ภาคผนวก ก

วิธีการวิเคราะห์

งานวิจัยนี้ได้วิเคราะห์องค์ประกอบของสารละลายป้อน เพอมิเอท และรีเทนเทท โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟฟีสำหรับการทดลองเพอแวปพอเรชัน และ Karl Fisher Coulometer สำหรับทดลองการดูดซับ ซึ่งมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้คือ

แก๊สโครมาโทกราฟฟี (GC)

1. การเตรียมกราฟมาตรฐานสำหรับสารละลายเอทานอล-น้ำโดยใช้ 2-โพรพานอลเป็น internal standard

1.1 การเตรียมสารละลายเอทานอล-น้ำ

เตรียมสารละลายเอทานอล 5 20 40 60 80 90 95 และ 99.5 %โดยน้ำหนัก โดยในแต่ละความเข้มข้นสารละลายจะมีน้ำหนักรวม 10 กรัม

<u>วิธีการเตรียม</u>

ชั่งเอทานอลชนิดเข้มข้น 99.8 %โดยน้ำหนัก และเติมน้ำกลั่นจนสารละลายมีน้ำหนัก 10 กรัม ซึ่งน้ำหนักของเอทานอลและน้ำสำหรับแต่ละความเข้มข้นแสดงดังตาราง ก. 1

ตาราง ก.1 น้ำหนักของเอทานอลและน้ำที่ความเข้มข้นต่าง ๆ สำหรับเตรียมสารละลายมาตรฐาน

ความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล (%โดยน้ำหนัก)	น้ำหนักของเอทานอล 99.8 % (กรัม)	น้ำหนักของน้ำ (กรัม)
5	0.5	9.5
20	2	8
40	4	6
60	6	4
80	8	2
90	9	1
95	9.5	0.5
99.5	9.95	0.05

หลังจากนั้นนำสารละลายในแต่ละความเข้มข้นดังกล่าวมาทำให้เจือจาง 100 เท่าด้วยน้ำ โดยดูดสารละลาย 30 ไมโครลิตรและน้ำ 3000 ไมโครลิตร ผสมในขวด vial

1.2 การเตรียมสารละลายโพรพานอล-น้ำ (internal standard)

เตรียมสารละลายโพรพานอล 30 %โดยน้ำหนัก

<u>วิธีการเตรียม</u>

ชั่ง 2- โพรพานอลชนิดเข้มข้น 100 % ปริมาณ 3 กรัม ใส่ลงในขวด vial และเติมน้ำกลั่นประมาณ 7 กรัม หรือจนได้น้ำหนักของสารละลายรวม 10 กรัม หลังจากนั้นเจือจางความเข้มข้นของสารละลายลง 100 เท่าด้วยน้ำ โดยดูดสารละลาย 30 ไมโครลิตรและน้ำ 3000 ไมโครลิตร ผสมในขวด vial

1.3 การเตรียมสารละลายผสมระหว่างสารตัวอย่างกับ internal standard

ปิเปตสารละลายเอทานอล-น้ำที่เตรียมได้จากข้อ 1.1 และสารละลายโพรพานอลที่เตรียมได้จากข้อ 1.2 มาอย่างละ 3 มิลลิลิตร ผสมในขวด vial

1.4 วิเคราะห์องค์ประกอบของสารละลายมาตรฐานโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟฟี ซึ่งแสดงดังภาพประกอบ ก.1 ในการวิเคราะห์จะใช้เข็มฉีดยาดูดสารละลายที่เตรียมได้จากข้อ 1.3 มา 0.1 ไมโครลิตร โดยสภาวะในการวิเคราะห์แสดงดังตาราง ก. 2 ดังนี้คือ

ตาราง ก.2 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟฟี

เครื่องตรวจวัด (detector)	ชนิด FID
คอลัมน์ (column)	ชนิด OV-1, แพ็คคอลัมน์ยาว 6 ฟุต
อุณหภูมิ (^{0}C)	อุณหภูมิเครื่องตรวจวัด 300 ^{0}C อุณหภูมิหัวฉีด 250 ^{0}C อุณหภูมิตู้อบ 30 ^{0}C
อัตราเร็วของแก๊ส (ml/min.)	แก๊สเชื้อเพลิง(fuel gas): H_2 เท่ากับ 28.67 ml/min. แก๊สตัวพา(mobile gas): N_2 เท่ากับ 13.46 ml/min. ออกซิแดนท์(oxidant): air เท่ากับ 179.1 ml/min.

เมื่อเครื่องทำการวิเคราะห์เสร็จก็จะได้กราฟซึ่งจะแสดงพื้นที่ใต้พีกของเอทานอลและพื้นที่ใต้พีกของโพรพานอล (internal) ออกมา หลังจากนั้นจึงนำผลที่ได้มาพลอตกราฟมาตราฐานดังแสดงในภาพประกอบ ข. 1 (ภาคผนวก ข)

2. วิเคราะห์องค์ประกอบของสารละลายป้อน เพอมิเอท และรีเทนเทท

ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารละลายป้อน เพอมิเอทและรีเทนเททจะมีขั้นตอนเหมือนกับการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐาน โดยก่อนทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของสารละลายตัวอย่างที่ได้จากการทดลองทุกครั้ง จะต้องนำสารละลายตัวอย่างดังกล่าวมาทำการเจือ

จางด้วยน้ำ 100 เท่า และปิเปตสารละลายมา 3 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายโพรพานอลที่เจือจางด้วยน้ำ 100 เท่าแล้วปริมาณ 3 มิลลิลิตร ผสมกัน ซึ่งวิธีในการเจือจาง การผสมและการวิเคราะห์จะเหมือนกับสารละลายมาตรฐานดังข้อ 1.1-1.4 หลังจากนั้นจึงนำผลที่ได้มาคำนวณอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีกของเอทานอลต่อพื้นที่ใต้พีกของโพรพานอล เมื่อทราบอัตราส่วนดังกล่าวก็จะสามารถทราบความเข้มข้นของเอทานอลในสารตัวอย่าง โดยนำมาเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานดังแสดงในภาพประกอบ ข. 1 (ภาคผนวก ข)

ภาพประกอบ ก.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟฟี (GC/FID) ของบริษัท Hewlett Packard รุ่น 5790A

Karl Fisher Coulometer

วิเคราะห์องค์ประกอบของสารละลายป้อน และสารละลายเอทานอลหลังจากที่ผ่านการดูดซับด้วยเครื่อง Karl Fisher Coulometer ซึ่งแสดงภาพประกอบ ก.2 เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณน้ำ (ในหน่วย %โดยน้ำหนัก) ในสารตัวอย่าง โดยสารตัวอย่างที่นำมาทำการวิเคราะห์จะต้องมีปริมาณน้ำน้อยๆ คือ น้อยกว่า 2100 ไมโครกรัม/ตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์จึงจะมีความถูกต้อง

ภาพประกอบ ก.2 เครื่อง Karl Fisher Coulometer ของบริษัท Mettler รุ่น DL39

<u>หลักการของเครื่อง</u>

Karl Fisher Coulometer มีพื้นฐานมาจากสมการมาตรฐานของปฏิกิริยา Karl Fisher ดังนี้คือ

$$ROH + SO_2 + RN \Rightarrow (RNH).SO_3R$$

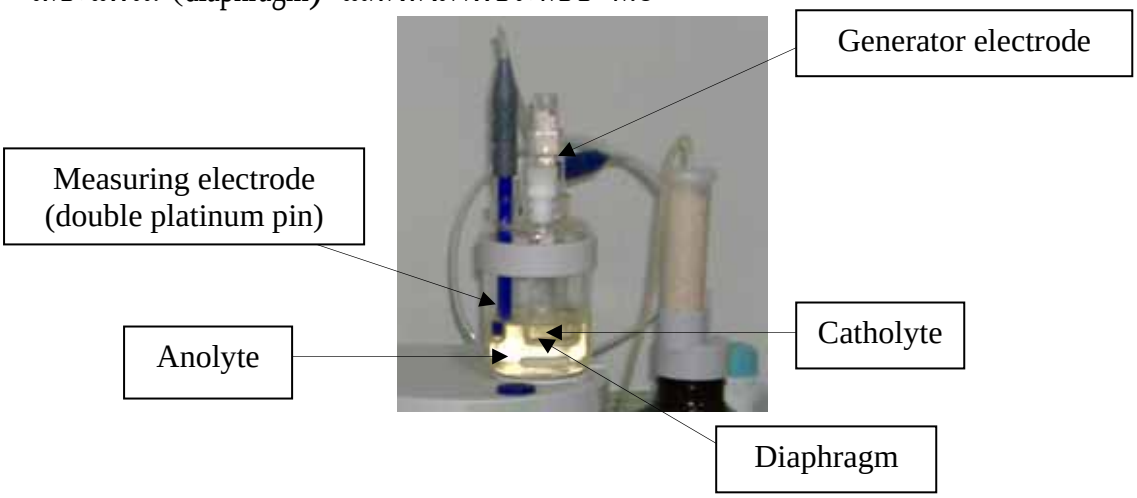
$$(RNH).SO_3R + 2RN + I_2 + H_2O \Rightarrow (RNH).SO_4R + 2(RNH)I$$

โดยที่ I_2 สามารถเกิดขึ้นจากแอนโนดิค ออกซิเดชัน (anodic oxidation)

$$2I^- \Rightarrow I_2 + 2e^-$$

และ I_2 จะเกิดขึ้นที่ตัวกำเนิดขั้วไฟฟ้า (generator electrode) ซึ่งประกอบรวมอยู่ในเซลล์ถัดจากตัววัดขั้วไฟฟ้า (measuring electrode) ซึ่งประกอบด้วยเข็มแพททินัมซึ่งมีขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว สำหรับคำนวณหาจุดยุติ

เซลล์สำหรับการไตเตรท ประกอบด้วย 2 ส่วนดังนี้คือ ส่วนที่เป็นขั้วไฟฟ้าบวก (anode) และขั้วไฟฟ้าลบ (cathode) ซึ่งทั้งสองส่วนดังกล่าวจะถูกแยกออกจากกันโดยไดอะแฟรม (diaphragm) แสดงดังภาพประกอบ ก.3



ภาพประกอบ ก.3 ส่วนประกอบของเครื่อง Karl Fisher Coulometer

- ส่วนขั้วไฟฟ้าบวก (anode) จะมี anolyte ซึ่งประกอบด้วย ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (sulfur dioxide) อีไมดาโซล (imidazole) และไอโอได (iodide) โดยใช้เมทานอลหรือเอทานอลเป็นตัวทำละลาย
- ส่วนขั้วไฟฟ้าลบ (cathode) จะมี catholyte ซึ่งประกอบด้วยเกลือแอมโมเนีย

ปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าบวก (anode reaction)

I_2 จะเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าบวก โดยประจุลบจาก $2I^-$ จะปล่อยอิเล็กตรอนที่ขั้วไฟฟ้าบวกและเกิดเป็น I_2 ซึ่ง I_2 ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับน้ำในสารละลายตัวอย่าง โดยอัตราการทำปฏิกิริยาระหว่าง $[H_20]$: $[I_2]$ คือ 1:1

สำหรับปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าลบ (cathode reaction)

H_2 จะถูกผลิตขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าลบ โดย H^+ จะถูกรีดิวส์ไปเป็น H_2 โดยจะต้องมีการเติมเกลือแอมโมเนียลงไปใน catholyte เพื่อเป็นตัวเหนี่ยวนำให้ผลิต H_2

<u>วิธีการวิเคราะห์</u>

ใช้กระบอกฉีดยา (ซึ่งผ่านการกลั้วล้าง 3 ครั้งด้วยสารที่ต้องการวิเคราะห์) ดูดสารละลายที่ต้องการวิเคราะห์มาประมาณ 1 กรัม และนำมาวางบนเครื่องชั่งซึ่งมีความละเอียด 4 ตำแหน่ง หลังจากนั้นจึงฉีดตัวอย่างลงไปในเซลล์สำหรับไตเตรทซึ่งอยู่ภายในเครื่องใส่น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ เครื่องก็จะคำนวณผลการวิเคราะห์ และบันทึกผล ซึ่งในแต่ละสารละลายตัวอย่างจะทำการวิเคราะห์ 3 ครั้ง โดยปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ (ฉีดเข้าไปภายในเซลล์) สำหรับตัวอย่างหนึ่งๆ แสดงดังตาราง ก.3

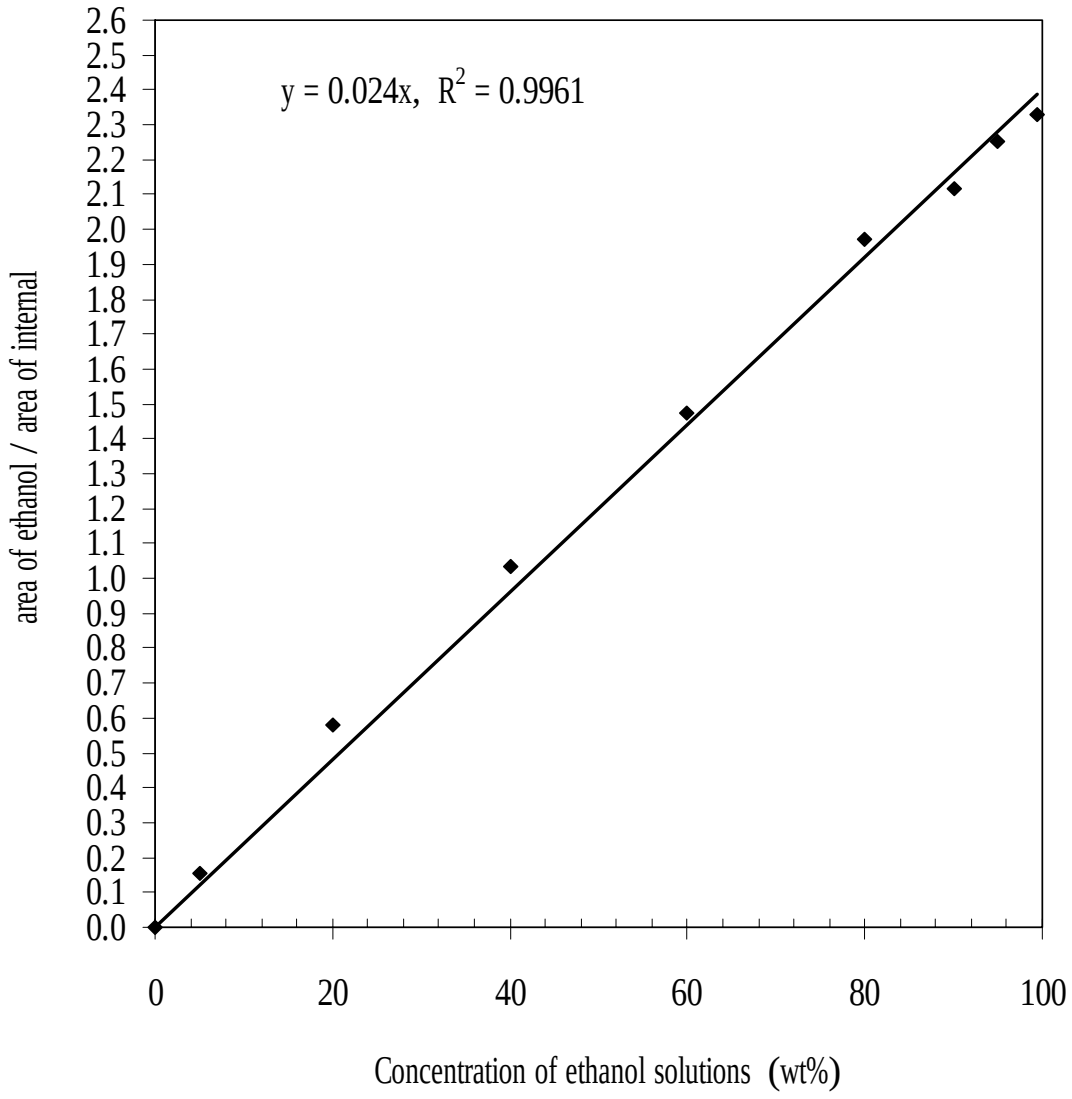
ตาราง ก.3 ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Karl Fisher Coulometer

สารละลายตัวอย่าง	ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ (กรัม)		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3
feed at 0 psi, 45 min.	0.0135	0.0137	0.0092
product at 0 psi, 45 min.	0.0070	0.0105	0.0158
feed at 30 psi, 45 min.	0.0092	0.0144	0.0093
product at 30 psi, 45 min.	0.0189	0.0135	0.0082
feed at 60 psi, 45 min.	0.0101	0.0144	0.0139
product at 60 psi, 45 min.	0.0114	0.0157	0.0114
feed at 90 psi, 45 min.	0.0113	0.0157	0.0151
product at 90 psi, 45 min.	0.0109	0.0104	0.0094
feed at 90 psi, 5 min.	0.0158	0.0131	0.0163
product at 90 psi, 5 min.	0.0113	0.0113	0.0121
feed at 90 psi, 15 min.	0.0147	0.0103	0.0098
product at 90 psi, 15 min.	0.0137	0.0096	0.0100
feed at 90 psi, 30 min.	0.0137	0.0091	0.0121
product at 90 psi, 30 min.	0.0115	0.0096	0.0146

ภาคผนวก ข

กราฟมาตรฐานสำหรับสารละลายเอทานอล-น้ำ

กราฟมาตรฐานสำหรับสารละลายเอทานอล-น้ำ โดยใช้ 2-โพรพานอล เป็นสารละลายมาตรฐานภายใน (internal standard) ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟฟี



ภาพประกอบ ข.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ใต้พีกของเอทานอลต่อพื้นที่ใต้พีกของโพรพานอลกับความเข้มข้นของสารละลายเอทานอล

ภาคผนวก ค

ข้อมูลการทดลอง

ข้อมูลการทดลองเพอแวปพอเรชัน

ตาราง ค.1 เพอมิเอทฟลักซ์รวม ฟลักซ์เอทานอล ฟลักซ์น้ำ และค่าการแยกของเอทานอลเทียบกับน้ำกับความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายป้อน ที่อุณหภูมิ 30 60 และ 70 °C ผ่านเมมเบรนเชิงประกอบชนิด 3 %โดยน้ำหนักของ silicone/polysulfone

Ethanol in feed (wt %)	Temperature (°C)	J_{total} (kg/m^{2}h)	$J_{ethanol}$ (kg/m^{2}h)	J_{water} (kg/m^{2}h)	$\alpha_{ethanol/water}$
10.81		0.23	0.06	0.16	3.14
20.94	30	0.27	0.12	0.15	3.07
33.98		0.32	0.19	0.13	2.94
55.99		0.37	0.25	0.12	1.57
13.54		0.62	0.28	0.34	5.31
20.96	60	0.75	0.41	0.34	4.62
30.90		1.08	0.66	0.42	3.51
53.97		1.44	1.01	0.43	1.99
12.21		1.47	0.63	0.84	5.59
20.17	70	1.64	0.89	0.75	4.69
28.32		1.83	1.14	0.69	4.16
54.33		2.34	1.70	0.64	2.24

ตาราง ค.2 เพอมิเอทฟลักซ์รวม ฟลักซ์เอทานอล ฟลักซ์น้ำ และค่าการแยกของเอทานอลเทียบกับน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายป้อน ที่อุณหภูมิ 70 °C ผ่านเมมเบรนเชิงประกอบชนิด 5 %โดยน้ำหนักของ silicone/polysulfone

Ethanol in feed (wt %)	J_{total} (kg/m^{2}h)	$J_{ethanol}$ (kg/m^{2}h)	J_{water} (kg/m^{2}h)	$\alpha_{ethanol/water}$
5.64	0.45	0.13	0.32	7.10
12.32	0.97	0.45	0.51	6.31
20.74	1.39	0.79	0.60	4.99
30.88	1.49	1.00	0.49	4.57
56.80	1.89	1.44	0.46	2.40

ตาราง ค.3 เพอมิเอทฟลักซ์รวม ฟลักซ์เอทานอล ฟลักซ์น้ำ และค่าการแยกของเอทานอลเทียบกับน้ำกับความเข้มข้นของสารละลายป้อน ที่อุณหภูมิ 70 °C ผ่านเมมเบรนเชิงประกอบชนิด 7 %โดยน้ำหนักของ silicone/polysulfone

Ethanol in feed (wt %)	J_{total} (kg/m^{2}h)	$J_{ethanol}$ (kg/m^{2}h)	J_{water} (kg/m^{2}h)	$\alpha_{ethanol/water}$
5.44	0.44	0.13	0.31	7.32
11.06	0.77	0.36	0.41	7.00
19.25	1.19	0.71	0.48	6.24
28.29	1.31	0.87	0.43	5.14
54.17	1.48	1.20	0.27	3.80

ตาราง ค.4 ความเข้มข้นของเอทานอลในเพอมิเอทและรีเทนเททกับความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายป้อน ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ผ่านเมมเบรนเชิงประกอบชนิด 3 %โดยน้ำหนักของ silicone/polysulfone

Temperature (^{0}C)	Ethanol in feed (wt %)	Ethanol in retentate (wt %)	Ethanol in permeate (wt %)
30	10.81	11.23	27.58
60	13.54	11.02	45.40
70	12.21	11.71	43.74
30	20.94	20.57	44.88
60	20.96	20.71	55.08
70	20.17	19.46	54.24
30	30.39	31.75	60.20
60	30.90	31.75	61.10
70	28.32	26.33	62.20
30	55.99	54.15	66.70
60	53.97	53.95	69.97
70	54.33	52.78	72.69

ตาราง ค.5 ความเข้มข้นของเอทานอลในเพอมิเอทและรีเทนเททกับความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายป้อน ที่อุณหภูมิ 70 °C ผ่านเมมเบรนเชิงประกอบชนิด 5 %โดยน้ำหนักของ silicone/polysulfone

Ethanol in feed (wt %)	Ethanol in retentate (wt %)	Ethanol in permeate (wt %)
5.64	5.16	29.80
12.32	12.31	47.00
20.74	20.84	56.64
30.88	30.60	67.10
56.80	58.50	75.91

ตาราง ค.6 ความเข้มข้นของเอทานอลในเพอมิเอทและรีเทนเททกับความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายป้อน ที่อุณหภูมิ 70 °C ผ่านเมมเบรนเชิงประกอบชนิด 7 %โดยนำหนักของ silicone/polysulfone

Ethanol in feed (wt %)	Ethanol in retentate (wt %)	Ethanol in permeate (wt %)
5.44	5.46	29.62
11.06	10.87	46.55
19.25	19.48	59.79
28.29	29.19	66.96
54.17	53.64	81.77

ตาราง ค.7 เพอมิเอทฟลักซ์รวม ฟลักซ์เอทานอล ฟลักซ์น้ำ และค่าการแยกของน้ำเทียบกับเอทานอลกับความเข้มข้นของน้ำในสารละลายป้อน ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ผ่านเมมเบรนชนิด polyvinyl alcohol (ผลการทดลองครั้งที่ 1)

Water in feed (wt %)	Temperature (^{o}C)	J_{total} (kg/m^{2}h)	J_{water} (kg/m^{2}h)	$J_{ethanol}$ (kg/m^{2}h)	$\alpha_{water/ethanol}$
4.73	30	0.0209	0.0190	0.0019	248.06
4.85	40	0.0231	0.0200	0.0031	126.79
4.89	50	0.0331	0.0281	0.0050	108.85
4.36	60	0.0411	0.0345	0.0066	114.91
8.41	30	0.0320	0.0294	0.0026	122.57
8.64	40	0.0334	0.0279	0.0055	53.86
8.63	50	0.0397	0.0330	0.0066	52.77
8.47	60	0.0459	0.0380	0.0079	51.62
20.79	30	0.0434	0.0332	0.0101	12.53
21.50	40	0.0577	0.0426	0.0151	10.33
22.36	50	0.0937	0.0684	0.0253	9.39
21.44	60	0.1143	0.0788	0.0354	8.15

ตาราง ค.7 (ต่อ)

Water in feed (wt %)	Temperature (^{0}C)	J_{total} (kg/m^{2}h)	J_{water} (kg/m^{2}h)	$J_{ethanol}$ (kg/m^{2}h)	$\alpha_{water/ethanol}$
34.69	30	0.0557	0.0438	0.0119	6.92
31.71	40	0.0755	0.0546	0.0209	5.62
32.78	50	0.1400	0.0922	0.0478	3.95
34.09	60	0.1945	0.1266	0.0679	3.60
40.52	30	0.0562	0.0432	0.0130	4.90
40.86	40	0.0812	0.0624	0.0188	4.82
40.62	50	0.1473	0.1034	0.0439	3.44
40.46	60	0.2248	0.1477	0.0771	2.82

ตาราง ค.8 เพอมิเอทฟลักซ์รวม ฟลักซ์เอทานอล ฟลักซ์น้ำ และค่าการแยกของน้ำเทียบกับเอทานอลกับความเข้มข้นของน้ำในสารละลายป้อน ที่อุณหภูมิต่างๆ ผ่านเมมเบรนชนิด polyvinyl alcohol (ผลการทดลองครั้งที่ 2)

Water in feed (wt %)	Temperature (^{o}C)	J_{total} (kg/m^{2}h)	J_{water} (kg/m^{2}h)	$J_{ethanol}$ (kg/m^{2}h)	$\alpha_{water/ethanol}$
4.41	30	0.0231	0.0214	0.0017	214.70
3.79	40	0.0261	0.0221	0.0040	142.17
3.83	50	0.0320	0.0262	0.0058	114.08
3.44	60	0.0404	0.0288	0.0166	69.73
8.62	30	0.0323	0.0285	0.0038	79.93
8.20	40	0.0353	0.0296	0.0057	57.95
8.49	50	0.0422	0.0348	0.0074	51.06
8.72	60	0.0492	0.0374	0.0118	33.35
18.66	30	0.0434	0.0337	0.0097	15.20
16.82	40	0.0610	0.0403	0.0207	9.65
17.46	50	0.1065	0.0700	0.0365	9.07
18.47	60	0.1308	0.0899	0.0409	9.69

ตาราง ค.8 (ต่อ)

Water in feed (wt %)	Temperature (^{0}C)	J_{total} (kg/m^{2}h)	J_{water} (kg/m^{2}h)	$J_{ethanol}$ (kg/m^{2}h)	$\alpha_{water/ethanol}$
32.65	30	0.0558	0.0430	0.0128	6.90
32.47	40	0.0742	0.0582	0.0160	7.55
33.00	50	0.1389	0.1038	0.0351	6.01
33.00	60	0.2112	0.1689	0.0424	8.10
38.42	30	0.0507	0.0406	0.0101	6.44
39.91	40	0.0841	0.0666	0.0175	5.73
39.94	50	0.1425	0.1092	0.0334	4.92
38.76	60	0.1995	0.1479	0.0515	4.53