623

การสังเคราะห์เยื่อแผ่นเพื่อใช้แยกน้ำออกจากสารผสมบิวทานอล-น้ำ โดยวิธีเพอร์เวเพอเรชัน

นางสาวกมลวรรณ อภิวาณิชย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2539

ISBN 974-633-909-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF A MEMBRANE FOR WATER SEPARATION FROM BUTANOL-WATER MIXTURE BY PERVAPORATION

Miss Kamolwan Apiwanich

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-633-909-5

หัวข้อวิทยานิพนธ์ : การสังเคราะห์เยื่อแผ่นเพื่อใช้แยกน้ำออกจากสารผสมบิวทานอล-น้ำ โดยวิธีเพอร์เวเพอเรชัน

โดย นางสาวกมลวรรณ อภิวาณิชย์

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. จิรกานต์ เมืองนาโพธิ์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดาวัลย์ วิวรรธนะเดช

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร. สันติ ถุงสุวรรณ)

กรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร. จิรกานต์ เมืองนาโพธิ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดาวัลย์ วิวรรธนะเดช)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เกริกชัย สุกาญจนัจที)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กมลวรรณ อภิวาณิชย์ : การสังเคราะห์เยื่อแผ่นเพื่อใช้แยกน้ำออกจากสารผสมบิวทานอล-น้ำโดยกระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน (SYNTHESIS OF A MEMBRANE FOR WATER SEPARATION FROM BUTANOL-WATER MIXTURE BY PERVAPORATION) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. จิรกานต์ เมืองนาโพธิ์. อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร. ดาวัลย์ วิวรรธนะเดช. 98 หน้า. ISBN 974-633-909-5

เยื่อแผ่นสังเคราะห์เพื่อใช้ในการแยกน้ำออกจากสารผสมน้ำ-บิวทานอลโดยกระบวนการเพอร์เวเพอเรชันสามารถเตรียมได้โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ และสารเชื่อมโยง ในการทดลองนี้เลือกใช้กรดออกซาลิก กรดซัคซินิค และกรดกลูตาริก เยื่อแผ่นที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองนี้ เป็นเยื่อแผ่นชนิดไม่สมมาตรมีความหนาอยู่ในช่วง 230-240 ไมโครเมตร ดีกรีการเกิดโครงตาข่ายแปรผันตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ส่วนอัตราการเกิดปฏิกิริยา สำหรับสารเชื่อมโยงทั้งสามชนิดจะใกล้เคียงกัน เมื่อนำเยื่อแผ่นที่สังเคราะห์ได้มาทำการทดสอบด้วยกระบวนการดูดซึม พบว่า การดูดซึมของน้ำจะเพิ่มขึ้นเมื่อความยาวของสายโซ่โมเลกุลของสารเชื่อมโยงเพิ่มขึ้น และ ดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายลดลง ส่วนการดูดซึมของบิวทานอลจะค่อนข้างคงที่

เมื่อนำเยื่อแผ่นที่สังเคราะห์ได้มาทำการแยกน้ำ ออกจากของผสมน้ำ-บิวทานอล โดยกระบวนการเพอร์เพอเรชันที่ความเข้มข้นของบิวทานอลในสารป้อน 72.50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิสารป้อน 40 องศาเซลเซียส และความดันด้านเพอร์มิเอต 5 ทอรร์ พบว่า ฟลักซ์และค่าการเลือกของน้ำ มีแนวโน้มเช่นเดียวกับกระบวนการดูดซึม

เยื่อแผ่นที่ให้ผลดีที่สุดจากการศึกษาในครั้งนี้ คือ เยื่อแผ่นที่เกิดโครงร่างตาข่าย กับกรดกลูตาริก มีดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่าย 37.81 เปอร์เซ็นต์ ฟลักซ์และค่าการเลือกของน้ำจากกระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน คือ 216.35 กรัมต่อตารางเมตร-ชั่วโมง และ 331.42 ตามลำดับ ความเข้มข้นของบิวทานอลเพิ่มขึ้นจาก 72.50 เป็น 72.79 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต กมลวรรณ อภิวาณิชย์

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C516864 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: MEMBRANE SYNTHESIS / BUTANOL-WATER MIXTURE / CROSSLINKED PVA / PERVAPORATION/ CROSSLINKED : KAMOLWAN APIWANICH : SYNTHESIS OF A MEMBRANE FOR WATER SEPARATION FROM BUTANOL-WATER MIXTURE BY PERVAPORATION. THESIS ADVISOR: ASSO. PROF. CHIRAKARN MUANGNAPOH. Dr.Ing. THESIS CO-ADVISOR : ASSIST. PROF. DAWAN WIWATTANADATE. Ph.D. 98 pp. ISBN 974-633-909-5.

Membranes for water separation from water-butanol mixtures by the pervaporation process were prepared by the reaction between polyvinyl alcohol membrane and crosslinking agent. The crosslinking agent used in the present experiment was either oxalic acid, succinic acid or glutaric acid. Membranes synthesized from this experiment were asymmetric membrane with thickness in the range of 230-240 micrometers. Degree of crosslinking was relavant to the reaction time variation. The reaction rates of the three crosslinking agents were found to be similar. Water sorption of the membrane was found to be increased as molecular chain of crosslinking agent increased and as degree of crosslinking decreased, whereas butanol sorption was nearly constant.

The pervaporation for water separation from water-butanol mixtures were carried out at butanol feed concentration of 72.50 %wt./wt., feed temperature of 40°C and permeation pressure of 5 torr. Permeation flux and membrane selectivity for water were found to have the same tendency as those of sorption process.

The best membrane found in this study was the membrane crosslinked with glutaric acid with degree of crosslinking of 37.81 %. Permeation flux and membrane selectivity for water from the pervaporation process were found to be 216.35 g/m^2-hr. and 331.42, respectively. The concentration of butanol was increased from 72.50 to 72.79 % wt./wt. under the condition of this study.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต Kamolwan Apiwanich.

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Chirakarn Muangnapoh

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Dawan Wiwattanadate

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ได้สำเร็จลุล่วงด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ รองศาสตราจารย์ ดร. จิรกานต์ เมืองนาโพธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดาวัลย์ วิวรรธนะเดช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รองศาสตราจารย์ สุวัฒนา พวงเพิกศึก และ อาจารย์ ดร. มล. ศุภกนก ทองใหญ่ ซึ่งให้คำแนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ต่อการวิจัยด้วยดีมาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม ประธานกรรมการ และ รองศาสตราจารย์ ดร. เกริกชัย สุกาญจนัจที กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ซึ่งได้ให้ความสนใจและข้อคิดที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้ และขอขอบคุณเพื่อนๆ ที่ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและกำลังใจแก่ผู้วิจัย

เนื่องจากทุนวิจัยครั้งนี้ บางส่วนได้รับมาจาก ทุนอุดหนุนการวิจัยของ บัณฑิตวิทยาลัย และภาควิชาวิศวกรรมเคมี จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ท้ายนี้ ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดา ซึ่งสนับสนุนผู้วิจัยเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... จ

กิตติกรรมประกาศ..... ฉ

สารบัญ..... ช

สารบัญตาราง..... ญ

สารบัญรูป..... ฐ

สัญญลักษณ์.....ด

บทที่

1. บทนำ..... 1

วัตถุประสงค์..... 3

ขอบเขต..... 3

2. ตรวจเอกสาร..... 5

กระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน..... 5

การแยกสารผสมบิวทานอล-น้ำโดยกระบวนการ

เพอร์เวเพอเรชัน..... 10

การผลิตเยื่อแผ่นเพื่อใช้ในการแยกสาร..... 10

โพลิไวนิลแอลกอฮอล์..... 14

การพัฒนากระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน..... 17

บทที่ หน้า

3. ทฤษฎี..... 21
กระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน..... 21
ตัวแปรที่มีผลต่อการกระทำของกระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน..... 31
เยื่อแผ่นและโมดุล..... 37
การขึ้นรูปของเยื่อแผ่นพอลิเมอร์..... 41
การทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงโครงร่างตาข่ายของเยื่อแผ่น..... 42
สมบัติของพอลิเมอร์..... 44
การละลายของพอลิเมอร์..... 45
การพองตัวของพอลิเมอร์โครงร่างตาข่าย..... 46
4.อุปกรณ์และวิธีการดำเนินวิจัย..... 47
เคมีภัณฑ์..... 47
อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง..... 47
วิธีการทดลอง..... 48
5. ผลการทดลอง วิเคราะห์ และสรุปผลการทดลอง..... 55
การสังเคราะห์เยื่อแผ่น..... 55
ดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่าย..... 56
การศึกษาการดูดซึมสารละลายน้ำในบิวทานอล..... 56
เพอร์เวเพอเรชันของของผสมบิวทานอล-น้ำ..... 66
สรุปผลการทดลอง..... 78
ข้อเสนอแนะ..... 79
รายการอ้างอิง..... 80

หน้า

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก การคำนวน..... 84

ภาคผนวก ช ช้อมูลบางประการของกรดไดคาร์บอกซิลิกที่ใช้เป็นสารเชื่อมโยง

ในการทดลอง..... 88

ภาคผนวก ค ช้อมูลการทดลอง..... 89

ประวัติผู้เขียน..... 98

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 กระบวนการเพอร์เวเพอเรชันที่ใช้ในทางอุตสาหกรรม..... 11

2.2 ความเสถียรทางเคมีของเยื่อแผ่นโพลิไวนิลแอลกอฮอล์และ
เยื่อแผ่นชนิดต่าง ๆ..... 13

4.1 แสดงองค์ประกอบของสารละลายตกตะกอน..... 49

4.2 แสดงองค์ประกอบของสารละลายเชื่อมโยง..... 49

5.1 เปรียบเทียบเยื่อแผ่นโพลิไวนิลแอลกอฮอล์แบบไม่สมมาตรระหว่าง
เยื่อแผ่นที่สังเคราะห์ขึ้นกับเยื่อแผ่นของ Kwang-Je Kim..... 75

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

2.1 แสดงแผนภาพกระบวนการที่ใช้ในการทำให้เอทานอลบริสุทธิ์โดยใช้กระบวนการเพอร์เวเพอเรชันร่วมกับการกลั่นของบริษัท GFT..... 6

2.2 แสดงแผนภาพการดึงน้ำออกจากตัวทำละลายโดยกระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน..... 7

2.3 การดึงเมทานอลกลับในกระบวนการผลิต MTBE..... 8

2.4 การดึงกลับสารระเหยง่ายโดยกระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน..... 9

2.5 การแยกและทำให้บิวทานอลบริสุทธิ์..... 11

2.6 การแสดงเยื่อแผ่นสมสาตรแบบมีรูพรุนและเยื่อแผ่นไม่สมมาตร..... 17

2.7 การเปรียบเทียบเยื่อแผ่นไม่สมมาตรกับเยื่อแผ่นที่ไม่มีรูพรุนที่มีความหนารวมเท่ากัน..... 18

2.8 กระบวนการเพอร์เวเพอเรชันของของผสมน้ำ-เอทานอลผ่านเยื่อแผ่นเซลลูโลสอะซิเตท..... 20

3.1 แสดงกระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน..... 21

3.2 แสดงไอโซเทอมของการดูดซึม..... 23

3.3 การกระจายความเข้มข้นและความดันในเยื่อแผ่นแบบการละลายและการแพร่..... 26

3.4 แผนภาพทอมป์สัน..... 28

รูปที่ หน้า

3.5 แผนภาพแม็คเคป-ทิล..... 30

3.6 การพองตัวของพอลิเมอร์..... 34

3.7 ผลของความเข้มข้นของสารป้อนต่อฟลักซ์และค่าการเลือก..... 34

3.8 เพอร์เวเพอเรชันต่อเยื่อที่มีการต่อโมดุลแบบอนุกรม..... 35

3.9 เพอร์เวเพอเรชันต่อเนื่องที่มีการดึงกลับผลิตภัณฑ์บางส่วน..... 35

3.10 แผนภาพแสดงการกระจายของความเข้มข้นในชั้นขอบเขต
ที่ผิวเยื่อแผ่น..... 36

3.11 ผลของความดันเพอมิเอตที่มีต่อการถ่ายเทมวลผ่านเยื่อแผ่น..... 38

3.12 โมดุลแบบแผ่นเรียบและกรอบ..... 39

3.13 โมดุลแบบท่อ..... 39

3.14 โมดุลแบบม้วน..... 40

3.15 โมดุลแบบเส้นใยกลวง..... 40

3.16 เพอร์เวเพอเรชันแบบต่อเนื่อง..... 41

3.17 แสดงเครื่องมือที่ใช้ขึ้นรูปสารละลายพอลิเมอร์..... 42

4.1 แสดงชุดเครื่องมือที่ใช้ทำการทดลอง..... 52

4.2 แสดงโมดุลของเยื่อแบบแผ่นเรียบและกรอบที่ใช้ในการทดลอง..... 53

4.3 แสดงแผนภาพของกระบวนการเพอร์เวเพอเรชันในการทดลอง..... 54

5.1 แสดงเยื่อแผ่นที่สังเคราะห์ได้..... 55

5.2 แสดงภาพถ่ายจุลโครงสร้างของพื้นผิวสัมผัสของเยื่อแผ่นด้วย
กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด..... 56

รูปที่ หน้า

5.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่าย
กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของเยื่อแผ่นกับสารเชื่อมโยง
ชนิดต่าง ๆ..... 58

5.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างดีกรีของการพองตัวของเยื่อแผ่น
กับจำนวนคาร์บอนอะตอมของสารเชื่อมโยงเมื่อใช้เวลา
ในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน..... 59

5.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างดีกรีของการพองตัวของเยื่อแผ่น
กับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง ๆ..... 61

5.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การดูดซึมน้ำและบิวทานอล
กับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง..... 62

5.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การกระจายของน้ำ
กับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง ๆ..... 64

5.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การกระจายของบิวทานอล
กับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง ๆ..... 65

5.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟลักซ์ของน้ำและบิวทานอล
กับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง ๆ..... 67

5.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการซึมผ่านของน้ำ
กับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง ๆ..... 69

5.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่ของน้ำและบิวทานอล
กับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง ๆ..... 70

รูปที่ หน้า

5.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการซึมผ่านของบิวทานอล
กับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง ๆ..... 71

5.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกน้ำของเยื่อแผ่น
กับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง ๆ..... 73

5.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเลือกบิวทานอลของเยื่อแผ่น
กับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง ๆ..... 74

5.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของบิวทานอลในสาย
รีเทนเทตกับดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยง
ชนิดต่าง ๆ เมื่อสารป้อนผ่านเยื่อแผ่น 1 รอบ..... 76

5.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของบิวทานอลที่เพิ่มขึ้น
ในสายรีเทนเทตต่อบิวทานอลในสายป้อนกับดีกรีของการเกิด
โครงร่างตาข่ายกับสารเชื่อมโยงชนิดต่าง ๆ..... 77

สัญลักษณ์

A : ความเข้มข้นของกรดไดคาร์บอกซิลิก

b : สัมประสิทธิ์พลาสติไซซิ่ง

c : ความเข้มข้นเฉพาะที่ของสารในเยื่อแผ่น

D : สัมประสิทธิ์การแพร่

D_c : ดีกรีของการเกิดโครงร่างตาข่าย

D_m : น้ำหนักเยื่อแผ่นแห้ง

D_s : ดีกรีของการพองตัวของพอลิเมอร์

Ed : พลังงานกระตุ้นของการแพร่

E_p : พลังงานกระตุ้นปรากฏของการซึมผ่าน

E_s : ความร้อนของการดูดซึม

H : ความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิล

l : ความหนาของเยื่อแผ่น

P : ค่าการซึมผ่าน

p : ความดัน

R : ค่าคงที่ของก๊าซ

S : สัมประสิทธิ์การกระจาย

T : อุณหภูมิ

t : เวลา

V : ปริมาตรของสารละลาย

W_m : น้ำหนักของเยื่อแผ่นที่พองตัวเต็มที่ในสารละลาย

W_p : เศษส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ในสารละลาย

x : เศษส่วนโดยโมลในสารป้อน

y : เศษส่วนโมลในสารเพอร์มิเอต

α : ค่าการเลือก

β : แฟคเตอร์การแยก

γ : แอคติวิตีโคเอฟฟีเชียน

χ : พารามิเตอร์แสดงแรงกระทำระหว่างของเหลวกับพอลิเมอร์

ρ : ความหนาแน่นของสารละลาย