

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

滲透蒸發輸送機制之探討

Investigation on the transport mechanism of pervaporation

計劃編號: NSC 88-2214-E-002-011

執行期間: 87/08/01~88/07/31

主持人: 王大銘

臺灣大學化工系

一、中文摘要

本研究探討三種膨潤性質不同的膜材在滲透蒸發(pervaporation)、蒸氣透過(vapor permeation)及液體透過(liquid permeation)三種程序中的輸送行為。所採用的進料液體為不同組成的乙醇-水溶液，所用的膜材有TPX [poly(4-methyl-1-pentene)]、PU (polyurethane)及 Nylon-4。滲透蒸發之結果顯示：乙醇的 permeability 會隨進料組成改變而變化，其行為與膜材的膨潤行為完全一致；水的 permeability 除會受膜材膨潤行為的影響外，亦會受水分子 clustering 效應的影響。蒸氣透過及液體透過之實驗結果亦顯示必需同時考量膜材的膨潤效應及水的 clustering 效應方能解釋蒸氣及液體透過薄膜之行為。此外，結果亦顯示：在滲透蒸發過程中，進料是以蒸氣方式透過 TPX 膜，而在 PU 膜及 Nylon-4 膜中，會有液態區及氣態區的存在。研究中亦進行染色實驗，嘗試證明上述的滲透蒸發機制。

關鍵詞：滲透蒸發，蒸氣透過，液體透過，高分子膜，膨潤現象

Abstract

The present research explores the permeation behavior of ethanol and water through membranes in pervaporation, vapor permeation, and liquid permeation. The materials used to prepare the membranes are TPX, polyurethane, and Nylon-4, possessing different swelling characteristics in ethanol-water solution.

The results of pervaporation reveal that the permeability of ethanol through the membranes is strongly dependent on the ethanol concentration in the feed. The dependence can be well explained by the swelling characteristics of the three membranes. However, to account for the behavior of water permeability, clustering effect of water should also be considered besides swelling characteristics. The data from vapor and liquid permeation also indicate that both swelling characteristics and water clustering should be taken into account to describe the transport of ethanol and water in membranes. In addition, the data suggest that, for TPX membranes, the feed penetrates the membrane in vapor form during pervaporation, and for PU and Nylon-4 membranes, both liquid and vapor zones can be found in membranes during pervaporation. Staining experiments were performed to provide direct evidence for the proposed mechanism above.

Keywords: pervaporation, vapor and liquid permeations, swelling, membranes

二、計畫緣由與目的

滲透蒸發(pervaporation)是薄膜分離技術的一種，進料以液體方式與薄膜接觸，下游抽真空，提供驅動力讓進料透過薄膜，在透過端，物種是以蒸氣方式離開薄膜，為一結合滲透(permeation)和蒸發(vaporization)兩種程序之分離技術(Mulder,1991)。它可用來分離傳統方法(如蒸餾)無法分

離之混合物：如具共沸點(azeotrope)之溶液，及一些同分異構物(isomers)，或是易受溫度影響(heat sensitive)之液體。此技術於 1917 年由 Kobers 首先提出，於 1980 年代開始廣受注意，第一座應用滲透蒸發來純化酒精的大規模工廠於 1988 年在法國成立，迄今為止，全世界已有上百家應用滲透蒸發技術之工廠。

本研究之重點是在探討滲透蒸發程序中，物種透過膜材的輸送機制。在滲透蒸發程序中，進料是液體，因下游抽真空，故 permeate 是蒸氣。Binning et al. (1961)曾指出：在滲透蒸發過程中，膜中應可分為液態區(solution phase zone)及氣態區(vapor phase zone)。物種在此二區域之輸送行為差異甚大，必須分開探討。在液態區內，薄膜中之高分子處於膨潤(swelling)狀態，亦被稱為 swollen layer，物質之 permeability 明顯較大；而在氣態區內(亦稱 dry layer)，高分子之膨潤程度較低，輸送阻力較大。滲透蒸發過程中，薄膜內存在 swollen layer 及 dry layer 兩層，已被 Thomas et al.(1989)及 Ito et al.(1995)分別利用中子散射(neutron scattering)及染色方法來証實。本研究將對此一現象進一步加以驗証，並同時對滲透蒸發中之輸送過程進行分析。

三、研究方法 高分子薄膜製備

TPX 塑膠粒子係由日本三井公司購得。PU 自行合成，係用 H_{12} MDI 為硬質段，HTPB 為軟質段，1,4-BD 為鏈延長劑所合成，合成之方法可參考(Huang and Lai, 1997)。Nylon-4 則是由丁內醯胺(2-pyrrolidone)加入氫氧化鉀及二氧化碳所合成，合成之方法可參考(Lai et al., 1986)。薄膜係以乾式法製成，將靜置後之高分子溶液倒在玻璃板上，以刮刀刮膜，迅速移至烘箱，讓溶劑揮發成膜。

滲透蒸發、蒸氣透過、液體透過測試
滲透蒸發係以標準的設備進行測試。將滲透蒸發所用的滲透室加以改裝，使進料不直接與薄膜接觸，而是先行氣化，再以氣相經過薄膜，便可進行蒸氣透過實驗。液體透過實驗是利用 side-by-side cell 來進行。所選用的進料是乙醇-水溶液，可利用 GC 分析其濃度。詳細設備及操作步驟可參考(王, 1999)。

四、結果與討論 滲透蒸發輸送行為之探討

TPX、PU、Nylon-4 之膨潤數據整理於 Fig.1 中。由圖中可看出 TPX 之膨潤度甚小，且隨乙醇濃度增加其膨潤度變化不大；PU 薄膜隨乙醇濃度增加其膨潤度有上升的趨勢；Nylon-4 薄膜隨乙醇濃度增加其膨潤度有下降的趨勢。

水與乙醇之 permeability (P_{water} 及 P_{EtOH})會隨進料濃度而改變，結果描述於 Fig.2 及 Fig. 3 中。由 Fig. 2 得知，TPX 薄膜及 PU 薄膜兩者之 P_{water} 值會隨乙醇濃度之增加有上升趨勢，而 Nylon-4 薄膜會隨乙醇濃度之增加有先下降後上升趨勢。在低乙醇濃度下，TPX 之 P_{water} 值隨進料乙醇濃度之增加變化不大，可以用 TPX 膨潤度變化不大來解釋；對 PU 薄膜而言， P_{water} 隨乙醇濃度之增加而提高，應是膨潤度變化之影響；Nylon-4 薄膜之 P_{water} 隨乙醇濃度增加而下降的趨勢，亦與其膨潤行為類似。但是在高乙醇濃度下，三種薄膜之 P_{water} 值均隨乙醇濃度增加而提升。對 PU 膜而言，此行為或許可用膨潤度增加來解釋。但對 TPX 而言，膨潤度與乙醇濃度之關係，似乎不應使水的 permeability 呈現此種趨勢。而對 Nylon-4 而言，由膨潤的行為看來，隨乙醇濃度的升高 permeability 應是下降的，與實驗結果完全相反。形成此現象的原因可能是水的 clustering

效應會隨乙醇濃度增加而下降，致使 permeability 上升。

對乙醇而言，clustering 的效應不會太大，因此 P_{EtOH} 值較不會受 clustering 效應影響。由 Fig. 3 中可看出， P_{EtOH} 隨乙醇濃度變化的情形，完全與膨潤行為(Fig. 1)相符。

蒸氣透過輸送行為之探討

水蒸氣及乙醇蒸氣在膜材中的 permeability 描述於 Figs.4 及 5 中。Fig. 4 顯示，水蒸氣透過 Nylon-4 薄膜之 permeability 隨乙醇濃度變化情形，與在滲透蒸發程序中的趨勢不同。主要原因可能是以蒸氣透過薄膜時，水無法如同在以液體接觸薄膜時，一樣地膨潤薄膜。三種薄膜隨乙醇濃度升高，其 P_{water} 值均有上升的趨勢，導致上升可能的原因有膨潤效應增加及 clustering 效應減弱。但對 TPX 而言，膨潤效應影響非常小，所以 P_{water} 值上升行為主要應是 clustering 效應減弱的影響。對 PU 及 Nylon-4 膜而言，由 Fig.5 可看出乙醇蒸氣之 permeability 會隨進料中乙醇濃度之升高而增大，顯示乙醇蒸氣仍可膨潤 PU 及 Nylon-4 膜而改變其 permeability。因此水蒸氣 permeability 隨乙醇濃度升高而增大之現象，膨潤效應之影響應有貢獻，當然，水蒸氣 clustering 的影響，應也扮演相當重要的角色。

液體透過輸送行為之探討

利用 side-by-side cell 量測乙醇及水以液體形式透過薄膜之 permeability，結果描述於 Figs.6 及 7 中。由於 TPX 薄膜之液體透過累積量非常低，在實驗 24 小時之後，仍幾乎沒有乙醇透過量，因此 Figs.6 及 7 中並無 TPX 之數據。實驗結果(Fig.6)顯示，在 PU 膜中，乙醇濃度的增加， P_{water} 及 P_{EtOH} 值有上升的趨勢，對乙醇而言，此上升趨勢係源自於膨潤效應，而對水而言，此上升趨勢除受膨潤效應影響外，亦受 clustering 效應

的影響。Fig.7 顯示，乙醇濃度增加時，Nylon-4 薄膜之 P_{water} 有先下降後上升的趨勢。下降趨勢是膨潤的影響，因 Nylon-4 受水膨潤度較高，隨乙醇含量增加，水之含量減少，因此 P_{water} 值有下降的行為；而上升的趨勢，如前述之討論，原因是 Clustering 效應的結果；而 P_{EtOH} 值下降的趨勢，是膨潤行為的影響。

滲透蒸發、蒸氣透過、液體透過比較

比較 TPX 膜中滲透蒸發與蒸氣透過之 permeability(Figs.2-3 與 Figs.4-5)，發現不論是乙醇或是水，以滲透蒸發方式透過薄膜之透過量，與以蒸氣透過之透過量幾乎是完全相同。此外，由 TPX 膜之液體透過實驗亦可知乙醇-水溶液甚難以液體透過的型式透過 TPX 膜。綜合上述之觀察，可推論出在 TPX 膜中之滲透蒸發過程，乙醇水溶液是以蒸氣的方式來透過薄膜，是以滲透蒸發與蒸氣透過的 flux 幾乎完全相同。染色實驗之結果亦支持上述推論。

在 PU 及 Nylon-4 薄膜中，乙醇滲透蒸發的 permeability 是介於液體透過及蒸氣透過之間，在膨潤度小時，三種程序差異不大，而膨潤度大時，液體透過之 permeability 則遠大於蒸氣透過之 permeability，滲透蒸發之 permeability 則位於其間。上述之結果顯示在 PU 及 Nylon-4 膜之滲透蒸發程序中，確可能有液態區及氣態區的存在，因此其行為介於蒸氣透過及液體透過之間。染色實驗之初步結果基本上亦支持上述推論。

五、參考文獻

- [1] Binning, R.C., R.J. Lee, J.F. Jennings, and E.C. Martin, Ind. Eng. Chem., 53,45(1961).
- [2] Huang, S.L. and J.Y. Lai, J. Appl. Polym. Sci., 64, 1235 (1997).
- [3] Ito, A., K. Watanabe, and Y. Feng, Separ. Sci. Technol., 30, 3045 (1995).
- [4] Lai, J.Y., T.C. Chang, Z.J. Wu, and T.S.

Hsieh.H. J. Appl. Polym. Sci., 32, 4709 (1986).

[5] Mulder M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, (1991).

[6] Thomas, M., M. Escoubes, P. Esnault, and M. Pineri, J. Membr. Sci., 48, 57 (1989).

[7] 王傳恕, 中原大學碩士論文 (1999).

六、圖表

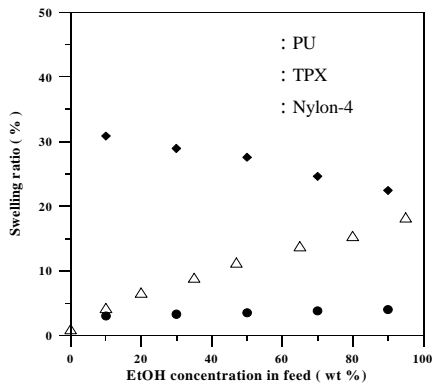


Fig.1 Effect of ethanol concentration on the swelling ratio of three membranes

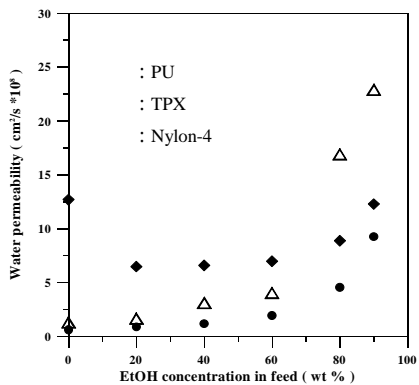


Fig.2 Water permeability for pervaporation

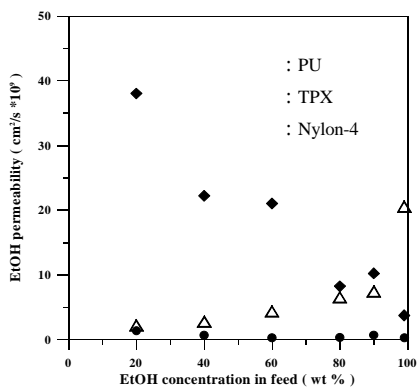


Fig.3 Ethanol permeability for pervaporation

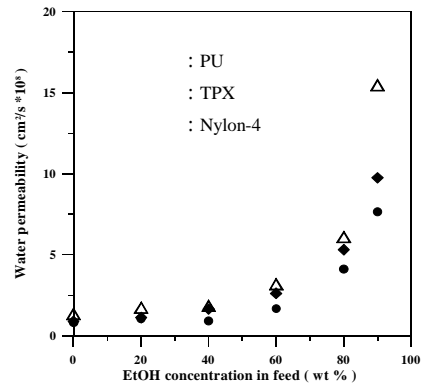


Fig.4 Water permeability for vapor permeation

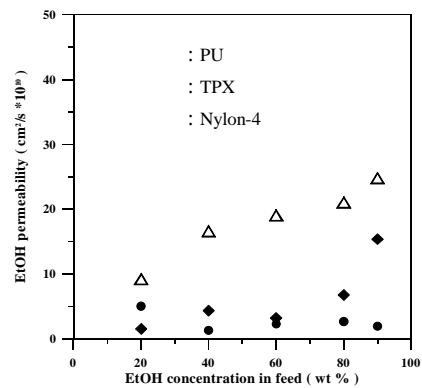


Fig.5 EtOH permeability for vapor permeation

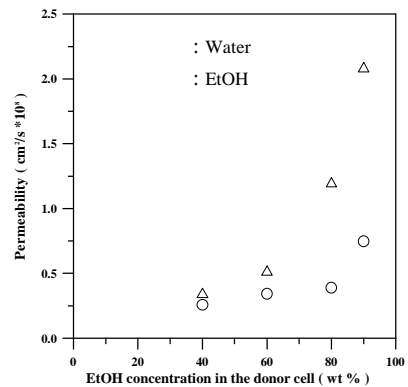


Fig.6 Permeability of ethanol and water for liquid permeation through PU membranes

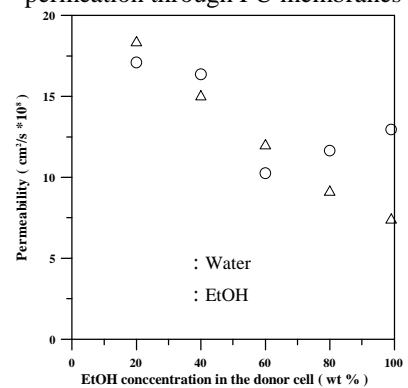


Fig.7 Permeability of ethanol and water for liquid permeation through Nylon-4 membranes