

行政院國家科學委員會專題研究計畫進度報告

精密固液分離在高科技產業之應用-子計畫三：

滲透蒸餾在生化產品濃縮上之應用-

膜材製備、分離應用、及輸送現象之探討

Application of osmotic distillation on concentrating biological products—investigations on membrane preparation, separation performance, and transport phenomena

計劃編號: NSC 91-2214-E-002 -028

執行期間: 91/08/01~92/07/31

主持人: 王大銘

臺灣大學化工系

一、摘要

由於不需要提高溫度或是改變壓力即可進行水溶液之濃縮，滲透蒸餾(osmotic distillation)十分適於用來濃縮易受溫度或剪應力破壞的生化產品。在過去的計畫中，我們成功地開發出製備TPX(聚四甲基一戊烯)疏水性微孔膜的製程，並證實可適用於滲透蒸餾程序。本計畫擬更進一步了解TPX微孔膜的成膜機制及孔洞控制技术，探討其在生化產品濃縮及酒精去除上的應用，以及研究其中的輸送現象及分離機制。計畫將分三年完成。第一年計畫的目標為了解TPX的成膜機制，藉以發展孔洞控制方法。目前已完成的工作有：發展出TPX微孔膜之孔洞控制方法，配合凝聚液組成的改變及溫度的調整，可製備出平均孔徑在0.2-1.0 μm 間的薄膜，孔隙度約為0.8；成功地以冷凍乾燥法觀察成膜過程，了解顆粒膜形成的機制；也利用FTIR microscope來分析成膜過程中溶劑與非溶劑交換的質傳過程。

二、計畫緣由與目的

生化科技已公認是繼電子科技後廿一世紀高科技的主流，而在生化產品的製造成本中，50%是用於分離及純化產品[1]，因此，生化分離是生化產品能否商業化的重要關鍵技術[2]。在生化產品的製程中包含了許多的分離技術[3]，其中產品的濃縮是十分重要的一個步驟[4]，通常附加價值越高的生化產品在製程中的濃度越低[5]，

若能加以適當濃縮，可大幅降低後續分離的成本及提高產品的純度[6]。

最簡單且常用的濃縮技術是蒸發，利用加熱來蒸發混合液中的液體，可提高溶液的濃度，達到濃縮的目的，在傳統的製糖、製鹽工業中均是採用蒸發法來進行濃縮，以利後續結晶程序的進行。但許多生化產品在加熱過程中會喪失其活性甚至變質，是以不適用於蒸發來濃縮。減壓蒸發可在較低的溫度下進行濃縮，可避免加熱所導致的問題，但若溶液中含有一些會揮發的物質，如香味的成分(aroma)，也會在減壓中散失。為避免上述的問題，本計畫擬以滲透蒸餾技術來進行生化產品之濃縮。

在進行滲透蒸餾時，所使用的膜材必須具強疏水性，利用材質與水溶液間界面張力的關係，阻擋水流入膜孔(Non-wetting)，目前常用的強疏水性材料有PTFE, PVDF, 及PP。其中PTFE及PVDF為含氟高分子，性質雖佳，但價格較高；PP則是因缺少溶劑，製膜時是採用延伸法，孔徑控制不易；因此，本研究擬開發新的疏水多孔膜，所採用的材質為聚四甲基一戊烯(商業化名稱TPX)。TPX具有良好的機械性質、氣體透過性、強疏水性與高結晶性，曾被應用於氣體分離與滲透蒸發，本研究則將其製備為顆粒多孔膜，並探討其在生化產品濃縮及酒精去除上的應用以及研究其中的輸送現象及分離機制。計畫將分三

年完成。第一年計畫的目標是了解 TPX 的成膜機制，並藉以發展孔洞控制方法。

三、研究方法

實驗藥品

本研究中使用的聚四甲基一戊烯有分子量約 500,000 的 Mitsui(MX-0 02)以及約 200,000 的 Aldrich(產品編號 190985)。使用的溶劑為環己烷，凝聚劑以正丙醇及甲醇為主，皆為試藥級。

薄膜製備

將 TPX 溶於環己烷中，溶解完全後在烘箱中進行脫泡。以刮刀刮膜後，將鑄膜液浸入第一凝聚槽中 10min。為防止乾燥時薄膜收縮，將膜浸於第二凝聚槽中 12hr 以移除第一凝聚槽中之凝聚劑。第一凝聚槽中的凝聚劑為以正丙醇為主，可加入環己烷或甲醇來調整；第二凝聚槽中之凝聚劑則為甲醇。

冷凍乾燥法觀察成膜過程

為了觀察成膜過程中薄膜結構的變化，可利用液態氮冷凍的方法，將尚未完全成膜之鑄膜液浸入液態氮中急速冷凍，讓鑄膜液的結構固定下來，再進行冷凍乾燥，以避免因溫度回升造成高分子再溶解的現象，最後再用 SEM 觀察乾燥後的切面結構，了解成膜過程中鑄膜液結構的變化。

以 FTIR microscope 分析成膜過程中的質傳現象

由於 IR 光譜中波峰的吸收度與濃度有關係，所以可以利用 FTIR microscope 對鑄膜液中某一個位置進行分析，以量測成膜過程中各成分的濃度變化情形。先將鑄膜液以兩片鹽片夾住，再將凝聚劑從夾縫中注入，同時啟動 IR，分析各成分特性波峰吸收度隨時間的變化，即可代表各成分的濃度變化情形。

四、結果與討論

孔洞控制技術

藉由在第一凝聚槽中添加不同比例之環己烷或甲醇，來調整凝聚環境，再配合成膜溫度的選擇，可成功改變薄膜表面孔徑。根據透過法及泡點法之原理，以孔隙儀(PMI Co., CFP-1500)量測在不同凝聚環境下製得 TPX 薄膜之孔徑，得知平均孔徑約為 0.2-1.0 μm 。另外也量測膜的重量及體積，配合 TPX 的密度來估算孔隙度，約在 0.7-0.8 之間。

冷凍乾燥法觀察成膜過程

將 TPX 鑄膜液浸入凝聚槽一段時間後，再取出以液態氮快速冷凍固定結構，待達成熱平衡後取出，並且進行冷凍乾燥，再利用 SEM 觀察其結構。控制成膜時間分別為 60、120 及 200 秒，所得之截面結構如圖 1 所示。可看出冷凍後鑄膜液有三層結構，上層為結晶顆粒相互連結而成的多孔結構；中間具有較為緻密的一層結構；而下層則是鑄膜液中尚未形成結構的部份，經急速冷凍後，溶劑快速凝固所產生之柱狀孔洞結構。圖中顆粒與緻密結構是凝聚劑進入後所產生的結構，而柱狀孔洞部份是非溶劑尚未抵達的區域，故尚未形成任何結構，由圖 1 可分辨出浸入凝聚槽後，非溶劑進入鑄膜液中的位置與所造成的結構。

圖 1 結果顯示顆粒膜的形成過程可以描述如下：由於非溶劑與溶劑的質傳交換，鑄膜液中會形成一高分子濃度較高的 gel layer，由於高濃度有利於結晶的生成，所以 gel layer 的後緣（靠近非溶劑界面）在一段時間後會形成結晶顆粒，此時非溶劑會經由顆粒與顆粒間的孔洞補充至 gel layer 前緣附近，使 gel layer 往前移動，相同的程序不停的重複進行，使 gel layer 持續移動，結晶顆粒持續生成，當 gel layer 移至鑄膜液底部時，整個膜材就成為均勻的顆粒膜。上述的機制簡要描述於圖 2 中。

圖 1、2 所描述的是在室溫(25°C)下的成膜機制，我們也探討 70°C 時的成膜機

制，以冷凍乾燥觀察之結果描述如下。70 成膜時，在質傳交換時間 1sec 左右時，緻密層即已生成，在 5sec 以內緻密層便已快速往下移動，此時球狀顆粒已出現於緻密層之後緣，當時間為 10sec 左右時，可發現緻密層已經穿透至薄膜底層，而形成球狀顆粒膜，但上層的球狀顆粒會轉為片狀顆粒，由球狀轉為片狀的現象會由上層一直推進到下層，在成膜時間 30sec 時，可觀察到整層截面之結構幾乎完全為片狀顆粒，初期形成的球狀顆粒已完全消失。上述的機制簡要描述於圖 3 中。

以 FTIR microscope 分析成膜過程中的質傳現象

利用 FT-IR microscope 對鑄膜液中距離界面一段距離的一塊長方形區域作分析，而這塊長方形之長寬分別為 $50\ \mu\text{m}$ 及 $30\ \mu\text{m}$ 。實驗方法與光學顯微鏡類似，不同的是 FT-IR 為了避免光學分析上的影響，必須改用兩塊鹽片將鑄膜液夾住，再將凝聚劑（正丙醇）緩緩注入鹽片的夾縫中，同時開始啟動 FT-IR 分析系統，對鎖定的長方形區域做分析，並且每隔一秒鐘擷取一次分析圖譜。

(1) 特性波峰之選擇

在開始分析實驗數據前，必須先分析個別的成分，並比較其圖譜間的差異，找出每個成分之特性波峰，以作為爾後分析實驗數據的準則。本研究所使用的成膜系統包含三種物質：正丙醇（非溶劑）環己烷（溶劑）以及 TPX（高分子），其個別的 FT-IR 圖譜分別為圖 4、圖 5 以及圖 6。

由上面三個圖譜的比較可以發現，正丙醇的特性波峰出現在波數為 $3327\ \text{cm}^{-1}$ 處，環己烷的特性波峰則出現在 $2660\ \text{cm}^{-1}$ 處，而 TPX 則因為吸收波峰太小，無法找到特性波峰。在分析圖譜數據時，我們就以這兩個特性波峰來觀察正丙醇及環己烷的濃度變化，但是因為尚未做檢量線，所以還是無法精確的定量。

(2) 實驗數據處理

我們希望能夠觀察到正丙醇及環己烷的吸收波峰強度對時間的關係圖，故分別

以波數、時間及吸收度為 X、Y、Z 軸來呈現 3-D 的 FT-IR 分析圖譜，結果如圖 7 所示。

圖 7 為 TPX 在距離界面 $360\ \mu\text{m}$ 處所做的 3-D 分析圖譜，由圖中我們可以清楚的看到正丙醇的特性波峰（ $3327\ \text{cm}^{-1}$ ）的吸收度隨著時間慢慢的增加，表示正丙醇持續的質傳擴散進入鑄膜液中。但是因為環己烷的特性吸收波峰（ $2660\ \text{cm}^{-1}$ ）並不強，而且附近有非常強的吸收波峰，所以在 3-D 分析圖譜中無法看到環己烷濃度隨時間變化的關係。

我們可以對特定的吸收波峰計算其在不同的時間的吸收度，如圖 8 所示，圖(a)及圖(b)分別為正丙醇及環己烷的特性吸收波峰在五個不同時間的 FT-IR 圖譜的疊合，其中正丙醇的吸收度隨時間增加，但環己烷的吸收度卻隨時間減少，表示在正丙醇擴散進入的同時，環己烷也擴散出去，造成溶劑的濃度降低而使得高分子的濃度提高。

進一步針對正丙醇及環己烷之特性吸收波峰將所有時間的吸收度對時間作圖，可以得到吸收度對時間的關係圖，然後改變觀測區域與界面的距離，以同樣的步驟可以得到圖 9。

圖 9 為 TPX 以丙醇為凝聚劑，分別在距離界面 $180\ \mu\text{m}$ 及 $540\ \mu\text{m}$ 處所得之吸收度對時間的關係圖，其中圖(a)為正丙醇之吸收度對時間的關係圖，圖(b)為環己烷經標準化（normalized）之吸收度對時間的關係圖，標準化的原因為：因為鑄膜液是被夾在兩片鹽片中間，邊緣的地方厚度會比較薄，所以在相同面積下所含鑄膜液的量也較少，造成環己烷的初始值會因位置的不同而有所不同，邊緣處的初始值會比靠中心處來得低，於是我們將所有吸收度的值除以初始值，然後得到標準化的吸收度。

由圖 9 我們可以觀察到：

- (i) 正丙醇的濃度變化：我們可以看到在比較靠近界面（ $180\ \mu\text{m}$ ）的位置，正丙醇之吸收度在 15 秒後開始迅速增加，約 100 秒後到達一個定值；而在距離界面

較遠的位置 (540 μm) 則在大約 100 秒後才量測到正丙醇的吸收度慢慢的提高。

- (ii) 環己烷的濃度變化：與正丙醇恰好相反，在比較靠近界面 (180 μm) 的位置，環己烷的吸收度在 15 至 100 秒之間迅速下降到原來的 58%；而在距離界面較遠的位置 (540 μm) 則在大約 100 秒後，吸收度才開始慢慢的下降。

由 FT-IR 所得到的結果可以描述成膜過程中溶劑與非溶劑間交換的質量傳輸過程，將進一步以此數據為基礎，發展數學模式來定量分析成膜過程中的質傳現象。

五、計畫進度自評

至目前為止，實驗進度都依照計畫書的規劃進行。計畫中所欲發展的核心技術，如以冷凍乾燥法觀察成膜過程，以及利用 FTIR microscope 來分析成膜過程中溶劑與非溶劑交換的質傳過程，均已成功完成，相信應可如期完成本年度規劃的進度。

六、參考文獻

1. B.J. Spalding, *Biotechnology*, 9 (1991), 229.
2. J. van Burnt, *Biotechnology*, 3 (1985), 419.
3. P.C. Singh, and R.K. Singh, *Trends in Food Science and Technology*, 7 (1996), 49.
4. E.L. Cussler, and H. Ding, *Bioseparation Processes in Foods*, (1995), 1.
5. K.H. Kroner, H. Hustedt, and M. R. Kula, *Biotechnol. Bioeng.*, 24 (1982), 1015.
6. D.C. Szlag, A. Giuliano, and S. M. Snyder, *ACS Symp. Ser.*, 419 (1990), 71.

七、圖表

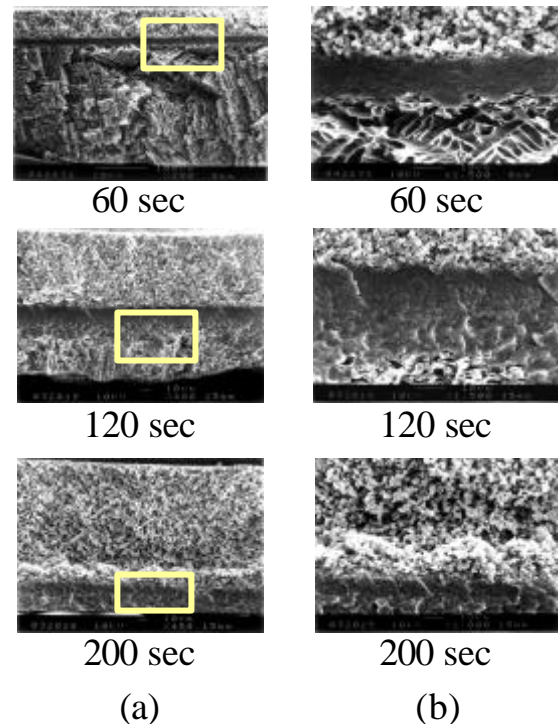


圖 1、TPX 於 25% 正丙醇中成膜過程之 SEM 圖

(a)切面圖，(b)切面局部放大圖

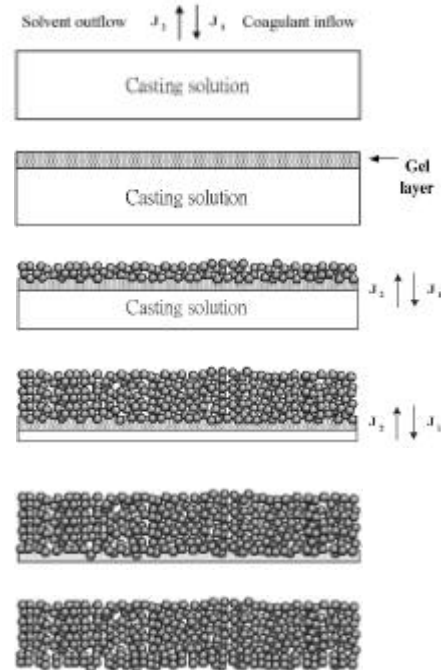


圖 2、TPX 顆粒膜成膜過程之示意圖 (25°C)

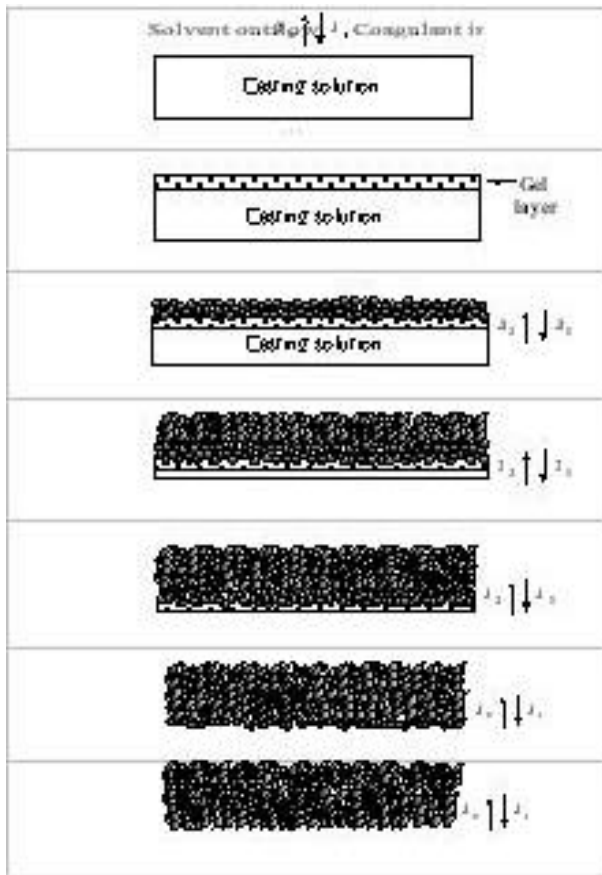


圖 3、TPX 成膜過程之示意圖(70)

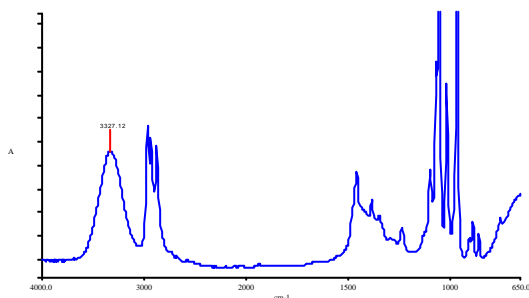


圖 4、正丙醇之 FT-IR 圖譜

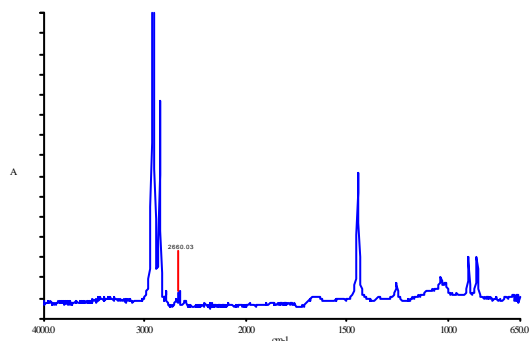


圖 5、環己烷之 FT-IR 圖譜

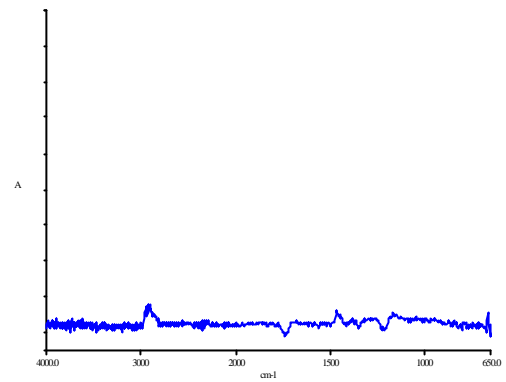


圖 6、TPX 之 FT-IR 圖譜

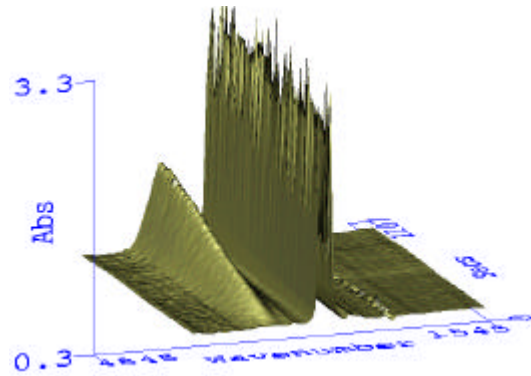
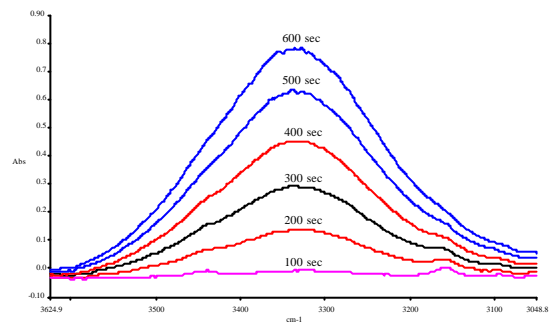
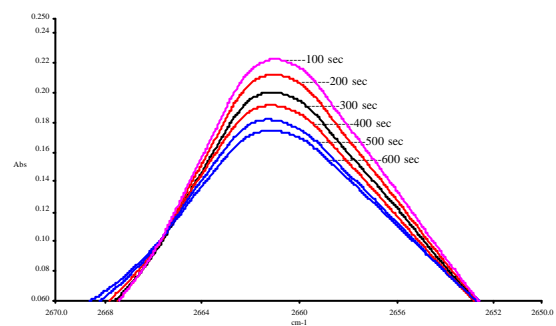


圖 7、FT-IR 之 3-D 圖譜

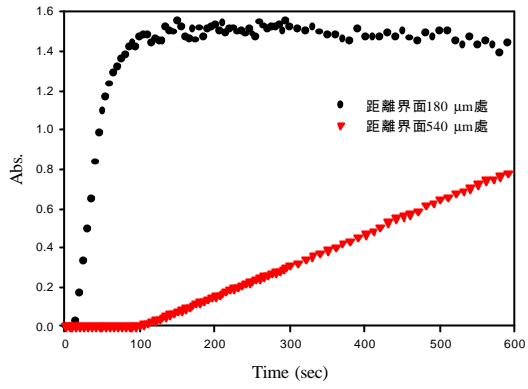


(a)

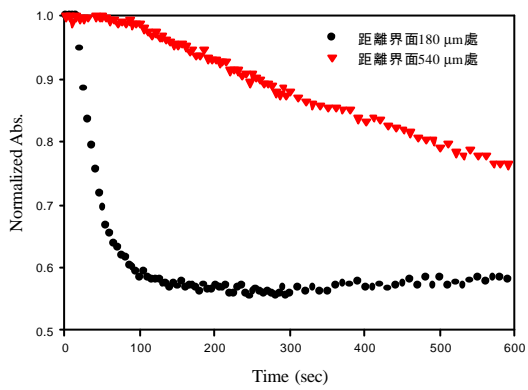


(b)

圖 8、特定吸收波峰在不同時間的吸收值
(a)正丙醇 (吸收值漸增)
(b)環己烷 (吸收值漸減)



(a)



(b)

圖 9、特定吸收波峰之時間對吸收值的關係圖

(a)正丙醇，(b)環己烷