

เพอร์แวกเซอร์ชันของสารละลายเมทานอลโดยใช้เมมเบรนพีทีเอฟอี/พีพี



นางสาว ธนิตา คำชู

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545


ISBN 974-17-1093-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I2065263X

**PERVAFORATION OF METHANOL SOLUTION USING PTFE/PP MEMBRANE**

**Miss Tanida Kumchoo**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science**

**Program of Petrochemistry and Polymer Science**

**Faculty of Science**

**Chulalongkorn University**

**Academic year 2002**

**ISBN 974-17-1093-3**

**Thesis Title** PERVAPORATION OF METHANOL SOLUTION USING  
PTFE/PP MEMBRANE  
**By** Miss Tanida Kumchoo  
**Field of study** Petrochemistry and Polymer Science  
**Thesis Advisor** Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.



---

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

*Wanchai Phth*  
..... Dean of Faculty of Science  
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis Committee

*Pattarapan Prasarakich*  
..... Chairman  
(Professor Pattarapan Prasarakich, Ph.D.)

*Sophon Roengsumran*  
..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

*Amorn Petsom*  
..... Member  
(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

*Warinthorn Chavasiri*  
..... Member  
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

*Surachai Pornpakakul*  
..... Member  
(Assistant Professor Surachai Pornpakakul, Ph.D.)



ธนิดา คำชู : เพอร์แวกพอเรชันของสารละลายเมทานอลโดยใช้เมมเบรนพีทีเอฟอี/พีพี  
(PERVAPORATION OF METHANOL SOLUTION USING PTFE/PP MEMBRANE)  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: รศ.ดร. โสภณ เรืองสำราญ; 82 หน้า. ISBN 974-17-1093-3

ได้นำระบบเพอร์แวกพอเรชันมาใช้ในกระบวนการแยกสารละลายผสมระหว่างเมทานอลกับน้ำโดยใช้เมมเบรนพีทีเอฟอี/พีพี ในการทดลองใช้ความเข้มข้นของสารป้อนในช่วง 10–60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทานอล ความดันด้านหลังเมมเบรนในช่วง 12–34 เซนติเมตรปรอท อุณหภูมิของสารป้อนในช่วง 30–50 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของสารป้อนในช่วง 3.5–17 มิลลิลิตรต่ออนาที หาคความเข้มข้นของเมทานอลในสารละลายโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารป้อน พบว่าค่าฟลักซ์รวมมีค่าเพิ่มขึ้นแต่ค่าการแยกมีค่าลดลง ในอีกแง่หนึ่งเมื่อเพิ่มความดันด้านหลังเมมเบรน พบว่าค่าฟลักซ์รวมมีค่าลดลงแต่ค่าการแยกมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของสารป้อน และอัตราการไหลของสารป้อน ผลการทดลองที่ได้มีแนวโน้มคล้ายกัน นั่นคือค่าฟลักซ์รวมมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ขณะที่ค่าการแยกมีค่าลดลง ประสิทธิภาพการแยกของระบบเพอร์แวกพอเรชันมีค่าสูงสุดที่ความเข้มข้นของสารป้อนมีค่าต่ำ ความดันด้านหลังเมมเบรนมีค่าสูง อุณหภูมิของสารป้อนมีค่าต่ำ และอัตราการไหลของสารป้อนมีค่าต่ำ ในการทดลองนี้ ได้ค่าการแยกสูงสุดเท่ากับ 4.08 และค่าฟลักซ์รวมเท่ากับ 1.97 กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง ที่ความเข้มข้นของสารป้อนเท่ากับ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเมทานอล ความดันด้านหลังเมมเบรนเท่ากับ 34 เซนติเมตรปรอท อุณหภูมิของสารป้อนเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส และอัตราการไหลของสารป้อนเท่ากับ 3.5 มิลลิลิตรต่ออนาที

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์..... ลายมือชื่อนิสิต..... นิดา คำชู  
หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ปีการศึกษา.....2545.....

## 4372278423 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: PERVAPORATION / PTFE MEMBRANE / METHANOL

TANIDA KUMCHOO : PERVAPORATION OF METHANOL SOLUTION  
USING PTFE/PP MEMBRANE. THESIS ADVISOR :ASSOC. PROF. SOPHON  
ROENGSUMRAN, Ph.D.,82 pp. ISBN 974-17-1093-3

Pervaporation was examined as a possible technique for methanol-water separation using PTFE/PP membrane. The laboratory experiments were carried out using a feed concentration range of 10 to 60 wt % methanol, downstream pressure of 12 to 34 cmHg, feed temperature of 30 to 50 °C, and feed flow rate of 3.5 to 17 ml min<sup>-1</sup>. The concentration of methanol in the solution was determine by gas chromatography.

Results showed that total flux increased, while selection factor decreased with increasing the feed concentration. In the other hand, when the downstream pressure increased, total flux decreases, while selection factor increases. The total flux was only slightly changed, while selection factor decreased with increasing the feed temperature. The similar trend was found for the effect of feed flow rate. In this study, the maximum selection factor of 4.08 and total flux of 1.97 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> were obtained at the concentration of methanol in feed of 10 wt %, downstream pressure of 34 cmHg, feed temperature of 30 °C, and feed flow rate of 3.5 ml min<sup>-1</sup>.

ศูนย์วิจัยทรัพยากรชีวภาพ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Field of study Petrochemistry and polymer science Student's signature ธนิต คำสุข

Academic year 2002 Advisor's signature Sophon Roengsumran

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express sincere thanks to my advisor, Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D. for this encouraging guidance, supervision, and helpful suggestion throughout this research. Hence, I am grateful to Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D., Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D., Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D., and Assistant Professor Surachai Pornpakakul, Ph.D. for serving as thesis committee, and for their valuable comments. I am thankful to Thumnoon Nhujak, Ph.D. for suggestion of this research.

I am also thankful for research financial supports from Chulalongkorn University.

Gratitude is expressed towards everyone who has contributed suggestions and support throughout this work. Finally, I wish to express thankfulness to my family for their support and encouragement throughout the course.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## CONTENTS

	<b>PAGE</b>
<b>ABSTRACT (in Thai)</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT (in English)</b> .....	<b>v</b>
<b>ACKNOWLEDGEMENTS</b> .....	<b>vi</b>
<b>CONTENTS</b> .....	<b>vii</b>
<b>LIST OF TABLES</b> .....	<b>x</b>
<b>LIST OF FIGURES</b> .....	<b>xii</b>
<b>LIST OF ABBREVIATIONS</b> .....	<b>xiv</b>
<b>CHAPTER I : INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
1.1 Background.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Scope of the investigation.....	3
<b>CHAPTER II : THEORY AND LITERATURE REVIEW</b> .....	<b>4</b>
2.1 Introduction of pervaporation.....	4
2.2 Background of pervaporation.....	4
2.3 Pervaporation definition.....	7
2.4 Economic comparison by different techniques.....	7
2.5 Applications of pervaporation.....	8
2.6 Economic analysis of integrated fermentation /pervaporation system.....	9
2.7 Mass transfer in membrane.....	11
2.8 Membrane performance.....	13
2.9 Membrane modules.....	15
2.10 Concentration polarization.....	18
2.11 Selection of polymer membrane materials.....	20
2.12 Hydration and swelling effect on hydrophobic membrane.....	22
2.13 Effect of operating parameters on pervaporation performance.....	23
2.14 Literature review.....	25

## CONTENTS (Continued)

	<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER III : EXPERIMENTAL</b> .....	30
3.1 chemicals.....	30
3.2 Instruments and apparatus.....	30
3.3 Experimental procedure.....	30
3.3.1 Design and installation the pervaporation apparatus in laboratory scale.....	30
3.3.2 Operation of pervaporation system.....	32
3.3.2.1 Startup the pervaporation system.....	32
3.3.2.2 Measurement between the operating of pervaporation system.....	32
3.3.2.3 Shutdown the pervaporation system.....	32
3.3.3 The influence of operating parameters on the pervaporation performance.....	33
3.3.3.1 The effect of feed concentration.....	33
3.3.3.2 The effect of downstream pressure.....	33
3.3.3.3 The effect of feed temperature.....	33
3.3.3.4 The effect of feed flow rate.....	34
3.3.4 Determination of methanol concentrations.....	34
<b>CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSION</b> .....	35
4.1 Effect of feed concentration.....	35
4.2 Effect of downstream pressure.....	36
4.3 Effect of feed temperature.....	38
4.4 Effect of feed flow rate.....	39
4.5 A comparison of previous and present work.....	40
<b>CHAPTER V : CONCLUSION AND SUGGESTION</b> .....	53
5.1 Conclusion.....	53
5.2 Suggestion for further work.....	54



## CONTENTS (Continued)

	<b>PAGE</b>
<b>REFERENCES</b> .....	55
<b>APPENDICES</b> .....	60
<b>APPENDIX A: Gas chromatography analysis</b> .....	61
<b>APPENDIX B: Experimental calculation</b> .....	63
<b>APPENDIX C: Experimental data</b> .....	65
<b>VITA</b> .....	82



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Current commercial producers of pervaporation system.....	6
2.2 Comparison of the dehydration costs of ethanol by different techniques.....	8
2.3 Ethanol production costs: fermentation-pervaporation case and batch fermentation case.....	11
4.1 Overview of the pervaporation performance of various hydrophobic membranes in methanol-water system.....	52
A.1 Gas chromatography data of the calibration curve.....	61
C.1 Pervaporation data of methanol-water mixtures at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	65
C.2 Gas chromatography data of methanol-water mixtures at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	66
C.3 Pervaporation data of methanol-water mixtures at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 20\text{ cmHg}$ .....	67
C.4 Gas chromatography data of methanol-water mixtures at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 20\text{ cmHg}$ .....	68
C.5 Pervaporation data of methanol-water mixtures at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 12\text{ cmHg}$ .....	69
C.6 Gas chromatography data of methanol-water mixtures at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 12\text{ cmHg}$ .....	70
C.7 Pervaporation data of methanol-water mixtures at $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	71
C.8 Gas chromatography data of methanol-water mixtures at $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	72
C.9 Pervaporation data of methanol-water mixtures at $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	73
C.10 Gas chromatography data of methanol-water mixtures at $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	74
C.11 Pervaporation data of methanol-water mixtures at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 10\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	75
C.12 Gas chromatography data of methanol-water mixtures at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 10\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	76



## LIST OF TABLES (Continued)

TABLE	PAGE
C.13 Pervaporation data of methanol-water mixtures at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 3.5\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	77
C.14 Gas chromatography data of methanol-water mixtures at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 3.5\text{ ml min}^{-1}$ , and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	78
C.15 Compare the pervaporation performance at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , and various the values of downstream pressure for six different feed concentrations.....	79
C.16 Compare the pervaporation performance at $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ , $P = 34\text{ cmHg}$ , and various the feed temperatures for six different feed concentrations.....	80
C.17 Compare the pervaporation performance at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $P = 34\text{ cmHg}$ , and various the feed flow rate for six different feed concentrations.....	81



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Pervaporation-related U.S. patents issued from 1960 to present.....	6
2.2 Schematic diagram of the pervaporation process.....	7
2.3 Schematic for fermentation and distillation sections of batch fermentation process.....	10
2.4 Schematic for fermentation and distillation sections of continuous fermentation-pervaporation process.....	10
2.5 Schematic representation of the pervaporation transport mechanism: solution-diffusion model.....	12
2.6 Schematic of a plate-and-frame module.....	15
2.7 Schematic of a tubular module.....	16
2.8 Schematic of spiral-wound module.....	17
2.9 Schematic of two types of hollow-fiber modules.....	18
2.10 Schematic diagram of the boundary layer effect: concentration polarization..	19
2.11 Schematic molecular structure of PTFE.....	29
3.1 Configuration of the pervaporation cell used in this study.....	31
3.2 Schematic representation of pervaporation test apparatus used in this work....	31
4.1.1 Effect of feed concentration on permeate concentration in pervaporation of methanol solution at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	41
4.1.2 Effect of feed concentration on fluxes in pervaporation of methanol solution at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	41
4.1.3 Effect of feed concentration on selectivity and PSI in pervaporation of methanol solution at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ and $P = 34\text{ cmHg}$ .....	42
4.2.1 Effect of downstream pressure on permeate concentration in pervaporation of methanol solution at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ for six different feed concentrations.....	42
4.2.2 Effect of downstream pressure on a) total flux, b) MeOH flux and c) water flux in pervaporation of methanol solution at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ for six different feed concentrations.....	43

## LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE	PAGE
4.2.3 Effect of downstream pressure on a) selectivity and b) PSI in pervaporation of methanol solution at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ for six different feed concentrations .....	45
4.3.1 Effect of feed temperature on permeate concentration in pervaporation of methanol solution at $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ and $P = 34\text{ cmHg}$ for six different feed concentrations .....	46
4.3.2 Effect of feed temperature on a) total flux, b) MeOH flux and c) water flux in pervaporation of methanol solution at $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ and $P = 34\text{ cmHg}$ for six different feed concentrations.....	46
4.3.3 Effect of feed temperature on a) selectivity and b) PSI in pervaporation of methanol solution at $F = 17\text{ ml min}^{-1}$ and $P = 34\text{ cmHg}$ for six different feed concentrations .....	48
4.4.1 Effect of feed flow rate on permeate concentration in pervaporation of methanol solution at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P = 34\text{ cmHg}$ for six different feed concentrations .....	49
4.4.2 Effect of feed flow rate on a) total flux, b) MeOH flux and c) water flux in pervaporation of methanol solution at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P = 34\text{ cmHg}$ for six different feed concentrations .....	49
4.4.3 Effect of feed flow rate on a) selectivity and b) PSI in pervaporation of methanol solution at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P = 34\text{ cmHg}$ for six different feed concentrations .....	51
A.1 The calibration curve of internal standard solution.....	62



## LIST OF ABBREVIATIONS

$A$	:	Membrane area
$A_p$	:	Pre-exponential constant parameter
avg	:	Average
$a_i$	:	Activity of component $i$
$C_{i,F}$	:	Concentration of component $i$ in feed
$C_{i,P}$	:	Concentration of component $i$ in permeate
$C_{i,R}$	:	Concentration of component $i$ in retentate
CP	:	Concentration polarization
$^{\circ}\text{C}$	:	Degree Celsius
cmHg	:	Centimeter Hg
$E_p$	:	Apparent activation energy of permeation
$F$	:	Feed flow rate
FID	:	Flame ionization detector
GC	:	Gas chromatography
g	:	Gram
HPP	:	Phosphazene heteropolymer
IPA	:	Isopropanol
$J$	:	Total flux
$J_i$	:	Flux of component $i$
$J_j$	:	Flux of component $j$
$K_G$	:	Overall mass transfer coefficient
$\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$	:	Kilogram per square meter per hour
m	:	Meter
$\text{ml min}^{-1}$	:	Mililiter per minute
mm	:	Milimeter
$\mu\text{m}$	:	Micrometer
$n$	:	Number of repeating unit
$P$	:	Downstream pressure
PAA	:	Poly(acrylic acid)
PAN	:	Poly(acrylonitrile)
PDMS	:	Poly(dimethyl siloxane)



## LIST OF ABBREVIATIONS (Continued)

PEI	:	Poly(ether imide)
PMHS	:	Poly(methyl hydrogen siloxane)
PP	:	Polypropylene
PSI	:	Pervaporation separation index
PTFE	:	Poly(tetrafluoroethylene)
PV	:	Pervaporation
PVA	:	Poly(vinyl alcohol)
PVC	:	Poly(vinyl choride)
$p_i$	:	Partial vapor pressure of component $i$
$p_i^{\circ}$	:	Saturated vapor pressure of component $i$
$R$	:	Ideal gas constant
RO	:	Reverse osmosis
SSA	:	Sulfursuccinic acid
$T$	:	Temperature
$t$	:	Time
VOCs	:	Volatile organic compounds
$W_F$	:	Weight of feed
$W_P$	:	Weight of permeate
$W_R$	:	Weight of retentate
$W_{i,F}$	:	Weight of component $i$ in feed
$W_{i,P}$	:	Weight of component $i$ in permeate
$W_{i,R}$	:	Weight of component $i$ in retentate
$W_{j,F}$	:	Weight of component $j$ in feed
$W_{j,P}$	:	Weight of component $j$ in permeate
$W_{j,R}$	:	Weight of component $j$ in retentate
wt %	:	Percent by weight
$X_i$	:	Mole fraction of component $i$ in feed
$X_{i,M}$	:	Mole fraction of component $i$ on membrane surface
$x_i$	:	Weight fraction of component $i$ in feed
$x_j$	:	Weight fraction of component $j$ in feed
$Y_i$	:	Mole fraction of component $i$ in permeate

## LIST OF ABBREVIATIONS (Continued)

$y_i$	:	Weight fraction of component $i$ in permeate
$y_j$	:	Weight fraction of component $j$ in permeate
$\alpha_{ij}$	:	Separation factor between component $i$ and $j$
$\gamma_i$	:	Activity coefficient of component $i$
$\mu_i$	:	Chemical potential
$\mu_i^0$	:	Standard chemical potential
$\delta$	:	Thickness of concentration boundary layer
$\theta$	:	Contact angle



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย