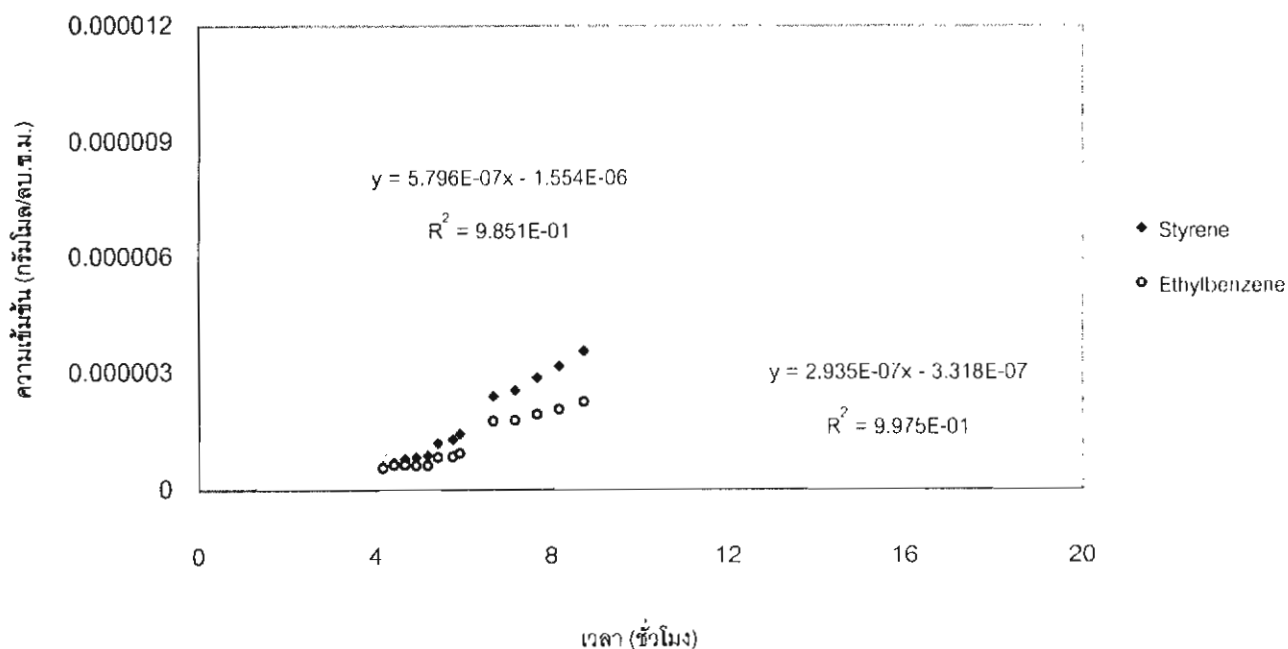


ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นสิ่งป้อน 1.0 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
4.17	0.000000604	5.546E-07	8.73	3.5552E-06	0.00000224
4.42	6.934E-07	6.306E-07	-	-	-
4.67	7.904E-07	6.352E-07	-	-	-
4.92	8.274E-07	6.244E-07	-	-	-
5.18	0.00000087	6.244E-07	-	-	-
5.42	1.1884E-06	8.324E-07	-	-	-
5.75	1.2822E-06	8.512E-07	-	-	-
5.92	1.4284E-06	9.312E-07	-	-	-
6.67	2.3822E-06	1.7566E-06	-	-	-
7.17	0.000002533	1.7752E-06	-	-	-
7.67	2.8596E-06	1.9214E-06	-	-	-
8.17	3.1562E-06	2.0512E-06	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



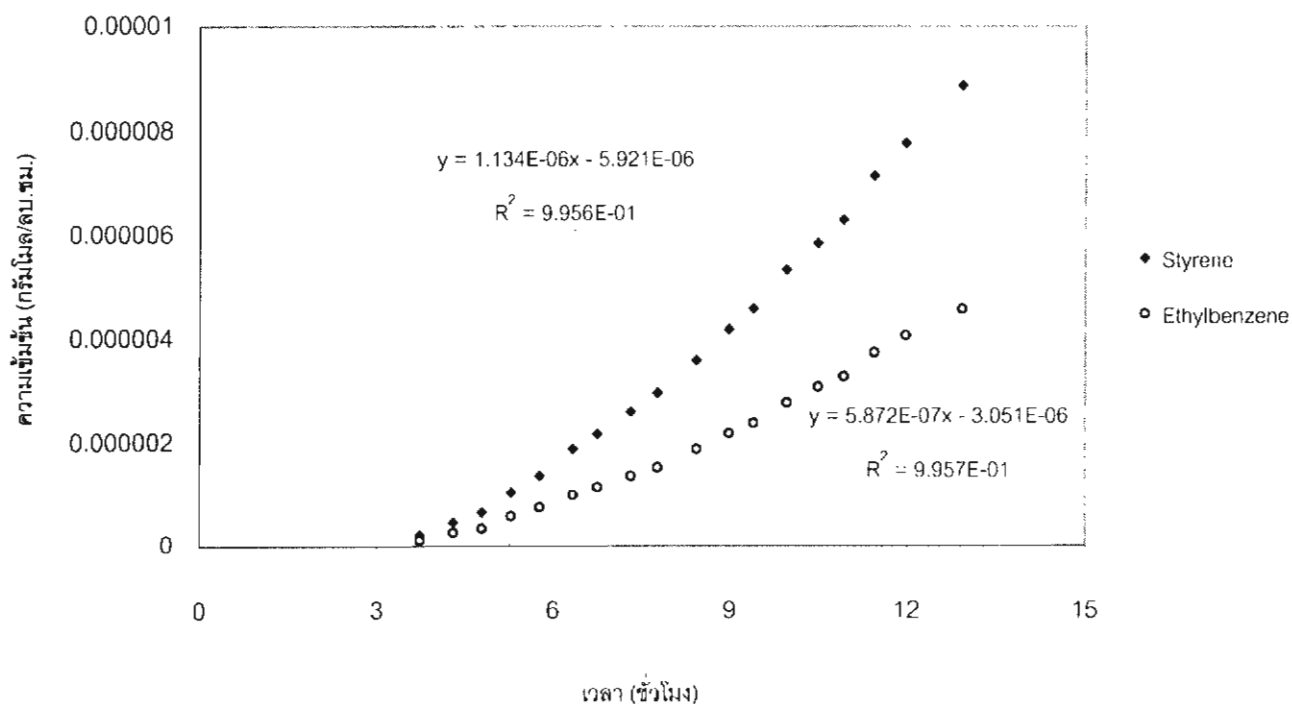
ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $1.92E-06$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $9.73E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นสิ่งป้อน 1.5 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
3.73	2.09623E-07	1.12196E-07	9.97	5.33114E-06	2.76824E-06
4.30	4.62366E-07	2.62743E-07	10.50	5.84545E-06	3.07418E-06
4.78	6.58427E-07	3.44251E-07	10.93	6.29844E-06	3.27668E-06
5.28	1.04916E-06	5.86926E-07	11.45	7.15121E-06	3.73594E-06
5.77	1.37345E-06	7.61949E-07	11.98	7.78214E-06	4.06659E-06
6.33	1.88218E-06	9.96081E-07	12.93	8.8772E-06	4.57341E-06
6.75	2.1714E-06	1.14801E-06	-	-	-
7.32	2.60022E-06	1.36414E-06	-	-	-
7.77	2.96238E-06	1.52946E-06	-	-	-
8.43	3.58634E-06	1.8802E-06	-	-	-
8.98	4.18776E-06	2.18406E-06	-	-	-
9.40	4.58569E-06	2.37779E-06	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



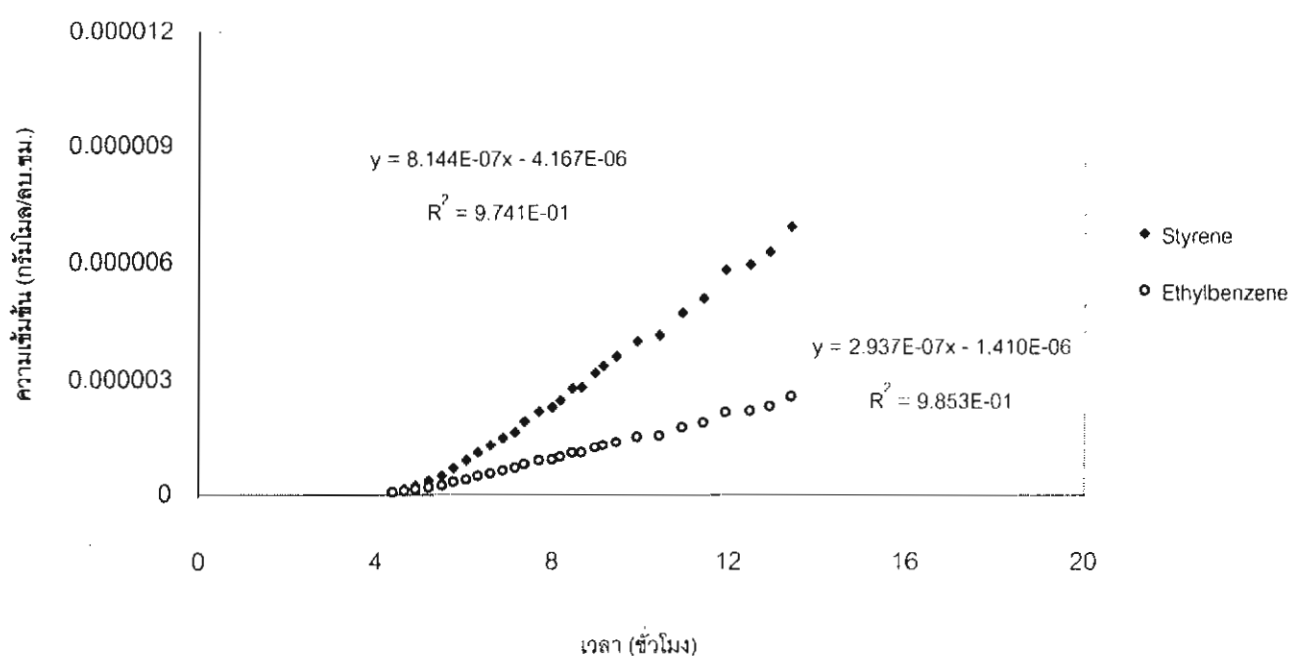
ค่าฟลักซ์ของ Styrene = 3.76E-06 โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = 1.95E-06 โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นตั้งป้อน 1.5 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
4.38	6.8518E-08	7.2422E-08	8.18	2.48333E-06	9.92504E-07
4.65	1.58097E-07	1.10336E-07	8.45	2.79237E-06	1.10393E-06
4.90	2.37171E-07	1.53768E-07	8.67	2.81796E-06	1.11443E-06
5.20	3.73736E-07	2.04676E-07	8.97	3.18411E-06	1.24544E-06
5.50	5.01133E-07	2.54338E-07	9.15	3.36747E-06	1.30774E-06
5.77	7.00537E-07	3.3871E-07	9.45	3.61138E-06	1.38232E-06
6.05	9.08154E-07	4.04926E-07	9.92	4.00121E-06	1.53113E-06
6.32	1.10851E-06	4.909E-07	10.42	4.14904E-06	1.56442E-06
6.60	1.30352E-06	5.63524E-07	10.93	4.71498E-06	1.77926E-06
6.88	1.50121E-06	6.32232E-07	11.42	5.0859E-06	1.90956E-06
7.17	1.65687E-06	7.0717E-07	11.92	5.81399E-06	2.17852E-06
7.37	1.94204E-06	8.00798E-07	12.47	5.94635E-06	2.21964E-06
7.70	2.20275E-06	8.99766E-07	12.92	6.2615E-06	2.33605E-06
8.00	2.30818E-06	9.2967E-07	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



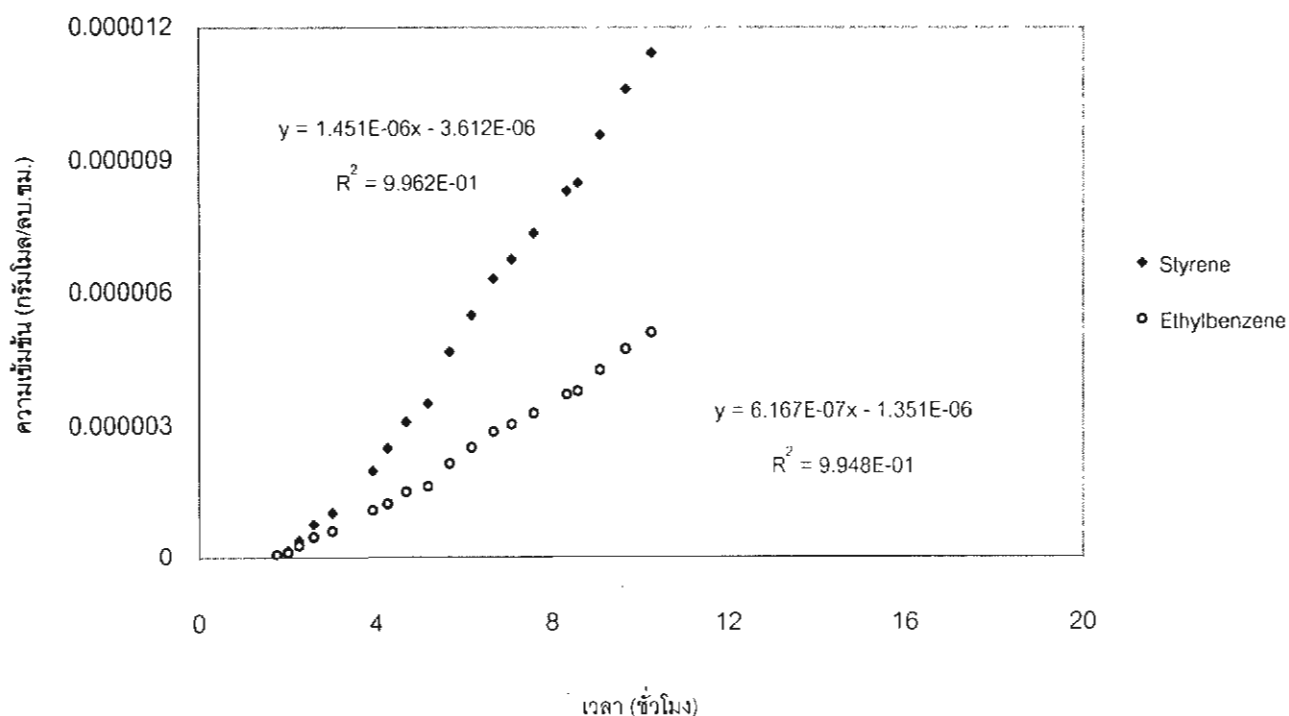
ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $2.70E-06$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $9.74E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นตั้งเิ่ม 2.0 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
1.75	5.7431E-08	7.6205E-08	7.08	6.74602E-06	3.03258E-06
2.00	1.69667E-07	1.26192E-07	7.58	7.33367E-06	3.27537E-06
2.25	4.05482E-07	2.82715E-07	8.33	8.30061E-06	3.69496E-06
2.58	7.72637E-07	4.81119E-07	8.58	8.48369E-06	3.76598E-06
3.00	1.03313E-06	6.16026E-07	9.08	9.57043E-06	4.24674E-06
3.92	1.99291E-06	1.09698E-06	9.67	1.06156E-05	4.71515E-06
4.25	2.5111E-06	1.24636E-06	10.25	1.14299E-05	5.08456E-06
4.67	3.10054E-06	1.51695E-06	-	-	-
5.17	3.5069E-06	1.63622E-06	-	-	-
5.67	4.66249E-06	2.1498E-06	-	-	-
6.17	5.47919E-06	2.5165E-06	-	-	-
6.67	6.30285E-06	2.86949E-06	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $4.80E-06$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

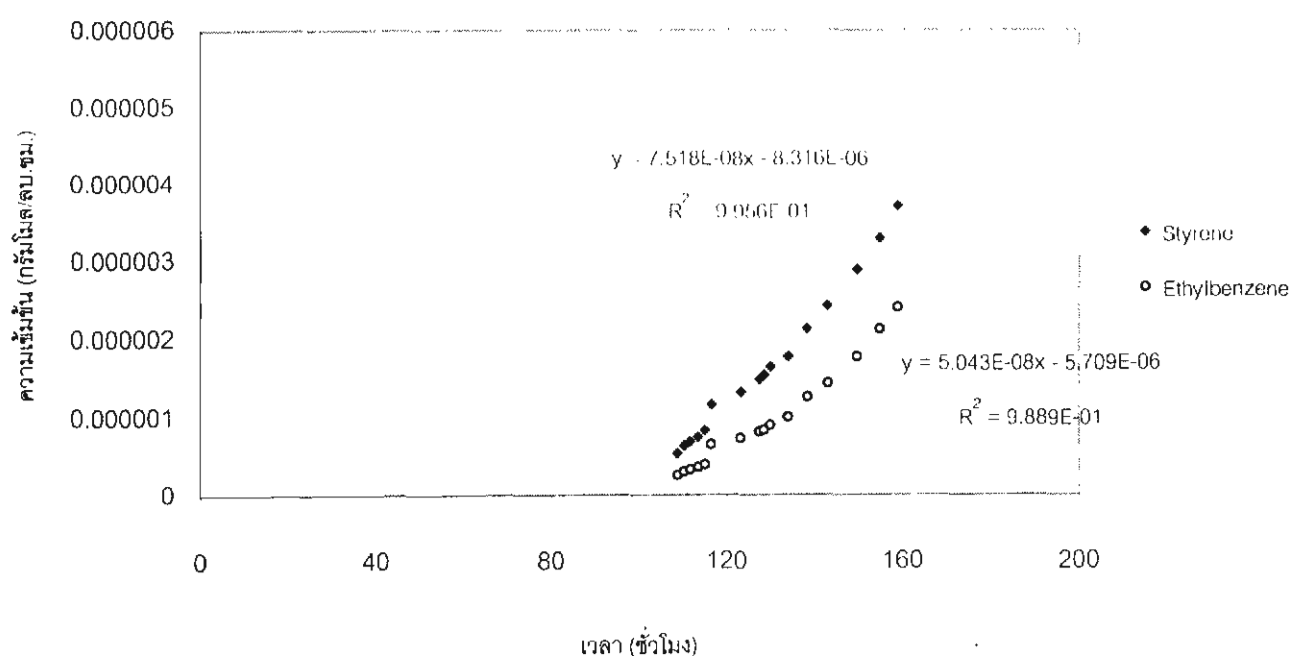
ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $2.05E-06$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

3.4.5 Bicomponent ผ่านเยื่อแผ่นที่มีโซเดียมไอออนเป็นองค์ประกอบที่อุณหภูมิ 10 C

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นสิ่งป้อน 0.5 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
108.73	5.3946E-07	2.63479E-07	143.05	2.42008E-06	1.43414E-06
110.23	6.35202E-07	3.06473E-07	149.73	2.8856E-06	1.7706E-06
111.63	6.92532E-07	3.3359E-07	154.98	3.29168E-06	2.12134E-06
113.48	7.48142E-07	3.61777E-07	159.10	3.71554E-06	2.3975E-06
115.03	8.3299E-07	3.94603E-07	-	-	-
116.45	1.16206E-06	6.54175E-07	-	-	-
123.13	1.32431E-06	7.37666E-07	-	-	-
127.43	1.48636E-06	8.15627E-07	-	-	-
128.58	1.54025E-06	8.36143E-07	-	-	-
130.05	1.64268E-06	9.00902E-07	-	-	-
134.10	1.7732E-06	1.00223E-06	-	-	-
138.35	2.12349E-06	1.25663E-06	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



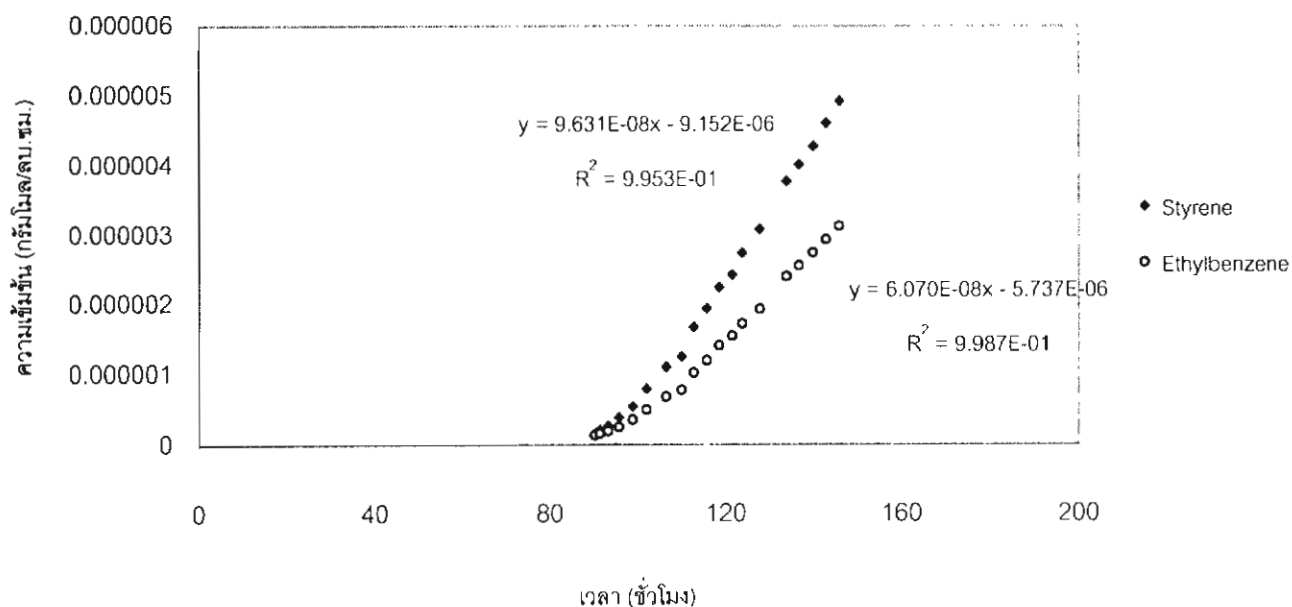
ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $2.49E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $1.67E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นสิ่งป้อน 1.0 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
90.22	1.54585E-07	1.37707E-07	123.75	2.74093E-06	1.71655E-06
91.33	2.10386E-07	1.61255E-07	127.80	3.08549E-06	1.93045E-06
93.23	2.6829E-07	1.93546E-07	133.95	3.77459E-06	2.40446E-06
95.67	3.88109E-07	2.51526E-07	136.70	4.01156E-06	2.5577E-06
98.82	5.45193E-07	3.54106E-07	139.98	4.27795E-06	2.74609E-06
102.02	7.93623E-07	4.95755E-07	142.92	4.61429E-06	2.93484E-06
106.42	1.10282E-06	6.79329E-07	145.92	4.9254E-06	3.1309E-06
109.93	1.24959E-06	7.73167E-07	-	-	-
112.70	1.67077E-06	1.02079E-06	-	-	-
115.77	1.94118E-06	1.19455E-06	-	-	-
118.57	2.24751E-06	1.40881E-06	-	-	-
121.50	2.42696E-06	1.54421E-06	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



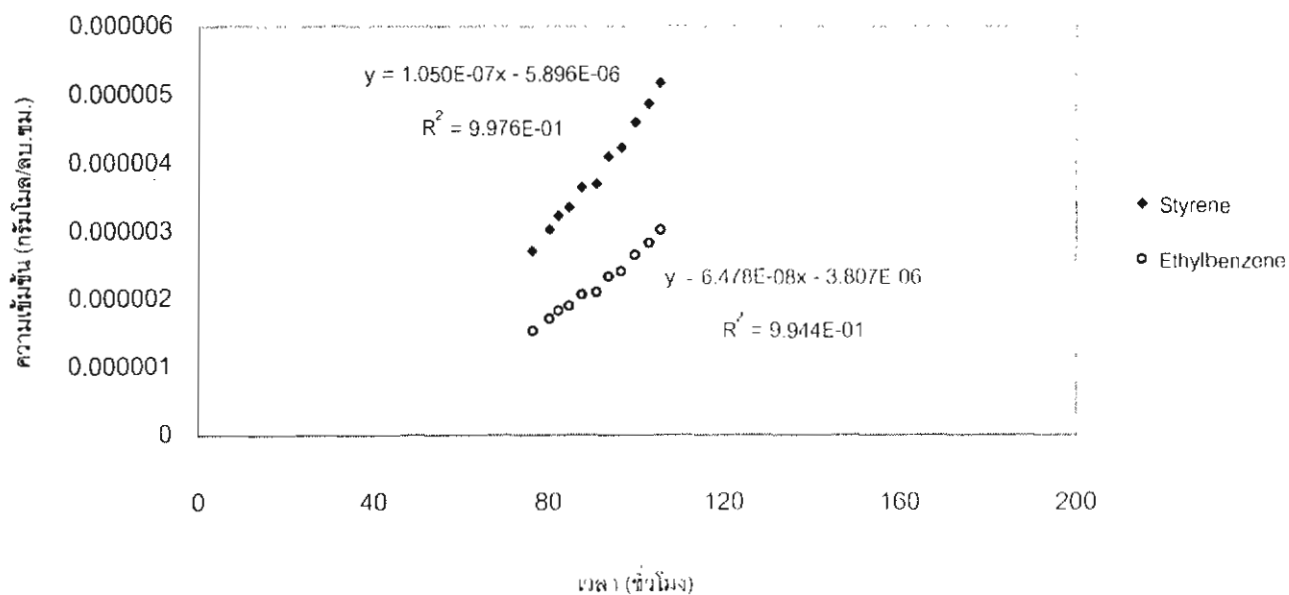
ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $3.20E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $2.01E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นสิ่งป้อน 1.5 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
76.25	2.71962E-06	1.53721E-06	-	-	-
80.12	3.03268E-06	1.71288E-06	-	-	-
82.18	3.23337E-06	1.83169E-06	-	-	-
84.62	3.35737E-06	1.90275E-06	-	-	-
87.48	3.64584E-06	2.068E-06	-	-	-
90.83	3.69574E-06	2.09889E-06	-	-	-
93.63	4.10507E-06	2.33633E-06	-	-	-
96.52	4.22907E-06	2.41573E-06	-	-	-
99.68	4.59978E-06	2.65829E-06	-	-	-
102.70	4.87254E-06	2.83017E-06	-	-	-
105.37	5.17303E-06	3.02744E-06	-	-	-
-	-	-	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



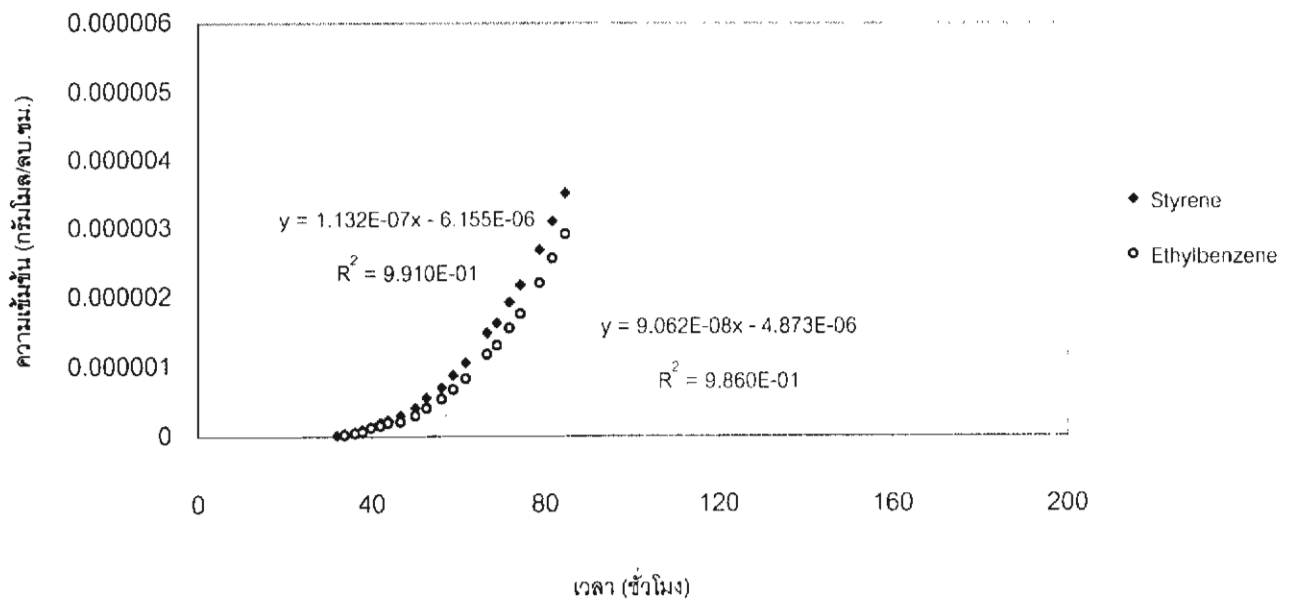
ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $3.48E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $2.15E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นสิ่งป้อน 2.0 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
31.88	1.24888E-08	-	61.58	1.05846E-06	8.29237E-07
33.57	3.59584E-08	1.6661E-08	66.57	1.48701E-06	1.17905E-06
36.00	6.09064E-08	4.07275E-08	68.85	1.63004E-06	1.30659E-06
37.73	9.50944E-08	6.1762E-08	71.72	1.92535E-06	1.55218E-06
39.72	1.16901E-07	1.22402E-07	74.30	2.17428E-06	1.76063E-06
41.90	1.94332E-07	1.51775E-07	78.67	2.68359E-06	2.20425E-06
43.67	2.31662E-07	1.94602E-07	81.67	3.10031E-06	2.55918E-06
46.53	2.96157E-07	2.06351E-07	84.65	3.51463E-06	2.91146E-06
49.95	4.11102E-07	2.97311E-07	-	-	-
52.53	5.51366E-07	4.06842E-07	-	-	-
56.08	7.00684E-07	5.35891E-07	-	-	-
58.73	8.76059E-07	6.73847E-07	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $3.75E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

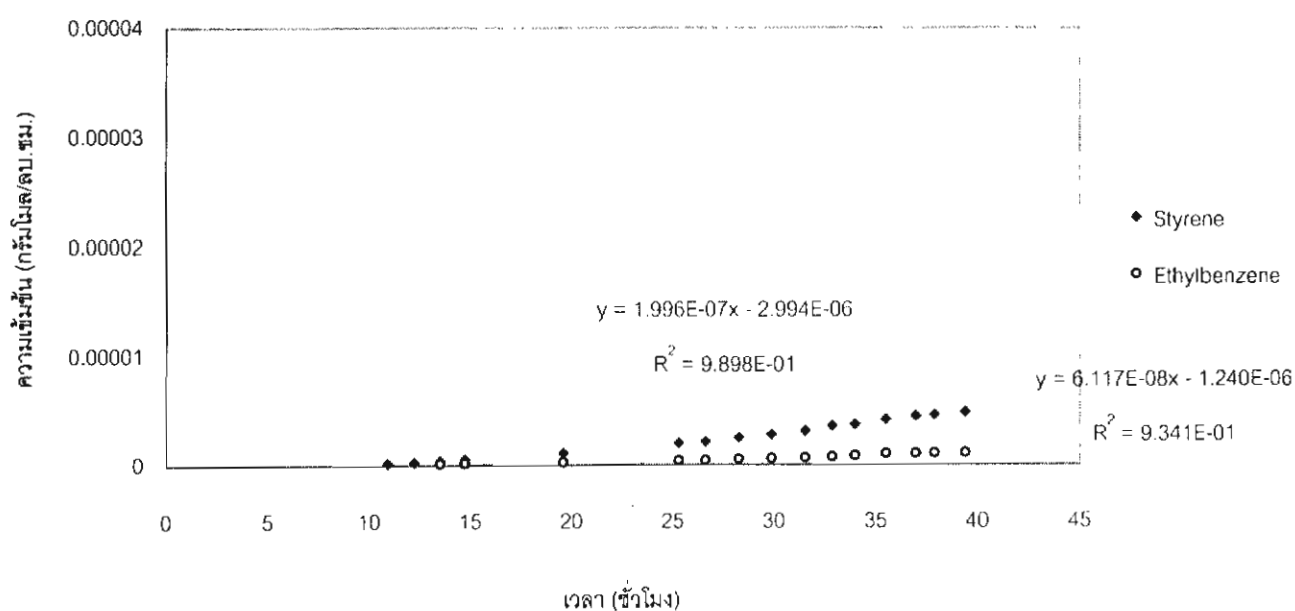
ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $3.00E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

3.4.6 Bicomponent ผ่านเยื่อแผ่นที่มีซิลเวอร์ไอออนเป็นองค์ประกอบที่อุณหภูมิ 10 C

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นสิ่งป้อน 0.5 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
10.90	1.7332E-07	1.07055E-07	35.52	4.19854E-06	1.04645E-06
12.22	2.57453E-07	1.18184E-07	36.98	4.51308E-06	1.04645E-06
13.50	4.24387E-07	1.52024E-07	37.88	4.6377E-06	1.07097E-06
14.73	5.66496E-07	1.75336E-07	39.40	4.86411E-06	1.10767E-06
19.58	1.1341E-06	2.73698E-07	-	-	-
25.30	2.0539E-06	4.35378E-07	-	-	-
26.62	2.19584E-06	4.63052E-07	-	-	-
28.27	2.5492E-06	5.27272E-07	-	-	-
29.88	2.82992E-06	5.9014E-07	-	-	-
31.55	3.14347E-06	6.47592E-07	-	-	-
32.88	3.61844E-06	7.50015E-07	-	-	-
34.00	3.74256E-06	8.3469E-07	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



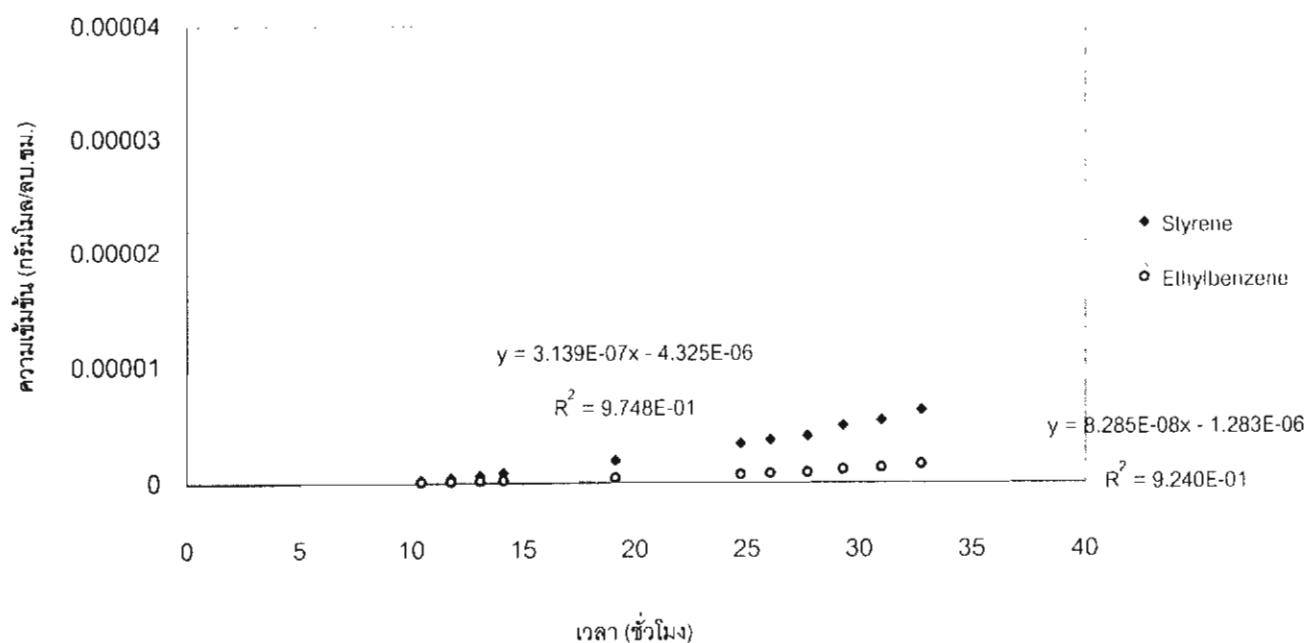
ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $6.62E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $2.03E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นตั้งป้อน 1.0 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
10.43	2.62451E-07	1.19839E-07	-	-	-
11.77	4.42379E-07	1.52626E-07	-	-	-
13.07	6.46631E-07	1.8782E-07	-	-	-
14.12	8.69209E-07	2.27976E-07	-	-	-
19.12	1.91246E-06	4.27256E-07	-	-	-
24.72	3.37354E-06	7.12264E-07	-	-	-
26.03	3.67808E-06	7.87615E-07	-	-	-
27.70	4.01378E-06	8.81013E-07	-	-	-
29.28	4.92492E-06	1.11699E-06	-	-	-
30.98	5.3824E-06	1.29221E-06	-	-	-
32.75	6.26022E-06	1.58895E-06	-	-	-
-	-	-	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



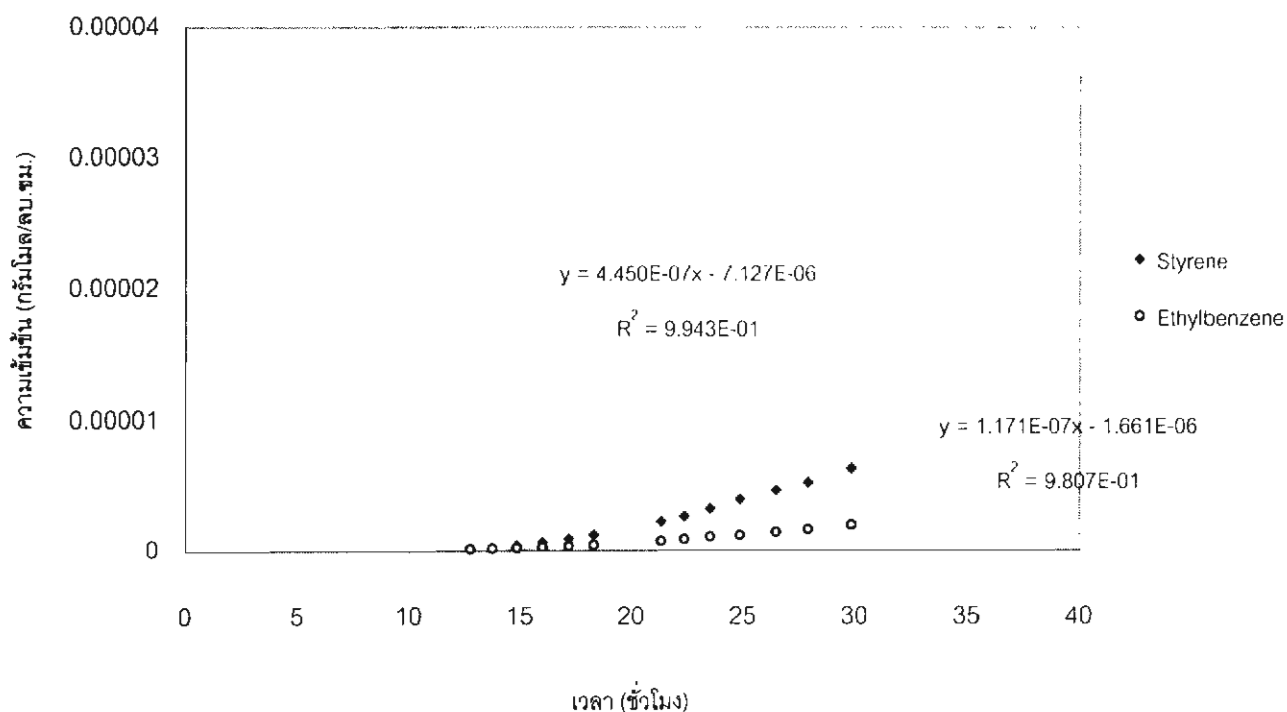
ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $1.04E-06$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $2.75E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นสิ่งป้อน 1.5 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
12.75	1.62991E-07	1.35932E-07	29.85	6.30187E-06	1.97412E-06
13.75	2.58953E-07	1.6902E-07	-	-	-
14.85	4.25053E-07	2.10079E-07	-	-	-
16	6.55794E-07	2.67983E-07	-	-	-
17.183333	9.4118E-07	3.45439E-07	-	-	-
18.3	1.22423E-06	4.24098E-07	-	-	-
21.316667	2.27515E-06	7.23966E-07	-	-	-
22.366667	2.67265E-06	8.70184E-07	-	-	-
23.516667	3.2321E-06	1.08796E-06	-	-	-
24.85	3.9788E-06	1.18783E-06	-	-	-
26.483333	4.64753E-06	1.42862E-06	-	-	-
27.916667	5.24163E-06	1.63061E-06	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



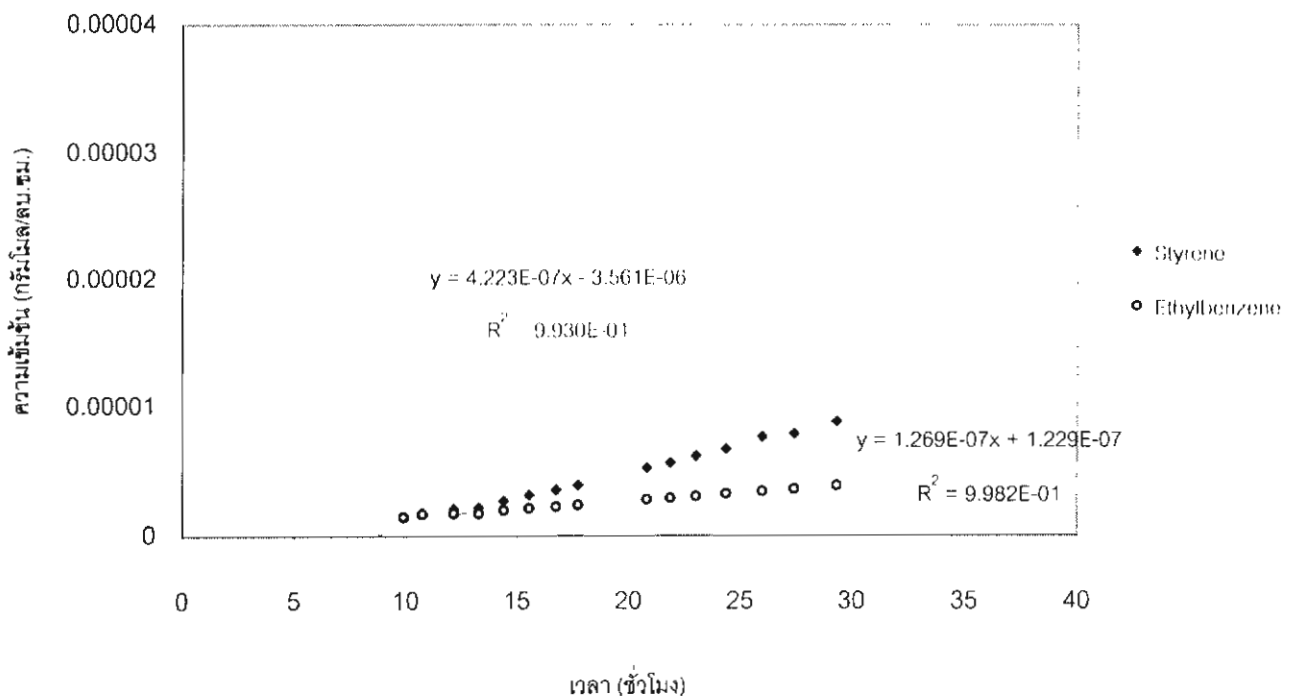
ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $1.48E-06$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $3.88E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นสิ่งป้อน 2.0 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
9.88	1.42032E-06	1.42095E-06	15.25	6.33554E-06	1.31784E-06
10.73	1.76785E-06	1.64535E-06	15.25	6.33554E-06	1.31784E-06
12.15	2.04707E-06	1.71844E-06	15.70	6.81639E-06	1.45697E-06
13.27	2.15769E-06	1.70701E-06	25.97	7.6365E-06	3.4136E-06
14.38	2.68015E-06	1.95547E-06	27.40	7.85475E-06	3.57964E-06
15.53	3.13014E-06	2.1155E-06	29.32	8.80941E-06	3.87864E-06
16.73	3.54647E-06	2.24529E-06	-	-	-
17.72	3.92265E-06	2.35223E-06	-	-	-
20.80	5.21913E-06	2.77846E-06	-	-	-
21.85	5.62714E-06	2.89472E-06	-	-	-
23.00	6.15409E-06	3.04467E-06	-	-	-
24.35	6.68788E-06	3.24109E-06	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



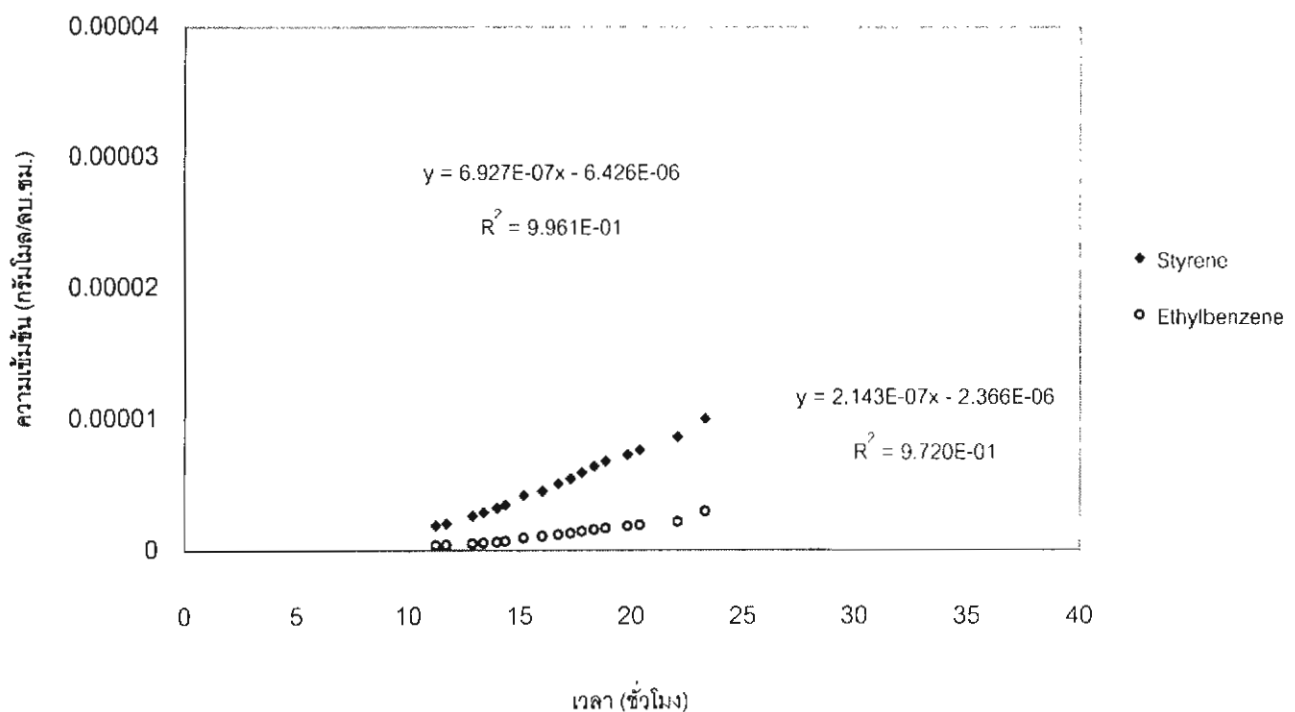
ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $1.40E-06$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $4.21E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ผลการทดลองของ Styrene-ethylbenzene mixture ที่ความเข้มข้นสิ่งป้อน 2.0 M (each)

เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)		เวลา (ชั่วโมง)	ความเข้มข้น (gmol/cc.)	
	Styrene	Ethylbenzene		Styrene	Ethylbenzene
11.22	1.8893E-06	3.86498E-07	18.83	6.77918E-06	1.66956E-06
11.70	2.04557E-06	4.07855E-07	19.82	7.26365E-06	1.82522E-06
12.87	2.60751E-06	5.01103E-07	20.37	7.60901E-06	1.90103E-06
13.37	2.88857E-06	5.46975E-07	22.07	8.59245E-06	2.16302E-06
13.97	3.21594E-06	6.11346E-07	23.30	9.99089E-06	2.95894E-06
14.35	3.46983E-06	6.66392E-07	-	-	-
15.17	4.16406E-06	9.30645E-07	-	-	-
16.00	4.48876E-06	1.05713E-06	-	-	-
16.72	5.06186E-06	1.18226E-06	-	-	-
17.27	5.45704E-06	1.29236E-06	-	-	-
17.78	5.8932E-06	1.42035E-06	-	-	-
18.33	6.36917E-06	1.5527E-06	-	-	-

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มข้นด้าน Receiving กับเวลา



ค่าฟลักซ์ของ Styrene = $2.30E-06$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

ค่าฟลักซ์ของ Ethylbenzene = $7.11E-07$ โมล/(ตร.ซม.-ชั่วโมง)

3.6 บทวิจารณ์

3.6.1 การแพร่ผ่านเยื่อแผ่นที่อยู่ในรูปของโซเดียมไอออนที่อุณหภูมิ 25 °C

ผลการทดลองที่แสดงอยู่ในหน้าที่ 14-26 เป็นการทดสอบการแพร่ของสไตรีน เอทิลเบนซีน และไซโคลเฮกซีน ผ่านเยื่อแผ่นเมื่อสิ่งป้อนเป็นสารประกอบเดี่ยวละลายในไอโซออกเทนที่ความเข้มข้นต่างๆ ตารางที่ 1 แสดงค่าฟลักซ์ของสารประกอบเหล่านี้ สำหรับผลการทดลองที่สิ่งป้อนเป็นอะโรมาติกส์ผสมระหว่างสไตรีนและเอทิลเบนซีนนั้นแสดงอยู่ในหน้าที่ 27-30 ทั้งนี้ ค่าฟลักซ์ของสไตรีนและเอทิลเบนซีนที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงอยู่ในตารางที่ 2

ตารางที่ 1 แสดงค่าฟลักซ์ของสไตรีน เอทิลเบนซีน และไซโคลเฮกซีนผ่านเยื่อแผ่นที่อยู่ในรูปของโซเดียมไอออน ที่อุณหภูมิ 25 °C ($\text{mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$) จากสิ่งป้อนองค์ประกอบเดี่ยว

สารประกอบ	ความเข้มข้น (M)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
เอทิลเบนซีน	4.93E-7	6.70E-7	7.15E-7	1.12E-6
สไตรีน	6.96E-7	6.92E-7	7.45E-7	8.68E-7
ไซโคลเฮกซีน	1.51E-9	2.15E-9	2.45E-9	3.65E-9

ตารางที่ 2 แสดงค่าฟลักซ์ของสไตรีนและเอทิลเบนซีน ผ่านเยื่อแผ่นที่อยู่ในรูปของโซเดียมไอออน ที่อุณหภูมิ 25 °C ($\text{mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$) จากสิ่งป้อนองค์ประกอบผสม

สารประกอบ	ความเข้มข้น (M)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
เอทิลเบนซีน	6.79E-7	6.79E-7	7.45E-7	9.12E-7
สไตรีน	8.24E-7	8.39E-7	1.02E-6	1.21E-6

กลไกการแพร่ของสไตรีนและเอทิลเบนซีนผ่านเยื่อแผ่นที่อยู่ในรูปของโซเดียมไอออน เป็นกลไกการละลาย-การแพร่ (Solution-Diffusion) โดยไม่มีการถ่ายโอนมวลแบบเฟซิลิตเกิดขึ้นเนื่องจากโซเดียมไอออนไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับอะโรมาติกส์ได้ จากข้อมูลที่แสดงในตารางทั้งสองจะเห็นว่าค่าฟลักซ์ของสไตรีนและเอทิลเบนซีนจากสิ่งป้อนที่เป็นของผสมมีค่าสูงกว่าค่า ฟลักซ์ของอะโรมาติกส์ทั้งสองที่สิ่งป้อนประกอบด้วยอะโรมาติกส์เพียงชนิดเดียว เนื่องจากเยื่อแผ่นที่ใช้ในการทดสอบคือ Crosslinked-Poly(sulfonated styrene) มีลักษณะเป็นโครงร่างตาข่ายและมีสูตรโครงสร้างทางเคมีใกล้เคียงกับ poly(styrene) ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเยื่อแผ่นเกิดการพองตัว (Swelling) ขึ้นเนื่องจากโมเลกุลของอะโรมาติกส์ที่แพร่เข้าไปแทรกในโครงร่างตาข่ายโพลีเมอร์ ในกรณีที่สิ่งป้อนเป็นของผสมนั้น ความเข้มข้นโดยรวมของอะโรมาติกส์ในสิ่งป้อนสูงกว่าเมื่อสิ่งป้อนประกอบด้วยอะโรมาติกส์เพียงชนิดเดียว ดังนั้น เยื่อแผ่นจึงเกิดการพองตัวได้มากกว่า การพองตัวของเยื่อแผ่นดังกล่าวนี้ส่งผลให้ค่าการละลายและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

ของอะโรมาติกส์มีค่าสูงขึ้น จึงส่งผลให้ค่าฟลักซ์ของอะโรมาติกส์ผสมสูงกว่า สำหรับการถ่ายโอนมวลที่มีกลไกเป็นแบบการละลาย-การแพร่ นั้น ค่าฟลักซ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารในสิ่งป้อนเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าฟลักซ์ที่ความเข้มข้นของอะโรมาติกส์ 1.5 และ 2.0 โมล/ลิตร เพิ่มขึ้นจากที่ความเข้มข้น 0.5 และ 1.0 โมล/ลิตร อย่างชัดเจน สาเหตุของปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้อาจอธิบายได้ด้วยการพองตัวของเยื่อแผ่นดังที่ได้กล่าวมาแล้ว นั่นคือ เมื่อความเข้มข้นของอะโรมาติกส์เพิ่มมากขึ้น การพองตัวของเยื่อแผ่นจะเพิ่มมากขึ้นด้วยเช่นกัน

สำหรับกลไกการแพร่ของไฮโดรเจนผ่านเยื่อแผ่นในรูปโซเดียมเป็นแบบการละลาย-การแพร่ เช่นเดียวกับกับสไตรีนและเอทิลเบนซีน อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าไฮโดรเจนมีค่าฟลักซ์ต่ำกว่าสไตรีนและเอทิลเบนซีนเป็นอย่างมาก เนื่องจากขนาดโมเลกุลของไฮโดรเจนจะมีความใกล้เคียงกันกับของสไตรีนและเอทิลเบนซีน ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของไฮโดรเจนผ่านเยื่อแผ่นจึงไม่น่าที่จะแตกต่างไปจากของสไตรีนและเอทิลเบนซีนมากนัก ดังนั้น การที่ฟลักซ์ของไฮโดรเจนมีค่าต่ำกว่าของอะโรมาติกส์ทั้งสองนั้นน่าจะมีสาเหตุมาจากไฮโดรเจนมีค่าการละลายในเยื่อแผ่นต่ำ

ส่วนงานวิจัยที่ทำโดย C. A. Koval และคณะ (1) ซึ่งใช้เยื่อแผ่น Nafion[®] ในการทดสอบนั้น ค่าฟลักซ์ของสไตรีนผ่านเยื่อแผ่นในรูปโซเดียมไอออนมีค่าเท่ากับ 3.96×10^{-8} mol/cm².hr และฟลักซ์ของเอทิลเบนซีนคือ 1.19×10^{-8} mol/cm².hr ที่ความเข้มข้นของการทดสอบ 1 โมล/ลิตร อย่างไรก็ตาม เยื่อแผ่น Nafion[®] นั้นมีความหนา 200 μ m ในขณะที่เยื่อแผ่นที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความหนาถึง 650 μ m นั่นคือหนากว่าเยื่อแผ่น Nafion[®] 3.25 เท่า ดังนั้นการเปรียบเทียบว่าเยื่อแผ่นชนิดใดมีค่า permeability ของอะโรมาติกส์สูงกว่ากันจึงจำเป็นต้องนำความหนามาพิจารณาร่วมด้วย เมื่อนำความหนาของเยื่อแผ่นแต่ละชนิดมาคูณกับค่าฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นและนำค่าความเข้มข้นของอะโรมาติกส์ในสารป้อนมาหารค่าฟลักซ์จะทำให้ได้ค่า permeability ซึ่งสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ดังแสดงโดยตารางที่ 3

ตารางที่ 3 เปรียบเทียบค่า permeability ของสไตรีนและเอทิลเบนซีนของเยื่อแผ่นที่มีโซเดียมไอออนเป็นองค์ประกอบ (mol cm cm³ mol⁻¹ cm⁻² hr⁻¹)

สารประกอบ	งานวิจัยนี้	C.A.Koval และคณะ (1)
เอทิลเบนซีน	1.59×10^{-1}	2.38×10^{-7}
สไตรีน	1.96×10^{-1}	7.92×10^{-7}

ค่า permeability ของสไตรีนและเอทิลเบนซีนที่ได้จากงานวิจัยนี้มีค่าสูงกว่าที่รายงานโดย C. A. Koval (1) เป็นอย่างมาก สาเหตุสำคัญที่ทำให้ permeability ที่ได้จาก Poly(sulfonated styrene) มีค่าสูงกว่า permeability ของ Nafion[®] นั้น คาดว่าเนื่องจากความแตกต่างระหว่างโครงสร้างทั้งทางเคมีและกายภาพของเยื่อแผ่นทั้งสอง เนื่องจากเยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) นั้นมีโครงสร้างหลักคือ poly(styrene) ซึ่งอะโรมาติกส์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีค่าการละลายในโพลีเมอร์ชนิดนี้สูง การถ่ายโอนมวลโดยกลไก

การละลาย-การแพร่จึงเกิดขึ้นได้มากตามไปด้วย ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การแยก (Separation factor) หรืออัตราส่วนระหว่างสไตรีนฟลักซ์ต่อเอทิลเบนซีนฟลักซ์ที่ได้จากงานวิจัยนี้นั้นมีค่าประมาณ 1 นั่นคือสไตรีนและเอทิลเบนซีนมีความสามารถในการแพร่ผ่านเยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) เท่าๆ กัน

การถ่ายโอนมวลโดยกลไกการละลาย-การแพร่ของสไตรีนถูกศึกษาเพิ่มเติมโดยการใส่ poly(pyrrole) เข้าไปในเยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) โดย poly(pyrrole) นั้นเป็นโพลิเมอร์ที่มีประจุเป็นบวกและต้องการประจุลบเพื่อทำให้ประจุรวมเป็นศูนย์หรือมีความเป็นกลางทางประจุนั่นเอง ดังนั้น poly(pyrrole) จึงเข้าไปอยู่ในส่วนที่เป็น sulfonated group ของ poly(sulfonated styrene) และขัดขวางการถ่ายโอนสไตรีนผ่านเยื่อแผ่นในส่วนที่มีขั้ว จากการทดสอบการแพร่ของสไตรีนผ่านเยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) ที่ประกอบด้วย poly(pyrrole) โดยใช้สิ่งป้อนคือสไตรีนเข้มข้น 2 โมล/ลิตร พบว่าฟลักซ์ของสไตรีนมีค่าเท่ากับ $7.34 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2 \cdot \text{hr}$ ซึ่งต่ำกว่าฟลักซ์ที่ได้เมื่อไม่มี poly(pyrrole) อยู่ในเยื่อแผ่นประมาณ 40 เปอร์เซ็นต์ การที่สไตรีนยังสามารถแพร่ผ่านเยื่อแผ่นได้นี้แสดงให้เห็นว่าสไตรีนส่วนหนึ่งแพร่ผ่านเยื่อแผ่นในส่วนที่เป็น backbone คือ poly(styrene)

3.4.2 การแพร่ผ่านเยื่อแผ่นที่อยู่ในรูปของซิลเวอร์ไอออนที่อุณหภูมิ 25 °C

ผลการทดลองที่แสดงอยู่ในหน้าที่ 31-45 เป็นการทดสอบการแพร่ของสไตรีน เอทิลเบนซีน และไซโคลเฮกซีน ผ่านเยื่อแผ่นเมื่อสิ่งป้อนเป็นสารประกอบเดียวละลายในไอโซออกเทนที่ความเข้มข้นต่างๆ ตารางที่ 4 แสดงค่าฟลักซ์ของสารประกอบเหล่านี้ ส่วนตารางที่ 5 แสดงค่าฟลักซ์ของสไตรีนและเอทิลเบนซีนเมื่อสิ่งป้อนเป็นสารประกอบผสมของอะโรมาติกส์สองชนิดนี้ที่ความเข้มข้นต่างๆ ตามผลการทดลองหน้าที่ 46-50

ตารางที่ 4 แสดงค่าฟลักซ์ของสไตรีน เอทิลเบนซีน และไซโคลเฮกซีนผ่านเยื่อแผ่นที่อยู่ในรูปของซิลเวอร์ไอออน ที่อุณหภูมิ 25 °C ($\text{mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$) จากสิ่งป้อนองค์ประกอบเดียว

สารประกอบ	ความเข้มข้น (M)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
เอทิลเบนซีน	1.14E-6	1.24E-6	2.21E-6	3.51E-6
สไตรีน	3.03E-6	3.83E-6	4.48E-6	6.84E-6
ไซโคลเฮกซีน	1.54E-8	3.20E-8	4.64E-8	5.56E-8

ตารางที่ 5 แสดงค่าฟลักซ์ของสไตรีนและเอทิลเบนซีน ผ่านเยื่อแผ่นที่อยู่ในรูปของซิลเวอร์ไอออน ที่อุณหภูมิ 25 °C ($\text{mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$) จากสิ่งป้อนองค์ประกอบผสม

สารประกอบ	ความเข้มข้น (M)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
เอทิลเบนซีน	9.65E-7	9.73E-7	1.46E-6	2.05E-6
สไตรีน	1.79E-6	1.92E-6	3.23E-6	4.80E-6

การแพร่ของอะโรมาติกส์ผ่านเยื่อแผ่นในรูปซิลเวอร์ไอออนมีกลไกการถ่ายเทมวลที่เกิดขึ้นพร้อมกัน 2 กลไกคือการถ่ายโอนมวลแบบการละลาย-การแพร่และการถ่ายโอนมวลแบบแฟซิลิเทต โดยเห็นได้จาก ค่าฟลักซ์ที่สูงกว่าค่าฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นในรูปโซเดียมไอออน เมื่อพิจารณาการทดสอบการแพร่สำหรับสิ่งป้อนที่ประกอบด้วยอะโรมาติกส์ชนิดเดียวพบว่าอัตราส่วนระหว่างฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นในรูปซิลเวอร์ไอออนต่อค่าฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นในรูปโซเดียมไอออนมีค่าอยู่ในช่วง 4-8 สำหรับสไตรีนและ 2-3 สำหรับเอทิลเบนซีน สำหรับสิ่งป้อนที่ประกอบด้วยอะโรมาติกส์ผสมนั้น อัตราส่วนระหว่างค่าฟลักซ์ของเยื่อแผ่นทั้งสองชนิดนั้นน้อยกว่าที่เกิดขึ้นเมื่อสิ่งป้อนประกอบด้วยอะโรมาติกส์ชนิดเดียว นั่นคือ ฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นในรูปซิลเวอร์ไอออนเพิ่มขึ้นเพียง 2.1-4 เท่าสำหรับสไตรีน และ 1.4-2.2 เท่าสำหรับเอทิลเบนซีนเมื่อเปรียบเทียบกับค่าฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน ตัวอย่างเช่นที่ความเข้มข้น 1.0 โมล/ลิตร ค่าฟลักซ์ของสไตรีนเพิ่มจาก 8.39×10^{-7} mol/cm².hr เป็น 1.92×10^{-6} mol/cm².hr หรือเพิ่มขึ้นประมาณ 2.3 เท่า ส่วนค่าฟลักซ์ของเอทิลเบนซีนเพิ่มขึ้นจาก 6.78×10^{-7} mol/cm².hr เป็น 9.73×10^{-7} mol/cm².hr ซึ่งเป็นการเพิ่มขึ้นเพียง 1.4 เท่า การที่ค่าฟลักซ์ของอะโรมาติกส์เพิ่มขึ้นในอัตราส่วนที่น้อยกว่าเมื่อสิ่งป้อนประกอบด้วยอะโรมาติกส์สองชนิดนี้น่าจะมีสาเหตุมาจากการที่ปริมาณซิลเวอร์ไอออนในเยื่อแผ่นมีค่าคงที่ แต่เนื่องจากทั้งสไตรีนและเอทิลเบนซีนสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับซิลเวอร์ไอออนในเยื่อแผ่นได้ ดังนั้น การถ่ายโอนมวลโดยกลไกแฟซิลิเทตสำหรับอะโรมาติกส์แต่ละชนิดจึงลดลง

ถึงแม้ว่าอัตราส่วนระหว่างฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นรูปซิลเวอร์ไอออนต่อฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นรูปโซเดียมไอออนมีค่าต่ำ แต่เมื่อพิจารณาถึงฟลักซ์ที่เพิ่มขึ้นจากการถ่ายโอนมวลผ่านกลไกแฟซิลิเทตแล้ว จะพบว่าฟลักซ์ที่เกิดจากการถ่ายโอนมวลโดยกลไกนี้มีค่าสูงพอสมควร ฟลักซ์ที่เกิดขึ้นจากการถ่ายโอนมวลแบบแฟซิลิเทตนี้สามารถคำนวณได้จากการนำฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นรูปซิลเวอร์ไอออนลบออกด้วยฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นรูปโซเดียมไอออน จากตารางที่ 2 และ 5 จะเห็นได้ว่าค่าฟลักซ์ที่เกิดจากการถ่ายโอนมวลผ่านกลไกแฟซิลิเทตที่ได้จากเยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) มีค่าสูงคือมีค่าอยู่ในช่วง 2.53×10^{-7} ถึง 1.14×10^{-6} mol cm⁻² hr⁻¹ สำหรับเอทิลเบนซีน และ 9.73×10^{-7} ถึง 3.60×10^{-6} mol cm⁻² hr⁻¹ สำหรับสไตรีน ดังนั้น การถ่ายโอนมวลแบบแฟซิลิเทตในเยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) จึงน่าที่จะอยู่ในช่วงที่เป็น diffusion-limited นั่นคือ Damkohler number มีค่าสูง อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปแล้วนั้น การถ่ายโอนมวลในช่วงที่เป็น diffusion-limited นี้ จะมีค่าอัตราส่วนระหว่างฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นรูปซิลเวอร์ไอออน (ฟลักซ์จากการถ่ายโอนมวลแบบแฟซิลิเทตรวมกับฟลักซ์จากการถ่ายโอนมวลแบบการละลาย-การแพร่) ต่อฟลักซ์จากการถ่ายโอนมวลแบบการละลาย-การแพร่ ที่มีค่าสูงกว่า 10 (8) กระนั้น ผลจากงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าถึงแม้ค่าอัตราส่วนดังกล่าวจะต่ำ การถ่ายโอนมวลโดยกลไกแฟซิลิเทตยังอาจอยู่ในช่วง diffusion-limited แต่เนื่องจาก ฟลักซ์ที่เกิดจากการถ่ายโอนมวลผ่านกลไกการละลาย-การแพร่มีค่าสูงมาก ดังนั้น ถึงแม้ค่าฟลักซ์จากการถ่ายโอนมวลแบบแฟซิลิเทตจะสูงก็ตาม ค่าอัตราส่วนระหว่างฟลักซ์ดังกล่าวจะยังคงมีค่าค่อนข้างต่ำ

ผลของการถ่ายโอนมวลแบบการละลาย-การแพร่ที่มีต่อฟลักซ์โดยรวมยังศึกษาได้จากการพิจารณาอัตราส่วนระหว่างฟลักซ์ของไซโคลเฮกซีนที่ได้จากเยื่อแผ่นในรูปซิลเวอร์ไอออนต่อฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นในรูป

โซเดียมซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 10.2-18.9 ถึงแม้ฟลักซ์ของไฮโดรเจนที่ได้จากเยื่อแผ่นในรูปซิลเวอร์จะมีค่าต่ำกว่าฟลักซ์ของสไตรีนและเอทิลเบนซีนประมาณ 100 เท่า แต่ฟลักซ์ของไฮโดรเจนที่เกิดกลไกการละลาย-การแพร่มีค่าต่ำกว่าฟลักซ์ของสไตรีนและเอทิลเบนซีน 300-400 เท่า การที่การถ่ายโอนมวลผ่านกลไกการละลาย-การแพร่มีค่าต่ำนี้ ทำให้ผลจากการถ่ายโอนมวลโดยกลไกแฟซิลิตีเตดเด่นชัดขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น ไฮโดรเจนยังมีค่าคงที่สมดุลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับซิลเวอร์ไอออนที่สูงกว่าสไตรีนและเอทิลเบนซีน (9) ซึ่งอาจเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ฟลักซ์ของไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจากฟลักซ์ของเยื่อแผ่นรูปโซเดียมในอัตราส่วนที่สูงกว่าของสไตรีนและเอทิลเบนซีน อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าสังเกตว่าฟลักซ์ที่เกิดจากการถ่ายโอนมวลโดยกลไกแฟซิลิตีเตดมีค่าประมาณ 3×10^{-8} ถึง 5×10^{-8} mol cm² hr⁻¹ ซึ่งต่ำกว่าของสไตรีนและเอทิลเบนซีน การที่ฟลักซ์ที่เกิดจากกลไกแฟซิลิตีเตดมีค่ามากหรือน้อยตามฟลักซ์ที่เกิดขึ้นโดยการถ่ายโอนมวลโดยกลไกการละลาย-การแพร่ชี้ให้เห็นว่าการแพร่ของโมเลกุลผ่านเยื่อแผ่นโดยการละลาย-การแพร่เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อการถ่ายโอนมวลแบบแฟซิลิตีเตด เหตุผลที่อาจเป็นไปได้ประการหนึ่งคือหากกลไกการถ่ายโอนมวลผ่านกลไกแฟซิลิตีเตดเกิดขึ้นโดยการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างซิลเวอร์ไอออนกับอะโรมาติกส์หรืออัลคีนสลับกับการแพร่ของสารประกอบดังกล่าวที่เกิดขึ้นระหว่างซิลเวอร์ 2 ตำแหน่ง การละลาย-การแพร่ที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วย่อมเป็นการเพิ่มอัตราการถ่ายโอนมวลโดยกลไกแฟซิลิตีเตดด้วยเช่นกัน ทั้งนี้ การเกิดปฏิกิริยาผันกลับระหว่างซิลเวอร์กับอะโรมาติกส์หรืออัลคีนจะต้องเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วด้วยเช่นกัน

สำหรับงานวิจัยที่ทำโดย C. A. Koval และคณะ (1) ซึ่งใช้เยื่อแผ่น Nafion[®] ในการทดสอบนั้น ค่าฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นในรูปซิลเวอร์เพิ่มขึ้นจากค่าฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นในรูปโซเดียมประมาณ 15-260 เท่า ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการถ่ายโอนมวลโดยกลไกแฟซิลิตีเตดผ่าน Nafion[®] น้อยในช่วง diffusion-limited แต่ความสามารถในการแพร่ของสไตรีนและเอทิลเบนซีนผ่าน Nafion[®] จะต่ำกว่า poly(sulfonated styrene) ที่พบโดยงานวิจัยนี้ ตัวอย่างเช่นเมื่อสิ่งป้อนประกอบด้วยอะโรมาติกส์ผสมคือสไตรีนและเอทิลเบนซีนความเข้มข้นอย่างละ 1 โมล/ลิตร คณะผู้วิจัยรายงานค่าฟลักซ์ของสไตรีนผ่านเยื่อแผ่นในรูปซิลเวอร์ไอออนมีค่าเท่ากับ 3.96×10^{-6} mol/cm² hr และฟลักซ์ของเอทิลเบนซีนคือ 2.16×10^{-7} mol/cm² hr การเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถทำได้เช่นเดียวกับที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ผ่านมาคือนำความหนาของเยื่อแผ่นแต่ละชนิดมาคูณกับค่าฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นและนำค่าความเข้มข้นของอะโรมาติกส์ในสารป้อนมาหารค่าฟลักซ์ซึ่งจะได้ค่า permeability และสามารถนำมาเปรียบเทียบกับค่า permeability ของอะโรมาติกส์ที่ได้จากงานวิจัยนี้ได้ดังแสดงโดยตารางที่ 6

ตารางที่ 6 เปรียบเทียบค่า permeability ของสไตรีนและเอทิลเบนซีนของเยื่อแผ่นที่มีซิลเวอร์ไอออนเป็นองค์ประกอบ (mol cm cm³ mol⁻¹ cm⁻² hr⁻¹)

สารประกอบ	งานวิจัยนี้	C. A. Koval และคณะ (1)
เอทิลเบนซีน	2.28×10^{-1}	4.32×10^{-6}
สไตรีน	4.49×10^{-1}	7.92×10^{-6}

จากตารางจะเห็นได้ว่าค่า permeability ของอะโรมาติกส์ของเยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) มีค่าสูงกว่าของ Nafion[®] เป็นอย่างมากเช่นเดียวกับที่พบกับเยื่อแผ่นในรูปโซเดียม ทั้งนี้จะเกิดจากการที่ poly(sulfonated styrene) มีการถ่ายโอนมวลโดยกลไกการละลาย-การแพร่สูงมาก ยิ่งไปกว่านั้น เยื่อแผ่นชนิดนี้ยังมีค่าความจุไอออน (Ion-exchange capacity) เท่ากับ 2.2 meq/g ซึ่งสูงกว่าของ Nafion[®] ซึ่งมีค่า Ion-exchange capacity เพียง 0.9 meq/g นั่นคือ poly(sulfonated styrene) จะมีปริมาณตัวพามากกว่า Nafion[®] นั่นเอง

นอกจากนี้ C. A. Koval และคณะยังพบว่า separation factor (อัตราส่วนระหว่างฟลักซ์ของสไตรีนต่อฟลักซ์ของเอทิลเบนซีน) มีค่าสูงถึง 18 ในขณะที่เยื่อแผ่นที่ใช้ในงานวิจัยนี้ให้ค่า separation factor อยู่ในช่วง 2-3 เท่านั้น สาเหตุสำคัญประการหนึ่งที่ทำให้เยื่อแผ่น Nafion[®] มีค่า separation factor สูงนั้น เนื่องจากสไตรีนมีความสามารถในการเกิดสารประกอบกับซิลเวอร์ไอออนได้ดีกว่าเอทิลเบนซีน เมื่อสิ่งป้อนประกอบด้วยอะโรมาติกส์ทั้งสองชนิดจึงเกิดการถ่ายโอนมวลแบบแข่งขัน (competitive transport) ขึ้นระหว่างสไตรีนและเอทิลเบนซีน แต่การแข่งขันนี้กลับไม่เกิดขึ้นกับเยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ทั้งนี้อาจเกิดจากการที่เยื่อแผ่นชนิดนี้มีความจุไอออนสูง ซึ่งหากการถ่ายโอนมวลแบบแข่งขันในเยื่อแผ่น Nafion[®] เกิดจากการที่ซิลเวอร์ไอออนส่วนใหญ่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับสไตรีนและเหลือเพียงส่วนน้อยที่ทำปฏิกิริยากับเอทิลเบนซีน ดังนั้น การที่เยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) มีซิลเวอร์ไอออนอยู่เป็นจำนวนมากจึงทำให้ไม่เกิดการถ่ายโอนมวลแบบแข่งขันที่อาจมีสาเหตุมาจากปริมาณตัวพา ความเป็นไปได้อีกประการที่ทำให้ไม่เกิดการถ่ายโอนมวลแบบแข่งขันขึ้นในเยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) คือความแตกต่างระหว่าง morphology ของเยื่อแผ่นชนิดนี้กับเยื่อแผ่น Nafion[®] เยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีโครงสร้างที่มีการเชื่อมขวาง การกระจายตัวของซิลเวอร์ไอออนนั้นเป็นไปอย่างทั่วถึง ในขณะที่ซิลเวอร์ไอออนในเยื่อแผ่น Nafion[®] นั้นรวมกลุ่มกันอยู่เป็น cluster ขนาดประมาณ 40 อังสตรอม (10) โดย cluster เหล่านี้เชื่อมถึงกันด้วยช่องว่างขนาดประมาณ 10 อังสตรอม ดังนั้น หากสไตรีนเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับซิลเวอร์ไอออนในบริเวณช่องว่างดังกล่าว ก็จะส่งผลให้เกิดการกีดกันการแพร่ของเอทิลเบนซีนเข้าไปยัง cluster ซึ่งมีซิลเวอร์ไอออนอยู่เป็นจำนวนมากได้ การแพร่ของเอทิลเบนซีนผ่านกลไกแพชลิเทตจึงลดลงเป็นอย่างมาก ทำให้เยื่อแผ่น Nafion[®] สามารถแยกสไตรีนออกจากเอทิลเบนซีนได้เป็นอย่างดี ในทางตรงกันข้าม การที่ซิลเวอร์ไอออนในเยื่อแผ่น poly(sulfonated styrene) กระจายตัวอยู่ทั่วไปภายในเยื่อแผ่นทำให้ไม่เกิดการบดบังการเข้าถึงซิลเวอร์ไอออนของเอทิลเบนซีนโดยสไตรีน

3.4.3 การแพร่ผ่านเยื่อแผ่นที่อุณหภูมิ 10 °C

ค่าฟลักซ์ของสไตรีนและเอทิลเบนซีนผ่านเยื่อแผ่นที่อุณหภูมิ 10 °C แสดงโดยตารางที่ 7 และ 8

ตารางที่ 7 แสดงค่าฟลักซ์ของสไตรีนและเอทิลเบนซีน ผ่านเยื่อแผ่นที่อยู่ในรูปของโซเดียมไอออน ที่อุณหภูมิ 10 °C ($\text{mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$) จากสิ่งป้อนองค์ประกอบผสม

สารประกอบ	ความเข้มข้น (M)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
เอทิลเบนซีน	1.67E-7	2.01E-7	2.15E-7	3.00E-7
สไตรีน	2.49E-7	3.20E-7	3.48E-7	3.75E-7

สำหรับเยื่อแผ่นในรูปโซเดียม นั้น เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับค่าฟลักซ์ที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิ 25 °C พบว่าการลดอุณหภูมิทำให้การแพร่ของอะโรมาติกส์ผ่านเยื่อแผ่นลดลง โดยฟลักซ์ของทั้งสไตรีนและเอทิลเบนซีนผ่านเยื่อแผ่นรูปโซเดียมมีค่าลดลงประมาณ 3-4 เท่า

ตารางที่ 8 แสดงค่าฟลักซ์ของสไตรีนและเอทิลเบนซีน ผ่านเยื่อแผ่นที่อยู่ในรูปของซิลเวอร์ไอออน ที่อุณหภูมิ 10 °C ($\text{mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$) จากสิ่งป้อนองค์ประกอบผสม

สารประกอบ	ความเข้มข้น (M)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
เอทิลเบนซีน	2.03E-7	2.75E-7	3.88E-7	5.66E-7
สไตรีน	6.62E-7	1.04E-6	1.48E-6	1.85E-6

สำหรับการแพร่ของอะโรมาติกส์ผ่านเยื่อแผ่นในรูปซิลเวอร์นั้น เมื่อเทียบกับผลที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิ 25 °C นั้นผลปรากฏว่าอุณหภูมิส่งผลให้ฟลักซ์ของเอทิลเบนซีนลดลงประมาณ 3-5 เท่า ในขณะที่ฟลักซ์ของสไตรีนลดลงเพียง 2-3 เท่า เนื่องจากฟลักซ์ของสไตรีนลดลงในอัตราส่วนที่น้อยกว่าฟลักซ์ของเอทิลเบนซีน ดังนั้น ค่า separation factor ที่อุณหภูมิ 10 °C จึงสูงกว่าที่ 25 °C เล็กน้อย นั่นคือ separation factor ที่อุณหภูมิ 10 °C มีค่าประมาณ 3-4 ในขณะที่ separation factor ที่อุณหภูมิ 25 °C มีค่าประมาณ 2

เมื่อทำการเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นรูปซิลเวอร์ต่อฟลักซ์ที่ได้จากเยื่อแผ่นรูปโซเดียมที่อุณหภูมิ 10 °C และ 25 °C จะพบว่าอัตราส่วนดังกล่าวของเอทิลเบนซีนมีค่าใกล้เคียงกันทั้งสองอุณหภูมิ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการลดอุณหภูมิจึงทำให้ฟลักซ์ที่ได้จากกลไกการละลาย-การแพร่ของเอทิลเบนซีนลดลงในอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกับฟลักซ์ที่ได้จากกลไกแพซิเลต แต่อัตราส่วนค่าฟลักซ์ดังกล่าวของสไตรีนที่อุณหภูมิ 10 °C จะมีค่าประมาณ 2.7-5 ซึ่งสูงกว่าอัตราส่วนที่อุณหภูมิ 25 °C เล็กน้อย ดังนั้น อุณหภูมิจึงทำให้การถ่ายโอนสไตรีนผ่านกลไกการละลาย-การแพร่ลดลงมากกว่าการถ่ายโอนมวลโดยกลไกแพซิเลต

3.7 หนังสืออ้างอิง

1. C.A. Koval, T. Spontarelli, R.D. Noble, Styrene/ethylbenzene separation using facilitated transport through perfluorosulfonate ionomer membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989) 1020.
2. C.A. Koval, T. Spontarelli, P. Thoen, R.D. Noble, Swelling and thickness effects on the separation of styrene and ethylbenzene based on facilitated transport through ionomer membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 1116.
3. C.A. Koval, T. Spontarelli, Condensed phase facilitated transport of olefins through an ion exchange membrane, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 293.
4. P.M. Thoen, R.D. Noble, C.A. Koval, Unexpectedly large selectivities for olefin separations utilizing silver ion in ion-exchange membranes, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 1262.
5. S.L. Kohls, R.D. Noble, C.A. Koval, Effects of molecular structure and equivalent weight on facilitated transport of alkenes in Ag(I)-PFSI membranes, *J. Membr. Sci.*, 125 (1997) 61.
6. H.H. Funke, R.D. Noble, C.A. Koval, Separation of gaseous olefin isomers using facilitated transport membranes, *J. Membr. Sci.*, 82 (1993) 229.
7. M. Lopez, B. Kipling, H.L. Yeager, Exchange rates and water content of a cation exchange membrane in aprotic solvents, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 1120.
8. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 348.
9. C.D.M. Beverwijk, G.J.M. Van Der Kerk, A.J. Leusink, J.G. Noltes, Organosilver Chemistry, *Organometallic Chemical Review A*, 5 (1970) 215.
10. T.D., Gierke, G.E., Munn, F.C. Wilson, The morphology in Nafion perfluorinated membrane products as determined by wide- and small-angle X-ray studies, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19 (1981) 1687.

4. Output ที่ได้

ผู้วิจัยได้เขียนโครงร่างบทความวิจัยที่คาดว่าจะสามารถส่งไปเพื่อการพิจารณาตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Membrane Science ดังที่ได้แนบมาพร้อมกับรายงานฉบับนี้

ภาคผนวก
(Manuscript ของโครงการวิจัย)

Effect of solution-diffusion mass transfer on facilitated transport

A. Sungpet^{1,*}, A. Pimsert¹, R. Jiraratananon¹, and J.D. Way²

¹ Dept. Chem. Eng., King Mongkut's University of Technology Thonburi,
Bangkok 10140, Thailand

² Chem. Eng. & Petro. Refin. Dept., Colorado School of Mines, Golden,
CO 80401, USA.

Abstract

Permeation of ethylbenzene, styrene and cyclohexene through CR 61-CMP-447, a crosslinked-poly(sulfonated styrene), was investigated. The experiments performed with the Na⁺-form membrane showed that CR 61-CMP-447 was highly permeable to the aromatics and cyclohexene. An additional experiment was carried out with the Na⁺-form membrane incorporated with poly(pyrrole) and 2.0 M styrene as a feed. The presence of poly(pyrrole) resulted in a significant flux decline, suggesting that solution-diffusion transport also occurred in the ionic regions. As Ag⁺ ions were exchanged for Na⁺ ions, it was found that the solute flux attributed to the facilitated transport was proportional to the diffusional flux. This led to a hypothesis that a fast diffusion of solute between the carrier sites promoted the transport through the reactive pathway. The very high diffusional flux however limited the facilitation factor to below 10. In addition, under very high permeation through the solution-diffusion mechanism, the presence of Ag⁺ ions in the membrane could merely increase the styrene/ethylbenzene separation factor from 1.2-1.4 to 1.9-2.3. The low separation factor indicated that the competitive transport did not occur. An excess number of carriers in the membrane could suppress the competitive absorption of the aromatics. It was also possible that the homogeneous distribution of Ag⁺ ions in the

membrane might also be responsible for the unobserved competitive transport in CR 61-CMP-447.

Keywords : Facilitated transport membranes, Competitive transport, Crosslinked-poly (sulfonated styrene), Poly(pyrrole)

* Corresponding author. Tel.: +662-4709221-30; fax +662-4283534;

e-mail: anawat.sun@kmutt.ac.th

1. Introduction

Considerable research in separations of alkenes and aromatics through facilitated transport membranes containing Ag^+ has been done [1-7]. Based on the flux measurements carried out with single-component feed solutions, the separations of several bicomponent feeds are not likely. Nevertheless, unexpectedly large selectivities for the separation of certain unsaturated hydrocarbon mixtures were observed. The competitive facilitated transport of styrene and ethylbenzene through Ag^+ -Nafion[®] 117 was first reported by Koval et al. [1]. Although each component in the feed solution was able to complex with Ag^+ , the styrene/ethylbenzene separation factor of 36 was obtained for the feed containing 0.1 mol/l of each aromatic. In a subsequent study, the effect of permanently swelling of the membrane on the separation were explored [2]. The expansion of the cluster network allowed the membrane to absorb more water. The effective Ag^+ concentration in the membrane was reduced, which resulted in the lower facilitation of aromatic transport. The more open membrane structure also led to the higher permeation through solution-diffusion mechanism. As a consequence, the styrene/ethylbenzene separation factor decreased dramatically, that is, the effect of competitive transport was less pronounced. Koval et al. [3] also observed the enhancement of 1-hexene and 1,5-hexadiene transport rates across Nafion[®] 111 by factors of several hundred when Ag^+ was exchanged for Na^+ . An indepth-study of the separations of linear C_5 - C_{10} dienes from monoenes using hydrated Nafion[®] was performed by Thoen et al. [4]. Selectivities much larger than predicted from measurements involving single-component feed solutions were obtained. For the separation of 1,5-hexadiene from 1-hexene, the separation factor obtained from an equimolar, bicomponent experiment was 43, ten times higher than

the number predicted from the single-component experiments. It was found that fluxes of the solutes closely related to their concentrations in the membrane, clearly indicating that the large selectivity resulted from competitive absorption. It was however demonstrated that competitive absorption would not be observed for liquid membranes composed of aqueous salts. To explain the unexpected large separation factors for the diene/monoene mixtures, the complexation of dienes to two Ag^+ was proposed. Kohls et al. [5] reported further investigation into the effects of various properties of C_6 alkene and dienes, such as bond spacing and position, on their competitive permeation. Competitive transport through Nafion[®] was also observed with gas-phase olefins [6]. The competitive effect slightly increased the cis-2-butene/trans-2-butene selectivity from the ideal value of 1.4 calculated from pure gas fluxes to about 1.9-2.7, depending on the feed composition. Recently, absorption and transport experiments in Ag^+ -exchanged Neosepta[®] CM-1 suggested the transport through the membrane occurred predominantly through the 1:1 1,5-hexadiene/ Ag^+ complexation mechanism [7].

In present work, facilitated transport of styrene, ethylbenzene and cyclohexene through crosslinked-poly(sulfonated styrene) containing Ag^+ was investigated. The chemical structure and morphology of the membrane was different from Nafion[®] and led to intriguing results. The permeation through the crosslinked-poly(sulfonated styrene) incorporated with poly(pyrrole), a positively charged polymer, was also carried out. In addition, the effects of temperature and feed concentration were also studied.

2. Experimental

2.1 Materials

Crosslinked-poly(sulfonated styrene), commercially designated as CR 61-CMP-447, was kindly given by Ionics, incorporated. The 22.5 Mils thick membrane was reinforced with polypropylene. An ion-exchange capacity of 2.2 meq/dry gram was reported by the manufacturer. Sorbic acid or 2,4-hexadienoic acid 99% and ethanol 99.5% was used to prepare the membrane storage solution. Purity of silver nitrate and sodium nitrate was higher than 99%. Ethylbenzene, 98+%, was purchased from Fluka. Cyclohexene, styrene, and isooctane (2,2,4-trimethylpentane), all 99+ % grade, were used. Pyrrole, 98 %, was purchased from Aldrich. Aqueous hydrogen peroxide 40 m/v in water was used. All chemicals were used without further purification. Purified and deionized water was used in all experiments.

2.2 Membrane preparation and characterization

The as-received H^+ -form membrane was kept in 0.1% aqueous solution of sorbic acid and ethanol. Conversion to a Na^+ -form membrane was done by first thoroughly washing the as-received membrane with water. The membrane was then immersed in a 1 M aqueous sodium nitrate solution for 6 hours. The film was subsequently rinsed with water. The membrane was converted to Ag^+ -form by ion-exchanging in a 1 M aqueous silver nitrate solution for 6 hours. The membrane was then repeatedly rinsed with water to remove the excess solution.

Water content of the membrane was obtained by first weighing a fully hydrated H^+ -form membrane. The membrane was dried in a vacuum oven at 60 °C for 6 hours, and then placed in a desiccator. A constant weight of the membrane was

reached after several days. Water content of the membrane found by this procedure was 49 wt%, compared with 44% reported by the manufacturer.

The preparation of the membrane incorporated with poly(pyrrole) was similar to the procedure described previously [8]. To polymerize pyrrole into a H^+ -form film, an aqueous solution of 0.01 M pyrrole was prepared. A H^+ -form crosslinked-poly(sulfonated styrene) film was placed in the solution for 12 hours. Then, approximately 0.25 cm^3 of hydrogen peroxide, 40 m/v in water, was subsequently added to the solution. The mixture was continuously and gently stirred for about 5 minutes. A black film of the H^+ -form crosslinked-poly(sulfonated styrene)-poly(pyrrole) composite polymer was obtained. The film was rinsed with water. The ion-exchange procedures used to convert these membranes to the Ag^+ or Na^+ -form were the same as those described earlier. The membranes were thoroughly washed prior to transport measurements.

The amount of poly(pyrrole) in the membrane was obtained from the weight difference between the dry H^+ -form membrane incorporated with poly(pyrrole) and the dry H^+ -form membrane. Weight of the dry H^+ -form membrane was obtained by subtracting the calculated weight of water in the membrane from weight of the wet H^+ -form membrane. Poly(pyrrole) was subsequently polymerized into the membrane. The composite membrane was dried in an oven and a desiccator until the constant weight was obtained. The membrane was found to contain ca. 1.1 wt% poly(pyrrole). Ion-exchange capacity and water content of the membrane were obtained by the same procedures described earlier. Water content of the composite membrane was 45 wt%.

2.3 Transport measurements

The flux measurement cell is shown in Figure 1. The two compartments of the cell were separated by the membrane which was held in place with O-rings and a joint clip. The surface area of the membranes exposed to the solutions, measured from the O-ring joint diameter, was approximately 4.52 cm^2 . The experiments were performed with liquid phases in both feed and receiving (sweep) solutions, referred to as the perstraction mode of operation. The feed side compartment contained 15 cm^3 of solute in isooctane. The receiving compartment consisted of 15 cm^3 of isooctane. Both cell compartments were mechanically stirred by magnetic stirrers. After the cell was assembled, it was kept in a room whose temperature was constant at 25°C . To investigate the mass transfer at low temperature, the cell was placed in a refrigerator providing the temperature of $10 \pm 1^\circ\text{C}$. Aliquots (ca. $1 \mu\text{L}$) of the receiving solution were removed periodically with a syringe and analyzed for permeates by gas chromatography. The gas chromatograph was a Shimadzu 14B with a flame ionization detector. Separations were performed with a packed column (BX-10). Solute fluxes were obtained by calculating the concentration of olefin appearing in the receiving reservoir per unit time and unit area of membrane. For the experiments involving Ag^+ -form membranes were performed in a way as to minimize exposure to light.

3. Results and discussion

3.1. *Na⁺-form membranes.*

To investigate the Fickian mass transport of ethylbenzene, styrene and cyclohexene, the permeation measurements were carried out with the Na⁺-form CR 61-CMP-447 membrane. Fluxes through the membrane obtained from the single-component feeds, that is the feeds consist of either ethylbenzene, styrene or cyclohexene in isooctane, are shown in Table 1. The membrane exhibits very large fluxes for ethylbenzene and styrene, the aromatics, while giving a much lower flux for cyclohexene, an alkene. Since CR 61-CMP-447 is a styrene-based polymer, sorption of ethylbenzene and styrene into the membrane are likely to be very high. The very large fluxes are possibly attributed to the high solubilities of the aromatics into the membrane.

Further investigation on solution-diffusion of styrene through CR 61-CMP-447 was done by incorporating poly(pyrrole) into the membrane. In an oxidized-form, poly(pyrrole) contains positive charges and requires the presence of anions as counter ions. In this case, the sulfonate groups in CR 61-CMP-447 serve as counter ions for the positive charges of poly(pyrrole). Embedded in the hydrophilic region, poly(pyrrole) was found to decrease the water content of the membrane from 49 wt% to 45 wt%. It is possible that poly(pyrrole) replaces water originally forming the hydration shell around the sulfonate groups, reducing the free-volume of the membrane. The membrane was tested with 2.0 M styrene as a feed. Flux of styrene was 7.34×10^{-7} mol cm⁻² hr⁻¹, approximately 40 % lower than the flux of the poly(pyrrole)-free

membrane. The flux decline in the presence of poly(pyrrole) suggests that the solution-diffusion transport also takes place in the hydrated region.

Permeation measurements of ethylbenzene and styrene were also performed with the equimolar bicomponent feeds. For the most part, fluxes of the aromatics, as listed in Table 2, are slightly greater than those obtained from the single-component feed. This could result from the higher concentration of aromatic in the feed side in the bicomponent experiments. The membrane was then swollen to a greater degree, allowing the solutes to diffuse more freely through the membrane with the consequentially increasing fluxes.

In comparison with Nafion[®], the CR 61-CMP-447 membrane is more permeable to ethylbenzene and styrene. With the feed composed of 1.0 M of each aromatic, ethylbenzene and styrene fluxes through Nafion[®] 117 were $1.19 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ and $3.96 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$, respectively [1]. Evidently, the aromatic fluxes of Nafion[®] 117 were several times lower than those of CR 61-CMP-447. As CR 61-CMP-447 is approximately 3.25 times thicker than Nafion[®] 117, aromatic permeabilities are calculated, taking the membrane thickness into account. The permeabilities shown in Table 3 clearly indicate that CR 61-CMP-447 has a much larger solution-diffusion aromatic transport than Nafion[®] 117.

Reducing temperature results in the decreasing solution-diffusion flux as shown in Table 3. At 10 °C, ethylbenzene and styrene fluxes are 3-4 times lower than those obtained from the experiments done at 25 °C.

3.2. Ag^+ -form membranes.

The Ag^+ -penetrant reversible reaction provides another transport pathway in addition to the solution-diffusion mechanism. One of the widely accepted mechanism for the facilitated transport across the membrane was provided by Noble [9-11]. The main feature of the theory is that a penetrant has weak interactions with the polymer linkages between carrier sites and can migrate along the polymer chain. It was found by this study that the diffusion of solute between the carrier sites might have a profound effect on the facilitated transport.

Facilitated transport of ethylbenzene, styrene and cyclohexene through the Ag^+ -form CR 61-CMP-447 was investigated. Fluxes observed with the single-component feed solutions are reported in Table 4. Flux of each component is the sum of the diffusion flux and the flux attributed to the complexation.

It might reasonably be assumed that the diffusive flux of solute through the reactive membrane is the same as that of the carrier-free membrane. Based on this assumption, flux of a solute through the facilitated transport pathway can be calculated by subtracting flux of the Na^+ -form membrane from flux of the Ag^+ -form membrane. Accordingly, facilitated fluxes of ethylbenzene range from 5.70×10^{-7} to $2.39 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$, while those of styrene are slightly larger, 2.33×10^{-6} to $5.97 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$. Despite the fact that facilitation factors of cyclohexene are higher than those of the aromatics, facilitated flux of cyclohexene are much lower, ranging from 1.39×10^{-8} to $5.20 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$. By considering the diffusion fluxes of ethylbenzene, styrene and cyclohexene reported in the Table 1, it is evident that the magnitude of the facilitated transport flux corresponds to the diffusional flux. The Na^+ -form membrane exhibits the largest flux for styrene, while the Ag^+ -form

membrane also gives the highest facilitated flux. On the other hand, both diffusion and facilitated fluxes of cyclohexene are lowest. The correspondence between facilitated flux and diffusion flux suggests a correlation between the transport to reactive and diffusive mechanisms. In addition to the preferential fast reversible complexation, the enhanced transport rate through the phenomenon of facilitated transport in the membrane may also rely on the fast diffusion of solute between the carrier sites.

The relative rates between the complexation and diffusion are important to the effectiveness of the membrane. Under diffusion-limited regime, the reaction rate is relatively faster than the diffusion rate, and the diffusion mechanism controls the total mass transfer rate. In the case when the diffusion rate is faster than the reaction rate, the reactive pathway controls the total mass transfer rate. In between these two limiting regimes, the total mass transfer rate is governed by both mechanisms [12].

The ratio of flux across the Ag^+ -form membrane to the flux of the Na^+ -form membrane is termed the facilitation factors. It can be viewed as a measure of increased mass transfer rate through the facilitated transport pathway. In general, a high facilitation factor is evidence of the transport under the diffusion-limited regime, while the facilitation factor of lower than 10 has been arbitrarily chosen to indicate the transport under the reaction-limited regime [13].

The facilitation factors of ethylbenzene range from 2-3, while those of styrene are slightly higher, 4-8. These numbers are relatively low compared with those of Nafion[®] [1,2], and imply that the diffusion rate is higher than the reaction rate. Nevertheless, facilitated fluxes of the aromatics through CR 61-CMP-447 are remarkably higher than the fluxes observed with Nafion[®] 117. It was discovered that facilitated transport of ethylbenzene and styrene through Nafion[®] 117 achieved

reaction equilibrium [2]. As a consequence, based upon the facilitated flux, rather than the facilitation factor, the facilitation through CR 61-CMP-447 is presumably under the diffusion-limited regime. The primary reason of the low facilitation factor is that the CR 61-CMP-447 membrane has the very high diffusion fluxes, as shown in the previous section. This could be a result from very high solubilities of the aromatics in the membrane, while the effective diffusion coefficient of the complexed aromatics are still relatively low compared with the complexation rates. The facilitation regime is not then reflected well on the facilitation factor.

On the other hand, cyclohexene which has a smaller diffusion flux the aromatics, possibly due to a lower solubility, possesses the higher facilitation factors, 10.2-18.9. Transport through the solution-diffusion pathway evidently confines the extent to which the transport through carrier-mediated mechanism can enhance the performance of membrane.

The permeation measurements were also done with the bicomponent feeds. Fluxes of the aromatics, listed in Table 5, clearly show that flux of each component is reduced due to the presence of another aromatic in the feed. In addition, the facilitation factors of the aromatics are lower than those observed with the single-component feeds. For the feed consisting of both aromatics, the facilitation factors of ethylbenzene range from 1.4 to 2.2, while those of styrene are between 2.1 and 4. This is probably because both aromatics are able to complex with Ag^+ in the membrane. The available carriers for each aromatic are therefore reduced.

Compared with styrene, decreasing temperature from 25 °C to 10 °C reduces flux of ethylbenzene by a slightly greater degree. Separation factor, a ratio of styrene flux to ethylbenzene flux, consequently increases from about 2 at 25 °C to 3-4 at 10 °C. Temperature also shows little effect on the facilitation factor of styrene. As a

decrease in the diffusional flux is more than the facilitated flux, facilitation factor becomes slightly larger at 10 °C. On the other hand, effect of temperature on the facilitation factor of ethylbenzene is negligible.

Styrene/ethylbenzene separation factor of Nafion[®] 117 is as high as 18 for the feed composed of 1.0 M of each aromatic [1]. The reason for the very high separation factor is that both components are competitively absorbed into the membrane [4]. Such high separation factor and competitive transport is however not observed with CR 61-CMP-447. It is of the opinion that a high carrier loading in CR 61-CMP-447 is responsible for a lack of the competitive transport. The ion-exchange capacity of CR 61-CMP-447, 2.2 meq/g, is significantly higher than that of Nafion[®] 117, 0.9 meq/g. The number of carriers in the membrane may exceed an amount of solutes in the membrane. As a result the competitive absorption does not occur.

Another plausible explanation is concerned with morphology difference between Nafion[®] 117 and CR 61-CMP-447. The ion exchange sites in Nafion[®] 117 aggregate into clusters [14-16]. The polymeric side chain ionic groups and absorbed water are separated from the fluorocarbon backbone in approximately spherical clusters connected by short narrow channels. The cluster diameter is approximately 40 Å and the channel diameter is about 10 Å. Providing that the fixed anions are located in the narrow channels, the facilitated transport of aromatics across the membrane must occur through these intercluster regions. However, only a small number of H₂O molecules, ions, and aromatics can occupy this small volume of approximately 1 nm³. Preferential absorption of styrene in these cluster-connecting pores could block ethylbenzene from accessing the carriers that mostly locate in the clusters. This can effectively exclude ethylbenzene from the membrane. Unlike

Nafion[®], ion exchange sites in CR 61-CMP-447, a crosslinked-poly(sulfonated styrene) membrane, are uniformly distributed. The absorption of ethylbenzene is not affected by the presence of styrene in the feed. As a consequence, the styrene-ethylbenzene competitive transport is not observed with CR 61-CMP-447.

4. Conclusions

Much research has been done to investigate the facilitated transport of unsaturated hydrocarbons across the membrane containing Ag^+ ions. C.A. Koval and coworkers have intensively studied the separations of liquid phase olefins such as styrene/ethylbenzene, dienes/monoenes using Nafion[®] membranes. In the present work, permeation measurements of styrene, ethylbenzene and cyclohexene through the CR 61-CMP-447 ion-exchange membrane were carried out. CR 61-CMP-447, kindly given by Ionics, Incorporated, is a crosslinked-poly(sulfonated styrene) membrane.

Studies of the solution-diffusion transport were performed with the membrane in Na^+ -form. CR 61-CMP-447 exhibited very high aromatic fluxes, while giving a lower flux for cyclohexene. Styrene-based structure of the membrane most likely contributed to the very high solubilities of the aromatics in the membrane. The solution-diffusion transport was further explored by incorporating poly(pyrrole) into the membrane. For a 2.0 M styrene feed, styrene flux was decreased by about 40%, suggesting that solution-diffusion transport also happened in the hydrophilic region.

When Ag^+ ions were exchanged for Na^+ ions, study of facilitated transport under very high solution-diffusion transport was possible. It was found that there was a correlation between the magnitude of flux attributed to the facilitated transport and

the diffusional flux. It was hypothesized that a fast diffusion of solute between the carrier sites increased the transport rate through the reactive pathway. The facilitation factor, calculated by dividing flux of the Ag^+ -form membrane with the diffusional flux obtained from the Na^+ -form membrane, was however below 10 due to the very high diffusional flux.

The phenomenon of competitive facilitated transport selectively enhances flux of a certain component in a mixture. Unlike Nafion[®], CR 61-CMP-447 showed a very low styrene/ethylbenzene separation factor, indicating the absence of the competitive transport. A possible explanation was that a high carrier loading in the membrane suppressed the styrene/ethylbenzene competitive absorption. It was also hypothesized that facilitated transport in Nafion[®] must occur through the narrow pathways connecting the adjacent clusters. Ethylbenzene was excluded from the membrane because styrene is preferentially absorbed in these intercluster regions. On the other hand, Ag^+ ions in CR 61-CMP-447 were uniformly distributed within the membrane matrix. The carriers were then accessible for ethylbenzene although styrene was present in the feed.

Finally, although decreasing temperature from 25 °C to 10 °C resulted in a lower diffusive flux, an increase in facilitation effect was almost negligible. This was because the facilitated flux was also reduced by the similar degree.

Acknowledgements

Acknowledgement is made to The Thailand Research Fund for the support of this work through the postdoctoral grant # PDF/05/2542. The authors gratefully

acknowledge the kindness of the Ionics, Incorporated for providing us with the membranes.

References

- [1] C.A. Koval, T. Spontarelli, R.D. Noble, Styrene/ethylbenzene separation using facilitated transport through perfluorosulfonate ionomer membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1020.
- [2] C.A. Koval, T. Spontarelli, P. Thoen, R.D. Noble, Swelling and thickness effects on the separation of styrene and ethylbenzene based on facilitated transport through ionomer membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1116.
- [3] C.A. Koval, T. Spontarelli, Condensed phase facilitated transport of olefins through an ion exchange membrane, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 293.
- [4] P.M. Thoen, R.D. Noble, C.A. Koval, Unexpectedly large selectivities for olefin separations utilizing silver ion in ion-exchange membranes, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1262.
- [5] S.L. Kohls, R.D. Noble, C.A. Koval, Effects of molecular structure and equivalent weight on facilitated transport of alkenes in Ag(I)-PFSI membranes, *J. Membr. Sci.* 125 (1997) 61.
- [6] H.H. Funke, R.D. Noble, C.A. Koval, Separation of gaseous olefin isomers using facilitated transport membranes, *J. Membr. Sci.* 82 (1993) 229.
- [7] R.M. Goering, C.N. Bowman, C.A. Koval, R.D. Noble, M.E. Ashley, Complexation structure and transport mechanism of 1,5-hexadiene and 1-hexene through silver facilitated transport membranes, *J. Membr. Sci.* 172 (2000) 49.
- [8] A. Sungpet, J.D. Way, P.M. Thoen, J.R. Dorgan, Reactive polymer membranes

- for ethylene/ethane separation, *J. Membr. Sci.*, 136 (1997) 111.
- [9] R.D. Noble, Generalized microscopic mechanism of facilitated transport in fixed site carrier membranes, *J. Membr. Sci.* 75 (1992) 121.
- [10] R.D. Noble, Facilitated transport mechanism in fixed site carrier membranes, *J. Membr. Sci.* 60 (1991) 297.
- [11] R.D. Noble, Analysis of facilitated transport with fixed site carrier membranes, *J. Membr. Sci.* 50 (1990) 207.
- [12] J.D. Way, R.D. Noble, in W.S. Ho and K.K. Sirkar (Eds.), Chapter 44- Facilitated transport, *Membrane handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, (1992) 833.
- [13] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1996) 349.
- [14] W.Y. Hsu, T.D. Gierke, Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes, *J. Membr. Sci.* 13 (1983) 307.
- [15] T.D. Gierke, W.Y. Hsu, in A. Eisenberg and H.L. Yeager (Eds.), Chapter 13-The cluster-network model of ion clustering in perfluorosulfonated membranes, *ACS Symposium Series No. 180: Perfluorinated Ionomer Membranes*, Washington D.C., American Chemical Society, (1982) 283.
- [16] T.D. Gierke, Ionic cluster in Nafion[®] Perfluorosulfonic acid membranes and its relationship to hydroxyl rejection and chlor-alkali current efficiency, *J. Electro. Soc.*, 124 (1977) 319C.

Table Captions

Table 1. Flux of ethylbenzene, styrene and cyclohexene through Na⁺-form membrane

Obtained from single-component feed (mol cm⁻² hr⁻¹)

Table 2. Flux of ethylbenzene and styrene through Na⁺-form membrane Obtained

from bicomponent feed (mol cm⁻² hr⁻¹)

Table 3. Comparison ethylbenzene and styrene permeabilities through Na⁺-form

Membranes (mol cm cm⁻² hr⁻¹ M⁻¹)

Table 4. Flux of ethylbenzene, styrene and cyclohexene through Ag⁺-form membrane

Obtained from single-component feed (mol cm⁻² hr⁻¹)

Table 5. Flux of ethylbenzene and styrene through Ag⁺-form membrane Obtained

from bicomponent feed (mol cm⁻² hr⁻¹)

Table 1.

Compound	Concentration (M)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
Ethylbenzene	4.93×10^{-7}	6.70×10^{-7}	7.15×10^{-7}	1.12×10^{-6}
Styrene	6.96×10^{-7}	6.92×10^{-7}	7.45×10^{-7}	8.68×10^{-7}
Cyclohexene	1.51×10^{-9}	2.15×10^{-9}	2.45×10^{-9}	3.65×10^{-9}

Table 2.

Compound	Concentration (M)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
Ethylbenzene	6.79×10^{-7}	6.79×10^{-7}	7.45×10^{-7}	9.12×10^{-7}
Styrene	8.24×10^{-7}	8.39×10^{-7}	1.02×10^{-6}	1.21×10^{-6}
Ethylbenzene (10 °C)	1.67×10^{-7}	2.01×10^{-7}	2.15×10^{-7}	3.00×10^{-7}
Styrene (10 °C)	2.49×10^{-7}	3.20×10^{-7}	3.48×10^{-7}	3.75×10^{-7}

Table 3.

Compound	C.A. Koval et al. [1]	This work
Ethylbenzene	1.59×10^{-1}	2.38×10^{-7}
Styrene	1.96×10^{-1}	7.92×10^{-7}

Table 4.

Compound	Concentration (M)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
Ethylbenzene	1.14×10^{-6}	1.24×10^{-6}	2.21×10^{-6}	3.51×10^{-6}
Styrene	3.03×10^{-6}	3.83×10^{-6}	4.48×10^{-6}	6.84×10^{-6}
Cyclohexene	1.54×10^{-8}	3.20×10^{-8}	4.64×10^{-8}	5.56×10^{-8}

Table 5.

Compound	Concentration (M)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
Ethylbenzene	9.65×10^{-7}	9.73×10^{-7}	1.46×10^{-6}	2.05×10^{-6}
Styrene	1.79×10^{-6}	1.92×10^{-6}	3.23×10^{-6}	4.80×10^{-6}
Ethylbenzene (10 °C)	2.03×10^{-7}	2.75×10^{-7}	3.88×10^{-7}	5.66×10^{-7}
Styrene (10 °C)	6.62×10^{-7}	1.04×10^{-6}	1.48×10^{-7}	1.85×10^{-6}

Figure Captions

Fig. 1. Perstraction cell

Fig. 1.

