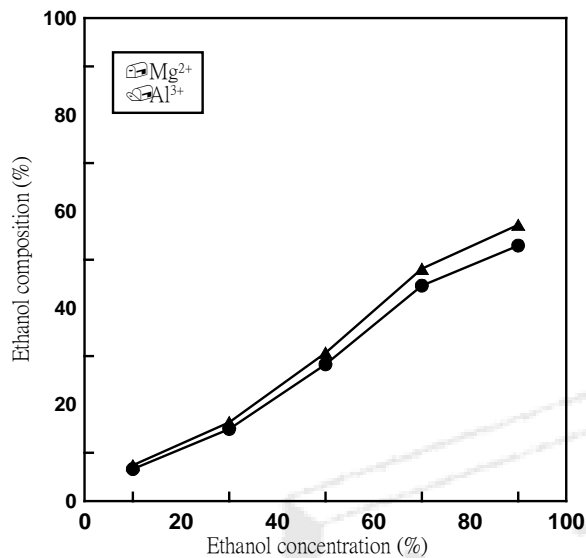
圖六、不同含浸濃度對膨潤度的影響



圖五、不同進料乙醇濃度對透過率及分離係數的影響

如(圖六)所示，為在不同進料下兩種離子交換薄膜的膨潤度的情況，在圖中可以發現其膨潤特性會隨著乙醇進料濃度增加而膨潤度而增加，因為在滲透蒸發的過程裡面，含浸的磺酸化程度的每一個高分子的單元鏈段的磺酸基佔這個數的一小部份，雖然說磺酸基取代進薄膜，但是在磺酸基只佔它分子單位的一小部份，所以大部份非親水鏈段會造成在高乙醇濃度下會有比較高的膨潤特性，所以會造成膨潤度在低乙醇濃度下時膨潤度會比較低，在高乙醇濃度下時膨潤度會比較高的情況出

來，這是因為在磺酸化過程裡面只把聚吡喃薄膜裡面的聚吡喃鏈段的一小部份的水合及磺酸基掛上去，所以它親水特性不是整個分子都非常親水，而是這個分子的一部份親水。



圖七、不同含浸濃度對乙醇吸附的影響

(圖七)為不同含浸濃度對乙醇吸附的影響，膨潤度是鎂跟鋁的薄膜，基本上把它泡在適當進料溶液裡面，通常都會比較親水的，實驗中發現鎂離子和鋁離子的薄膜它在乙醇含量愈高的時候，它親水跟親乙醇的特性的差距就會愈明顯，所以由這個吸附的特性會造成說在高乙醇濃度的時候其選擇性會慢慢變大的現象，在 90%乙醇的時候其選擇性會很大，因為其離子的親水性就會發揮它的水合效果，讓離子化薄膜對於水及離子的篩選的情況會變的更好，所以離子化薄膜對分離水跟乙醇的滲透蒸發的分離過程是具有很好的分離效果。

結論

本研究探討了離子交換聚吡喃薄膜滲透蒸發性能與交換離子水合特性相互間之關連，並說明離子交換聚吡喃薄膜中溶解與擴散機制對滲透蒸發性能之影響，由研究中可知經過離子交換後使其離子水合現象使其膨潤度會隨離子交換的量愈多其膨潤度會顯著提高，鎂離子交換薄膜，其親水性作用與交聯特性造成透過率先降後升之現象，而選擇性

則因水合作用與離子交聯造成水分子優先透過而選擇性變大的現象。而鋁離子交換薄膜期透過率與選擇性大致維持與鎂離子交換薄膜相似之特性，但於高離子交換濃度時因水合離子一值維持膨潤度增加之情形，當離子親水性無法再綁住水分子時，水分子就從薄膜穿透出來，造成了鋁離子交換薄膜的選擇性下降的情況。高乙醇濃度下離子交換薄膜因聚吡喃薄膜裡面的聚吡喃鏈段的離子基團之水合及交聯作用使其水分子成為優先透過而具備高透過選擇性。

參考文獻：

1. R. Y. M. Huang, "Pervaporation membrane separation Process", Elsevier,(1991).
2. T. Uragami, M. Satio, Sep. Sci.Technol., 24(1989)541-554.
3. C. K. Yeom, J. G. Jegal, K. H. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 62(1996)1561-1576.
4. C. K. Yeom, K. H. Lee, J. Appl. Polym. Sci.,67(1998)949-959.
5. Y. Shi, X. Wang, G. Chen, J. Appl. Polym. Sci., 61(1996)1387-1394.
6. C. K. Yeom, J. G. Jegal, K. H. Lee, J. Appl. Polym. Sci.,62(1996)1561-1576.
7. L. Zhang, D. Zhou, H. Wang, S. Cheng, J. Membr. Sci.,124(1997)195-201.
8. M. Yalpani, Polysaccharides: Synthesis, Modifications and structure/Property Relations, Elsevier, Amsterdam, 1998.
9. S. H. Chen, R. M. Liou, C. S. Hsu, "Modified Polysulfone/polyethylene Glycol Composite Membrane Applied for Pervaporation" (2000).
10. S. H. Chen, K. C. Yu, S. S. Lin, D. J. Chang, R. M. Liou, "Pervaporation separation of water/ethanol mixture by sulfonated polysulfone membrane", Elsevier,(2001).