

# 嘉南藥理科技大學 97 年度教師專題研究計畫

## 重點研究總計畫名稱：生質酒精之連續式發酵及分離

子計畫：滲透蒸發薄膜之製備與其應用於生質酒精純化分離之研究

計畫編號：CN9711

子計畫主持人：陳世雄

### 摘要

本計畫擬以原位法 (in-situ) 法合成奈米粒子並製備成於奈米高分子複合膜應用於滲透蒸發分離生質酒精混合物，本研究進行高分子溶液中奈米顆粒製備方法之探討、緻密性聚吡啶/奈米金屬複合薄膜之製備、溼式轉換法製備非對稱聚吡啶/奈米金屬複合薄膜之研究，計劃中將針對高分子中奈米金屬顆粒之製備與顆粒粒徑大小分佈等進行深入之探討，進而應用所得結果合成含奈米金屬之高分子鑄膜液溶液，製備出含不同奈米金屬與分散特性之薄膜，並討論薄膜中奈米粒子分佈對複合膜之分子鏈推積之情況與滲透蒸發分離生質酒精混合物性能之影響。

### 文獻回顧

滲透蒸發 (pervaporation) 結合了滲透 (permeation) 和蒸發 (vaporization) 兩種不同的程序，其質量輸送程序依據溶解-擴散 (solution-diffusion) 模式，待分離溶液首先由進料側溶解入膜內，再擴散通過薄膜，最後由保持真空之下游表面 (downstream layer) 蒸發。基於溶解-擴散 (solution-diffusion) 模式，促進滲透蒸發性能可藉由促進溶質溶解與擴散速率著手，而增進溶質溶解性能，常藉由導入親水性官能基於進料側使薄膜中之溶質之溶解選擇性增加，而擴散性能增進常藉由導入易使基材膨潤度之物質或降低阻力層之厚度，改善溶質在薄膜中之擴散性能。滲透蒸發薄膜分離基於模組化設計與較少能源消耗之優

勢已逐漸傳統的分離程序分離共沸物，熱敏感混合物和沸點相近溶液，針對醇類水溶液及有機廢水的分離方面，各類有關新薄膜材質的開發及改質方的文獻報告不斷有學者提出[1-5]。滲透蒸發分離可由穿透介質之質傳行為決定：(一)首要因素為穿透介質於薄膜非膨潤層中之活性梯度大小。(二)第二個決定質傳行為之決定因素為薄膜非膨潤層中溶液成份之擴散行為差異。

因此本研究以奈米粒子分散於於高分子(聚吡啶或其它相容高分子)溶液中，形成聚吡啶/奈米顆粒均勻混合高分子鑄膜溶液，探討不同種類奈米粒子與高分子(聚吡啶或其它相容高分子)相互作用關係，並以 X 射線繞射儀與比表面分析儀探討高分子鏈與奈米顆粒作用力對成膜後自由體積之影響，並以接觸角測量儀與滲透蒸發分離測試了解奈米金屬(奈米粒子)前驅物與化學方法之選擇製得奈米顆粒對親疏水特性與分離性質之影響，計劃以此型薄膜應用於生質酒精之純化生產應能達成高濃度酒精之製備。

### 研究方法與步驟

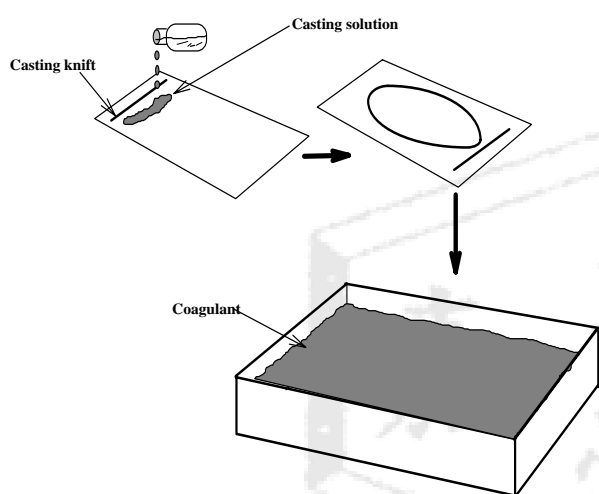
首先以不同製備方法熱裂解法，製備含奈米鐵粒子之複合膜，探討利用不同製備方法之奈米顆粒複合薄膜對滲透蒸發性能之影響，並針對複合薄膜做膨潤度、吸附、SEM/EDS、FTIR-ATR、Contact Angle 分析，探討薄膜結構及對水之親合力。

鑄膜溶液配置：熱裂解法

抽取五羰鐵溶液並加入溶劑

(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)中，配製成不同濃度比例之五羰鐵溶液，放置於加熱攪拌槽中，以130°C加熱攪拌30 min，此時奈米鐵溶液完成。稱取聚噻磺(polysulfone, PSF)高分子顆粒溶於奈米鐵溶液中，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，靜置一天待鑄膜溶液中氣泡完全去除，此時鑄膜溶液配製完成。

熱裂解法奈米顆粒複合對稱薄膜之製備



#### 實驗步驟

1. 將本研究之奈米顆粒複合薄膜經真空乾燥至重量不變。
2. 取適當的膜材置入液氮中使膜材變硬以利於切割，並同時可以防膜材結構經切割後變形。
3. 將切割後的膜材以雙面膠固定在載台上，先在真空抽氣系統中抽氣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分鐘於表面鍍上一層Pt/Pd金屬後，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。

#### 酒精純化與滲透蒸發測試

滲透蒸發實驗裝置如圖，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 55mm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 形環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，調節乙醇濃度於 90%、70%、50%、30%、10%的濃度範圍，溫度範圍15、25、35、45°C，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°C)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)  $\alpha_{A/B}$ ，再以滲透率及分離係數之乘積作為滲透蒸發分離指標 (Pervaporation separation index, PSI)，判斷滲透蒸發薄膜性能之優劣。

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 ( $\text{g}$ )

$A$  有效薄膜面積 ( $\text{m}^2$ )

$t$  操作時間 ( $\text{hr}$ )

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

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。

$$\text{PSI} = P \times \alpha$$

PSI 滲透蒸發分離指標

$P$  薄膜透過率

$\alpha$  薄膜分離係數

#### 結果與討論

以熱解法製備含奈米金屬顆粒複合膜對滲透蒸發之影響

欲解決奈米鐵分布不均勻之現象，本研究以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 熱解製備奈米鐵，首先以五羰鐵 (Iron pentacarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ )、及N-甲基-2-四吡咯酮(N-methyl-2-pyrrolidinone, NMP)溶液

以熱解方式，製備含奈米金屬鐵顆粒之溶液，待奈米溶液成形後添加入聚吡啶溶解攪拌製備成鑄膜溶液，並於室溫下製備奈米金屬鐵顆粒複合膜，並探討其滲透蒸發分離性能之影響。首先以不同濃度之五羰鐵(2 wt %、4 wt %、6 wt %、8 wt %、10 wt %  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{PSF}$ )，與25mL之NMP混合，並加熱至130°C持續恆溫攪拌30min，待其冷卻完成含奈米金屬鐵顆粒之溶液，再加入7.5g PSF於奈米鐵溶液中，配製成23 wt %高分子鑄膜液，混合攪拌溶解之後，製備成緻密性薄膜。

高分子溶液加入奈米粒子將影響分子鏈間作用力之大小，由圖1所示，隨著不同奈米鐵濃度之增加，薄膜分離效果明顯提升，當濃度為4 wt %時有最高之透過選擇性，之後隨著奈米鐵濃度增加，而透過選擇性逐漸降低，但其含奈米鐵粒子薄膜透過量並無明顯之變化，主要原因為添加奈米鐵於高分子溶液中，奈米粒子產生分子鏈間之吸引力使得高分子結構更為緊密，縮小成膜後高分子與高分子之間之細縫，以致於複合薄膜更加緻密，而提升其分離效果，但是添加過多之奈米鐵形成團聚現象，導致奈米粒子在高分子溶液中形成不互溶現象，當高分子溶液成膜時，會造成複合薄膜表面結構出現裂縫缺陷(defects)，而降低薄膜分離性能。

有關於過多奈米粒子含量所導致之缺陷問題可由高倍率之SEM圖證明，圖2為含不同組成奈米粒子薄膜100,000倍之SEM表面圖，由圖中可以看出當隨著奈米鐵含量之增加，其高分子排列結構更為緊密，但是過多之奈米鐵卻讓表面形成龜裂現象，以致於降低分離效果。未添加奈米鐵之聚吡啶薄膜，其透過選擇性為為603，但當添加4 wt %奈米鐵之複合膜，其分離性能為1728，效能提升約3倍，再由圖3-2-3為奈米鐵濃度0 wt %到10 wt %之滲透蒸發分離指標(Pervaporation separation index, PSI)值，由於滲透蒸發薄膜

之分離效果取決於介質透過量(Permeation rate)大小及透過選擇性(Separation factor)之高低，因此比較薄膜滲透蒸發性能，時常以滲透蒸發分離指標(PSI)作為參考，而 $\text{PSI} = \text{介質透過量} P(\text{g}/\text{m}^2\text{h}) \times \text{分離係數} (\alpha)$ ，可發現當奈米鐵濃度為4 wt %時所製備之滲透蒸發奈米複合膜，其滲透蒸發分離指標(PSI)為最好。由

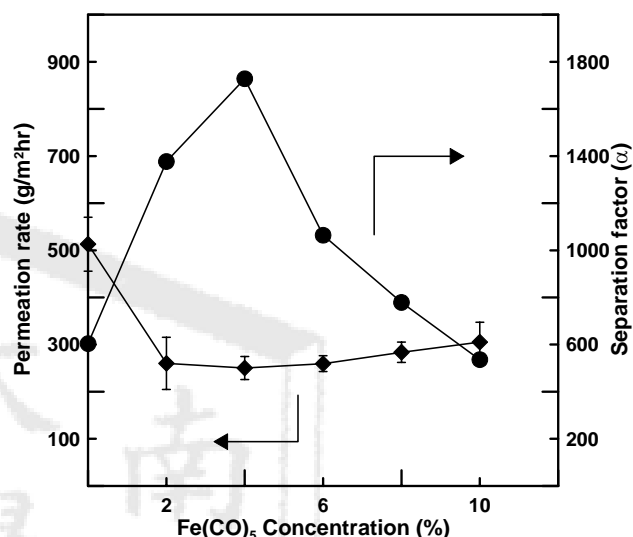
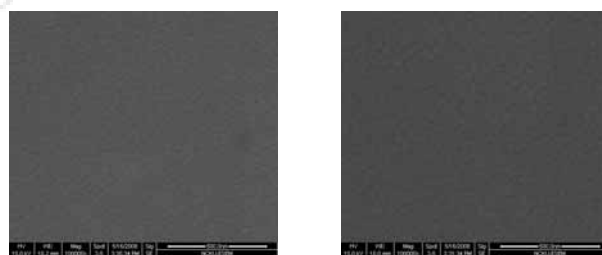
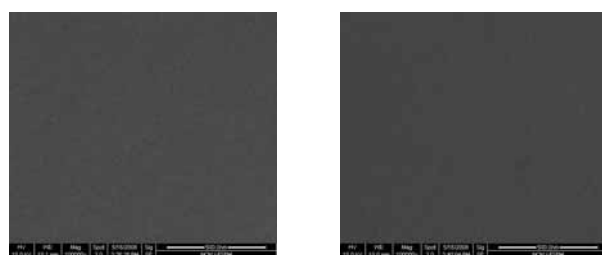


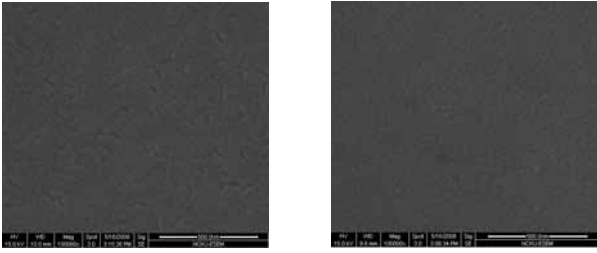
圖1 添加不同 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 濃度之奈米金屬顆粒複合膜於90 wt %乙醇 25°C對滲透蒸發之影響  
實驗條件 7.5gPSF +25mLNMP +(2%、4%、6%、8%、10%) $\text{Fe}(\text{CO})_5$



(A)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  2% (100k X) (B)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  4% (100kX)



(C) Fe(CO)<sub>5</sub> 6% (100k X) (D) Fe(CO)<sub>5</sub> 8% (100k X)



(E) Fe(CO)<sub>5</sub> 10% (100k X) (F) Fe(CO)<sub>5</sub> 50% (100k X)

圖2 添加不同商業奈米鐵濃度SEM之平面圖 (0.1K)

實驗條件 7.5gPSF +25mLNMP +(2%、4%、6%、8%、10%)Fe(CO)<sub>5</sub>

結果得知，添加4 wt %奈米鐵所製備之複合膜有最佳之機械性質及較高之滲透蒸發分離指標，而總體而言PSI值皆大於20000以上，皆足以應用於商業化PV操作。

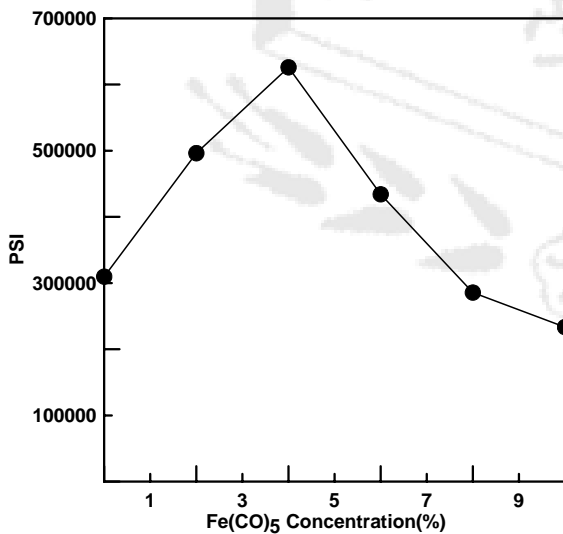


圖3 添加不同Fe(CO)<sub>5</sub>濃度之奈米金屬顆粒

複合膜於90 wt %乙醇25°C之PSI值

實驗條件 7.5gPSF +25mLNMP +(2%、4%、6%、8%、10%)Fe(CO)<sub>5</sub>

不同奈米金屬鐵濃度對聚吡嗪複合膜膨潤度之影響

一般而言，薄膜之膨潤度愈高，高分子

薄膜滲透蒸發過程中高分子鏈的間隙會比較容易讓介質穿透，因而具有較高的介質透過率。本研究中先將奈米複合膜浸泡於溫度25°C、90 wt %乙醇溶液中，使薄膜能充分吸收乙醇/水溶液，待其浸泡一天，量測薄膜所吸收溶液含量，並計算出複合膜在溶液中之膨潤度。不同奈米鐵添加之濃度所製備之奈米複合膜，未含奈米金屬鐵薄膜其膨潤度為10%，隨著添加不同比例濃度之奈米金屬鐵複合膜，其膨潤度均接近於8%，並未因為添加過多之鐵含量，而有明顯之變化。由圖4可以很明顯的看出，添加奈米金屬顆粒鐵之後，膨潤度有明顯之降低2%，但奈米鐵含量之多寡，於10 wt %含奈米鐵量並未明顯影響其膨潤度，主要原因為添加奈米金屬顆粒鐵於高分子溶液中，奈米鐵所產生之分子鏈作用力效應，使得高分子結構更為緊密、紮實，以致於薄膜不容易被膨潤開來，相對的其透過量不會有太大之變化，且有較高之選擇性。但由圖3之結果得知，其薄膜透過量之行為符合膨潤度量測之結果，但其透過選擇性於高Fe含量時逐漸下降，卻有背於膨潤度降低之推測，為了解乙醇/水對奈米複合薄膜之吸附與脫附行為，所以將不同奈米鐵含量之奈米複合緻密性薄膜進行吸附實驗，以了解不同奈米鐵含量對吸附行為之影響，以解釋其透過選擇性下降之行為。

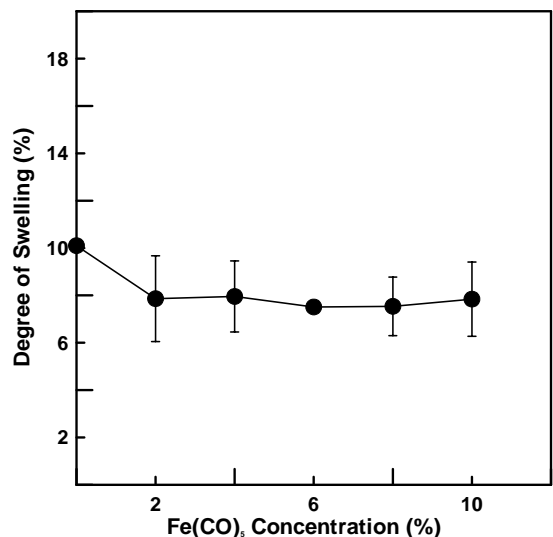


圖4 添加不同 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 濃度之奈米金屬顆粒對奈米複合膜膨潤度之影響(90 wt %乙醇 25°C)

實驗條件 7.5gPSF +25mLNMP +(2%、4%、6%、8%、10%) $\text{Fe}(\text{CO})_5$

#### 不同奈米金屬鐵濃度對聚噻嗪複合膜吸附行為之影響

本研究為避免測量非對稱薄膜孔隙吸附透過溶質形成偏差，因此本研究之吸附特性皆以緻密薄膜所得測量為準。為驗證在薄膜中奈米金屬顆粒水合過程中，所以將含有奈米金屬鐵之複合薄膜做進料溶液的吸附測試，以進料為90 wt %的乙醇溶液，如在薄膜所吸附之乙醇量較組成90 wt %多，則表示奈米複合薄膜對乙醇有較高親和力；若是吸附進去水較多則較為親水。由於膨潤現象乃肇因於溶質溶入高分子結構中，為了解乙醇/水對於奈米金屬鐵複合薄膜之吸附行為，所以將含有不同濃度之奈米金屬鐵之緻密性複合薄膜，進行吸附實驗以了解不同奈米金屬鐵含量對乙醇/水吸附行為之影響。如圖5所示，隨著奈米鐵含量之增加，薄膜所吸附之水分子組成也隨之增加，這是因為奈米鐵跟水分子間較具親和性，另一方面由於添加奈米金屬鐵使得高分子堆積更為緊密，不易膨潤開來，所以乙醇分子無法從高分子間隙進入結構中，因此奈米金屬鐵複合薄膜對吸附組成而言，水分子較乙醇分子有利，而複合膜之吸附選擇性亦隨著奈米鐵量增加而增加。

由溶解-擴散定律可知：透過選擇比( $\alpha_{\text{vapor permeation}}$ )= 吸附選擇比( $\alpha_{\text{Sorption}}$ ) $\times$  擴散選擇比( $\alpha_{\text{effective diffusion}}$ )。藉由吸附可以了解實際在膜內液體之組成，而由滲透蒸氣可以了解透過端之組成，因此經由計算結果可以得知 $\alpha_{\text{effective diffusion}}$ 。圖4為吸附選擇比，隨著奈米金屬鐵濃度之增加，其吸附選擇比也隨之增加，主要因為奈米金屬顆粒複合膜與水分子較具親和性，以至於奈米鐵含量之增加，其吸附選

擇比也隨之增加。而圖5為擴散選擇比，一般而言，進料分子的擴散與薄膜結構有相當密切之關係，越緻密之薄膜，因其大分子透過之阻力增加，而有利於小分子之擴散，相對的其擴散選擇比也較高，但由圖可以看出，擴散選擇比隨奈米金屬鐵含量之增加呈現先上升而後下降之趨勢，在奈米金屬鐵含量為4 wt %有最高之擴散選擇比，主要因為當奈米金屬鐵含量增加時，其奈米金屬鐵越具親水性，但過多之奈米金屬鐵容易造成高分子間隙增加，導致乙醇分子滲透進入薄膜內，而降低其擴散選擇比。

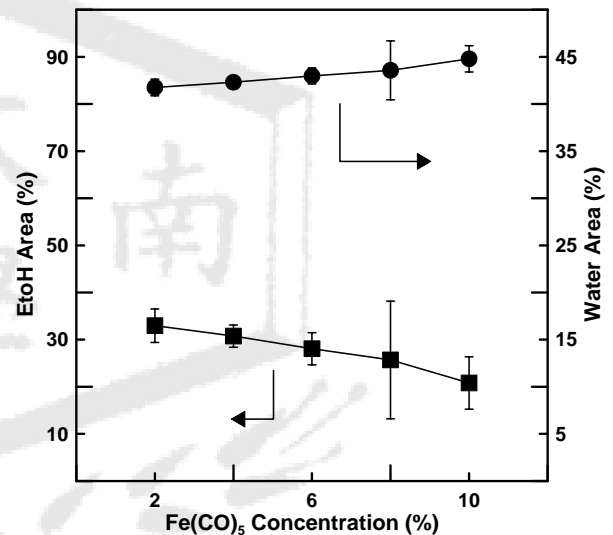


圖5 添加不同 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 濃度之奈米金屬顆粒對奈米複合膜乙醇/水之影響

實驗條件 7.5gPSF +25mLNMP +(2%、4%、6%、8%、10%) $\text{Fe}(\text{CO})_5$

#### (五)結論

1. 建立製備奈米金屬粒子有效方法方法 利用奈米顆粒之製備方法：(1)有機金屬化合物(MCC)熱解法 (2)離子交換還原法有效且均勻度高之奈米金屬粒子。
2. 高分子溶液中奈米金屬粒子之製備 瞭解高分子溶液中製備 (合成) 奈米金屬顆粒之方法中，可以控制適量之奈米粒子前驅

物添加，進而以上述方法獲得適當奈米粒含量之高分子鑄膜液。另一方面製備奈米金屬粒子與聚吡啶直接混合形成高分子鑄膜溶液與上述方式作一分散性比較。

3. 瞭解製備緻密型含奈米金屬薄膜方法。
4. 奈米粒子/高分子緻密型複合膜於滲透蒸發薄膜性質測試可以瞭解穿透介質與薄膜之作用力及對質傳現象之影響並分離製備出高效能之生質酒精分離薄膜。

### 參考文獻

1. R. Y. M. Huang, "Pervaporation membrane separation process", Elsevier, (1991).
2. Mu-Ya Hung, Shih-Hsiung Chen, Rey-May Liou, Chin-Shan Hsu, and Juin-Yih Lai, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixture by Sodium Sulfonate Polysulfone Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 3374-3383 (2003).
3. Shih-Hsiung Chen, Kuang-Chang Yu, Shiow-Shyung Lin, Dong-Jang Chang, and Rey May Liou, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixture by Sulfonated Polysulfone Membrane", *J. Membrane Sci.*, 183, 29-36 (2001)
4. Shih-Hsiung Chen, Rey May Liou, Ching-Shan Hsu and Kuang-Chang Yu, "Pervaporation Separation Water/Ethanol Mixture through Lithiated Polysulfone Membrane", *J. Membrane Sci.*, 193, 59-67 (2001)
5. J. Y. Lai, M. H. Chen, C. Y. Shih, and K. Y. Hsu, "Acrylic Acid  $\gamma$ -ray Irradiation-Grafted Nylon 4 Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 1197-1203 (1993).
6. J. Y. Lai, R. Y. Chen, and K. R. Lee, "Polyvinyl Alcohol  $\gamma$ -ray Grafted Nylon 4 Membrane for Pervaporation and Evaporation", *Separ. Sci. Technol.*, 28 (7), 1437-1452 (1993).
7. S. H. Chen, and J. Y. Lai, "Chemical Grafted 4-Vinylpyridine onto Polycarbonate Membranes for Pervaporation", *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 1353-1359(1995).
8. A. A. Wang, K. R. Lee, T. N. Hsu, D. M. Wang and J. Y. Lai, "2, 3-(Epoxypropyl)-Methacrylate Chemical Modified Polyurethane Membrane for Pervaporation", *Eur. Polym. J.* 34 (8), 1105-1111 (1998)
9. K. R. Lee, S. J. Yu, S. L. Huang, D. M. Wang, J. Y. Lai, "Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures through Plasma Graft Polymerization of Polar Monomer onto Crosslinked Polyurethane Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 67 (8), 1789-1798 (1998).
10. Yi-Chieh Wang, Kueir-Rarn Lee, and J. Y. Lai, "Pervaporation of Aqueous Alcohol Mixtures through a Chemically Grafted Glycidyl Methacrylate onto Poly(4-Methyl-1-Pentene) Membrane", *Eur. Polym. J.*, 32(4) 493-499 (1996).
11. C. P. Ho and H. Yasuda, "Coatings and Surface Modification By Methane Plasma Polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 1541 (1990).