

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 非對稱離子化薄膜之製備與其滲透蒸發之應用(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-041-006-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境工程與科學系(所)

計畫主持人：陳世雄

共同主持人：劉瑞美，許菁珊，洪睦雅

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 93 年 6 月 8 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 非對稱離子交換薄膜之製備及其滲透蒸發分離之應用(1/2)

計畫編號：NSC 92-2216-E-041-006

執行期限：92年8月1日至93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

本研究以製備陽離子交換薄膜應用於滲透蒸發分離乙醇—水混合液，陽離子交換薄膜由聚噻吩磺( Polysulfone, PSF) 磺酸化後經不同陽離子 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) 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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Al}^{3+}$  離子交換薄膜其膨潤性隨離子之含量增加而增加，當薄膜離子交換程度增加時，薄膜中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俱有明顯選擇性優勢。

關鍵字：滲透蒸發，離子交換薄膜，聚噻吩磺，親水性

### Abstract

The modified ion exchange pervaporation membrane applied to dehydration of ethanol solution. Ion exchange membranes were prepared by homogenous sulfonation in chloroform solution. With various ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) exchanging, the degree of crosslinking and hydrophilicity of ion exchange membranes were prepared with various amount of ion exchange. In this study, it was found that the separation performances of ion exchange membrane strongly depend on the degree of crosslinking and hydrophilicity of ionized membranes. The degree of swelling increased with increasing the amount of exchange ion ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) in modified membrane. It was found that the permeation rate

decreased and separation factor increased with increasing the degree of crosslinking of polymer chain in modified. Based on the results of operating condition tests, it was concluded that the ionized membranes showed a good performance at high ethanol concentration in feed.

### 前言

選取適合溶劑、非溶劑、聚合物利用濕式相轉化法來製備薄膜，可有效控制薄膜結構及改善薄膜分離效能，許多學者改變高分子溶液之組成，利用濕式相轉化法來製備非對稱型薄膜得到高透過率及高選擇性之分離效能，但是卻少有研究報告利用濕式像轉化法來製備磺酸化或是離子化非對稱薄膜。近幾年來以有許多的學者將磺酸化及離子化技術應用於薄膜改質技術上；1999年 Huang 等學者製備藻酸鈉薄膜應用於乙醇水溶液、異丙醇水溶液分離；實驗中已6種不同多價離子 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) 交聯藻酸鈉薄膜，來控制其薄膜水溶性。結果發現當以  $\text{Ca}^{2+}$  交聯藻酸鈉薄膜應用於乙醇水溶液、異丙醇水溶液分離均有最佳的透過量與選擇性。1999年 Kusumocahyo 等學者將 Nafion 117 薄膜經不同配位離子化後，可以減少薄膜水溶性和擴散率，導致透過率降低，選擇性提升；結果中顯示當經離子化後形成 Nafion ( $\text{C}_6\text{H}_{17}$ ) $_4\text{N}^+$  之薄膜應用於 90% 乙酸水溶液中有  $0.18\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}$  透過量與 243 的選擇比。2001年 Chen 等學者將 PSF 高分子聚合物經不同磺酸化程度反應後，製備其磺酸化薄膜應用於分離乙醇水溶液；當磺酸接枝程度越高時，可以降低薄膜接觸角角度，提高其親水性，增進薄膜膨潤度，可有效提升透過量及選擇比。實驗結果中發現，當磺酸取代程度為 2 時，應用於 90% 乙醇水溶液中約有透過量  $800\text{g}/\text{m}^2\text{hr}$  和分離係數 600。本研究第一年研究目的以濕式像轉化法來製備非對稱型磺酸化及離子化薄膜以提升透過率及

選擇性等滲透蒸發之分離效能

### 材料與方法

#### PSF磺酸化

PSF高分子秤重，分別置於血清瓶中，加入溶劑三氯甲烷(Chloroform)，溶解過程以磁力攪拌機充分攪拌24小時，待完全溶解後，於高抽風量之抽氣櫃中加入不同劑量氯磺酸( $\text{HO}_3\text{SCl}$ )磺酸化，在持續攪拌2小時，以乙醇將之沉澱，靜置反應一天，再以去離子水將附在磺酸化後之PSF上多餘乙醇洗淨，置於真空烘箱中於室溫下乾燥24小時。

#### PSF離子化

將PSF秤重，分別置於血清瓶中，加入溶劑三氯甲烷(Chloroform)，溶解過程以磁力攪拌機充分攪拌24小時，待完全溶解後，於高抽風量之抽氣櫃中加入不同劑量氯磺酸( $\text{HO}_3\text{SCl}$ )磺酸化，再持續攪拌2小時。以乙醇當溶劑，配置0.1M 氫氧化鈉、氯化鎂、氯化鋁溶液將之沉澱，靜置反應一天，再以去離子水將附在離子化後之PSF上多餘乙醇洗淨，置於真空烘箱中於室溫下乾燥24小時。

#### PSF非對稱薄膜之製備

本研究以濕式相轉換法製備非對稱薄膜。刮膜前，先將平板玻璃用水洗淨並以RO水沖洗，烘乾後，將靜置完成之澄清鑄膜液適量倒置於玻璃板上，以刮刀塗佈一層均勻且不同厚度於支撐物(玻璃)上後，將其浸入凝聚劑(去離子水)中，高分子因溶劑和凝聚劑交換而固化成膜，是其脫離支撐物而懸浮於凝聚槽中，判定已經成膜。至於去離子水中靜置一天，已去除薄膜上多餘的溶劑，取出膜置於空氣中乾燥，完成一製膜程序，最後將薄膜置於真空烘箱中於室溫下乾燥24小時。

#### 滲透蒸發性質測試：

(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( $-196^\circ\text{C}$ )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 $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$  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先前研究所示，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 $25^\circ\text{C}$ ，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( $-196^\circ\text{C}$ )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( $\text{g}/\text{m}^2 \times \text{h}$ )

W：物種透過薄膜的重量(g)

A：有效薄膜面積( $\text{m}^2$ )

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 為優先透過的物種

## 結果與討論

### 磺酸化 PSF 之離子交換容量(S-PSF Ion-Exchange Capacity, IEC)

將 5 種濃度(0.15mL, 0.25mL, 0.35mL, 0.45mL, 0.55mL)之磺酸化試劑, 加入固定量之 PSF/三氯甲烷的溶液中, 進行磺酸化反應。反應 2 小時後, 經由乙醇沉澱去除溶劑及未反應之試劑, 可得到含不同磺酸化程度之 S-PSF。以低滴定法測試結果得知磺酸化 PSF 之 ICE 值為 4.9(meq/g), 5.5(meq/g), 6.7(meq/g), 8.2(meq/g), 8.7(meq/g), 如圖 1 所示。本實驗中製備之離子化薄膜即為使用適當量的氫氧化鈉溶液、氯化鎂溶液或以氯化鋁溶液, 置換磺酸化 SPSF 中之質子, 而形成鈉離子式磺酸化 SPSF (SPSF-Na)、鎂離子式磺酸 SPSF (SPSF-Mg)、鎂離子式磺酸 SPSF (SPSF-Al)。

### 磺酸化對薄膜結構型態及滲透蒸發之效能之影響

磺酸化反應後 PSF 高分子, 配製成 25wt% 鑄膜液, 並添加 12 vol% 丁醇製成非對稱型薄膜並應用於 90% 乙醇進料溶液之滲透蒸發分離。由圖 2 之 SEM 之觀察得知, 當 PSF 磺酸化程度增加時其薄膜截面的海綿結構減少, 而且當以丁醇為非溶劑添加時所形成的薄膜結構多為開放型孔隙; 並且當磺酸根取代程度為 0.92 時高分子所形成的薄膜結構, 其底部的海綿結構幾乎已經都變成指狀性結構之巨型孔洞, 當磺酸化反應程度增加時, 薄膜表面之緻密層也會隨之增加。

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。由圖 3 中可以得知, 膨潤度隨磺酸化程度增加而有增加的趨勢。未磺酸化薄膜的膨潤度為 5%, 在經過磺酸化反應後發現其膨潤度會隨磺酸根量愈多其膨潤度會顯著提高。圖 4 為磺酸化薄膜磺酸化程度對滲透蒸發分離性能之影響, 圖 4 中可以發現其透過量相對於未磺酸化之薄膜有明顯的提升, 透過量由 457g/m<sup>2</sup>hr 提升到約 600g/m<sup>2</sup>hr; 但是選擇性卻些微降低。一般而言在滲透蒸發過程中之水合過程裡, 磺酸化薄膜將增加其親水特性, 由磺酸化薄膜對吸附乙醇的測試將可印證上述觀點, 薄膜吸附乙醇的量變多則代表離子化薄膜是親乙醇, 假如是水吸附變多則離子交換薄膜變親水, 吸附乙醇測試結果,

由吸附之結果得知薄膜裡面的乙醇含量會隨著磺酸根量變多而降低, 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磺酸根之水合作用, 所以造成薄膜只要存在有磺酸根水合作用之水就會變多, 其含水率就會變大, 薄膜就變的更親水性

### 磺酸化對滲透蒸發分離效能之影響

對滲透蒸發而言, 透過係數可以表示為溶解係數與擴散係數之乘積。吸附實驗可以用來說明非對稱性薄膜之吸附選擇比 ( $\alpha_s$ )。因此滲透蒸發之分離係數  $\alpha_P$  也可以表示為吸附選擇比 ( $\alpha_s$ ) 與擴散選擇比 ( $\alpha_D$ ) 之乘積, 即:

$$\alpha_P = \alpha_s \times \alpha_D$$

所得之滲透蒸發分離係數、吸附選擇比與擴散選擇。由圖四顯示, 隨著磺酸化程度之增加, S-PSF 薄膜之擴散選擇比下降。一般而言, 擴散選擇比與薄膜結構有關, 對具備較緻密結構之薄膜而言, 會具有較高之擴散選擇比。因此當進料溶液中乙醇含量增加時, 由於乙醇之塑化效應使得乙醇較容易擴散通過薄膜, 導致擴散選擇比會隨進料溶液中乙醇含量之增加而下降。另一方面, 由圖中亦可以發現, 隨著磺酸化程度之增加, 吸附選擇比隨之增加。此現象可能是由於磺酸根與水分子間具親和性, 導致薄膜結構較易受到膨潤, 所以水分子較容易滲透進入膜中, 使吸附選擇比增加。

### 離子化對薄膜結構型態及滲透蒸發之效能之影響

本實驗的研究目的是為了探討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, 所以嘗試利用鈉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。

### 離子化-Na<sup>+</sup>型薄膜結構型態及滲透蒸發之效能

圖五為不同磺酸化程度且添加 12wt% 丁醇之 SPSF-Na 薄膜運用於 90% 乙醇進料溶液。由圖中可以發現其 SPSF-Na 薄膜的透過量相對於只經過磺酸化反應後的 S-PSF 薄膜有稍微的提升, 可以由圖六中可以發現薄膜經過 Na 離子交換後, 其膨潤度會隨離

子交換的量愈多其膨潤度會顯著提高，；而分離係數方面提升了將近一倍左右。

離子化 $-Na^+$ 型薄膜所得之滲透蒸發分離係數、吸附選擇比與擴散選擇比分別如圖七所示。由圖中顯示，隨著 $Na^+$ 程度取代程度之增加，擴散選擇比下降。擴散選擇比與薄膜結構有關，對具備較緻密結構之薄膜而言，會具有較高之擴散選擇比。因此當進料溶液中為高乙醇含量時，由於乙醇之塑化效應使得乙醇較容易擴散通過薄膜，導致擴散選擇比會隨進料溶液中乙醇含量之增加而下降。

### 結論

本研究針離子化PSf/NMP/H<sub>2</sub>O 成膜系統之鑄膜液中添加非溶劑，發現離子化抑制巨型孔洞形成並探討其滲透蒸發效能的影響，由離子交換容量(IEC)值結果可驗證磺酸，並且隨著反應氯磺酸量的增加，則磺酸化的程度跟著提昇。且磺酸化程度提昇，薄膜交換上的離子量也有增加的趨勢，同時親水性也有增加的趨勢；改善薄膜之親水性增加，導致應用於滲透蒸發分離90wt% 乙醇水溶液時，選擇比增加，本年度成功製備非對稱型離子化薄膜並有效應用於滲透蒸發分離乙醇水溶液。

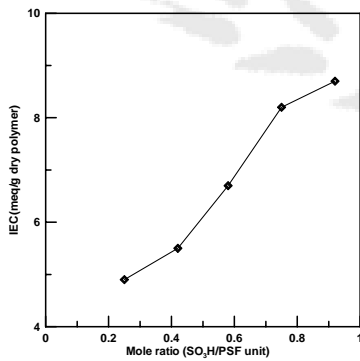


Fig 1. Effect of the mole ratio between chlorosulfonic acid and polysulfone unit on the degree of substitution in sulfonated polysulfone membranes.

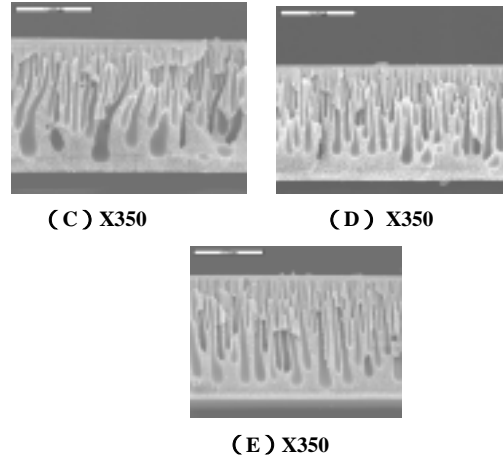
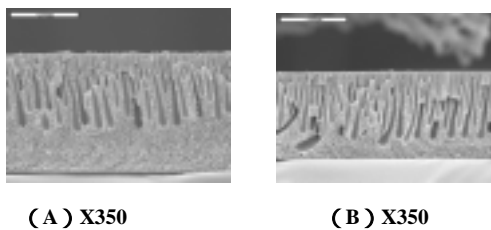


Fig.2 Effect of degree of substitution on the morphology of sulfonated psf membrane. Degree of substitution: (A) 0.25 (B) 0.42 (C) 0.58 (D) 0.75 (E) 0.92 In 12wt% Butanol ; 25 wt % PSF/NMP. Coagulant : H<sub>2</sub>O

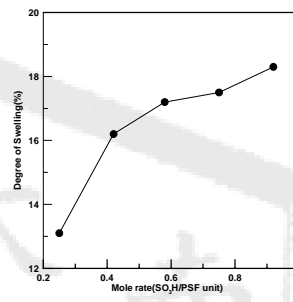


Fig.3 Effect of degree of substitution on degree of swelling of sulfonated membranes for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25 °C In 25 wt % PSF/NMP ; 12wt% Butanol ; Coagulant : H<sub>2</sub>O

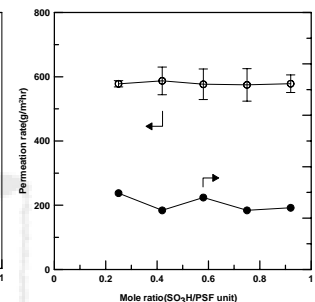


Fig.4 Effect of degree of substitution on pervaporation performance of sulfonated membranes for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25 °C In 25 wt % PSF/NMP ; 12wt% Butanol ; Coagulant : H<sub>2</sub>O

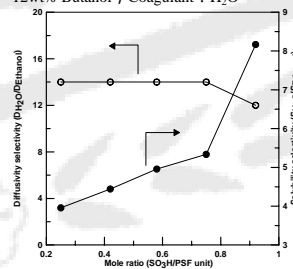


Fig.5 Effect of degree of substitution on diffusion and sorption selectivity of sulfonated membranes for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25 °C In 25 wt % PSF/NMP ; 12wt% Butanol ; Coagulant : H<sub>2</sub>O

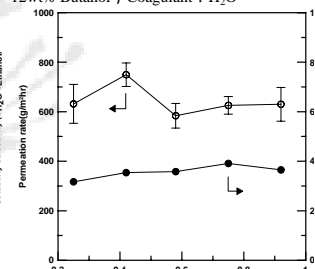


Fig.6 Pervaporation performance of sodium-PSF membranes for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25 °C In 25 wt % PSF/NMP ; 12wt% Butanol ; Coagulant : H<sub>2</sub>O

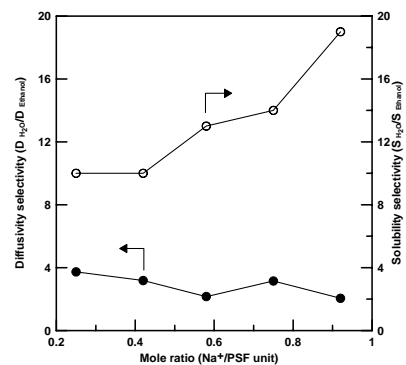


Fig.7 Effect of degree of substitution on diffusion and sorption selectivity of sodium sulfonated membranes for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25 °C In 25 wt % PSF/NMP ; 12wt% Butanol ; Coagulant : H<sub>2</sub>O