



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การแยกของผสมแอลกอฮอล์-โทลูอีนโดยใช้
เมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีสไตรีนเป็นพื้นฐาน

โดย ผศ.ดร. อนวัช สังข์เพชร และคณะ

31 กรกฎาคม 2546

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การแยกของผสมแอลกอฮอล์-โทลูอีนโดยใช้
เมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีสไตรีนเป็นพื้นฐาน

ผศ.ดร. อนวัช สังข์เพชร
นางสาวดวงฤดี พันธุ์สง่า
ศ.ดร. รัตนา จิระรัตนานนท์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอแสดงความขอบคุณต่อสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและเจ้าหน้าที่ที่เกี่ยวข้องทุกท่านที่ได้กรุณาให้โอกาสข้าพเจ้าในการทำงานวิจัยชิ้นนี้ ประสบการณ์และความรู้ที่ข้าพเจ้าได้รับจากการทำวิจัยครั้งนี้ จะเป็นประโยชน์อย่างสูงต่ออาชีพอาจารย์และนักวิจัยของข้าพเจ้าต่อไป

ผศ.ดร. อนวัช สังข์เพชร

31 กรกฎาคม 2546

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : TRG45800014

ชื่อโครงการ : การแยกของผสมแอลกอฮอล์-โกลูอินโดยเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีสไตรีนเป็นพื้นฐาน

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. อนวัช สังข์เพชร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
 นส. ดวงฤดี พันธุ์สง่า มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
 ค.ดร. รัตนา จิระรัตนานนท์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

E-mail Address : anawat.sun@kmutt.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 1 กรกฎาคม 2545 ถึง 31 กรกฎาคม 2546

วัตถุประสงค์ : งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาถึงความสามารถของเมมเบรนชนิดต่างๆ ที่สังเคราะห์จากโพลีสไตรีนเป็นพื้นฐานในการมาใช้แยกของผสมเมทานอล-โกลูอินและเอทานอล-โกลูอินซึ่งเป็นการแยกที่พบได้ในอุตสาหกรรมยาและอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

วิธีการทดลอง : ทำการเตรียมหรือสังเคราะห์เมมเบรนโพลีสไตรีน, ซัลโฟเนตโพลีสไตรีน, ซัลโฟเนตไตรนผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ รวมทั้งเมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนที่มีซิลเวอร์เป็นองค์ประกอบ และนำไปทดสอบการแยกของผสมแอลกอฮอล์-โกลูอินโดยระบบ perstraction

ผลการทดลอง : เมมเบรนโพลีสไตรีนซึ่งเป็นเมมเบรนชนิดไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ไม่สามารถแยกโกลูอินออกจากแอลกอฮอล์ได้เนื่องจากแอลกอฮอล์มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าโกลูอิน จึงทำให้แอลกอฮอล์สามารถแพร่ผ่านเมมเบรนได้ดีกว่าแม้ว่าเมมเบรนจะดูดซับโกลูอินได้มากกว่าก็ตาม ส่วนเมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนและเมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนที่ผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์สามารถแยกแอลกอฮอล์ออกจากโกลูอินได้ดี โดยความสามารถของเมมเบรนจะขึ้นอยู่กับการพองตัวของเมมเบรนเป็นสำคัญ โดยหากของผสมมีความเข้มข้นของแอลกอฮอล์สูงจะทำให้เมมเบรนพองตัวได้มาก ซึ่งจะส่งผลให้ค่าการเลือกผ่านแอลกอฮอล์ต่ำลง สำหรับเมมเบรนที่มีซิลเวอร์เป็นองค์ประกอบนั้น ไม่สามารถแยกโกลูอินออกจากแอลกอฮอล์ได้เนื่องจากความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนของแอลกอฮอล์โดยกลไกการละลาย-การแพร่สูงกว่าความสามารถในการถ่ายโอนมวลโดยกลไกแอสซิมิลีเทค

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง : เมมเบรนโพลีสไตรีนไม่สามารถนำมาใช้ในการแยกโกลูอินออกของผสมแอลกอฮอล์-โกลูอินได้ เมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนสามารถแยกแอลกอฮอล์ออกจากโกลูอินได้ดีเนื่องจากสามารถดูดซับแอลกอฮอล์ได้มาก แต่ค่าการเลือกผ่านจะขึ้นอยู่กับ การพองตัวของเมมเบรนเป็นสำคัญ

ข้อเสนอแนะ : ควรพัฒนาเมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนหรือเมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนที่ผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ให้มีความสามารถในการแยกแอลกอฮอล์ออกจากโกลูอินได้ดีขึ้น และนำไปทดสอบโดยการใส่กระบวนการเพอร์แวกพอร์เรชัน

คำสำคัญ : เมมเบรน, โพลีสไตรีน, ซัลโฟเนตโพลีสไตรีน, แอลกอฮอล์, โกลูอิน

Abstract

Project Code : TRG45800014

Project Title : Separation of alcohol-toluene mixtures by polystyrene-based membranes

Investigator: Assist.Prof.Dr. Anawat Sungpet	KMUTT
Miss Duangrudee Pansanga	KMUTT
Prof.Dr. Ratana Jiraratananon	KMUTT

E-mail Address : anawat.sun@kmutt.ac.th

Project Period : July 1, 2002 to July 31, 2003

Objective : To evaluate performance of the membranes synthesized from polystyrene in the separations of methanol-toluene and ethanol-toluene, which are the mixtures found in pharmaceutical and petrochemical industries.

Methodology : Prepare or synthesize polystyrene membrane, sulfonate polystyrene and sulfonate polystyrene incorporated with Ag^+ ions. Test the membranes for alcohol-toluene separations in perstraction mode of operation.

Results : Polystyrene, a hydrophobic membrane, was unable to separate toluene from alcohol because alcohol was much smaller in size. Alcohol was then transported through the membrane faster although toluene was preferentially absorbed by the membrane. Sulfonate polystyrene and sulfonate polystyrene-poly(vinyl alcohol) blend membranes could separate alcohol from toluene. Selectivity of the membranes was primarily dependent on swelling of the polymer films. High concentration of alcohol in the feed resulted in a great swelling, which was responsible for the low selectivity. The membrane incorporated with Ag^+ ions did not show selectivity towards toluene. This was because permeation of alcohol through solution-diffusion mechanism was dominant.

Conclusion : Polystyrene was unable to separate toluene from alcohol-toluene mixtures. Sulfonate polystyrene showed good selectivity towards alcohols because the membrane absorb alcohols to a larger degree. Selectivity was primarily dependent on swelling of the membrane.

Suggestion : Development of sulfonate polystyrene and sulfonate polystyrene-poly(vinyl alcohol) blend should be done to enhance their performance. Testing the membranes by pervaporation process is also necessary.

Keywords : Membrane, Polystyrene, Sulfonate polystyrene, Alcohol, Toluene

บทที่ 1

บทนำ

เนื่องจากอุตสาหกรรมเคมีในโลกปัจจุบันได้มีการพัฒนาขึ้นอย่างรวดเร็วและแพร่หลาย อุตสาหกรรมด้านการผลิตยา หรือเภสัชกรรม (pharmaceutical) ก็เป็นอุตสาหกรรมทางเคมีอีกแขนงหนึ่งที่มีความสำคัญ เนื่องจากยารักษาโรคนั้นเป็นปัจจัยหลักซึ่งมีความจำเป็นอย่างมากต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ จากกระบวนการผลิตยาและเภสัชภัณฑ์เหล่านี้เอง จึงเป็นสาเหตุให้เกิดสารอินทรีย์บางชนิดซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ เช่น สารประกอบผสมระหว่างแอลกอฮอล์และโทลูอีน นอกจากนั้นสารประกอบดังกล่าวอาจเกิดจากกระบวนการในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีด้วยเช่นกัน โดยหากเราสามารถทำการแยกสารอินทรีย์เหล่านี้ออกจากกัน แล้วนำกลับมาใช้ประโยชน์ในกระบวนการผลิตได้จะเป็นการลดต้นทุนของกระบวนการได้ในระดับหนึ่ง โดยแอลกอฮอล์นั้นนอกจากมีการใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมการผลิตยาแล้วยังสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในกระบวนการผลิตสารเคมีจำพวกพอลิเอทิลีน กรดแอซิดิก ใช้ในกระบวนการผลิต chemical intermediate อื่นๆ อีกหลายชนิด และที่สำคัญแอลกอฮอล์นับเป็นวัตถุดิบที่น่าสนใจในการนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงเพื่อทดแทนน้ำมันดิบเนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่ค่อนข้างสะอาด ส่วนโทลูอีนนั้นนับว่าเป็นตัวทำละลายที่สำคัญและใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ได้มีการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับวิธีการแยกสารละลายอินทรีย์ เช่น กระบวนการ กลั่น (distillation) ซึ่งเป็นที่นิยมอยู่ในปัจจุบันแต่มีข้อเสียคือ ใช้พลังงานสูงและมีประสิทธิภาพในการแยกต่ำ นอกจากนั้นยังมีวิธีการแยกโดยใช้แก๊ส (stripping) และการสกัดแยกโดยใช้ตัวทำละลาย (solvent extraction) แต่จะเห็นได้ว่าแต่ละวิธีนั้นต้องใช้สารเคมีชนิดอื่นๆ เป็นตัวช่วยในการแยก กระบวนการแยกโดยใช้เมมเบรนจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากใช้พลังงานในการแยกค่อนข้างต่ำ ชุดอุปกรณ์ที่ใช้มีขนาดกะทัดรัดไม่เปลืองพื้นที่ เพราะถูกออกแบบให้มีพื้นที่ในการกรองต่อหน่วยปริมาตรของอุปกรณ์สูง และนอกจากนี้กระบวนการเยื่อแผ่นยังมีข้อได้เปรียบกว่ากระบวนการอื่นๆ เช่น ไม่ก่อให้เกิดของเหลือทิ้ง เพราะสามารถใช้ประโยชน์ได้ทั้งส่วนที่ผ่านเมมเบรนได้ (permeate) และผ่านเมมเบรนไม่ได้ (retentate) นอกจากนี้ยังสามารถติดตั้งระบบการทำงานได้โดยไม่ยุ่งยาก และไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมีอื่นๆ เพื่อช่วยในการแยก

ในปัจจุบันการแยกสารประกอบผสมระหว่างแอลกอฮอล์-โทลูอีนนิยมใช้กระบวนการเพอแวปพอเรชัน (pervaporation) โดยใช้เมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ต่างชนิดกัน ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้พบว่าประสิทธิภาพในการแยกยังไม่ดีเท่าที่ควร ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการทดลองเพื่อประเมินศักยภาพและศึกษาความเป็นไปได้ของเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลิสไตรีนเป็นพื้นฐาน (polystyrene-based membrane) ในการแยกแอลกอฮอล์และโทลูอีนด้วยการทดสอบคุณสมบัติการซึมผ่านสารของเมมเบรนก่อนที่จะนำไปประยุกต์ใช้จริงกับกระบวนการ

ต่างๆ ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป ซึ่งเมมเบรนที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วยเมมเบรนประเภทไฮโดรฟิลิกที่ใช้เพื่อจุดประสงค์ในการแยกแอลกอฮอล์ เมมเบรนประเภทไฮโดรโฟบิกและเมมเบรนแบบเกิดกลไกแพซซิเทคเพื่อใช้ในการแยกโทลูอิน

ข้อดีของการใช้สไตรีนเป็นวัสดุในการผลิตเมมเบรนในแง่ของการแยกโทลูอิน คือ สไตรีนเป็นโพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างโมเลกุลของโทลูอิน คือมีวงแหวนเบนซีนอยู่ภายในโครงสร้าง ซึ่งมีผลทำให้โทลูอินเกิดการดูดซับในเมมเบรนโพลีสไตรีนได้ดี หรือโทลูอินสามารถละลายในโพลีสไตรีนได้ดีนั่นเอง และเมื่อนำโพลีสไตรีนไปผ่านการซัลโฟเนชันให้มีความเป็นไฮโดรฟิลิกเพิ่มขึ้นก็จะมีผลดีในแง่ของการแยกแอลกอฮอล์ นอกจากนั้นโพลีสไตรีนยังมีข้อดี คือ มีคุณสมบัติทางกลที่ดี เช่น ความแข็งแรง (mechanical strength) ทนต่อแรงดึง (tensile) และมีราคาถูกเนื่องจากสามารถผลิตขึ้นได้เองภายในประเทศ

จากการสำรวจงานวิจัยต่างๆ ที่ผ่านมามีผู้ทำการศึกษาการแยกแอลกอฮอล์ออกจากโทลูอินอยู่น้อยมากเนื่องจากทำการแยกได้ค่อนข้างยาก ในส่วนที่ค้นพบเป็นการแยกโดยใช้กระบวนการเพอแวนพอเรชันโดยอาศัยกลไกการละลายและการแพร่เป็นส่วนใหญ่

Huang, Moon และ Pal [1] ได้ศึกษาการผลิตเยื่อแผ่นเชิงประกอบไคติน (composite chitin membrane) จากปฏิกิริยา N-acetylation ของไคโตซาน เพื่อใช้ในการแยกแอลกอฮอล์ออกจากโทลูอินด้วยกระบวนการเพอแวนพอเรชัน ปฏิกิริยา N-acetylation นี้เกิดจากการนำไคโตซานจากธรรมชาติมาทำปฏิกิริยากับ acetyl chloride หรือ acetic anhydride เพื่อให้เกิดการเพิ่มหมู่ acyl หรือ acetyl ที่หมู่เอมีนของไคโตซาน แอลกอฮอล์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือเอทานอลและเมทานอล โดยทำการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแอลกอฮอล์ในสารป้อนและค่าฟลักซ์ทั้งหมด เมื่อทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างเมมเบรนที่สังเคราะห์ด้วยไคตินจากธรรมชาติและเมมเบรนที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยา N-acetylation ของไคโตซาน ที่ความเข้มข้นของ acetic anhydride ค่าต่างๆ จากผลการทดลองพบว่า การเพิ่มหมู่ acetyl ในโครงสร้างของไคโตซานส่งผลให้ค่าฟลักซ์ทั้งหมดลดลงและมีค่าการเลือกผ่าน (selectivity) เพิ่มขึ้น โดยในการวัดความเข้มข้นของเอทานอลในสารป้อนเท่ากับ 10% เมื่อปริมาณของ acetic anhydride เพิ่มขึ้นจากไคโตซานบริสุทธิ์เป็น 4 mol acetic anhydride ค่าฟลักซ์ทั้งหมดมีค่าลดลงจาก 401 $\text{g/m}^2 \text{ h}$ เป็น 282 $\text{g/m}^2 \text{ h}$ และค่าการแยกเพิ่มขึ้นจาก 34 เป็น 126 ส่วนในการวัดความเข้มข้นของเมทานอลในสารป้อนเท่ากับ 10% ค่าฟลักซ์ทั้งหมดมีค่าลดลงจาก 681 $\text{g/m}^2 \text{ h}$ เป็น 484 $\text{g/m}^2 \text{ h}$ และค่าการแยกเพิ่มขึ้นจาก 159 เป็น 607 เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างแอลกอฮอล์ทั้งสองชนิดพบว่าฟลักซ์ของเมทานอลมีค่าสูงกว่าเนื่องจากโมเลกุลมีขนาดเล็กและเนื่องจากโครงสร้างของเอทานอลมีความเป็นขั้วมากกว่า ส่งผลให้ความสามารถในการพองตัวมีค่าต่ำกว่าเมทานอล ฟลักซ์จึงมีค่าต่ำด้วย

Zhou, Persin และ Sarrazin [2] ได้ศึกษาการแยกเมทานอลออกจากสารอินทรีย์จำพวกโทลูอิน, IPA, MTBE (methyl *tert*-butyl ether) และ acetonitrile ด้วยกระบวนการเพอแวนพอเรชันโดยใช้เยื่อแผ่นเชิงประกอบโพลิไพร์โรล (Polypyrrole, PPy) ที่มี

hexafluorophosphate (PF_6^- หรือ PF) และ *p*-toluenesulfonate ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ หรือ PTS) เป็นไอออนลบ โดยกลไกการแยกของเมมเบรนชนิดนี้ใช้หลักการความแตกต่างของความเป็นขั้ว (polarity) ขนาดของโมเลกุล และสภาพการชอบน้ำ (hydrophilicity) งานวิจัยนี้ทำการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเมทานอลในสารป้อนกับค่าการเลือกผ่าน (selectivity) และค่าการซึมผ่าน (permeability) เมื่อทดลองโดยใช้เยื่อแผ่นเชิงประกอบทั้งสองชนิดคือ PPy-PF และ PPy-PTS จากผลการทดลองพบว่า ค่าการซึมผ่านของเมทานอลแปรผันตรงกับปริมาณของเมทานอลในสารป้อน เช่น ในการทดลองโดยใช้ PPy-PF เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลในโวลูอินจาก 30 เป็น 70 %w/w ค่าการซึมผ่านมีค่าเพิ่มขึ้นจาก $400 \text{ g/m}^2 \text{ hr}$ เป็น $560 \text{ g/m}^2 \text{ hr}$ ส่วนค่าการเลือกผ่านนั้นจะมีแนวโน้มแปรผกผันกับปริมาณเมทานอล โดยมีค่าลดลงจาก 140 เป็น 40 ยกเว้นการแยกเมทานอลออกจาก IPA เท่านั้นที่เมื่อเพิ่มปริมาณเมทานอลในสารป้อนแล้วจะทำให้ค่าการเลือกผ่านมีค่าสูงขึ้นด้วย จากการทดลองสรุปได้ว่าการแยกเมทานอลออกจากโวลูอินโดยใช้ PPy-PF จะให้ค่าการเลือกผ่านที่ดีกว่าการใช้ PPy-PTS เช่น ที่ความเข้มข้นของเมทานอลในโวลูอิน 30 %w/w พบว่า PPy-PF ให้ค่าการเลือกผ่านเท่ากับ 140 ส่วน PPy-PTS ให้ค่าการเลือกผ่านเท่ากับ 40

Bhat และ Pangarkar [3] ได้ศึกษาการแยกเมทานอลออกจากโวลูอินโดยกระบวนการเพอแวนพอเรชัน ที่อุณหภูมิของสารป้อน 30°C โดยใช้เมมเบรนที่ผลิตจาก cellulose acetate (CA), cellulose diacetate (CDA), cellulose triacetate (CTA), สารผสมระหว่าง cellulose acetate และ cellulose acetate butyrate (CAB), โคลิโพลิเมอร์ระหว่าง acrylonitrile และ hydroxy ethyl methacrylate (HEMA) และเมมเบรน polyimide โดยทำการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเมทานอลในสารป้อนกับค่าฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านโดยใช้เมมเบรนชนิดต่างๆ จากผลการทดลองพบว่า CA มีค่าการเลือกผ่านสูงสุด ตามด้วย CDA และ CTA ตามลำดับ เช่น สารป้อนที่มีความเข้มข้นของเมทานอล 70 %w/w พบว่า CA มีค่าการเลือกผ่านเท่ากับ 4.61 ส่วน CDA และ CTA มีค่าการเลือกผ่านเท่ากับ 4.33 และ 2.43 ตามลำดับ ส่วน CDA มีค่าฟลักซ์ต่ำสุด เมื่อเทียบกับ CA และ CTA โดย CDA มีค่า ฟลักซ์เท่ากับ $0.25 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ ส่วน CA และ CTA มีค่าฟลักซ์เท่ากับ 0.33 และ $0.38 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ ตามลำดับ สำหรับเมมเบรนที่ผลิตจาก 20 %w/w CAB และ 80 %w/w CA จะให้ค่าฟลักซ์เท่ากับ $0.52 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ และค่าการเลือกผ่านเท่ากับ 4.33 ซึ่งเป็นค่าฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับค่าฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านที่อัตราส่วนของ CAB และ CA ค่าอื่นๆ ส่วนเมมเบรนที่เป็น co-polymer นั้นพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ HEMA จะทำให้ค่าการเลือกผ่านลดลง และสำหรับเมมเบรน polyimide จะให้ค่าการเลือกผ่านสูงเท่ากับ 8.14 แต่มีค่าฟลักซ์ต่ำคือ $0.038 \text{ kg/m}^2 \text{ hr}$ โดยจากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่า การเพิ่มปริมาณเมทานอลในสารป้อนจะส่งผลให้ค่าฟลักซ์เพิ่มขึ้น

Park, Meertens และ Mulder [4] ได้ศึกษาการแยกแอลกอฮอล์ออกจากโวลูอินโดยทำการทดลองเพื่อวัดค่าการดูดซับของเอทานอลและเมทานอลในเมมเบรนที่สังเคราะห์จาก poly acrylic acid (PAA) – poly vinyl alcohol (PVA) จากการทดลองพบว่า ค่าการละลายรวม

(overall solubility) และ equilibrium sorption selectivity ต่างขึ้นกับสัดส่วนของโพลิเมอร์แต่ละชนิดในเมมเบรนและองค์ประกอบในสารป้อน โดยพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ PVA ในเมมเบรน ค่า affinity ของแอลกอฮอล์จะลดลง ส่งผลให้ค่าการละลายรวมลดลงในขณะที่ค่า sorption selectivity มีค่าเพิ่มขึ้น เช่นที่ความเข้มข้นของเมทานอลในสารป้อน 30%(w/w) ค่าการละลายรวมลดลงจาก 15.85 g/g เป็น 4.68 g/g เมื่อเพิ่มปริมาณ PVA จาก 10 เป็น 30 %w/w นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ในสารป้อน จะมีผลให้ค่าการละลายรวมเพิ่มขึ้นและค่า sorption selectivity ลดลง เช่น ที่ปริมาณ PVA 30 %w/w ค่าการละลายรวมเพิ่มขึ้นจาก 4.68 g/g เป็น 19.95 g/g เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลในสารป้อนจาก 30 เป็น 70 %w/w

Park , Meertens , Mulder และ Smolders [5] ได้ศึกษาการแยกแอลกอฮอล์ออกจากโทลูอินด้วยกระบวนการเพอแวกซ์ที่อุณหภูมิของสารป้อน 30 °C โดยใช้เมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลิเมอร์ผสมระหว่าง poly acrylic acid - poly vinyl alcohol โดยทำการศึกษาผลของปริมาณ PVA ในเมมเบรนและความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ในสารป้อนที่มีผลต่อค่าฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านแอลกอฮอล์ จากการทดลองพบว่า ความเข้มข้นของเอทานอลในสารป้อนเท่ากับ 50 %w/w ค่าฟลักซ์รวมมีค่าลดลงจาก 0.51 เป็น 0.07 kg/m² hr เมื่อเพิ่มปริมาณ PVA ในเมมเบรนจาก 10 เป็น 40 %w/w ในขณะที่ค่าการเลือกผ่านเอทานอลนั้นมีค่าสูงขึ้นเนื่องจาก PVA เป็นโพลิเมอร์ที่มีความสามารถในการพองตัวได้น้อยในแอลกอฮอล์ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลในสารป้อนพบว่าฟลักซ์รวมมีค่าเพิ่มขึ้น เช่น ที่ปริมาณ PVA เท่ากับ 10 %w/w เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลในสารป้อนจาก 10 เป็น 90 %w/w ค่าฟลักซ์รวมจะมีค่าเพิ่มจาก 0.025 เป็น 4.8 kg/m² hr เนื่องจากเมมเบรนสามารถเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของเอทานอลได้ดี นอกจากนั้นยังพบว่าค่าการเลือกผ่านเอทานอลมีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลในสารป้อนอยู่ในช่วง 10-70 %w/w และจะมีค่าคงที่เมื่อความเข้มข้นของเอทานอลในสารป้อนมากกว่า 70 %w/w เนื่องจากในช่วงที่ความเข้มข้นของเอทานอลในสารป้อนเท่ากับ 10-70 %w/w เอทานอลทำหน้าที่เป็นตัว plasticizer และที่ความเข้มข้นของเอทานอลในสารป้อนเพิ่มขึ้น ค่าฟลักซ์ของโทลูอินมีอัตราการเพิ่มขึ้นที่สูงกว่าเอทานอล จึงส่งผลให้ค่าการเลือกผ่านมีแนวโน้มลดลง ส่วนในช่วงที่ความเข้มข้นของเอทานอลในสารป้อนเท่ากับ 70-90 %w/w นั้นค่าฟลักซ์ของโทลูอินลดลงตามความเข้มข้นของโทลูอินในสารป้อน หรือได้รับอิทธิพลจากแรงขับเคลื่อนที่ลดลง ค่าการเลือกผ่านเอทานอลจึงมีค่าคงที่ นอกจากนี้ยังพบว่าฟลักซ์ของเมทานอลมีค่าสูงกว่าค่าฟลักซ์ของเอทานอล แต่ค่าการเลือกผ่านของแอลกอฮอล์ทั้งสองชนิดก็มีค่าใกล้เคียงกันเนื่องจากพบว่ามีปฏิกิริยาการเกิดปรากฏการณ์ coupling จึงส่งผลให้โทลูอินสามารถแพร่ผ่านเมมเบรนได้ดีด้วยเช่นกัน

Duval , Folkers , Mulder , Desgrandchamps และ Smolders [6] ศึกษาการแยกโทลูอินออกจากเอทานอลด้วยกระบวนการเพอแวกซ์ที่อุณหภูมิของสารป้อน 30 °C โดยใช้เมมเบรนประเภทไฮโดรฟลิคที่สังเคราะห์จาก ethene-propene rubber (EPDM),

polyethylene-vinyl acetate (EVA), Nitrile butadiene rubber (NBR) และ polydimethylsiloxane (PDMS) โดยใช้วัสดุที่มีรูพรุนคือ active carbon และซีโอไลต์ชนิดต่างๆ เป็นสารเติมแต่ง (filler) ในเมมเบรน จากผลการดูดซับพบว่า active carbon สามารถเลือกดูดซับไทลูอินได้ดีกว่าเอทานอลที่ความเข้มข้นของไทลูอินอยู่ในช่วงต่ำๆ เช่น ที่ความเข้มข้นของไทลูอินในสารป้อนเท่ากับ 10 %w/w และ active carbon มีค่าการเลือกดูดซับไทลูอินมากกว่าซีโอไลต์ โดยพบว่าเมื่ออัตราส่วน SVAI ในซีโอไลต์เพิ่มขึ้นมีผลให้สามารถดูดซับไทลูอินได้มากขึ้น ส่วน active carbon ประเภท carbon black (printex 60) มีค่าการเลือกดูดซับไทลูอินค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับ active carbon ชนิดอื่นๆ เนื่องจากโครงสร้างไม่มีรูพรุน การดูดซับจึงเกิดได้เฉพาะที่ผิวคานนอกเท่านั้น ส่วนผลจากกระบวนการเพอแวปพอร์เรนซ์ที่ทดสอบกับเมมเบรนที่เตรียมจาก โพลีเมอร์เดี่ยวพบว่าที่ความเข้มข้นของไทลูอินในสารป้อนเท่ากับ 10 %w/w ค่าฟลักซ์ของ PDMS และ EVA มีค่าสูงที่สุดเมื่อเทียบกับโพลีเมอร์ชนิดอื่น คือ ค่าฟลักซ์ของ PDMS และ EVA เท่ากับ 800 และ 300 g/m² hr ตามลำดับ ส่วน EPDM มีค่าการเลือกผ่านไทลูอินสูงที่สุดคือเท่ากับ 62 และมีค่า ฟลักซ์ต่ำที่สุดคือ 60 g/m² hr ส่วนผลจากการทดสอบกับ EPDM ที่มีสารเติมแต่งพบว่า ค่าการเลือกผ่านคงที่ ในขณะที่ค่าฟลักซ์ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ active carbon ในเมมเบรน ส่วนกรณีทดสอบกับสารเติมแต่งที่เป็นซีโอไลต์พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ในเมมเบรนมีผลให้ฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านมีค่าลดลง

จากการสำรวจงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการศึกษาศาสตร์การแยกสารประกอบผสมระหว่าง แอลกอฮอล์-ไทลูอินนั้นจะเน้นศึกษาและค้นคว้าในเรื่องผลของวัสดุที่นำมาผลิตเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ต่างชนิดกัน และมืองค์ประกอบของโพลีเมอร์ในเมมเบรนต่างกันต่อความสามารถในการแยกสารอินทรีย์ นอกจากนั้นจะเน้นการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ เช่น องค์ประกอบของสารป้อน องค์ประกอบของเมมเบรน และอุณหภูมิของสารป้อนที่มีต่อค่าฟลักซ์และค่าการแยก โดยอาศัยกลไกการละลายและการแพร่ผ่านเมมเบรนทั้งสิ้น แต่หากเมื่อพิจารณาในระดับโครงสร้างโมเลกุลของสารอินทรีย์แต่ละชนิด อาจจะพบที่มีความแตกต่างทางคุณสมบัติบางอย่าง ซึ่งมีผลดีในการช่วยแยกสารอินทรีย์ออกจากกัน เช่น คุณสมบัติความเป็นขั้ว ลักษณะไฮออนในเมมเบรน การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของสารอินทรีย์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาความเป็นไปได้ของเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีไซไตรีนในการแยกสารอินทรีย์สองชนิดที่มีคุณสมบัติความเป็นขั้วและการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโครงสร้างของเมมเบรนที่แตกต่างกัน โดยใช้เมมเบรนประเภทไฮโดรโฟบิก ไฮโดรฟิลิก และเมมเบรนที่มีไฮออนบรรจุอยู่ภายในโครงสร้าง เพื่อให้เกิดอันตรกิริยาหรือปฏิกิริยาเชิงซ้อนแบบผันกลับกับสารที่ต้องการแยกในการเอื้อประโยชน์ต่อประสิทธิภาพในการแยก

บทที่ 2

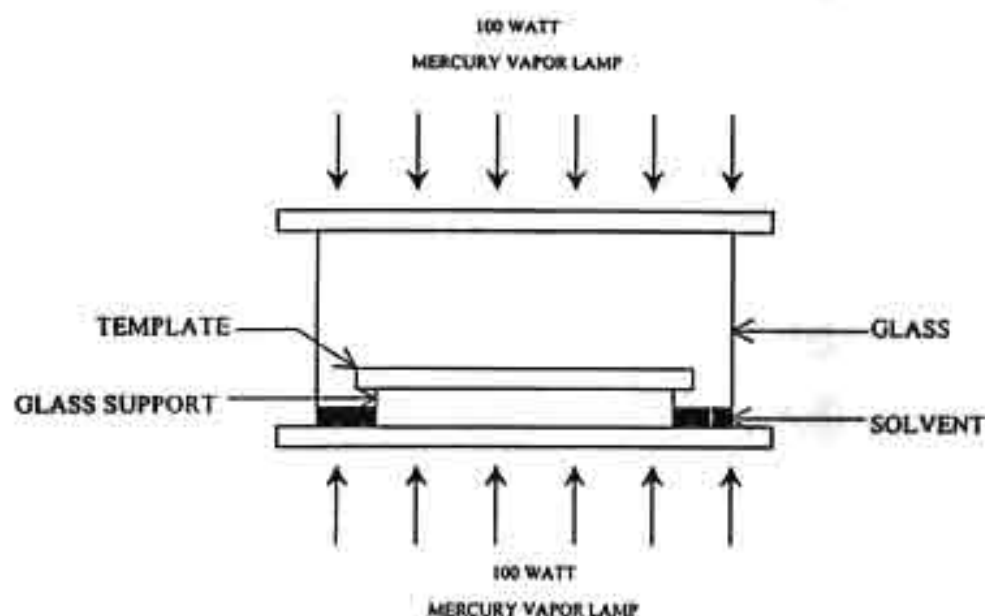
วิธีการทดลอง

แนวทางดำเนินการวิจัยได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์เมมเบรนแบบแน่น ได้แก่ เมมเบรนโพลิสไตรีน เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนที่สังเคราะห์ขึ้นเองอยู่ในรูปไซเคิลไฮดรอกไซด์และซิลเวอร์ไฮดรอกไซด์ เมมเบรนโพลิสไตรีนเชื่อมขวางและเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนเชื่อมขวางที่อยู่ในรูปไซเคิลไฮดรอกไซด์ เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนทางการค้าที่อยู่ในรูปไซเคิลไฮดรอกไซด์และเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนทางการค้าที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไฮดรอกไซด์ และเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตโพลิสไตรีนทางการค้าและโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ รวมถึงการทดสอบคุณสมบัติของเมมเบรนโดยการหาค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออน ส่วนที่ 2 เป็นการทดสอบการแพร่ของสารประกอบผสมระหว่างเมทานอลและโทลูอีน และเอทานอล-โทลูอีนผ่านเมมเบรน ส่วนที่ 3 เป็นการทดสอบคุณสมบัติของเมมเบรนในการดูดซับสารประกอบผสมระหว่างแอลกอฮอล์และโทลูอีน

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

2.1.1 อุปกรณ์การสังเคราะห์เมมเบรนที่มีการเชื่อมขวาง

อุปกรณ์การสังเคราะห์เมมเบรนประกอบด้วยชุดอุปกรณ์สำหรับการขึ้นรูปเมมเบรนซึ่งมีลักษณะดังแสดงโดยรูปที่ 2.1

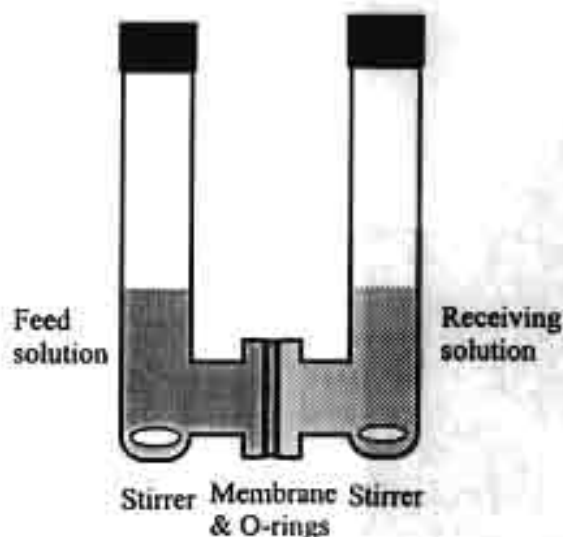


รูปที่ 2.1 อุปกรณ์การสังเคราะห์เมมเบรน

อุปกรณ์ดังกล่าวมีลักษณะเป็นอ่างแก้วมีฝาปิด ภายในประกอบด้วยชั้นรองรับที่เป็นแก้ว (glass support) สำหรับวางแผ่นแก้วขนาด $7 \times 7 \text{ cm}^2$ ที่จะใช้ขึ้นรูปฟิล์มโพลิเมอร์ รอบๆ ชั้นรองรับจะมีตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารละลายสำหรับการขึ้นรูปเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการแยกเฟสในระหว่างการเกิดโพลิเมอร์ไรเซชัน ตำแหน่งของอ่างแก้วมีหลอดไฟขนาดกำลัง 100 วัตต์ ที่ให้แสง UV ติดอยู่ โดยให้มีระยะห่างระหว่างหลอดไฟกับฝาของอ่างแก้ว 10 cm

2.1.2 อุปกรณ์สำหรับทดสอบการซึมผ่าน

รูปที่ 2.2 เป็นชุดการทดลอง (perstraction cell) ที่ประกอบด้วยหลอดแก้วจำนวน 2 หลอด ประกอบเข้าด้วยกันโดยมีเมมเบรนอยู่ตรงกลางและระหว่างเมมเบรนกับหลอดทดสอบจะมีปะเก็นยาง (o-ring) ประกอบอยู่เพื่อป้องกันการรั่ว อุปกรณ์หลอดทดสอบจะถูกยึดติดกันด้วย joint clip เมื่อประกอบชุดการทดลองและเมมเบรนเข้าด้วยกันแล้วจึงใส่สารป้อนที่เป็นของผสมเมทานอล-โทลูอิน หรือเอทานอล-โทลูอินลงในหลอดทดสอบที่ด้านป้อน (feed side) ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ส่วนด้านรับ (receiving side) ประกอบด้วย n-โพรพานอล ซึ่งใช้เป็นสารตัวรับปริมาตร 17 มิลลิลิตร และแต่ละด้านจะมีตัวกวนแม่เหล็ก (magnetic bar) เพื่อใช้ในการกวนสารละลายแต่ละด้าน ในการเก็บตัวอย่างเพื่อทำการวิเคราะห์จะใช้เข็มฉีดยาตัวอย่างดูดตัวอย่างจากด้านรับประมาณ 1 ไมโครลิตร แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ



รูปที่ 2.2 อุปกรณ์การทดสอบการซึมผ่าน

นอกจากนี้ งานวิจัยนี้จำเป็นต้องใช้อุปกรณ์และเครื่องมืออื่นๆ อีกดังต่อไปนี้คือ

- แก๊สโครมาโตกราฟ (gas chromatograph) Shimadzu รุ่น GC 14B
- เข็มฉีดยาสารตัวอย่าง (syringe) ขนาด 10 ไมโครลิตร
- เครื่องชั่งละเอียด (analytical balance)
- pH indicator และ pH meter
- เตาอบสูญญากาศ (vacuum oven)
- Magnetic stirrer & Hot Plate
- ไมโครมิเตอร์
- ปิเปตและไมโครปิเปต
- บิวเรต
- เครื่องแก้วต่างๆ

2.2 สารเคมี

- สไตรีนมีความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 99
- ไคโวนิลเบนซีนมีความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 99
- โพลีสไตรีน มวลโมเลกุล 280,000
- Poly(sodium 4-styrene-sulfonate) มวลโมเลกุล 1,000,000
- โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ มวลโมเลกุล 145,000
- เบนโซอิน
- N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)
- สารละลายกรดซัลฟูริก (H_2SO_4) เข้มข้นมากกว่า 99 %
- สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
- สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ($AgNO_3$)
- สารละลายกรดไฮโดรคลอริก
- เมทานอลมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 100
- เอทานอลมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 100
- โทลูอีนมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.96
- ฟีนอล์ฟทาเลิน
- n-โพรพานอล
- อะซิโตน
- น้ำปราศจากไอออน

2.3 การสังเคราะห์เมมเบรน

2.3.1 การเตรียมเมมเบรนโพลิสไตรีน

1. ผสมสารละลายที่จะทำการขึ้นรูปซึ่งประกอบด้วยโพลิสไตรีน 25 %w/w และโทลูอีน 75 %w/w และกวนให้เข้ากันเป็นเวลาอย่างน้อย 5 ชั่วโมง
2. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 15 – 30 นาที เพื่อกำจัดฟองอากาศในสารละลาย
3. นำสารละลายมาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบนตัวแผ่นกระจกขนาด $7 \times 7 \text{ cm}^2$ โดยแต่ละแผ่นใช้สารละลาย 2.5 cm^3 หลังจากนั้นใช้ภาชนะแก้วครอบไว้เพื่อป้องกันการระเหยของโทลูอีน และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืน
4. นำเมมเบรนที่มีแผ่นกระจกรองรับอยู่เข้าอบด้วยเตาอบสูญญากาศที่อุณหภูมิตั้งแต่ 55 จนถึง 65 องศาเซลเซียส ตามลำดับเป็นเวลาประมาณ 10 ชั่วโมง
5. นำแผ่นกระจกไปแช่ในน้ำเพื่อให้เมมเบรนหลุดออกจากแผ่นกระจก โดยเมมเบรนที่ได้มีความหนาอยู่ในช่วง 80-100 ไมครอน
6. แช่เมมเบรนไว้ในน้ำปราศจากไอออน

2.3.2 การเตรียมเมมเบรนโพลิสไตรีนแบบเชื่อมขวาง

1. ผสมสารละลายที่จะทำการขึ้นรูป ซึ่งมีส่วนผสมของโพลิสไตรีนและสไตรีนในอัตราส่วน 1:2 และ NMP ปริมาตร 15 cm^3 (ต่อตัวถูกละลาย 100 กรัม) และกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
2. เติม DVB 10 %w/w ลงไปและกวนต่อเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. เติมเบนโซอิน 0.5 % และกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในที่มืด
4. นำสารละลายมาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบนตัวรองรับที่เป็นแผ่นกระจกขนาด $6 \times 6 \text{ cm}^2$ โดยแต่ละแผ่นใช้สารละลาย 1.15 cm^3
5. นำแผ่นกระจกที่มีฟิล์มของสารละลายมาฉายแสงอัลตราไวโอเลตในอุปกรณ์สังเคราะห์เมมเบรนดังรูปที่ 2.1 เป็นเวลา 48 ชั่วโมง หลังจากนั้นปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยออกจากเมมเบรนเป็นเวลาประมาณ 5 วัน แล้วนำมาอบด้วย Vacuum oven ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมมเบรนที่ได้มีความหนาอยู่ในช่วง 110-130 ไมครอน
6. เก็บเมมเบรนที่ได้ไว้ในน้ำปราศจากไอออนที่อุณหภูมิห้อง

2.3.3 ปฏิบัติการการเพิ่มหมู่ซัลโฟนิค

1. นำเมมเบรนโพลิสไตรีนแบบไม่เชื่อมขวางและแบบเชื่อมขวางที่ได้จากหัวข้อ 2.3.1 และ 2.3.2 มาแช่ในกรดซัลฟูริกเข้มข้น 50 %v/v ในอัตราส่วนน้ำหนักแห้งของเมมเบรน 0.5 กรัมต่อกรดซัลฟูริก 600 cm^3 พร้อมทั้งกวนตลอดเวลา สำหรับเมมเบรนแบบเชื่อมขวางใช้เวลาในการซัลโฟเนชัน 24

ชั่วโมง และเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางใช้เวลา 48 ชั่วโมง โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

2. ล้างเมมเบรนที่ได้ด้วยสารละลายที่มีพีเอชค่อยๆ เพิ่มขึ้น คือ 25 %, 5 % H_2SO_4 , น้ำปราศจากไอออนตามลำดับ อย่างละประมาณ 5 นาที เพื่อป้องกันการเกิด osmotic shock
3. แช่เมมเบรนในสารละลาย NaOH เข้มข้น 10 %w/w พร้อมกับกวนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ซึ่งเมมเบรนที่ได้ในขั้นตอนนี้คือเมมเบรนซัลโฟเนต-โพลิสไตรีนแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน
4. นำเมมเบรนที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออนแช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดที่มีความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตรประมาณ 6 ชั่วโมง ในที่มืด
5. นำเมมเบรนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจะได้เมมเบรนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออน และเก็บเมมเบรนที่ได้ในน้ำปราศจากไอออนโดยเก็บไว้ในที่มืด

2.3.4 การหาค่าความจุของการแลกเปลี่ยนไอออน

1. นำเมมเบรนที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออนแช่ในสารละลายกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.05 นอร์มอล พร้อมกับกวนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
2. ล้างเมมเบรนด้วยน้ำปราศจากไอออน โดยเปลี่ยนน้ำทุก 1 ชั่วโมงจนกระทั่งน้ำที่ได้จากการล้างมีสภาพเป็นกลาง จะได้เมมเบรนที่อยู่ในรูปของโปรตอน
3. อบเมมเบรนในตู้อบสูญญากาศอุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง
4. ชั่งเมมเบรนน้ำหนัก 20 มิลลิกรัม แช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.005 นอร์มอล ปริมาตร 20.00 cm^3 ซึ่งเป็นปริมาณที่เกินพอ เป็นเวลา 1 คืน
5. ปิเปตสารละลาย NaOH ปริมาตร 10.00 cm^3 มาไทเทรตด้วยกรด HCl เข้มข้น 0.005 นอร์มอล โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลินเป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติสารละลายเปลี่ยนจากสีชมพูเป็นสารละลายใสไม่มีสี
6. นำปริมาตรกรด HCl ที่ได้จากการไทเทรตมาคำนวณหาค่าความจุของการแลกเปลี่ยนไอออนในหน่วยของมิลลิกรัมสมมูล ดังสมการ

$$meq = (N_{NaOH} V_{NaOH} - N_{HCl} V_{HCl})$$

เมื่อ	meq	=	จำนวนมิลลิกรัมสมมูล
	N_{NaOH}	=	ความเข้มข้นของ NaOH ที่เกินพอเท่ากับ 0.005 N
	V_{NaOH}	=	ปริมาตรของ NaOH ที่เกินพอเท่ากับ 20.00 cm^3
	N_{HCl}	=	ความเข้มข้นของ HCl ที่ใช้เป็นไทเทรนต์เท่ากับ 0.005 N
	V_{HCl}	=	ปริมาตรของ HCl ที่ได้จากการไทเทรต

2.3.5 การเตรียมเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน

1. นำ Poly(sodium 4-styrene-sulfonate) ละลายน้ำในอัตราส่วน 10%w/w และกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. ระบายน้ำออกจากสารละลายโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 55 องศาเซลเซียส จนกระทั่งปริมาณของสารละลายลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของปริมาตรสารละลายเริ่มต้น
3. ตั้งสารละลายทิ้งไว้ประมาณ 20 นาที เพื่อให้สารละลายเย็นตัวลงและลดการเกิดฟอง
4. นำสารละลายมาขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบนตัวรองรับที่เป็นแผ่นกระจกขนาด $6 \times 6 \text{ cm}^2$ โดยแต่ละแผ่นใช้สารละลาย 2.2 cm^3
5. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 15 ชั่วโมงโดยมีภาชนะครอบปิดบริเวณด้านบนของแผ่นกระจก
6. นำแผ่นกระจกแช่ในอะซิโตนเพื่อให้เมมเบรนหลุดออกและนำเมมเบรนเข้าอบในเตาอบสูญญากาศด้วยอุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมมเบรนที่ได้มีความหนาอยู่ในช่วง 60-80 ไมครอน

2.3.6 การเตรียมเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออน

1. นำ Poly(sodium 4-styrene-sulfonate) ละลายน้ำในอัตราส่วน 10%w/w และกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
2. เติมสารละลายซิลเวอร์ในเตรตความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ประมาณ 0.2 มิลลิลิตร ต่อน้ำหนัก โพลีเมอร์ 1 กรัม และกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมงในที่มืด
3. เติมอะซิโตนลงในสารละลายทีละน้อยจนกระทั่งโพลีเมอร์เกิดการตกตะกอนทั้งหมด หลังจากนั้นเทอะซิโตนและสารละลายซิลเวอร์ในเตรตที่เหลือออก
4. ให้ความร้อนกับสารละลายโพลีเมอร์ที่ได้ด้วยอุณหภูมิ 40-45 องศาเซลเซียสในที่มืดเพื่อระเหยน้ำและอะซิโตนที่เหลืออยู่ จนกระทั่งอะซิโตนหมดไปและปริมาณของสารละลายเหลืออยู่ประมาณสองในสามส่วนของปริมาตรสารละลายเริ่มต้น
5. ตั้งสารละลายทิ้งไว้ประมาณ 20 นาที เพื่อให้สารละลายเย็นตัวลงและลดการเกิดฟอง แล้วทำการขึ้นรูปสารละลายบนแผ่นกระจกขนาด $6 \times 6 \text{ cm}^2$ โดยใช้ปริมาณของสารละลายเท่ากับ 2.5 cm^3
6. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 15 ชั่วโมงโดยมีภาชนะครอบปิดบริเวณด้านบนของแผ่นกระจก
7. นำแผ่นกระจกแช่ในอะซิโตนเพื่อให้เมมเบรนหลุดออกและนำเมมเบรนเข้าอบในเตาอบสูญญากาศด้วยอุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมมเบรนที่ได้มีความหนาอยู่ในช่วง 80-100 ไมครอน และควรเก็บเมมเบรนไว้ในที่มืด

2.3.7 การเตรียมเมมเบรนโพลีเมอร์ผสมซัลโฟเนตโพลีสไตรีน-โพลีไวนิลแอลกอฮอล์

1. นำโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ผสมเข้ากับ Poly (sodium 4-styrene-sulfonate) ด้วยอัตราส่วนของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ 30%w/w และเติมน้ำลงในโพลีเมอร์ด้วยปริมาณมากเกินพอ
2. กวนเป็นเวลา 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสหรือจนกระทั่งโพลีเมอร์สามารถละลายในน้ำได้ทั้งหมด ระหว่างการกวนเติมน้ำทุก ๆ 1 ชั่วโมงเพื่อป้องกันไม่ให้น้ำแห้ง
3. ระเหยน้ำออกจากสารละลายจนสารละลายที่ได้มีปริมาตรเท่ากับ 10 m^3 (ต่อน้ำหนักโพลีเมอร์ที่ใช้ 1 กรัม) แล้วทำการขึ้นรูปสารละลายบนแผ่นกระจกขนาด $6 \times 6 \text{ cm}^2$ โดยใช้สารละลายปริมาตร 2.5 cm^3
4. ตั้งทิ้งไว้ประมาณ 15 ชั่วโมงโดยมีภาชนะครอบปิดบริเวณด้านบนของแผ่นกระจก หลังจากนั้นนำเมมเบรนออกจากแผ่นกระจกแล้วเข้าอบในเตาอบสูญญากาศด้วยอุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส จะได้เมมเบรนที่มีความหนาอยู่ในช่วง 80-100 ไมครอน

2.4 การทดสอบการซึมผ่านของสารผ่านเมมเบรน

1. เตรียมสารประกอบผสมระหว่างเมทานอล-โทลูอินหรือเอทานอล-โทลูอินที่มีสัดส่วนความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ต่อโทลูอินตามต้องการ
2. ประกอบชุดทดสอบการซึมผ่านโดยใช้เมมเบรนชนิดที่ต้องการทดสอบ
3. เติมสารประกอบผสมระหว่างแอลกอฮอล์-โทลูอินปริมาตร 20 มิลลิลิตรลงในชุดทดสอบด้านป้อน พร้อมกับเติมนอร์มอลโพรพานอลปริมาตร 17 มิลลิลิตรลงในชุดทดสอบด้านรับ ทั้งนี้ ในกรณีที่ทำาทดลองกับเมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีน ให้เติมน้ำลงไปในด้านป้อนและด้านรับในอัตราส่วน 5% น้ำหนัก/น้ำหนักของสารละลาย
4. ใส่ magnetic bar ลงไปในชุดทดสอบทั้งสองด้าน แล้วนำไปกวนบน stirred plate และควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 25 องศาเซลเซียส วิเคราะห์ปริมาณแอลกอฮอล์และโทลูอินที่ซึมผ่านเมมเบรนด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ในกรณีที่เมมเบรนมีซิลเวอร์ไอออนเป็นองค์ประกอบ จะต้องทำการทดลองในที่ไม่มีแสงเพื่อป้องกันการรบกวนของซิลเวอร์ไอออน
5. นำข้อมูลที่ได้จากการทดสอบการซึมผ่านเมมเบรนมาคำนวณหาค่าฟลักซ์ ค่าการเลือกผ่าน และค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน

2.5 การทดสอบคุณสมบัติการดูดซับสารของเมมเบรน

1. อบเมมเบรนให้แห้งแล้วนำไปชั่งน้ำหนัก บันทึกค่าน้ำหนักไว้
2. เตรียมสารประกอบผสมระหว่างแอลกอฮอล์-โทลูอีนที่ความเข้มข้นต่างๆ ปริมาตร 20 cm^3 ในขวดทดลองแบบมีฝาปิด
3. แช่เมมเบรนลงในสารประกอบผสมระหว่างแอลกอฮอล์-โทลูอีนที่เตรียมไว้ พร้อมกับใส่ magnetic bar ลงในขวดทดลอง และนำไปกวนบน stirrer plate เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เมมเบรนเกิดการดูดซับสาร (ในการนี้เมมเบรนแบบซิลโฟเนตโพลิสไตรีนต้องมีการเติมน้ำลงไปในอัตราส่วน 5 %w/w)
4. นำเมมเบรนออกจากขวด ชับด้วยกระดาษที่ชุบ และนำชิ้นเมมเบรนกลั้วด้วย n-โพรพานอล เพื่อให้สารที่ติดอยู่ที่ผิวของเมมเบรนหลุดออก
5. นำเมมเบรนแช่ในแออร์มอลโพรพานอลปริมาณ 20 cm^3 ที่เตรียมไว้ในขวดทดลอง และกวนบน stirred plate เป็นเวลา 4 วัน เพื่อให้เมมเบรนปล่อยสารที่ดูดซับไว้ออกมา ในการนี้ที่เมมเบรนมีซิลเวอร์ไอออนเป็นองค์ประกอบ จะต้องทำการทดลองในที่ไม่มีแสงเพื่อป้องกันการรีดักชันของซิลเวอร์

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์

งานวิจัยนี้ดำเนินการเพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการแยกสารประกอบผสมระหว่าง แอลกอฮอล์และโทลูอินผ่านเมมเบรนประเภทไฮโดรโฟบิก ไฮโดรฟิลิก และเมมเบรนแบบเกิดกลไกแพซิเลเทต โดยการดำเนินการวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์เมมเบรนแบบแน่นประเภทไฮโดรโฟบิก ได้แก่ เมมเบรนโพลิสไตรีนและเมมเบรนโพลิสไตรีนเชื่อมขวาง ส่วนเมมเบรนประเภทไฮโดรฟิลิก ได้แก่ เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนเชื่อมขวางที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน และเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตโพลิสไตรีนและโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ สำหรับเมมเบรนแบบเกิดกลไกแพซิเลเทต ได้แก่ เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนที่สังเคราะห์ขึ้นเองในรูปซิลเวอร์ไอออน และเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออน เมื่อสังเคราะห์หรือเตรียมเมมเบรนได้แล้วจึงนำเมมเบรนไปทดสอบคุณสมบัติของเมมเบรนในการดูดซับสารประกอบผสมระหว่างแอลกอฮอล์และโทลูอิน รวมถึงหาค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนประเภทที่เป็นโพลิเมอร์แลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange membrane) จากนั้นจึงนำเมมเบรนชนิดต่างๆ ที่เตรียมได้ไปทำการทดสอบการแพร่ของสารประกอบผสมระหว่างเมทานอล-โทลูอิน และเอทานอล-โทลูอินผ่านเมมเบรนเพื่อประเมินความสามารถของเมมเบรนแต่ละชนิดในการแยกของผสม

3.1 การสังเคราะห์เมมเบรน

3.1.1 เมมเบรนประเภทไฮโดรโฟบิก

1. เมมเบรนโพลิสไตรีน

ในการเตรียมสารละลายเพื่อใช้ในการขึ้นรูปเป็นเมมเบรนทำได้โดยใช้โพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปเม็ดของแข็งละลายเข้ากับตัวทำละลายที่เหมาะสมคือโทลูอิน เพื่อเปลี่ยนโพลิเมอร์ให้อยู่ในรูปของสารละลาย ซึ่งการใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายมีข้อดีคือนอกจากเป็นสารอะโรมาติกที่สามารถละลายในโพลิสไตรีนได้ดีเนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีที่คล้ายคลึงกับโพลิเมอร์ในเมมเบรนแล้วยังเป็นสารที่ระเหยได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง โดยในขั้นตอนการเตรียมสารละลายจะใช้โพลิสไตรีนและโทลูอินในอัตราส่วนที่เหมาะสมเพื่อความสะดวกในการขึ้นรูปบนแผ่นกระจกและเพื่อให้เมมเบรนที่เตรียมได้มีลักษณะทางกายภาพที่ดีและมีความหนาเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน ส่วนปัญหาที่พบในการขึ้นรูปเมมเบรนโพลิสไตรีนนี้คือ หากเมมเบรนที่ขึ้นรูปได้มีความหนามาก อาจทำให้มีโทลูอินหลงเหลืออยู่ภายในเนื้อเมมเบรนมากเกินไป เมื่อนำเมมเบรนไปอบโดยใช้ความร้อน จะมีผลทำให้เกิดฟองอากาศบนผิวหน้าของเมมเบรน เนื่องจากโทลูอินที่ตกค้างอยู่เกิดการระเหยออกมามากและเร็วเกินไป ซึ่งจากการทดลองพบว่าเมมเบรนที่สังเคราะห์ได้มีความหนาอยู่ในช่วง 80-100 ไมครอน

2. เมมเบรนโพลีไธรีนเชื่อมขวาง

ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์โพลีเมอร์ที่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจากพันธะคู่ไปเป็นพันธะเดี่ยวจะเกิดการคายความร้อนออกมาซึ่งจะทำให้สารละลายมีอุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นในระหว่างเกิดโพลีเมอไรเซชัน และมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้อุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นจะมีผลต่อความยาวของสายโซ่คือทำให้สายโซ่สั้นลง น้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลมาก ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นดังกล่าว สารละลายโพลีเมอร์ที่ใช้ในการขึ้นรูปเมมเบรนในงานวิจัยนี้จึงใช้เทคนิคโพลีเมอไรเซชันแบบสารละลาย ซึ่งมีตัวทำละลายเพื่อช่วยในการระบายความร้อน โดยสารละลายประกอบด้วยโมโนเมอร์ คือสไตรีน และไดไวนิลเบนซีน (DVB) โพลีไธรีน และตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiator) คือเบนโซอิน และใช้ NMP เป็นตัวทำละลาย ทำให้สารละลายมีความหนืดลดลง นอกจากนั้นยังทำให้การกวนและการขึ้นรูปสะดวกขึ้น ส่วน DVB นั้นเป็นโมโนเมอร์ที่ใช้ในการเชื่อมขวางเพื่อลดการพองตัวของเมมเบรนให้น้อยลง

การที่สารละลายมีปริมาณตัวทำละลายน้อยเกินไปทำให้การขึ้นรูปมีความยากลำบาก เพราะไม่สามารถเกลี่ยสารละลายให้กระจายอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นกระจกได้ การที่ปริมาณตัวทำละลายมีน้อยทำให้สารละลายมีความเข้มข้นมาก โอกาสที่โมโนเมอร์จะเกิดการโพลีเมอไรเซชันในระหว่างการขึ้นรูปมีสูง จึงทำให้สารละลายมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น และจับตัวเป็นก้อน และการที่มีตัวทำละลายเหลืออยู่ในเมมเบรนจะมีผลต่อคุณสมบัติของโพลีเมอร์ที่จะนำไปใช้งานด้วย นอกจากนั้นหากใช้ NMP ในปริมาณที่สูงมากเกินไปพบว่าเมมเบรนที่ผ่านการฉายแสงอัลตราไวโอเลตแล้วจะมีลักษณะขาวใสและมีรูพรุน เนื่องจากสารละลายที่ใช้เจือจางมากเกินไป หรือความหนาแน่นของเนื้อโพลีเมอร์ในตัวทำละลายมีค่าน้อย เมื่อผ่านการระเหยตัวทำละลายออกไปเมมเบรนจึงเป็นรูและไม่สามารถนำไปใช้งานได้

นอกจากนั้นเทคนิคในการขึ้นรูปเมมเบรนก็เป็นสิ่งสำคัญที่ควรคำนึงถึง เช่น หากทำการขึ้นรูปในบริเวณที่มีแสงสว่างมาก โอกาสที่โมโนเมอร์จะเกิดการโพลีเมอไรเซชันในระหว่างการขึ้นรูปมีสูง จึงทำให้สารละลายมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นและจับตัวเป็นก้อน หรือหากเวลาในการกวนสารละลายให้เข้ากันน้อยเกินไป จะทำให้โพลีเมอร์ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และเมื่อนำมาขึ้นรูปจะมองเห็นตัวทำละลายแยกออกมาจากเนื้อโพลีเมอร์ แต่หากใช้เวลาในการกวนมากเกินไปจะทำให้สารละลายมีความหนืดต่ำมาก ส่งผลให้ยากแก่การควบคุมความหนาเมมเบรนให้สม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น การป้องกันไม่ให้ตัวทำละลายระเหยได้ง่ายขณะขึ้นรูปก็มีความสำคัญเช่นกันเพราะหากมีการระเหยตัวทำละลายมากเกินไปจะทำให้สารละลายมีสีขาวขุ่น ซึ่งวิธีการแก้ไขอาจทำได้โดยการเติมตัวทำละลายลงในอุปกรณ์สังเคราะห์ในปริมาณหนึ่งด้วย เพื่อให้เกิดการอึดตัวของตัวทำละลายในอุปกรณ์สังเคราะห์ และในขณะฉายแสง UV ก็ต้องมีฝาปิดที่อุปกรณ์ให้มิดชิดด้วย นอกจากนั้นยังพบว่าระยะเวลาในการฉายแสง UV ที่มากกว่า 48 ชั่วโมงไม่มีผลต่อความแข็งแรงของเมมเบรน เนื่องจากเวลาในการเกิดโพลีเมอไรเซชันที่มากกว่า 48 ชั่วโมงเป็นเวลาที่คาดว่าไม่ทำให้เกิดการเชื่อมขวางได้เพิ่มมากขึ้น

3.1.2 เมมเบรนประเภทไฮโดรฟิลิก

1. เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน

เมมเบรนชนิดนี้เตรียมขึ้นโดยการนำโพลีเมอร์ poly(sodium 4-styrene-sulfonate) มาเตรียมเป็นสารละลายที่จะทำการขึ้นรูป ในขั้นตอนการขึ้นรูปต้องมีการระเหยตัวทำละลายหรือน้ำออกจากสารละลาย โดยให้ปริมาตรของสารละลายเหลือประมาณครึ่งหนึ่งของปริมาตรสารละลายเริ่มต้นโดยการให้ความร้อนกับสารละลายเพื่อเป็นการปรับความหนืดของสารละลายให้เหมาะสมต่อการขึ้นรูป ซึ่งหากสารละลายมีความหนืดต่ำเกินไปจะทำให้ควบคุมความหนาของเมมเบรนให้สม่ำเสมอได้ลำบากเนื่องจากสารละลายจะไหลไปอยู่ด้านใดด้านหนึ่งของแผ่นกระจกได้ง่าย นอกจากนั้นระยะเวลาที่ใช้ในการระเหยน้ำออกจากเมมเบรนก็มีความสำคัญมากเช่นกัน นั่นคือหากใช้เวลานานมากเกินไป เช่น ใช้เวลามากกว่า 15 ชั่วโมง จะทำให้เมมเบรนแห้งและติดกับแผ่นกระจกและแกะไม่ออก ถ้าในกรณีที่เมมเบรนไม่บางจนเกินไปนักสามารถแก้ปัญหาได้โดยการนำเมมเบรนไปแช่ในอะซิโตนเพื่อให้แผ่นฟิล์มของเมมเบรนหลุดร่อนออกจากแผ่นกระจกง่ายขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ใช้เวลาในการระเหยน้ำประมาณ 15 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง โดยใช้ภาชนะครอบปิดบริเวณด้านบนของเมมเบรนไว้เพื่อป้องกันฝุ่นละออง ซึ่งหากสภาพอากาศแตกต่างกันไป เช่น ทำการระเหยภายในห้องที่ติดตั้งเครื่องปรับอากาศ เวลาที่ใช้ในการระเหยตัวทำละลายก็ควรจะลดน้อยลง

2. เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนเชื่อมขวางที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน

เมื่อสังเคราะห์เมมเบรนโพลิสไตรีนเชื่อมขวางด้วย DVB แล้ว จึงนำเมมเบรนมาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันหรือการเพิ่มหมู่ซัลโฟนิค โดยการแช่เมมเบรนในกรดซัลฟูริกเข้มข้น 50 % โดยปริมาตร หากใช้กรดซัลฟูริกที่มีความเข้มข้นมากกว่านี้เช่น 98 % โดยปริมาตร จะทำให้เมมเบรนที่ได้มีความเปราะและงอตัว โดยระยะเวลาที่ใช้ในการแช่กรดหรือเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มหมู่ซัลโฟนิคและปริมาณ DVB มีความสัมพันธ์กับปริมาณหมู่ซัลโฟนิคที่อยู่ในเมมเบรน ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน 24 ชั่วโมง และปริมาณ DVB เท่ากับ 10 % โดยน้ำหนัก เพื่อเตรียมเมมเบรนให้มีปริมาณหมู่ซัลโฟนิคหรือค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 1.2 meq ต่อน้ำหนักของเมมเบรนแห้ง 1 กรัม

3. เมมเบรนโพลิเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตโพลิสไตรีนและโพลิไวนิลแอลกอฮอล์

เมมเบรนชนิดนี้เตรียมขึ้นโดยการผสมโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่อยู่ในรูปผลึกเข้ากับซัลโฟเนตโพลิสไตรีนโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเนื่องจากโพลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีคุณสมบัติที่ชอบน้ำ อย่างไรก็ตามโพลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่ซัลโฟนิคของซัลโฟเนตโพลิสไตรีน จึงทำให้โพลิเมอร์นี้ละลายน้ำได้ค่อนข้างยาก ดังนั้นในขั้นตอนการเตรียมสารละลายจึงจำเป็นต้องมีการให้ความร้อนที่ค่อนข้างสูงและใช้เวลานาน เพื่อช่วยให้การละลายเกิดได้ดีขึ้น เมื่อนำสารละลายมาทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มแล้วจะได้เมมเบรนที่มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนเพียงอย่างเดียว ซึ่งจะมีผลให้เมมเบรนที่ได้มีค่าความทนต่อแรงดึงสูงและทนทานต่อการฉีกขาดได้ดีเพราะมีความเป็นผลึกและมีพันธะไฮโดรเจนมาก

3.1.3 เมมเบรนแบบเกิดกลไกแฟซิลิเทต

1. เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออน

ขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโซเดียมไอออนและซิลเวอร์ไอออนที่ใช้ในการเตรียมเมมเบรนชนิดนี้ทำได้โดยการเติมสารละลายซิลเวอร์ในเตรตลงในสารละลายซัลโฟเนตโพลิสไตรีน โดยสารละลายซิลเวอร์ในเตรตที่เติมลงไปจะต้องมีความเข้มข้นสูงกว่าความเข้มข้นของโซเดียมไอออนในสารละลายซัลโฟเนตโพลิสไตรีนประมาณ 10 เท่า ต่อจากนั้นจึงทำการกวนในที่มืดเป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโซเดียมไอออนและซิลเวอร์ไอออนอย่างสมบูรณ์ หลังจากนั้นทำการเติมอะซิโตนลงไปซึ่งจะทำให้ซัลโฟเนตโพลิสไตรีนตกตะกอนและนำมาใช้ในการเตรียมสารละลายที่จะนำมาขึ้นรูปเป็นเมมเบรนต่อไป แต่เนื่องจากในตะกอนของโพลิเมอร์ดังกล่าวยังมีอะซิโตนหลงเหลืออยู่ จึงต้องทำการระเหยอะซิโตนออกโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำๆ คือไม่เกิน 45 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันไม่ให้ไอออนของซิลเวอร์ในสารละลายถูกรีดิวซ์กลายเป็นโลหะ และในระหว่างนั้นจะเป็นการระเหยน้ำไปด้วย โดยในงานวิจัยนี้จะระเหยน้ำออกให้สารละลายเหลืออยู่ประมาณสองในสามส่วนของสารละลายเริ่มต้น หากระเหยน้ำออกมากเกินไป สารละลายจะมีความหนืดสูงหรือสารละลายมีความเข้มข้นมากจะทำให้ซิลเวอร์เกิดเป็นผลึกเกาะอยู่ตามผิวหน้าของเมมเบรน ซึ่งแผ่นเมมเบรนที่ได้จะไม่สามารถนำไปใช้งานได้ ข้อควรระวังในการเตรียมเมมเบรนชนิดนี้คือ ในทุกๆ ขั้นตอนจะต้องทำการทดลองในที่มืดรวมไปถึงขณะที่นำเมมเบรนไปทดสอบการซึมผ่านด้วย เนื่องจากหากปล่อยให้แสงสัมผัสกับเมมเบรนมากเกินไปอาจทำให้ไอออนของซิลเวอร์เกิดการรีดิวซ์เป็นโลหะซิลเวอร์ซึ่งมีลักษณะเป็นเกล็ดสีเงินเกาะติดอยู่ที่ผิวหน้าของเมมเบรน

3.1.4 การหาค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออน

การหาค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนนั้น ในขั้นตอนการล้างกรดอาจทำได้ยากเนื่องจากกรดที่ใช้แช่เมมเบรนเพื่อเพิ่มหมู่ซัลโฟนิกนั้นมีความเข้มข้นค่อนข้างสูง จึงอาจยังมีกรดติดค้างอยู่ที่ผิวของเมมเบรน ทำให้ค่าความจุของการแลกเปลี่ยนไอออนที่คำนวณได้มีค่าคลาดเคลื่อน เนื่องจากกรดที่ติดค้างที่ผิวของเมมเบรนนั้นอยู่ในรูปไอออนอิสระ เมื่อนำเมมเบรนไปแช่ในสารละลาย NaOH 0.005 N เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนแทนที่ Na^+ จะเกิดการแลกเปลี่ยนกับ H^+ ในเมมเบรน แต่กลับไปสะเทินกับไอออนอิสระของกรดที่ออกมาจากผิวของเมมเบรน ดังนั้นในสารละลาย NaOH ที่ได้จากการแช่เมมเบรนจึงมีความเป็นเบสเหลืออยู่น้อย และเมื่อทำการไตเตรตย้อนกลับโดยใช้สารละลาย HCl ความเข้มข้น 0.005 N เป็นไทแตรนท์ จึงพบว่าใช้สารละลาย HCl ในปริมาณที่น้อย ค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนที่ได้จึงมีค่าสูงเกินกว่าความเป็นจริง ดังนั้นวิธีการแก้ไขปัญหาดังกล่าวทำได้โดย หลังจากทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันแล้วแช่เมมเบรนใน NaOH ให้นานมากขึ้น หรือหยดสารละลาย NaOH ที่เจือจางมาก ๆ ลงไปประมาณ 4-5 หยดขณะที่ทำการล้างเมมเบรน เพื่อให้เบสช่วยไปสะเทินกับไอออนอิสระของกรดที่หลุดออกมาจากเมมเบรนขณะล้าง นอกจากนั้นการฉีกเมมเบรนเป็นชิ้นเล็กๆ และการให้

ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 50–60 องศาเซลเซียส ไปพร้อมๆ กับการกวนในน้ำ DI จะเป็นวิธีที่ช่วยให้สามารถล้างการคอกได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนที่ได้จากเมมเบรนแผ่นเดียวกัน พบว่ามีค่าแตกต่างกันเล็กน้อย เนื่องจากปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันอาจเกิดไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น จึงทำให้ปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเกิดได้ไม่เท่ากันด้วย และส่งผลต่อค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนให้มีค่าแตกต่างกันด้วย ผลการทดสอบการหาค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนชนิดต่างๆ แสดงใน ตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนของเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนชนิดต่างๆ

ชนิดเมมเบรน	ความจุการแลกเปลี่ยนไอออน (meq/g polymer)
ซัลโฟเนตโพลิสไตรีนที่สังเคราะห์ขึ้นเอง	0.6
ซัลโฟเนตโพลิสไตรีนเชื่อมขวางด้วย DVB 10 %w/w	1.2
ซัลโฟเนตโพลิสไตรีน	4.4

3.2 การทดสอบการซึมผ่านเมมเบรน

เนื่องจากเมมเบรนที่เตรียมได้มีความหนาแตกต่างกัน ดังนั้นจึงแสดงความสามารถในการซึมผ่านเมมเบรนของสารแต่ละชนิดในรูปค่าฟลักซ์คูณด้วยความหนาซึ่งมีหน่วยเป็น $\text{g}\cdot\text{m}/\text{cm}^2\cdot\text{hr}$ เพื่อให้สามารถเปรียบเทียบกันในแต่ละการทดลองได้

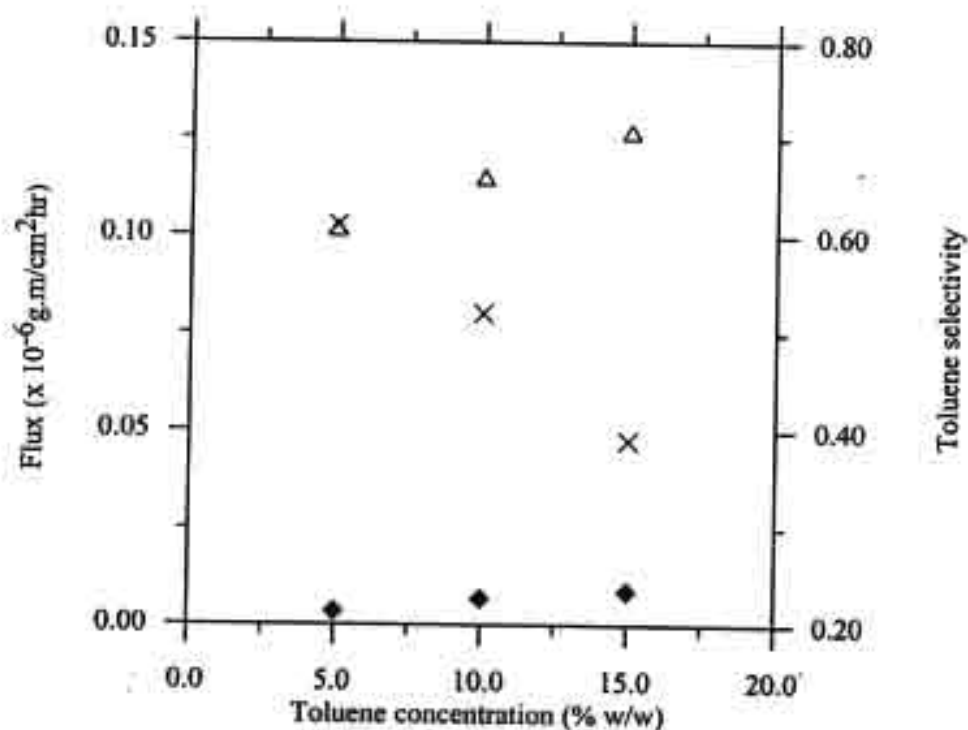
3.2.1 เมมเบรนประเภทไฮโดรโฟบิก

ในงานวิจัยนี้ใช้เมมเบรนประเภทไฮโดรโฟบิก 2 ชนิดได้แก่ เมมเบรนโพลิสไตรีน และเมมเบรน โพลิสไตรีนแบบเชื่อมขวาง เพื่อแยกโกลูอินออกจากแอลกอฮอล์เนื่องจากโกลูอินเป็นสารอะโรมาติกที่ไม่มีขั้วและมี affinity กับโครงสร้างทางเคมีของโพลีเมอร์ที่ใช้สังเคราะห์เมมเบรนเพราะมีวงเบนซีนอยู่ภายในโครงสร้างเช่นเดียวกัน

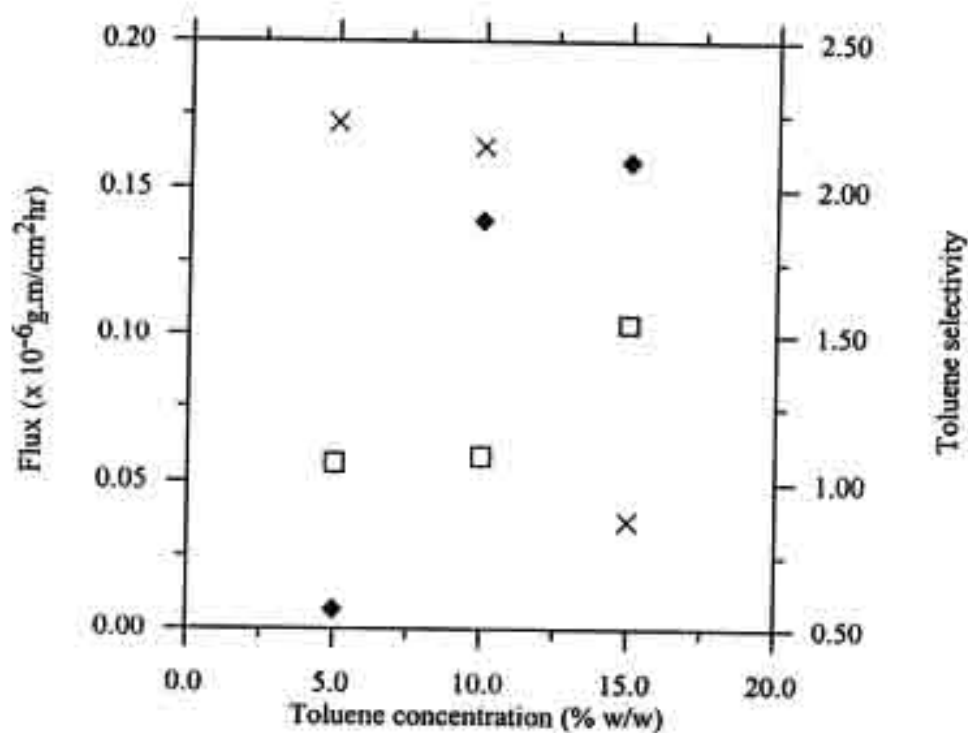
1. การซึมผ่านเมมเบรนโพลิสไตรีน

งานวิจัยในส่วนนี้เป็นการทดสอบการแพร่ผ่านเมมเบรนของสารประกอบผสมระหว่างเมทานอล-โกลูอิน และเอทานอล-โกลูอิน ที่ความเข้มข้นของโกลูอินในช่วง 5-15% โดยน้ำหนัก เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงกว่านี้ เมมเบรนจะพองตัวสูงมากและละลายในที่สุด

ค่าฟลักซ์และการเลือกผ่านจากผลการทดสอบการซึมผ่านของสารประกอบผสมระหว่างเมทานอล-โกลูอินผ่านเมมเบรนโพลิสไตรีนแบบไม่เชื่อมขวางแสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโกลูอินมีความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนได้ต่ำกว่าเมทานอล แต่เมื่อทดสอบกับสารประกอบผสมระหว่างเอทานอล-โกลูอิน พบว่าโกลูอินมีความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนได้สูงกว่าเอทานอลดังแสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 แสดงค่าฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านจากการแยกเมทานอล-โทลูอินด้วยเมมเบรนโพลีซิลไตรีน
(Δ) เมทานอลฟลักซ์, ($\blacklozenge$) โทลูอินฟลักซ์, (X) ค่าการเลือกผ่านโทลูอิน



รูปที่ 3.2 แสดงค่าฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านจากการแยกเอทานอล-โทลูอินด้วยเมมเบรนโพลีซิลไตรีน
($\square$) เอทานอลฟลักซ์, ($\blacklozenge$) โทลูอินฟลักซ์, (X) ค่าการเลือกผ่านโทลูอิน

เมื่อพิจารณาค่าการเลือกผ่านพบว่าเมมเบรนให้ค่าการเลือกผ่านของโพลีเอทิลีนสูงกว่าเมื่อทดสอบกับสารประกอบผลระหว่างเอทานอล-โพลีเอทิลีน เนื่องจากเมทานอลมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าขนาดโมเลกุลของเอทานอลจึงสามารถแพร่ผ่านเมมเบรนได้ดีกว่า โดยค่าการเลือกผ่านโพลีเอทิลีนดังกล่าวจะมีค่าสูงที่สุดที่ความเข้มข้นของโพลีเอทิลีนในสารป้อนเท่ากับ 5% โดยน้ำหนัก เนื่องจากเมมเบรนมีการพองตัวน้อย แต่เมื่อความเข้มข้นของโพลีเอทิลีนในสารป้อนเพิ่มขึ้นพบว่าค่าการเลือกผ่านของโพลีเอทิลีนลดลงเนื่องจากเมมเบรนมีการพองตัวด้วยโพลีเอทิลีนมากขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากความหนาของเมมเบรนที่เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนหลังการทดสอบการซึมผ่านกับสารป้อนที่มีปริมาณโพลีเอทิลีนเท่ากับ 15 %w/w จึงส่งผลให้โมเลกุลของแอลกอฮอล์สามารถแพร่ผ่านเมมเบรนได้ดีด้วย

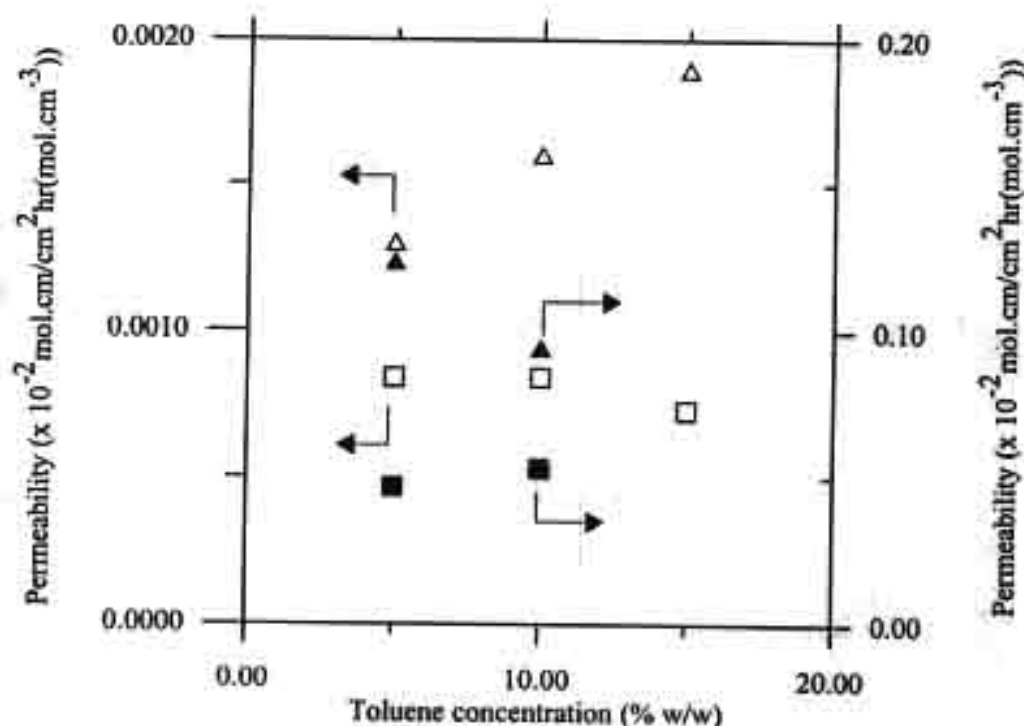
เมื่อพิจารณาค่าการดูดซับสารของเมมเบรนโพลีเอทิลีนพบว่าเมมเบรนสามารถดูดซับเอทานอลได้ดีกว่าเมทานอล เนื่องจากเอทานอลมีสภาพขั้วต่ำกว่า และพบว่าค่าการดูดซับโพลีเอทิลีนมากกว่าเมทานอลและใกล้เคียงกับเอทานอลแม้ว่าจะมีโพลีเอทิลีนอยู่ในของผสมในสัดส่วนที่น้อยกว่าก็ตามดังแสดงในตารางที่ 3.2 การที่เมมเบรนมีความสามารถในการดูดซับโพลีเอทิลีนได้ดีเป็นผลจากการที่โพลีเอทิลีนเป็นสารอะโรมาติกที่ไม่มีขั้วจึงสามารถละลายหรือถูกดูดซับไว้ในเมมเบรนซึ่งมีโครงสร้างที่เป็นไฮโดรโฟบิกได้ดี ดังนั้นจึงอธิบายได้ว่ากลไกการละลาย-การแพร่ของสารประกอบผลระหว่างแอลกอฮอล์-โพลีเอทิลีนผ่านเมมเบรนชนิดนี้ได้รับผลจากปัจจัยการแพร่มากกว่าการละลาย ค่าการเลือกผ่านของโพลีเอทิลีนที่ได้จึงมีค่าค่อนข้างต่ำ

ตารางที่ 3.2 ค่าการดูดซับแอลกอฮอล์และโพลีเอทิลีนของเมมเบรนโพลีเอทิลีน

ความเข้มข้นของโพลีเอทิลีน (%w/w)	ค่าการดูดซับ (g/g dry membrane)			
	เมทานอล	โพลีเอทิลีน	เอทานอล	โพลีเอทิลีน
5	0.012	0.033	0.047	0.039
10	0.015	0.056	0.047	0.059
15	0.014	0.088	0.128	0.109

2. การซึมผ่านเมมเบรนโพลีเอทิลีนแบบเชื่อมขวาง

เมื่อพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของสารผ่านเมมเบรนโพลีเอทิลีนแบบเชื่อมขวางด้วยไดไวนิลเบนซีนในรูปที่ 3.3 พบว่ามีค่าสูงกว่าค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านที่ผ่านเมมเบรนโพลีเอทิลีนแบบไม่เชื่อมขวาง เนื่องจากการเชื่อมขวางด้วยไดไวนิลเบนซีนทำให้โครงสร้างของเมมเบรนมีลักษณะเป็นโครงข่ายซึ่งมีช่องว่าง (free volume) มากกว่า ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของสารจึงสูงกว่าเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางที่มีโครงสร้างประกอบด้วยสายโซ่ของโพลีเอทิลีนสายยาวๆ ซึ่งจะมีการจัดเรียงตัวได้ชิดกันมากกว่า นอกจากนี้ค่าการดูดซับสารของเมมเบรนโพลีเอทิลีนแบบเชื่อมขวางดังแสดงในตารางที่ 3.3 ยังมีค่าสูงกว่าค่าการดูดซับสารของเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวางด้วยเช่นกัน



รูปที่ 3.3 แสดงการเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability) ระหว่างเมมเบรนโพลิสไตรีนที่ไม่มีการเชื่อมขวาง; (Δ) เมทานอล, ($\square$) เอทานอล และเมมเบรนโพลิสไตรีนที่มีการเชื่อมขวาง; ($\blacktriangle$) เมทานอล, ($\blacksquare$) เอทานอล

ตารางที่ 3.3 ค่าการดูดซับแอลกอฮอล์และโทลูอินของเมมเบรนโพลิสไตรีนแบบเชื่อมขวาง

ความเข้มข้นของโทลูอิน (%w/w)	ค่าการดูดซับ (g/g dry membrane)			
	เมทานอล	โทลูอิน	เอทานอล	โทลูอิน
5	0.407	0.039	0.561	0.047
10	0.428	0.078	0.664	0.103

ส่วนค่าการเลือกผ่านโทลูอินที่ได้จากเมมเบรนโพลิสไตรีนทั้งแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางนั้นมีค่าใกล้เคียงกันและมีค่าต่ำ

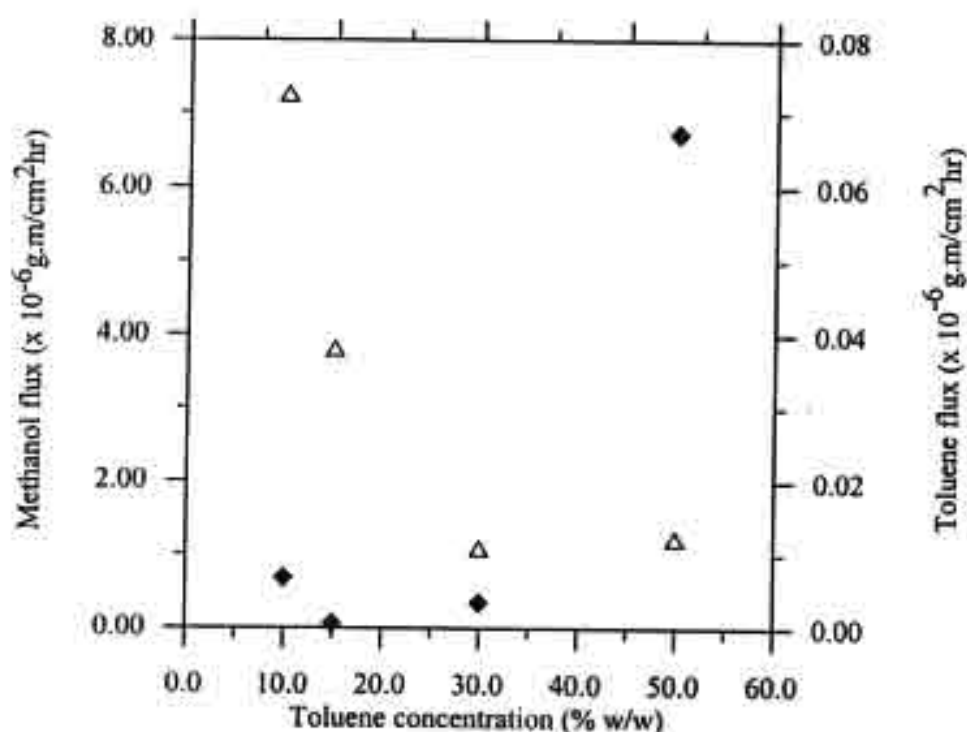
จากผลการทดลองสามารถประเมินได้ว่าเมมเบรนประเภทไฮโดรโฟบิกทั้งสองชนิดที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความสามารถในการแยกโทลูอินออกจากแอลกอฮอล์ที่ไม่ดีโดยเฉพาะการแยกโทลูอินออกจากแอลกอฮอล์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กและน้ำหนักโมเลกุลต่ำอย่างเมทานอล เนื่องจากเมทานอลสามารถแพร่ผ่านเมมเบรนได้อย่างรวดเร็วจนสามารถเอาชนะคุณสมบัติด้านการละลายของเมมเบรนได้ดังแสดงให้เห็นในการทดสอบกับเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง ส่วนเมมเบรนที่มีการเชื่อมขวางนั้น เนื่องจากผลจากการมีโครงสร้างที่มีปริมาตรอิสระอยู่มาก จึงส่งผลให้ค่าการเลือกผ่านโทลูอินต่ำ แม้ว่าจะมีค่าฟลักซ์ที่สูงมากก็ตาม

3.2.2 เมมเบรนประเภทไฮโดรฟิลิก

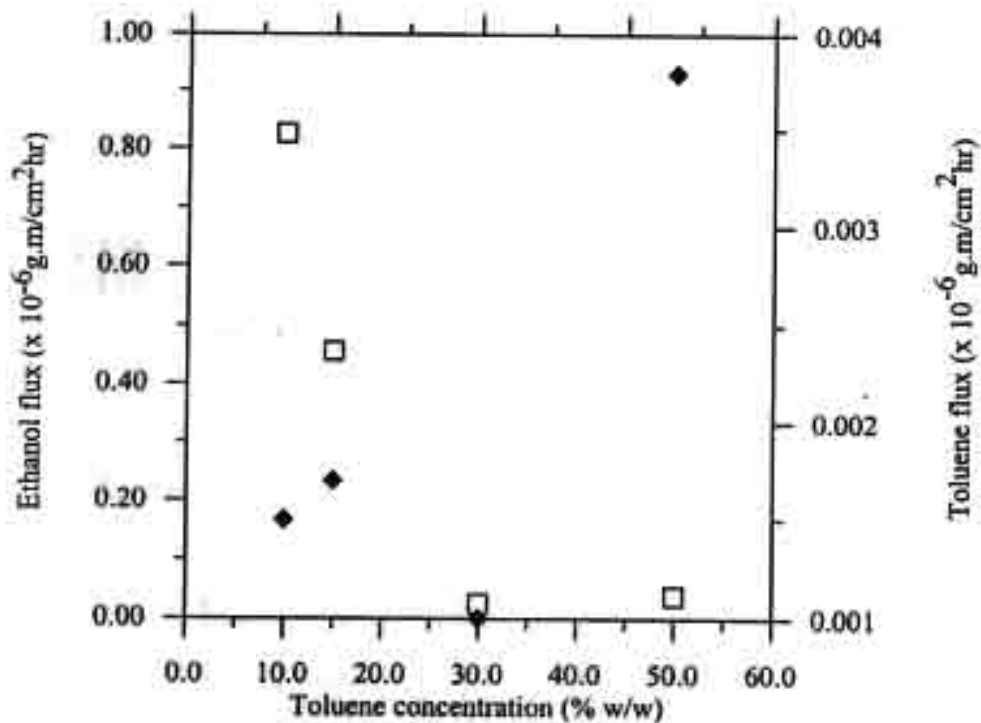
เมมเบรนประเภทไฮโดรฟิลิกที่ใช้ในการทดสอบ ได้แก่ เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนทางการค้าที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนเชื่อมขวางที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน และเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโคโพลิเมอร์ระหว่างซัลโฟเนตโพลิสไตรีนทางการค้าและโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยใช้เมมเบรนดังกล่าวในการแยกแอลกอฮอล์ออกจากโทลูอิน

1. การซึมผ่านเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน

สารประกอบผสมระหว่างแอลกอฮอล์และโทลูอินที่ใช้ทดสอบมีความเข้มข้นของโทลูอินอยู่ในช่วง 10–50% โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามเมื่อเมมเบรนสัมผัสกับสารป้อนและสารด้านรับซึ่งเป็นแอลกอฮอล์ เมมเบรนจะเปราะและแตกง่าย ในการทดสอบการซึมผ่านจึงต้องมีการเติมน้ำลงไปปริมาณ 5 %w/w ของสารละลายทั้งในด้านป้อนและด้านรับเพื่อเป็นการช่วยให้คุณสมบัติทางกายภาพของเมมเบรนดีขึ้น ค่าฟลักซ์ที่ได้จากการทดสอบการแยกเมทานอล-โทลูอินและเอทานอล-โทลูอินแสดงโดยรูปที่ 3.4 และ 3.5 ตามลำดับ



รูปที่ 3.4 แสดงค่าฟลักซ์ที่ได้จากการแยกเมทานอล-โทลูอินด้วยเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีน
(Δ) เมทานอล, (◆) โทลูอิน



รูปที่ 3.5 แสดงค่าฟลักซ์ที่ได้จากการแยกเอทานอล-โทลูอินด้วยเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีน
(□) เมทานอล, (◆) โทลูอิน

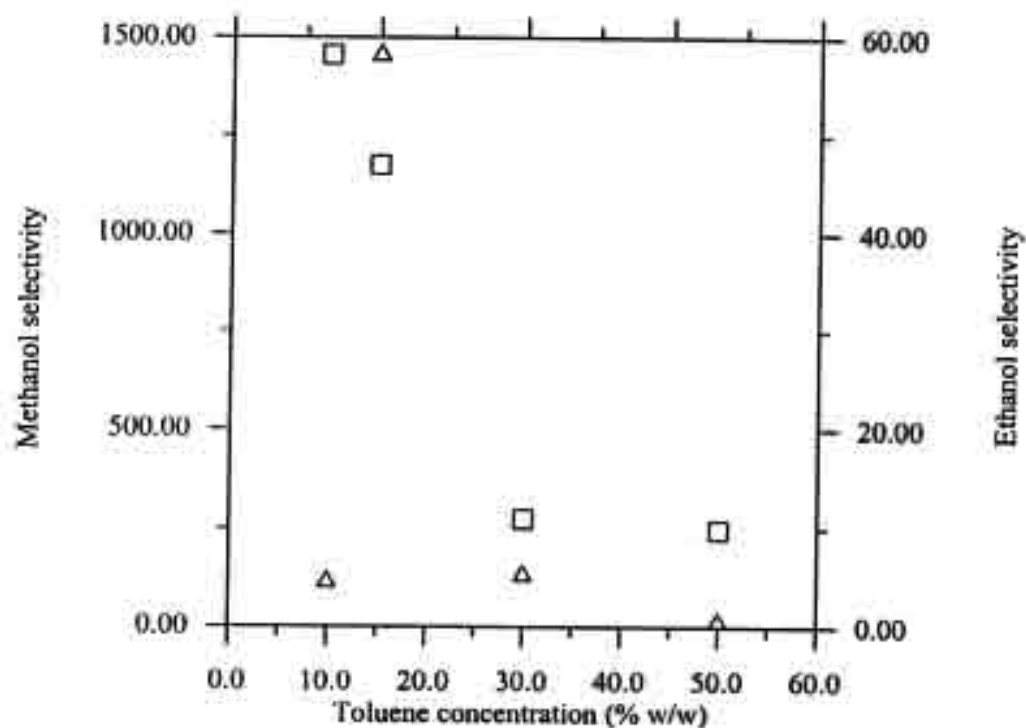
เมื่อพิจารณาค่าฟลักซ์ของเมทานอลและโทลูอินที่ความเข้มข้นของโทลูอินในสารป้อนเท่ากับ 10 %w/w หรือความเข้มข้นของแอลกอฮอล์เท่ากับ 90%w/w นั้นสังเกตได้ว่าค่าฟลักซ์ของแอลกอฮอล์มีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับค่าฟลักซ์ของโทลูอิน ซึ่งอธิบายได้ว่า เนื่องจากในโครงสร้างของเมมเบรนนั้นมีทั้งส่วนที่เป็นไฮโดรฟิลิกและไฮโดรโฟบิก แอลกอฮอล์จะสามารถละลายในส่วนที่เป็นไฮโดรฟิลิก ส่วนโทลูอินสามารถละลายในส่วนที่เป็นไฮโดรโฟบิกได้ ดังนั้นที่ความเข้มข้นดังกล่าวอาจเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมพอดีที่จะทำให้แอลกอฮอล์เกิดการละลายในเมมเบรนได้ดี และสามารถยืนยันได้จากค่าการดูดซับสารของเมมเบรนในตารางที่ 3.4 ซึ่งพบว่าที่ความเข้มข้นของโทลูอินเท่ากับ 10%w/w เมมเบรนสามารถดูดซับแอลกอฮอล์ได้ปริมาณมากที่สุด

เมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นของโทลูอินในสารป้อนเท่ากับ 30% และ 50% โดยน้ำหนัก พบว่าค่าฟลักซ์ของเมทานอลมีค่าต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับค่าฟลักซ์ของเมทานอลที่ได้จากการทดสอบที่ความเข้มข้นของโทลูอิน 10 % โดยน้ำหนัก เนื่องจากผลต่างความเข้มข้นของเมทานอลระหว่างทั้งสองด้านของเมมเบรนที่ลดลง ส่วนค่าฟลักซ์ของโทลูอินนั้นมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโทลูอินในสารป้อนจาก 30% เป็น 50% โดยน้ำหนัก เนื่องจากแรงขับเคลื่อนที่เกิดจากผลต่างความเข้มข้นของโทลูอินของทั้งสองด้านของเมมเบรนมีค่าสูงขึ้น ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าการเลือกผ่านเมทานอลมีค่าลดลง

ตารางที่ 3.4 ค่าการดูดซับแอลกอฮอล์และโทลูอินของเมมเบรนชนิดโพลีเอสเตอร์
ที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน

ความเข้มข้นของโทลูอิน (%w/w)	ค่าการดูดซับ (g/g dry membrane)			
	เมทานอล	โทลูอิน	เอทานอล	โทลูอิน
10	0.136	0.001	0.141	0.0013
15	0.120	0.001	0.134	0.0015
30	0.102	0.0023	0.076	0.0011
50	0.117	0.0036	0.077	0.0014

หากเปรียบเทียบค่าการเลือกผ่านระหว่างแอลกอฮอล์ทั้งสองชนิดดังแสดงโดยรูปที่ 3.6 พบว่าเมมเบรนมีค่าการเลือกผ่านเอทานอลต่ำกว่าค่าการเลือกผ่านเมทานอล เนื่องจากสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเอทานอลที่ผ่านเมมเบรนมีค่าต่ำกว่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเมทานอล ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดโมเลกุลที่ใหญ่กว่าและมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าไปมีผลทำให้การถ่ายเทมวลผ่านเมมเบรนช้ากว่านั่นเอง



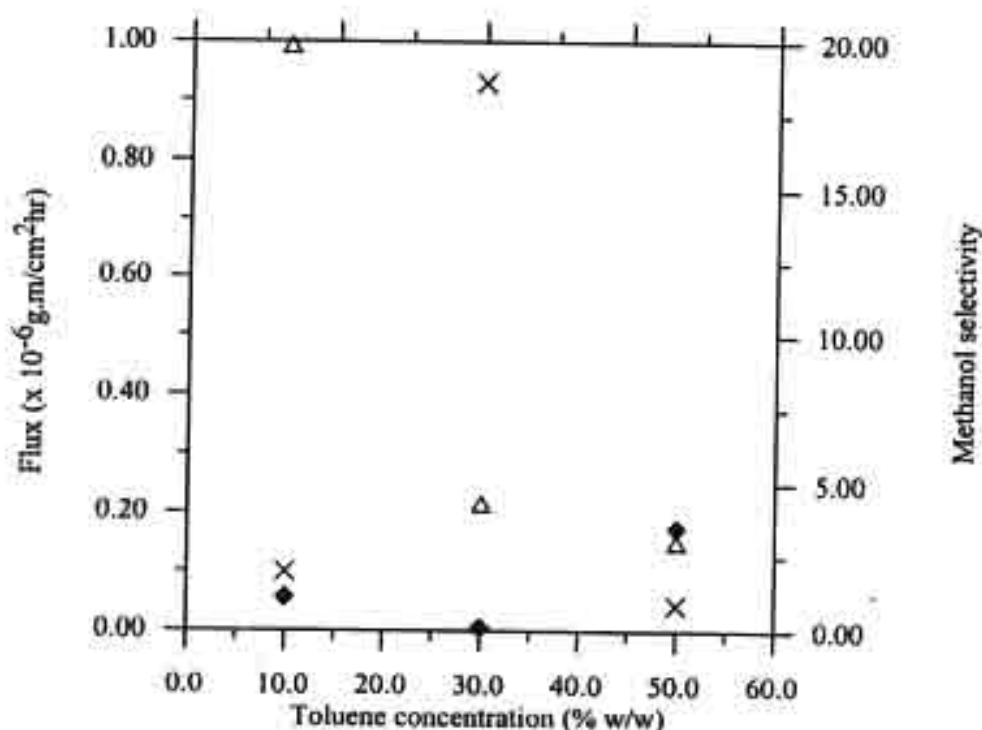
รูปที่ 3.6 แสดงค่าการเลือกผ่านสำหรับการแยกแอลกอฮอล์-โทลูอินด้วยเมมเบรนชนิดโพลีเอสเตอร์
(Δ) ค่าการเลือกผ่านเมทานอล, (□) ค่าการเลือกผ่านเอทานอล

2. การซึมผ่านเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไตรีนเชื่อมขวางที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน

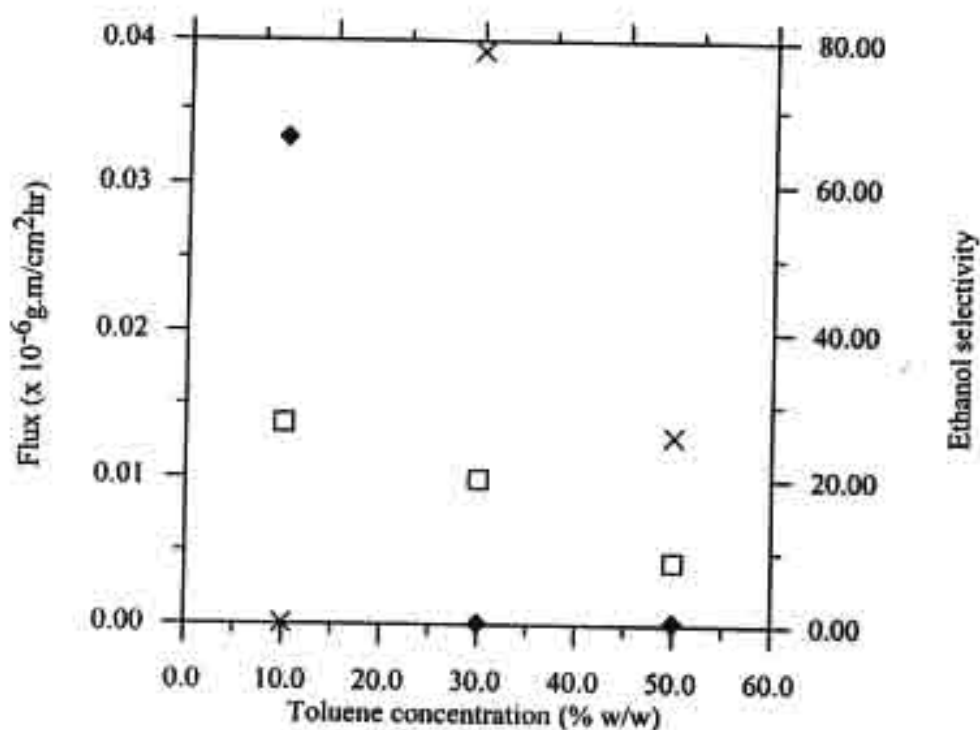
เมมเบรนชนิดนี้เตรียมขึ้นโดยผ่านการซัลโฟเนชันเพื่อให้โครงสร้างของเมมเบรนอยู่ในรูปของโซเดียมไอออนและมีความเป็นไฮโดรฟิลิกเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ดี เนื่องจากปฏิกิริยาการเพิ่มหมู่ซัลโฟนิกเกิดได้ไม่มากนักทำให้ความมีขั้วของเมมเบรนไม่สูง โอกาสที่โมเลกุลของแอลกอฮอล์จะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับเมมเบรนก็มีน้อยตามไปด้วย ดังนั้นค่าฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านแอลกอฮอล์ผ่านเมมเบรนชนิดนี้จึงมีค่าใกล้เคียงกับที่ได้จากเมมเบรนที่ไม่ผ่านการซัลโฟเนชัน

3. การซึมผ่านเมมเบรนโพลิเมอร์ผสมซัลโฟเนตโพลิสไตรีนและโพลิไวนิลแอลกอฮอล์

จากผลการทดลองในรูปที่ 3.7-3.8 เมื่อทดสอบการซึมผ่านโดยใช้สารป้อนที่มีความเข้มข้นของโทลูอินเพิ่มขึ้นจาก 10% เป็น 30% โดยน้ำหนัก พบว่าฟลักซ์ของโทลูอินมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อปริมาณแอลกอฮอล์ในสารป้อนลดลงเมมเบรนจึงมีการพองตัวลดลง ค่าฟลักซ์ของทั้งแอลกอฮอล์และโทลูอินจึงลดลงด้วย แสดงให้เห็นว่าการพองตัวของเมมเบรนเนื่องจากแอลกอฮอล์มีผลต่อค่าฟลักซ์ของโทลูอินมากกว่าความเข้มข้นของโทลูอินในสารป้อน และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโทลูอินในสารป้อนเป็น 50% โดยน้ำหนัก หรือลดความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ลง กลับพบว่าฟลักซ์ของโทลูอินมีค่าเพิ่มขึ้นอีกครั้ง เนื่องจากเมื่อลดความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ลงเป็น 50% โดยน้ำหนัก เมมเบรนจะมีการพองตัวน้อยมาก ซึ่งสังเกตได้จากค่า ฟลักซ์ของแอลกอฮอล์ที่ลดต่ำลง แต่สาเหตุที่ฟลักซ์ของโทลูอินเพิ่มสูงขึ้นนั้นเป็นผลมาจากผลต่างความเข้มข้นที่สูงขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 3.7 ค่าฟลักซ์และการเลือกผ่านจากการทดสอบการแยกเมทานอล-โทลูอินด้วยเมมเบรนโพลิเมอร์ผสมซัลโฟเนตโพลิสไตรีนและโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA); (Δ) ฟลักซ์เมทานอล, (◆) ฟลักซ์โทลูอิน, (X) ค่าการเลือกผ่าน



รูปที่ 3.8 ค่าฟลักซ์และการเลือกผ่านจากการทดสอบการแยกเอทานอล-โทลูอินด้วยเมมเบรนโพลีเมอร์ผสมซัลโฟเนตโพลิสไตรีนและโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA);
(□) ฟลักซ์เอทานอล, (◆) ฟลักซ์โทลูอิน, (X) ค่าการเลือกผ่าน

ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่า สารป้อนที่มีปริมาณแอลกอฮอล์สูงมากๆ เช่น ที่ 90% โดยน้ำหนัก เมมเบรนจะเกิดการพองตัวสูงมาก โดยสังเกตได้จากค่าการดูดซับแอลกอฮอล์ของเมมเบรนที่ความเข้มข้นดังกล่าวมีค่าสูงมากกว่าที่ความเข้มข้นค่าอื่นๆ เป็นอย่างมาก ดังแสดงในตารางที่ 3.6 และการที่ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ในเมมเบรนสูงเช่นนี้ จึงเป็นการเพิ่มแรงขับเคลื่อนในการถ่ายเทมวลส่งผลให้ค่าฟลักซ์ของแอลกอฮอล์มีค่าสูงด้วย ส่วนในกรณีที่สารป้อนที่มีปริมาณแอลกอฮอล์ไม่สูงนัก คือที่ 50% โดยน้ำหนัก ค่าฟลักซ์จะมีผลจากปัจจัยของแรงขับเคลื่อนที่เกิดจากผลต่างของความเข้มข้นเป็นหลัก

ตารางที่ 3.6 ค่าการดูดซับแอลกอฮอล์และโทลูอินของเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตโพลิสไตรีนและโพลีไวนิลแอลกอฮอล์

ความเข้มข้นของโทลูอิน (%w/w)	ค่าการดูดซับ (g/g dry membrane)			
	เมทานอล	โทลูอิน	เอทานอล	โทลูอิน
10	0.190	0.0042	0.042	0.0084
30	0.060	0.027	0.0044	0.010
50	0.075	0.038	0.0064	0.017

เมื่อพิจารณาค่าการเลือกผ่านแอลกอฮอล์ พบว่าค่าการเลือกผ่านของแอลกอฮอล์มีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้นของโพลีเอทิลีนในสารป้อนเท่ากับ 30% โดยน้ำหนัก โดยที่ค่าการเลือกผ่านเอทานอลมีค่าสูงกว่าค่าการเลือกผ่านเมทานอล เนื่องจากเมมเบรนเกิดการพองตัวด้วยเอทานอลได้ไม่ตึงนัก ค่าฟลักซ์ของสารจึงต่ำกว่าที่ได้จากการทดสอบกับเมทานอล จึงมีผลให้ค่าการเลือกผ่านของเอทานอลสูงกว่า

หากเปรียบเทียบระหว่างค่าการเลือกผ่านเมทานอลและค่าการเลือกผ่านเอทานอลของทั้งเมมเบรนชนิดโพลีเอทิลีนไตรีนและเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ผสม พบว่ากรณีทดสอบกับสารป้อนที่เป็นสารประกอบผสมระหว่างเมทานอลและโพลีเอทิลีน เมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ผสมมีค่าการเลือกผ่านแอลกอฮอล์ต่ำกว่าเมมเบรนชนิดโพลีเอทิลีนไตรีนเพียงอย่างเดียว แต่เมื่อทดสอบกับสารป้อนที่เป็นสารประกอบผสมระหว่างเอทานอลและโพลีเอทิลีน ค่าการเลือกผ่านของแอลกอฮอล์กลับมีผลตรงข้ามกัน ซึ่งอธิบายได้ว่าการที่เมมเบรนชนิดโพลีเอทิลีนไตรีนนั้น ค่าฟลักซ์ของเมทานอลและเอทานอลที่แตกต่างกันนั้นได้รับอิทธิพลจากทั้งผลของการแพร่และการละลาย แต่ผลจากปัจจัยการแพร่ส่งผลเด่นชัดมากกว่า ซึ่งสังเกตได้จากการที่ค่าการเลือกผ่านเมทานอลจึงมีค่าสูงกว่าค่าการเลือกผ่านของเอทานอล แม้ว่าค่าการดูดซับแอลกอฮอล์ทั้งสองชนิดนี้มีความใกล้เคียงกัน แต่เนื่องจากเมทานอลมีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่าเอทานอลจึงสามารถแพร่ผ่านได้เร็วกว่า จึงแสดงให้เห็นว่าปัจจัยการแพร่ของสารผ่านเมมเบรนมีผลต่อการซึมของแอลกอฮอล์ผ่านเมมเบรนมากกว่าการละลายหรือการดูดซับ ส่วนในกรณีเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ผสมนั้น ค่าการเลือกผ่านของเมทานอลและเอทานอลที่ต่างกันนั้นมีผลจากปัจจัยด้านการละลายมากกว่าการแพร่ ทั้งนี้เมื่อสังเกตค่าการเลือกผ่านพบว่าค่าการเลือกผ่านเมทานอลมีค่าต่ำกว่าเอทานอล ทั้งๆ ที่เมทานอลมีขนาดโมเลกุลเล็กและน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า และอีกประการหนึ่งคือค่าฟลักซ์ที่ได้จากการทดสอบกับสารประกอบผสมระหว่างเอทานอล-โพลีเอทิลีนมีค่าต่ำกว่าเมื่อทดสอบกับสารประกอบผสมระหว่างเมทานอล-โพลีเอทิลีนมาก ซึ่งมีสาเหตุมาจากการที่เมมเบรนเกิดการพองตัวในสารป้อนที่เป็นเอทานอลได้ต่ำมาก เพราะเอทานอลมีความแรงของขั้วต่ำกว่าเมทานอล จึงละลายในเมมเบรนได้น้อยกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการดูดซับที่ทดลองได้ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าในกรณีเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ผสมระหว่างโพลีเอทิลีนไตรีนและการค้าและโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ ปัจจัยด้านการละลายมีอิทธิพลต่อการซึมของแอลกอฮอล์ผ่านเมมเบรนมากกว่าปัจจัยด้านการแพร่

หากทำการเปรียบเทียบความสามารถในการแยกแอลกอฮอล์ของเมมเบรนประเภทไฮโดรฟิลิกทั้งสามชนิดพบว่าเมมเบรนที่มีศักยภาพสูงสุดในการใช้แยกเมทานอลคือเมมเบรนชนิดโพลีเอทิลีนไตรีน ส่วนการแยกเอทานอลนั้น เมมเบรนที่ให้ประสิทธิภาพในการแยกดีที่สุดคือ เมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ผสมระหว่างโพลีเอทิลีนไตรีนและโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ ส่วนเมมเบรนแบบเชื่อมขวางที่อยู่ในรูปโซ่เดี่ยวไอออนนั้นมีประสิทธิภาพในการแยกแอลกอฮอล์ค่อนข้างต่ำ

3.2.3 เมมเบรนแบบเกิดกลไกแฟซิลิเทต

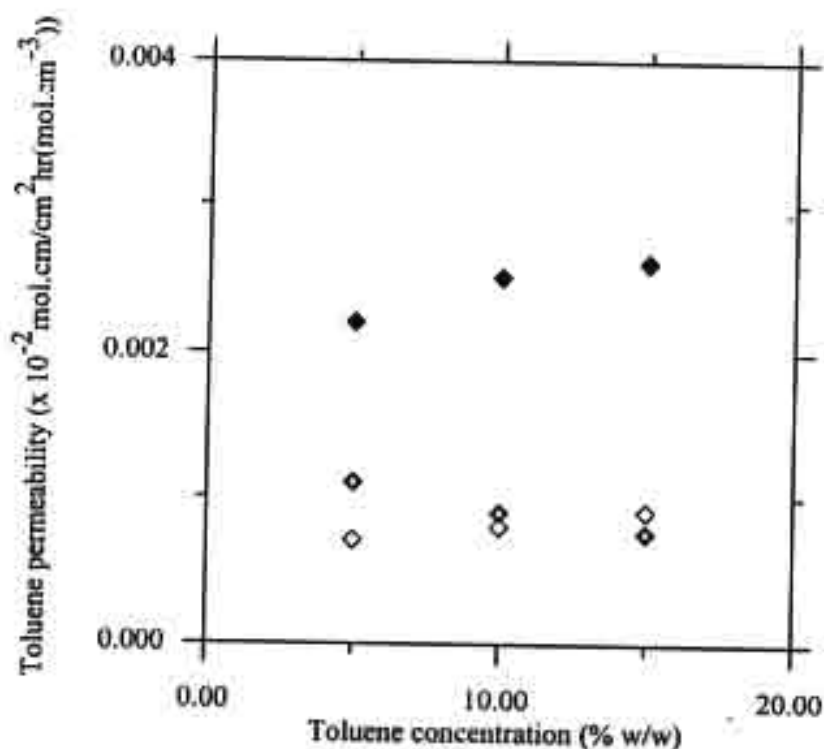
เมมเบรนแบบเกิดกลไกแฟซิลิเทตที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้แก่ เมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนที่สังเคราะห์ขึ้นเองในรูปซิลเวอร์ไอออน และเมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออนซึ่งเป็นเมมเบรนประเภทเดียวกัน แต่แตกต่างกันที่เมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนเป็นเมมเบรนที่เตรียมจากสารละลายทางการค้า ซึ่งเมมเบรนที่ได้มีความเป็นไฮโดรฟิลิกสูงกว่าและมีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนที่สูงกว่า โดยมีจุดประสงค์ในการใช้เมมเบรนประเภทนี้เพื่อแยกโกลูอินออกจากแอลกอฮอล์เนื่องจากซิลเวอร์ไอออนภายในโครงสร้างของเมมเบรนนั้นสามารถช่วยให้การถ่ายโอนมวลของโกลูอินเกิดได้ดีขึ้นโดยผ่านกลไกแฟซิลิเทต

1. การซึมผ่านเมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนที่สังเคราะห์ขึ้นเองในรูปซิลเวอร์ไอออน

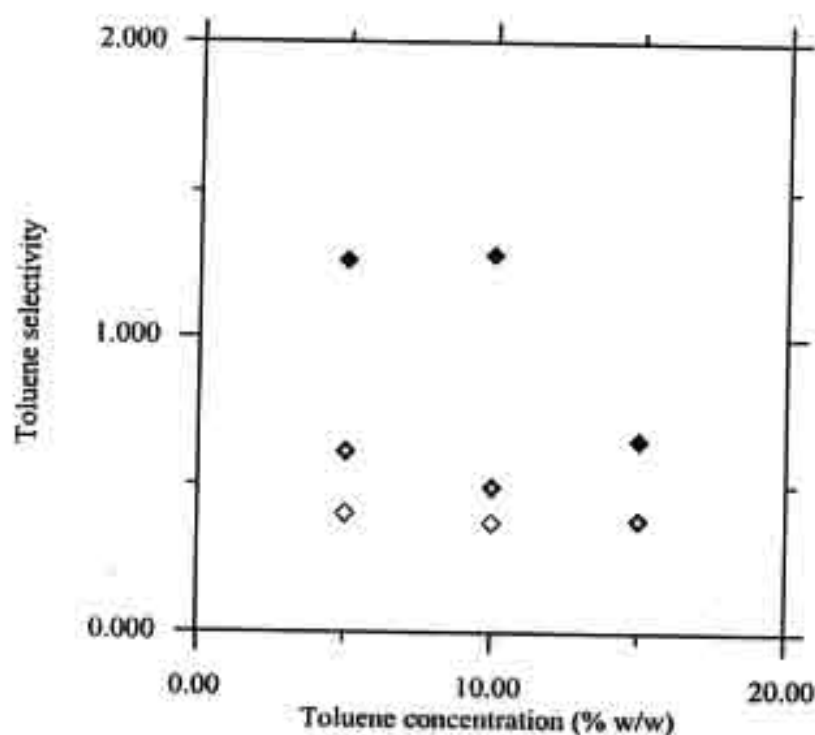
งานวิจัยในส่วนนี้เป็นการทดสอบการแพร่ของสารประกอบผสมระหว่างเมทานอล-โกลูอินที่ความเข้มข้นของโกลูอินในช่วง 5-15% โดยนำหนักผ่านเมมเบรนซัลโฟเนตโพลีสไตรีนที่สังเคราะห์ขึ้นเองในรูปโซเดียมไอออนและซิลเวอร์ไอออน เพื่อศึกษาความสามารถในการแยกโกลูอินของเมมเบรนแบบแฟซิลิเทต โดยเมมเบรนที่ใช้ทดสอบจะต้องอิมมิดด้วยน้ำอยู่ตลอดเวลา

รูปที่ 3.9 แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของโกลูอินผ่านเมมเบรนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออนมีค่าสูงกว่าเมมเบรนที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของเมทานอลผ่านเมมเบรนทั้งสองชนิดมีค่าใกล้เคียงกันจึงส่งผลให้เมมเบรนในรูปซิลเวอร์ไอออนมีค่าการเลือกผ่านโกลูอินสูงกว่าดังแสดงโดยรูปที่ 3.10 เนื่องจากโกลูอินสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของซิลเวอร์ได้ ซิลเวอร์ไอออนจึงเปรียบเหมือนตัวพา (carrier) ที่ช่วยให้การถ่ายเทมวลของโกลูอินผ่านเมมเบรนได้ดีขึ้น ส่วนโมเลกุลของเมทานอลที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเชิงซ้อนกับไอออนของซิลเวอร์ได้จะมีการถ่ายเทมวลผ่านเมมเบรนได้โดยกลไกการละลาย-การแพร่เท่านั้น นอกจากนี้การที่เมมเบรนอิมมิดด้วยน้ำนั้นมีส่วนช่วยให้กลไกการถ่ายเทมวลแบบแฟซิลิเทตเกิดได้ดี โดยเมื่อเปรียบเทียบผลการทดสอบผ่านเมมเบรนในรูปซิลเวอร์ไอออนที่อิมมิดและไม่อิมมิดด้วยน้ำพบว่า สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของโกลูอินผ่านเมมเบรนที่อิมมิดด้วยน้ำมีค่าสูงกว่าเนื่องจากโมเลกุลของน้ำไปทำให้พันธะเคมีระหว่างซิลเวอร์และหมู่ SO_3^- มีความแข็งแรงลดลง จึงช่วยให้ซิลเวอร์ไอออนเกิดปฏิกิริยาเชิงซ้อนกับโกลูอินได้มากขึ้น ค่าการเลือกผ่านโกลูอินที่ได้จากเมมเบรนในรูปซิลเวอร์ไอออนที่อิมมิดด้วยน้ำจึงมีค่าสูงกว่าที่ได้จากเมมเบรนที่ไม่อิมมิดด้วยน้ำ

ความสามารถในการถ่ายโอนมวลผ่านกลไกแฟซิลิเทตสามารถแสดงได้ด้วยค่า Facilitation factor ซึ่งเป็นค่าที่บอกถึงอัตราการถ่ายโอนมวลที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากกลไกแฟซิลิเทต ซึ่งเมื่อพิจารณาค่า Facilitation factor จะพบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 2.9-3.1 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างต่ำและมีค่าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามความเข้มข้น ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการที่ซิลเวอร์ไอออนถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาอย่างเต็มที่แล้ว หรือเรียกได้ว่าเกิดปรากฏการณ์การอิมมิดของตัวพาแล้วนั่นเอง



รูปที่ 3.9 แสดงค่า Permeability ของโทลูอินจากการทดสอบการแยกเมทานอล-โทลูอินโดยเมมเบรนซีลโฟเนตโพลิสไครีนที่สังเคราะห์ขึ้นเอง; (◆) ซีลเวอร์-อิมด้วยน้ำ (◇) ซีลเวอร์ไอออน-ไม่อิมด้วยน้ำ, (○) โซเดียมไอออน-อิมด้วยน้ำ



รูปที่ 3.10 แสดงค่าการเลือกผ่านโทลูอินจากการทดสอบการแยกเมทานอล-โทลูอินโดยเมมเบรนซีลโฟเนตโพลิสไครีนที่สังเคราะห์ขึ้นเอง; (◆) ซีลเวอร์ไอออน-อิมด้วยน้ำ (◇) ซีลเวอร์ไอออน-ไม่อิมด้วยน้ำ, (○) โซเดียมไอออน-อิมด้วยน้ำ

2. เมมเบรนซีลไฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออน

งานวิจัยในส่วนนี้เป็นการทดสอบการแพร่ของสารประกอบผสมระหว่างเมทานอล-โทลูอิน และเอทานอล-โทลูอินที่ความเข้มข้นของโทลูอินในช่วง 5–15% โดยน้ำหนัก ผ่านเมมเบรนซีลไฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออนเพื่อศึกษาความสามารถในการแยกโทลูอินออกจากแอลกอฮอล์ จากผลการทดลองกับสารป้อนที่เป็นสารประกอบผสมระหว่างเอทานอล-โทลูอิน พบว่า เมมเบรนซีลไฟเนต-โพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออนมีค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของโทลูอินมากกว่าเมมเบรนซีลไฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปไซเดียมไอออนซึ่งเป็นผลจากการเกิดการถ่ายโอนมวลด้วยกลไกแบบแฟซิลิเทตของโทลูอินนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่า แม้ค่าการเลือกผ่านโทลูอินของเมมเบรนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออนจะมีค่าสูงกว่าค่าการเลือกผ่านโทลูอินของเมมเบรนที่อยู่ในรูปไซเดียมไอออนก็ตาม แต่เมมเบรนซีลไฟเนตโพลิสไตรีนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออนก็ยังมีความสามารถในการเลือกผ่านโทลูอินได้ต่ำกว่าแอลกอฮอล์ โดยค่าการเลือกผ่านโทลูอินมีค่าต่ำกว่า 1 ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่ากลไกแบบแฟซิลิเทตสามารถช่วยให้การถ่ายเทมวลของโทลูอินเกิดได้ดีขึ้น แต่ไม่มากเพียงพอที่จะเอาชนะการถ่ายเทมวลเนื่องจากกลไกการละลาย-การแพร่ได้

สำหรับค่า Facilitation factor ซึ่งแสดงอยู่ในตารางที่ 3.7 มีค่าสูงกว่าที่ได้จากเมมเบรนซีลไฟเนตโพลิสไตรีนที่สังเคราะห์ขึ้นเอง เนื่องจากเมมเบรนซีลไฟเนตโพลิสไตรีนมีความเข้มข้นของซิลเวอร์ไอออนในเมมเบรนเท่ากับ 12.9 โมล/ลิตร ซึ่งสูงกว่าความเข้มข้นของซิลเวอร์ไอออนในเมมเบรนที่สังเคราะห์ขึ้นเองซึ่งมีเพียง 4 โมล/ลิตร

ตารางที่ 3.7 ค่า Facilitation factor ของเมมเบรนซีลไฟเนตโพลิสไตรีน

ความเข้มข้นของโทลูอิน ด้านสารป้อน (% w/w)	Facilitation factor	
	เมทานอล-โทลูอิน	เอทานอล-โทลูอิน
5	1	1
10	22	4
15	18	1

อนึ่ง เมื่อเปรียบเทียบ Facilitation factor ที่ได้จากการแยกเมทานอล-โทลูอินมีค่าสูงกว่าที่ได้จากการแยกเอทานอล-โทลูอิน ซึ่งอาจมีสาเหตุมากจากการที่เมทานอลเป็นสารที่มีขั้วสูงกว่าจึงทำให้สามารถแพร่เข้าไปในเมมเบรนได้มากกว่า และช่วยให้ซิลเวอร์ไอออนสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโทลูอินได้ดีกว่า

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

5.1 การสังเคราะห์เมมเบรน

1. เมมเบรนโพลิสไทรินที่เตรียมได้มีลักษณะใสและเปราะ โดยมีความหนาอยู่ในช่วง 80-100 ไมครอน
2. เมมเบรนโพลิสไทรินเชื่อมขวางที่เตรียมได้มีสีขาวและเปราะ มีความหนาอยู่ในช่วง 110-130 ไมครอน
3. เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไทรินทางการค้ามีลักษณะใสและมีความยืดหยุ่น มีความหนาอยู่ในช่วง 60-80 ไมครอน และค่าความจุของการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 4.4 meq/g dry membrane
4. เมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ผสมระหว่างซัลโฟเนตโพลิสไทรินและโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ มีลักษณะใสและมีความยืดหยุ่น โดยมีความหนาอยู่ในช่วง 80-100 ไมครอน
5. เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไทรินที่สังเคราะห์ขึ้นเองมีค่าความจุของการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 0.6 meq/g dry membrane เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเท่ากับ 48 ชั่วโมง
6. เมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไทรินเชื่อมขวางมีค่าความจุการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 1.2 meq/g dry membrane เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเท่ากับ 24 ชั่วโมง

5.2 การทดสอบการซึมผ่านของแอลกอฮอล์และโทลูอิน

1. การซึมผ่านเมมเบรนโพลิสไทรินได้รับผลจากปัจจัยการแพร่มากกว่าการละลาย เนื่องจากโทลูอินมีความสามารถในการแพร่ผ่านเมมเบรนต่ำเมื่อเทียบกับแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดของโมเลกุล ในขณะที่เมมเบรนสามารถดูดซับโทลูอินได้ดีกว่าแอลกอฮอล์เนื่องจากคุณสมบัติด้านความเป็นขี้
2. ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านเมมเบรนโพลิสไทรินเชื่อมขวางมีค่าสูงกว่าที่ผ่านเมมเบรนแบบไม่เชื่อมขวาง เนื่องจากผลของโครงสร้างเมมเบรนเชื่อมขวางที่มีลักษณะเป็นโครงตาข่ายซึ่งมีปริมาตรอิสระ (free volume) ส่วนค่าการเลือกผ่านโทลูอินที่ได้จากเมมเบรนโพลิสไทรินทั้งแบบเชื่อมขวางและไม่เชื่อมขวางนั้นมีค่าใกล้เคียงกันและมีค่าต่ำ เนื่องจากเมมเบรนมีการพองตัวสูง
3. ค่าการเลือกผ่านเมทานอลของเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไทรินทางการค้ามีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้นของโทลูอินในสารป้อนเท่ากับ 15 %w/w และค่าการเลือกผ่านเอทานอลมีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้นของโทลูอินในสารป้อนเท่ากับ 10 %w/w โดยค่าการเลือกผ่านเมทานอลมีค่าสูงกว่าเมทานอลเนื่องจากผลของขนาดและน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่า
4. ค่าฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านแอลกอฮอล์ผ่านเมมเบรนซัลโฟเนตโพลิสไทรินเชื่อมขวางที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออนมีค่าสูงกว่าเมมเบรนโพลิสไทรินเชื่อมขวาง เนื่องจากโครงสร้างของเมมเบรนมีความเป็นไฮโดรฟิลิกสูงกว่า

5. ค่าการเลือกผ่านแอลกอฮอล์ของเมมเบรนที่สังเคราะห์จากโพลีเมอร์ผสมระหว่างซิลโฟเนต-โพลีไครรีน-โพลีไวนิลแอลกอฮอล์มีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้นของโกลูอินในสารป้อนเท่ากับ 50 %w/w โดยค่าการเลือกผ่านเอทานอลมีค่าสูงกว่าเมทานอลเนื่องจากผลของความเป็นขั้วที่น้อยกว่าของเอทานอลที่ทำให้เมมเบรนพองตัวได้ต่ำ
6. ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านและค่าการเลือกผ่านของโกลูอินผ่านเมมเบรนซิลโฟเนตโพลีไครรีนที่สังเคราะห์ขึ้นเองในรูปซิลเวอร์ไอออนมีค่าสูงกว่าโซเดียมไอออน เนื่องจากผลของกลไกการถ่ายโอนมวลเชิงแฟซิลิตेट และสัมประสิทธิ์การซึมผ่านและค่าการเลือกผ่านของโกลูอินผ่านเมมเบรนในรูปซิลเวอร์ไอออนที่อิ่มตัวด้วยน้ำมีค่าสูงกว่าเมมเบรนที่ไม่อิ่มตัวด้วยน้ำ เนื่องจากโมเลกุลของน้ำช่วยให้การถ่ายโอนมวลเชิงแฟซิลิตेटเกิดได้ดีขึ้น
7. เมมเบรนซิลโฟเนตโพลีไครรีนทางการค้าที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออนมีค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของโกลูอินมากกว่าเมมเบรนที่อยู่ในรูปโซเดียมไอออน เนื่องจากผลการถ่ายโอนมวลด้วยกลไกแบบแฟซิลิตेटของโกลูอิน แต่เมมเบรนที่อยู่ในรูปซิลเวอร์ไอออนมีความสามารถในการเลือกผ่านโกลูอินได้ต่ำกว่าแอลกอฮอล์เนื่องจากการถ่ายเทมวลผ่านเมมเบรนได้รับผลจากปัจจัยด้านการละลาย-การแพร่มากกว่า

เอกสารอ้างอิง

1. Huang, R.Y.M., Moon, G.Y. and Pal, R., 2000, "N-acetylated Chitosan Membranes for the Pervaporation Separation of Alcohol/Toluene Mixtures", **Journal of Membrane Science**, Vol. 176, pp. 223-231.
2. Ming Zhou, Michel Persin and Jean Sarrazin, 1996, "Methanol Removal from Organic Mixtures by Pervaporation using Polypyrrole Membranes", **Journal of Membrane Science**, Vol. 117, pp. 303-309.
3. Ajay Bhat, A. and Vishwas Pangarkar, G., 2000, "Methanol-Selective Membranes for the Pervaporative Separation of Methanol-Toluene Mixtures", **Journal of Membrane Science**, Vol. 167, pp. 187-201.
4. Hyun-chae Park, Robert Meertens, M. and Marcel Mulder, H.V., 1998, "Sorption of Alcohol-Toluene Mixtures in Poly(acrylic acid)-Poly(vinyl alcohol) Blend Membranes and Its Role on Pervaporation", **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 37, pp. 4408-4417.
5. Hyun-chae Park, Robert Meertens, Marcel Mulder และ Smolders, C.A., 1994, "Pervaporation of Alcohol-Toluene Mixtures through Polymer Blend Membranes of Poly (acrylic acid) and Poly (vinyl alcohol)", **Journal of Membrane Science**, Vol. 90, pp. 265-274.
6. Duval, J.M., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Desgrandchamps, G และ Smolders, C.A., 1994, "Separation of a Toluene/Ethanol Mixtures by Pervaporation Using Active Carbon-Filled Polymeric Membranes", **Separation Science and Technology**, Vol 29 (3), pp. 357-373.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. มีการสร้างนักวิจัยใหม่
2. ผลงานวิจัยที่สามารถนำไปดำเนินต่อเพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด

ภาคผนวก

Separation of alcohol-toluene mixtures by polystyrene-based membranes

Anawat Sungpet*, Duangrudee Pansanga, Ratana Jiraratananon

*King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangmod, Toongkru, Bangkok
10140 Thailand*

Abstract

The potential of polystyrene-based membranes on alcohol-toluene separations was evaluated. Hydrophobic and hydrophilic membranes were prepared and tested with methanol/toluene and ethanol/toluene mixtures. Polystyrene, a hydrophobic membrane, had low flux and low toluene selectivity. The maximum toluene selectivity was only 2 for the feed containing 5% w/w of toluene in ethanol. Poly(sodium 4-styrene-sulfonate), a hydrophilic membrane, provided high flux and alcohol selectivity. The maximum selectivity of methanol was 1460 for the 15% w/w of toluene in feed. Sorption experiments revealed that performance of the membrane was dependent on the swelling degree. Blended with 30% w/w poly(vinyl alcohol), the membrane possessed a better mechanical strength. Nevertheless, methanol selectivity was lower, while that of ethanol was slightly increased. This was attributed to the fact that the membrane was swollen to a lesser extent.

Keywords : Polystyrene membrane, Poly(sodium 4-styrene-sulfonate), Methanol/toluene, Ethanol/toluene, Permeation.

*Corresponding author. Telephone: +66-24709222; Fax: +66-24283534

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

1. Introduction

Pervaporation membrane processes possess a high potential in the chemical industries as a process for breaking azeotropic concentration in the separation of organic liquid mixtures. Considerable research on pervaporation has been done to separate alcohol-toluene mixtures [1-7], which are widely encountered in the pharmaceutical and petrochemical industries. However, there has been no large-scale application of pervaporation for the separation of organic mixtures in the chemistry. This is mainly because of the lack of good membranes for specific separations.

In this study, the separations of ethanol-toluene and methanol-toluene mixtures by polystyrene-based membranes were investigated. The experiments were carried out in perstraction mode. The main objective was to evaluate the preliminary performance of the membranes.

2. Experimental

2.1. Materials

Polystyrene, MW 280,000, was used to prepare hydrophobic membrane. Poly(sodium 4-styrene-sulfonate) with the MW of 1,000,000 and poly(vinyl alcohol), MW 145,000, were purchased from Aldrich. Acetone 99.5+% was used to precipitate poly(sodium 4-styrene-sulfonate). Absolute methanol, absolute ethanol and toluene with the purity of 99.96% were used. Silver nitrate 99+% and sodium hydroxide 97+% were certified A.C.S. grade. All chemicals were used without further purification. Deionized water was used in all experiments.

2.2. Membrane preparation and characterization

A polystyrene film was cast from the solution of 25% w/w of polystyrene in toluene. The solution, 2.5 cm³, was poured on a 7×7 cm² glass plate. Toluene was allowed to evaporate and the clear film was heated in a vacuum oven at the temperature of 65 °C for 10 hours. The membrane, 80-100 µm thick, was taken out from the glass by immersing in water.

Commercially available poly(sodium 4-styrene-sulfonate) was used to prepare the hydrophilic membrane. The polymer was dissolved in water to make a 10% w/w polymer solution. 2.2 cm³ of the solution was spread on a 6×6 cm² glass plate. After the film formed, it was taken out from the glass by immersing in acetone. The membrane, 80-100 µm thick, was heated in a vacuum oven at 65 °C for 4 hours.

Preparation of the poly(sodium 4-styrene-sulfonate) blended with poly(vinyl alcohol) began by mixing the polymers at the weight ratio of 70:30. Excess water was then added to the polymers and the mixture was stirred at 60 °C for 12 hours. While dissolving the polymers, water was constantly added to the solution. The final concentration of the polymer solution was approximately 10% w/w. The film was cast by spreading 2.5 cm³ of the polymer solution on a 6×6 cm² glass plate. The membrane, 80-100 µm thick, was heated in a vacuum oven at 65 °C for 4 hours.

Sorption capacity of the membrane was determined by immersing the dry polymer film into the mixture of alcohol-toluene for 24 hours. After excess solvent was removed from the surface, the membrane was put into n-propanol 20 cm³. It was stirred for 4 days to allow the desorption of solvent from the membrane into n-propanol. The solution was analyzed by gas chromatography. The % sorption capacity was calculated as the weight ratio of alcohol or toluene to the dry membrane.

2.3. Transport measurements

A detailed description of the permeation measurement was previously explained [x-x]. The flux measurement cell consisted of two compartments separated by the membrane which was held in place with O-rings and a pinch clamp. Membranes with the thickness of 80-100 μm were used in the permeation measurements. One compartment of the cell was filled with an alcohol-toluene mixture, the feed solution, while the receiving side consisted of n-propanol. Both cell compartments were mechanically agitated by magnetic stirrers. The surface area of the membranes exposed to the solutions, measured from the O-ring joint diameter, was approximately 4.524 cm^2 . After the cell was assembled, aliquots (ca. 1 μL) of the receiving solution were removed periodically with a syringe and analyzed for permeates by gas chromatography. The concentration of alcohol and toluene appearing in the receiving reservoir linearly increased with time, where the slope of the plot was used to calculate flux. However, a direct comparison of the flux was not possible because each membrane had different thickness. Permeation rate of the solvent was then reported by multiplying flux with the membrane thickness. Separation factor (α) of the membrane was defined as

$$\alpha_i = \frac{(C_{ip} / C_{jp})}{(C_{if} / C_{jf})}$$

where i = component i

j = component j

C_{if} = concentration of component i in feed (mol/m^3)

C_{ip} = concentration of component i in receiving solution (mol/m^3)

C_{jf} = concentration of component j in feed (mol/m^3)

C_{jp} = concentration of component j in receiving solution (mol/m^3)

3. Results and discussion

3.1. Hydrophobic membrane

Polystyrene membrane was tested with methanol-toluene and ethanol-toluene mixtures at the toluene concentrations of 5-15% w/w. Flux and selectivity of the membrane are shown by figures 1 and 2.

From figure 1, it can be seen that the membrane was selective to methanol despite the fact that the membrane was hydrophobic. However, the sorption experiments revealed that polystyrene preferentially absorbed hydrophobic components. Toluene sorption capacity was approximately 3-6 times higher than that of methanol as shown in Table 1. Selectivity of the membrane for methanol can therefore be attributed to the diffusion. As methanol molecule was smaller, it could diffuse through the membrane faster than toluene.

In contrast to methanol, ethanol molecule was larger and sorption became dominant for the separation of ethanol/toluene. Sorption capacities of ethanol and toluene were approximately the same although the concentration of ethanol in the mixture was much higher than that of toluene. The membrane showed its selectivity towards toluene as shown by Figure 2.

Increase of toluene concentration in the feeds resulted in the decrease of selectivity for both feeds. This was because the membrane was swollen to a larger degree at the higher concentration of toluene. The swelling increased the free volume of the polymer film, allowing the solutes to diffuse more freely within the membrane matrix. The increase of alcohol fluxes with the increase of toluene concentration was evident for the increase in the free volume of the membrane.

3.2. *Hydrophilic membranes*

Separations of alcohol-toluene mixtures by poly(sodium 4-styrene-sulfonate) were carried out with the feed containing 10 to 50% w/w toluene. However, upon contacted with the feed and receiving solutions, the membrane became fragile and cracked. It was necessary that water be added to the solutions. Small amount of water helped softening the film.

The experimental results from methanol/toluene mixtures revealed that the feed compositions greatly affected performance of the membrane. Figure 3 showed that toluene flux did not always increase with the feed concentration. Increase of toluene in the feed from 10 to 15% w/w resulted in the decrease of toluene flux because the membrane was swollen to a lesser degree. Methanol selectivity was significantly enhanced as shown by Figure 5. Further increase of toluene concentration in the feed led to the increase in the flux, which was consistent with the sorption capacity reported in Table 2. Poly(sodium 4-styrene-sulfonate) consisted of styrene units, which was accessible to toluene, a non-polar molecule. Penetration of toluene into the hydrophobic region of the polymer matrix was likely the cause of a very high toluene sorption capacity at the concentration of 50% w/w. Although methanol flux and sorption capacity also increased, probably because of swelling of the membrane by toluene, methanol selectivity was relatively low.

In comparison with methanol, lower diffusion coefficient of ethanol was responsible to the low ethanol selectivity of the membrane. Despite the comparable sorption capacity, ethanol fluxes were much lower than methanol fluxes, as indicated by the results shown in Table 2 and Figure 4.

The requirement that water was added to the feed to stabilize the membrane could lead to another separation step to remove the third component from the product.

A blend of poly(sodium 4-styrene-sulfonate) and poly(vinyl alcohol) was synthesized and it was found that the polymer blend was able to withstand the alcohol solutions. The membranes were then tested for the methanol/toluene and ethanol/toluene separations. Flux and selectivity are shown in Figures 6 and 7.

For the feeds containing 90% w/w alcohol, fluxes were relatively high. This was because the membrane was highly swollen. Increase of toluene concentration in the feed to 30% w/w resulted in the decrease of both alcohol and toluene fluxes. The decrease of toluene flux clearly indicated that the free volume of the film was reduced. Sorption capacity, presented in Table 3, was consistent with the flux characteristics. Both alcohol and toluene sorption capacities were very high at high alcohol concentrations. Substantial reduction in the sorption capacities was also observed when the alcohol concentration was decreased from 90% w/w to 70% w/w. A further increase in the toluene concentration to 50% w/w led to a slightly increase in its flux and sorption capacity because of the higher driving force.

In comparison with ethanol, the membrane showed lower selectivity for methanol/toluene separation. This was attributed to the fact that the membrane was swollen by methanol to a larger extent. Although the membrane favorably absorbed methanol, its high free volume allowed more toluene to dissolve into the film. In contrast, the presence of ethanol in the feed did not increase toluene sorption. The membrane consequently showed higher selectivity.

4. Conclusions

Separations of methanol/toluene and ethanol/toluene were performed by using hydrophilic and hydrophobic membranes synthesized from polystyrene. The experiments were carried out in perstraction mode using n-propanol as a receiving solution.

Diffusion of solute through the membrane controlled the permeation through polystyrene, a hydrophobic membrane. Although the polymer film favorably absorbed toluene while sorption capacity of methanol was very low, the membrane was selective to alcohols. This was because, in comparison with toluene, methanol and ethanol were much smaller in size.

Methanol selectivity of poly(sodium 4-styrene-sulfonate), a hydrophilic membrane, correlated with swelling degree of the polymer. High concentration of methanol in the feed caused the membrane to swell, which led to a low selectivity. Although the membrane was swollen by ethanol to a lesser degree, ethanol selectivity was less than that of methanol. It was likely that low diffusion coefficient was responsible for the lower selectivity.

Blended with 30%w/w poly(vinyl alcohol), physical strength of poly(sodium 4-styrene-sulfonate) was enhanced. The polymer blend was able to withstand alcohols without the presence of water. However, the membrane showed lower flux and selectivity for methanol when compared with those obtained from the unmodified film. In contrast, ethanol selectivity was slightly improved. Results from sorption experiments suggested that lower swelling of the membrane was a primary reason for the slight increase in ethanol selectivity.

Acknowledgment

Acknowledgement is made to The Thailand Research Fund for the support of this work through the new researcher grant # TRG45800014.

References

- [1] S. Mandal, V.G. Pangarkar, Separation of methanol-benzene and methanol-toluene mixtures by pervaporation: effects of thermodynamics and structural phenomenon, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 175.
- [2] R.Y.M. Huang, G.Y. Moon, R. Pal, N-acetylated chitosan membranes for the pervaporation separation of alcohol/toluene mixtures, *J. Membr. Sci.* 176 (2000) 223.
- [3] A.A. Bhat, V.G. Pangarkar, Methanol-selective membranes for the pervaporative separation of methanol-toluene mixtures, *J. Membr. Sci.* 167 (2000) 187.
- [4] H.C. Park, R.M. Meertens, M.H.V. Mulder, Sorption of alcohol-toluene mixtures in poly(acrylic acid)-poly(vinyl alcohol) blend membranes and its role on pervaporation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4408.
- [5] M. Zhou, M. Persin, J. Sarrazin, Methanol removal from organic mixtures by pervaporation using polypyrrole membranes, *J. Membr. Sci.* 117 (1996) 303.
- [6] H.C. Park, R.M. Meertens, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders, Pervaporation of alcohol-toluene mixtures through polymer blend membranes of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol), *J. Membr. Sci.* 90 (1994) 265.
- [7] J.M. Duval, B. Folders, M.H.V. Mulder, G. Dedgrandchamps, C.A. Smolders, Separation of a toluene/ethanol mixtures by pervaporation using active carbon-filled polymeric membranes, *Sep. Sci. Tech.* 29 (1994) 357.

Table captions

Table 1. Sorption capacity (g/g dry membrane) of polystyrene

Table 2. Sorption capacity (g/g dry membrane of poly(sodium 4-styrene-sulfonate)

Table 3. Sorption capacity (g/g dry membrane of poly(sodium 4-styrene-sulfonate)
blended with poly(vinyl alcohol)

Table 1.

Toluene concentration (% w/w)	Sorption capacity (g/g dry membrane)			
	Methanol	Toluene	Ethanol	Toluene
5	0.012	0.033	0.047	0.039
10	0.015	0.056	0.047	0.059
15	0.014	0.088	0.128	0.109

Table 2.

Toluene concentration (% w/w)	Sorption capacity (g/g dry membrane)			
	Methanol	Toluene	Ethanol	Toluene
10	0.136	0.001	0.141	0.0013
15	0.120	0.001	0.134	0.0015
30	0.102	0.0023	0.076	0.0011
50	0.117	0.0036	0.077	0.0014

Table 3.

Toluene concentration (% w/w)	Sorption capacity (g/g dry membrane)			
	Methanol	Toluene	Ethanol	Toluene
10	0.190	0.0042	0.042	0.0084
30	0.060	0.027	0.0044	0.010
50	0.075	0.038	0.0064	0.017

Figure captions

Figure 1. Flux and selectivity of polystyrene membrane in methanol-toluene separation; (Δ) Methanol flux, ($\blacklozenge$) Toluene flux, ($\times$) Toluene selectivity

Figure 2. Flux and selectivity of polystyrene membrane in ethanol-toluene separation; ($\square$) Ethanol flux, ($\blacklozenge$) Toluene flux, ($\times$) Toluene selectivity

Figure 3. Flux of poly(sodium 4-styrene-sulfonate) membrane in methanol-toluene separation; (Δ) Methanol flux, ($\blacklozenge$) Toluene flux

Figure 4. Flux of poly(sodium 4-styrene-sulfonate) membrane in ethanol-toluene separation; ($\square$) Ethanol flux, ($\blacklozenge$) Toluene flux

Figure 5. Selectivity of poly(sodium 4-styrene-sulfonate); (Δ) Methanol selectivity, ($\square$) Ethanol selectivity

Figure 6. Flux and selectivity of poly(sodium 4-styrene-sulfonate) blended with poly (vinyl alcohol) membrane in methanol-toluene separation; (Δ) Methanol flux, ($\blacklozenge$) Toluene flux, ($\times$) Methanol selectivity

Figure 7. Flux and selectivity of poly(sodium 4-styrene-sulfonate) blended with poly (vinyl alcohol) membrane in ethanol-toluene separation; ($\square$) Ethanol flux, ($\blacklozenge$) Toluene flux, ($\times$) Ethanol selectivity

Figure 1.

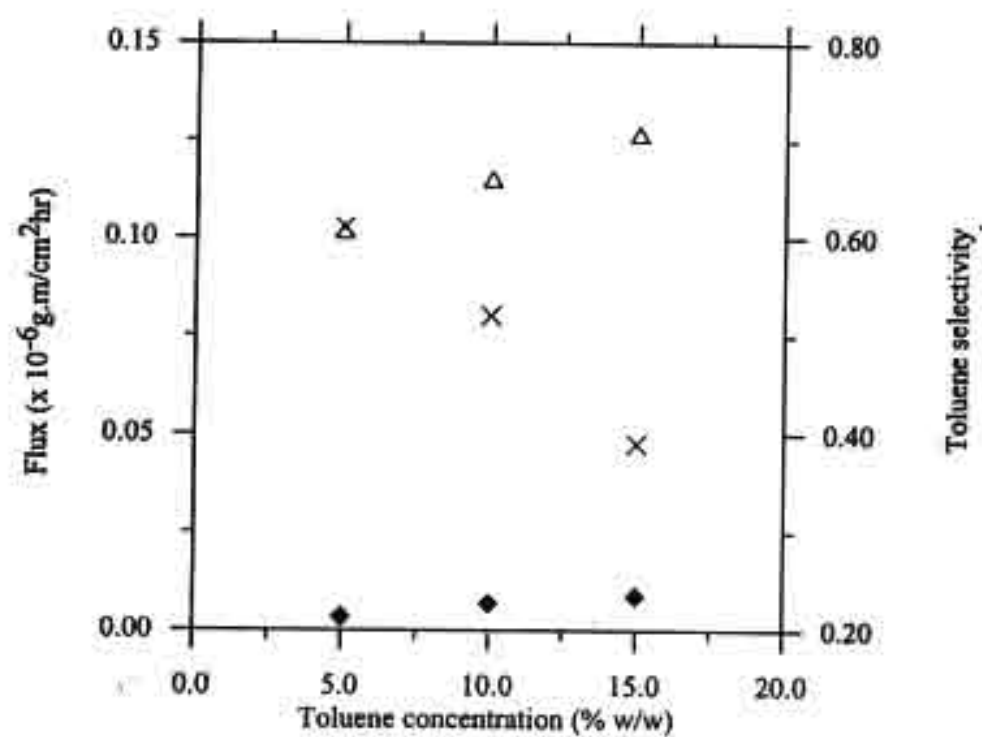


Figure 2.

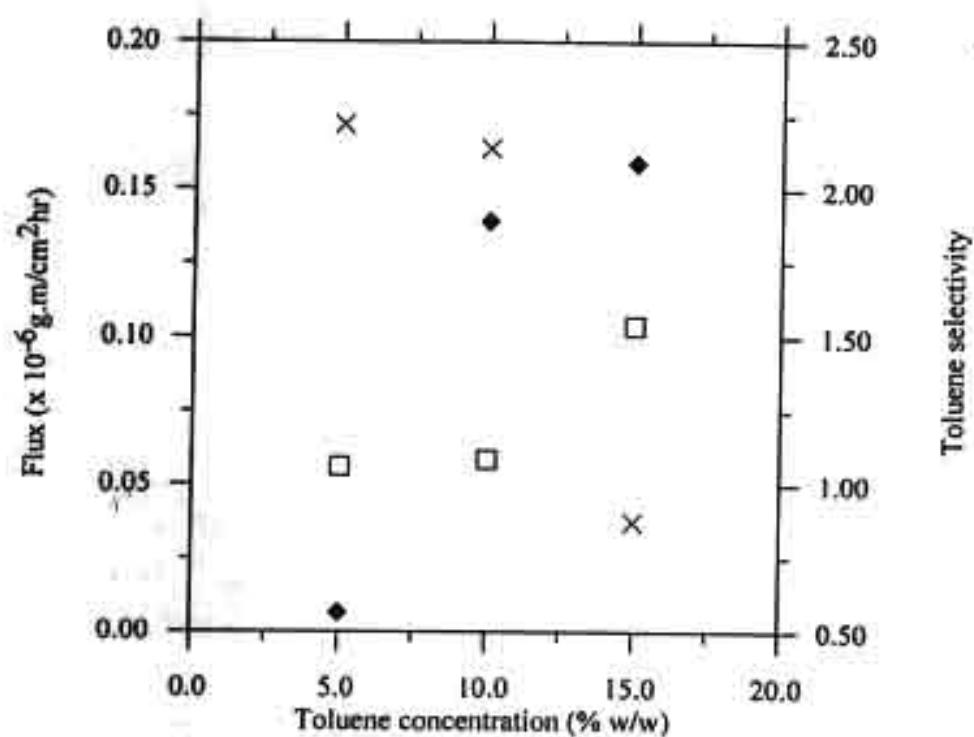


Figure 3.

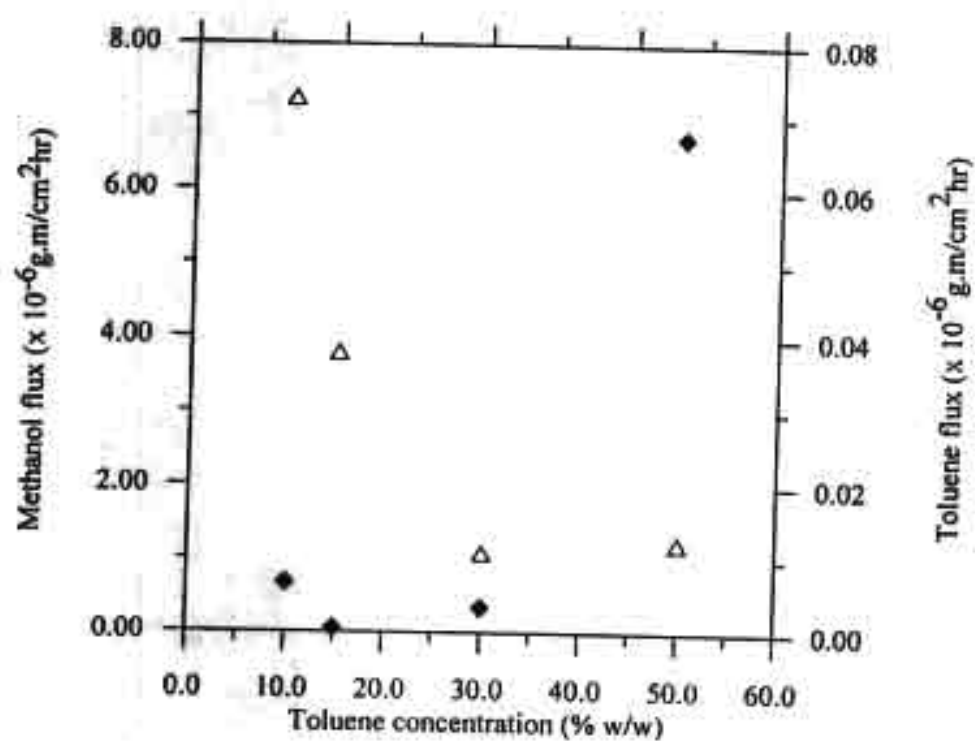


Figure 4.

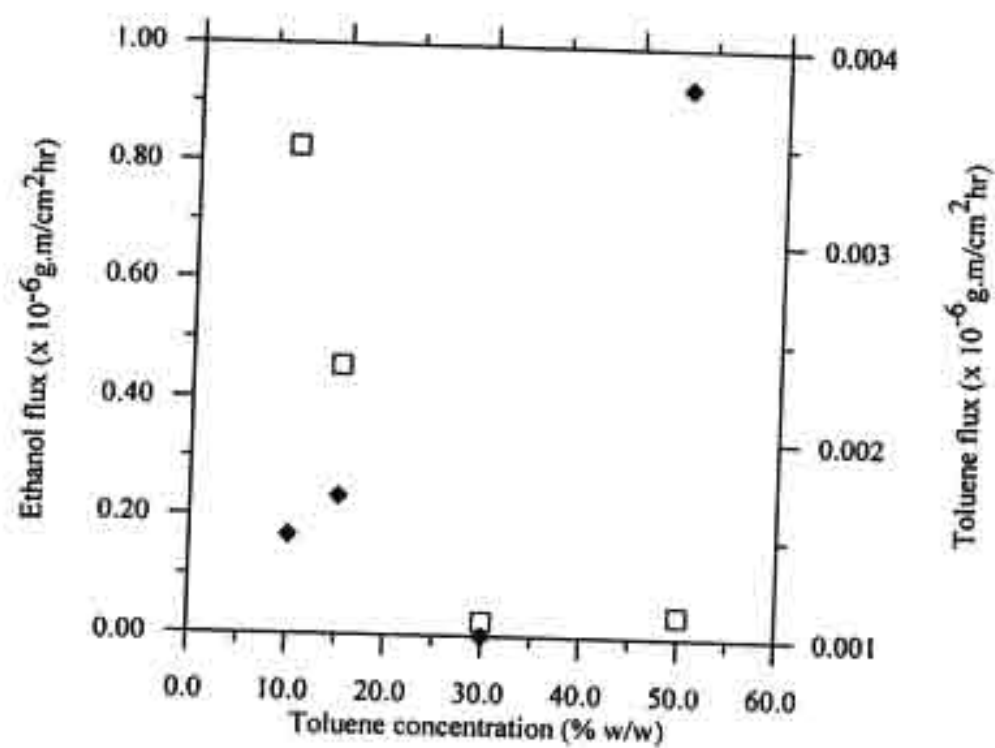


Figure 5.

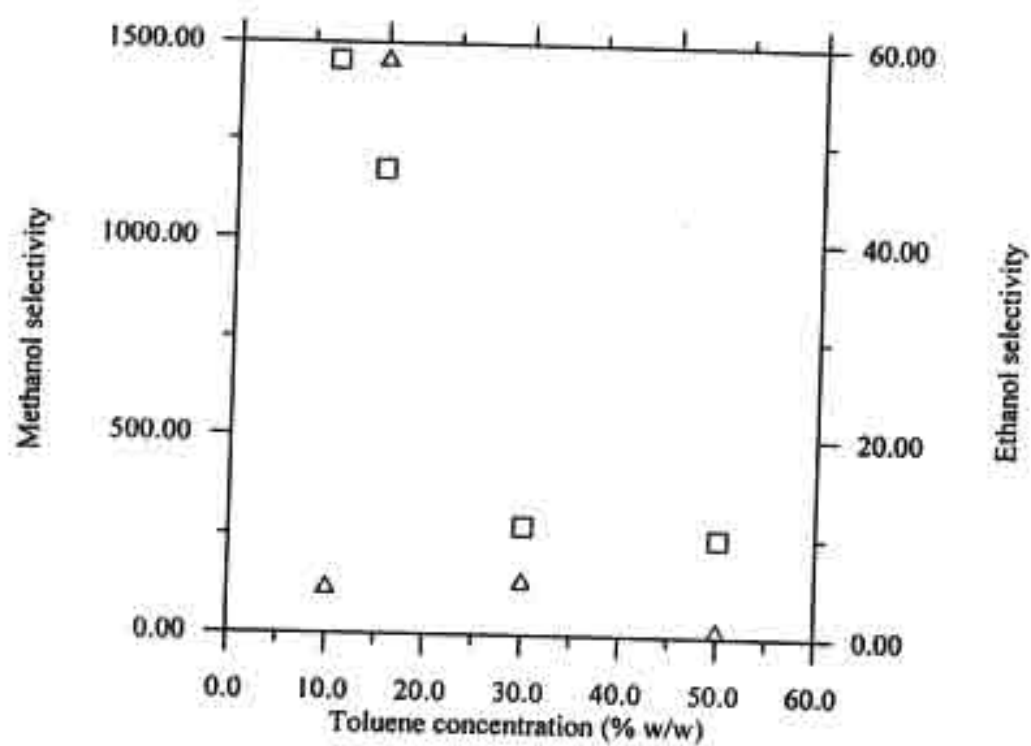


Figure 6.

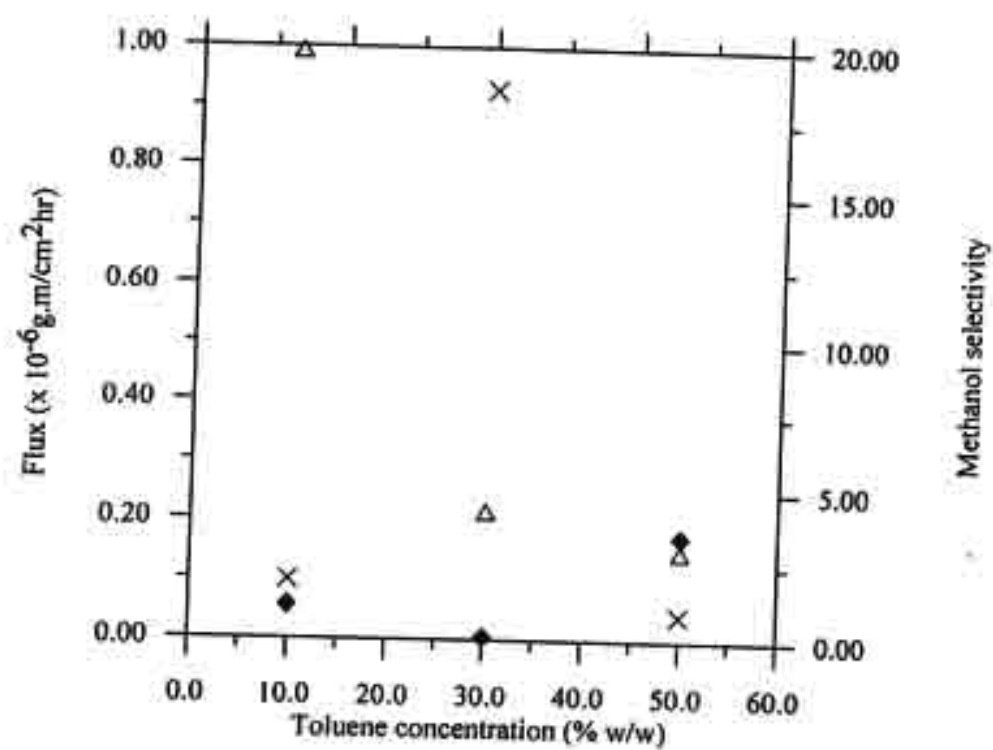
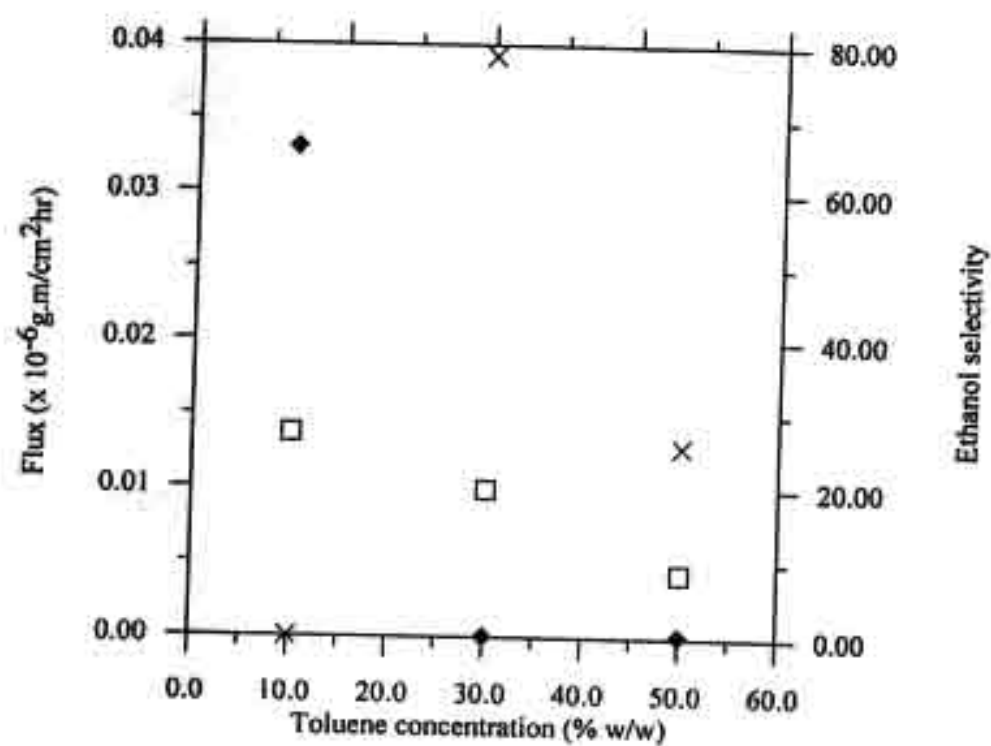


Figure 7.



1. The first part of the paper discusses the importance of the research and the objectives of the study.

