รหัสโครงการ SUT 3-304-53-12-35

รายงานการวิจัย

การพัฒนาท่อใยกลวงเชิงประกอบสำหรับใช้ในกระบวนการผลิตอะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอลจากมันสำปะหลังโดยใช้ระบบเพอร์แวปเพอร์เรชัน

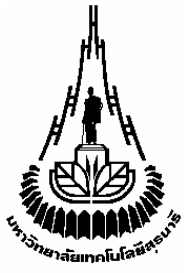
(Development of Composite Hollow Fiber Membrane For Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) Fermentation from Cassava using Pervaporation Technique)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

รหัสโครงการ SUT 3-304-53-12-35



รายงานการวิจัย

การพัฒนาท่อใยกลวงเชิงประกอบสำหรับใช้ในกระบวนการผลิตอะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอลจากมันสำปะหลังโดยใช้ระบบเพอร์แวปเพอร์เรชัน

(Development of Composite Hollow Fiber Membrane For Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) Fermentation from Cassava using Pervaporation Technique)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ บุญทาวัน

สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ

สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2553

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

มิถุนายน 2555

กิตติกรรมประกาศ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ บุญทาวัน ขอขอบคุณ อาจารย์ ดร. วิรัช ทวีปรีดา จากสาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับการเตรียมเยื่อแผ่นเชิงประกอบจากยางพารา และ การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2553

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อภิชาติ บุญทาวัน
สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ
สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทคัดย่อภาษาไทย

ไบโอบิวทานอลได้รับการพิจารณาว่าเป็นพลังงานทดแทนที่มีศักยภาพคล้ายกับน้ำมันเบนซิน แต่อย่างไรก็ตาม การเกิดสารยับยั้งผลผลิต ผลผลิตที่ต่ำ และต้นทุนในการแยกผลิตผลที่สูงยังเป็นปัญหาหลักในกระบวนการหมัก อะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอล (ABE) ดังนั้น เมมเบรนเชิงประกอบชนิดโพลีไดเมทิลไซโลเซน (PDMS) ยางธรรมชาติ (NR) ยางสตีรีนบิวทาไดอีน (SBR) และยางคาร์บอกซิเลตสตีรีนบิวทาไดอีน (XSBR) ได้ถูกนำมาศึกษาในการแยกบิวทานอลโดยใช้ระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น โดยทำการศึกษาคุณลักษณะเบื้องต้นของเมมเบรนที่ผลิตขึ้นโดยใช้กล้องอิเลคตรอนแบบส่องกราด การวัดความทนของแรงดึงต่อฟิล์มยาง และการดูดซับของบิวทานอลตามลำดับ สำหรับระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น สารละลายบิวทานอลได้ถูกเตรียมขึ้นเพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นที่ร้อยละ 1.25 – 10 โดยปริมาตร และอุณหภูมิการแยกที่ 35 – 80 °C พบว่าค่าบิวทานอลฟลักซ์และความเข้มข้นของบิวทานอลที่แยกได้ของเยื่อเลือกผ่านทั้งสามชนิดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของบิวทานอลในสารละลาย ขณะที่ค่าการคัดเลือกบิวทานอลสวนทางกันกับปัจจัยนี้ การเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองยังส่งผลทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของค่าฟลักซ์สำหรับทุกเมมเบรนที่ใช้ทดลอง และพบว่าเมมเบรนเชิงประกอบชนิด XSBR จะให้ค่าเพอร์มิแอนซ์ของบิวทานอลสูงสุด จึงถูกนำมาใช้ในการแยก ABE ควบคู่กับกระบวนการหมักด้วยเชื้อ *Clostridium acetobutylicum* TISTR 1462 โดยเป็นการแยกแบบทันทีที่เกิดผลผลิต (ISPR) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าค่าความเข้มข้นของ ABE และผลิตผลที่ได้ (17.94 กรัม/ลิตร และ 0.37 กรัม/กรัม, ตามลำดับ) ซึ่งมีค่าสูงกว่าที่พบในการผลิตแบบกะทั่วไป (14.38 กรัม/ลิตร และ 0.32 กรัม/กรัม, ตามลำดับ) และนอกจากนี้ค่าผลผลิตต่อเวลาที่ได้ยังมากกว่า 1.5 เท่า เมื่อเทียบกับระบบการผลิตแบบทั่วไป

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ

Biobutanol has been considered as a potential alternative fuel with sufficiently similar characteristics to gasoline. However, product inhibitions, low productivities, and high recovery costs are the consequent limitations of acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation. A Polydimethyl siloxane (PDMS), Natural rubber (NR), Styrene-Butadiene Rubber (SBR), and Carboxylated Styrene-Butadiene Rubber (XSBR) composite hollow fiber membrane were used to investigate the separation performances by pervaporation technique. Characterizations of the cross-link membranes were investigated including SEM, tensile strength and sorption of butanol. For pervaporation, butanol/water binary solutions were prepared to study the effect of feed butanol concentration ranging between 1.25 – 10 % v/v, and operating temperature betwen of 35 – 80 °C. The results showed that the butanol flux of all membranes used in this experiment increased with the increasing of the feed butanol concentration, while the corresponding butanol selectivity showed the reverse tendency. An increase in operating temperature resulted in increasing the permeation flux for all tested membrane. However, the XSBR composite hollow fiber membrane showed the highest butanol permeance among fabricated membrane. Therefore, the membrane was chosen to perform the *in situ* product removal (ISPR) equipped with batch ABE production by using *Clostridium acetobutylicum* TISTR 1462. The experimental results revealed that the total solvent concentration and production yield were higher (17.94 g/L and 0.37 g/g, respectively) than that of typical batch fermentation (14.38 g/L and 0.32 g/g, respectively). Compared to batch fermentation, this system achieved 1.5 times more productivity.

สารบัญเรื่อง

กิตติกรรมประกาศ 3

บทคัดย่อภาษาไทย 4

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ 5

สารบัญเรื่อง 6

สารบัญตาราง 9

สารบัญภาพ 10

บทที่ 1 บทนำ 13

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหางานวิจัย 13

1.2 การหมักอะซิโตน-บิวทานอล-เอทานอล (Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation) 14

1.3 ปัญหาในด้านความเป็นพิษของบิวทานอลที่มีต่อเซลแบคทีเรีย 15

1.4 กระบวนการแยกผลิตภัณฑ์ 16

1.5 กระบวนการแยกโดยใช้เยื่อแผ่นสังเคราะห์ 18

1.6 พอลิเมอร์เมมเบรน (Polymer Membrane) 19

1.6.1 น้ำยางธรรมชาติ (Natural Rubber Latex) 21

1.6.2 การแปรรูปยาง (Rubber Processing) 23

1.7 การแยกบิวทานอลออกจากน้ำหมักด้วยระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น 24

1.8 ถังปฏิกรณ์ชีวภาพเมมเบรนและระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น 26

1.9 จุดประสงค์ของโครงการวิจัย 27

บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย 28

2.1 วัตถุดิบและสารเคมี 28

2.2 การเตรียมเมมเบรนจากน้ำยางพารา 28

2.3 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบจากยางพารา (Composite ceramic/NR membrane) 29

2.4 การทดลองระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น (Pervaporation) 30

2.5 กระบวนการหมักอะซิโตน-บิวทานอล-เอทานอล (ABE fermentation) 31

2.5.1 จุลินทรีย์และการเลี้ยงเชื้อ 31

2.5.2 อาหารเลี้ยงเชื้อ 32

2.5.3 กระบวนการหมัก 32

2.5.3.1 การหมักแบบกะ (Batch fermentation) 32

2.5.3.2 การแยก ABE โดยเพอร์แว็ปพอเรชั่นควบคู่กับกระบวนการหมัก (Extractive fermentation using pervaporation technique) 33

2.6 วิธีการวิเคราะห์ผลการทดลอง 34

2.6.1 น้ำหมักชีวภาพ 34

2.6.2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ 34

2.6.3 ความเข้มข้นของกลูโคสและกรดอินทรีย์ 34

บทที่ 3 ผลการทดลองและบทวิจารณ์ 35

3.1 การเตรียมเมมเบรนที่ได้จากน้ำยางผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับน้ำยางสังเคราะห์ชนิดต่าง ๆ 35

3.1.1 การทนต่อแรงดึงก่อนและหลังการบ่มเร่ง 35

3.1.2 การทดสอบการดูดซับน้ำและบิวทานอล 39

3.1.3 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยา (Morphological examination) 41

3.2 การศึกษาประสิทธิภาพการแยกบิวทานอลของเมมเบรนด้วยระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น 42

3.2.1 ผลของความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นต่อฟลักซ์โดยรวมและ ฟลักซ์บางส่วน 42

3.2.2 ผลของความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นต่อความเข้มข้นของบิวทานอลในเพอร์มิเอท 47

3.2.3 ผลของความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นต่อค่าการคัดเลือกบิวทานอล 49

3.2.4 ผลของอุณหภูมิต่อฟลักซ์การซึมผ่านและการคัดเลือกโดยระบุจากพลังงานกระตุ้น 51

3.2.5 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเมมเบรนเชิงประกอบ PDMS, NR และ XSBR 57

3.2.6 เพอร์แว็ปพอเรชั่นของ ABE จากสารละลายสังเคราะห์โดยการใช้เมมเบรน XSBR 60

3.3 การหมัก ABE และขั้นตอนการแยกโดยเพอร์แว็ปพอเรชั่น 61
3.3.1 การหมัก ABE แบบกะ 61
3.3.2 การแยก ABE โดยเพอร์แว็ปพอเรชั่นควบคู่กับกระบวนการหมัก (Extractive fermentation using pervaporation technique) 62
บทที่ 3 บทสรุป 66
4.1 สรุปผลการทดลอง 66
4.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต 66
4.2.1 การพัฒนาระบบการหมัก 66
4.2.1 การพัฒนาเมมเบรน 67
ประวัติผู้วิจัย 68
บรรณานุกรม 76
ภาคผนวก 77
ภาคผนวก 1
ภาคผนวก 2

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1	สมบัติทางกายภาพและเคมีของอัลกอฮอล์บริสุทธิ์ (Roehr, 2001)	14
ตารางที่ 2	ตัวอย่างการแยกผลิตภัณฑ์โดยอาศัยสมบัติทางกายภาพและเคมีที่แตกต่างกัน (Lye *et al.*, 1999).	17
ตารางที่ 3	การจำแนกเยื่อแผ่นโดยอาศัยแรงขับดันเป็นตัวกำหนด (Huang, 1991).	19
ตารางที่ 4	สมบัติการทนต่อแรงดึง 300% โมดูลัส และระยะยืด ณ จุดขาด ของฟิล์มยางธรรมชาติผสมน้ำยาง SBR และน้ำยาง XSBR ในอัตราส่วนต่างๆ	39
ตารางที่ 5	การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเมมเบรน 3 ชนิด จากการแยกบิวทานอลโดยเพอร์แว็ปพอเรชั่นสารละลายบิวทานอล/น้ำ 10 กรัมต่อลิตร	58
ตารางที่ 6	การเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์กิจกรรมของบิวทานอลและความดันไออิ่มตัวที่อุณหภูมิแตกต่างกันในการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นของสารละลายบิวทานอล 10 กรัมต่อลิตร คำนวณจากสมการ UNIFAC method and Antione	60
ตารางที่ 7	กระบวนการหมัก ABE พร้อมกับระบบ extractive fermentation โดยใช้ *C. acetobutylicum*	63

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญรูปภาพ

รูปภาพ 1	วิถีต่าง ๆ ในกระบวนการหมักอะซีโตน บิวทานอล เอทานอล (Jones *et al.*, 1986)	15
รูปภาพ 2	(a) เมมเบรนชนิดแผ่นและกรอบ (b) เมมเบรนชนิดท่อ	21
รูปภาพ 3	การเตรียมเมมเบรนที่มีลักษณะเรียบด้วยการ casting	21
รูปภาพ 4	ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยกำมะถัน	24
รูปภาพ 5	หลักการทำงานของการแยกโดยใช้ระบบ pervaporation	25
รูปภาพ 6	แผนภาพการทดลองการแยกบิวทานอลควบคู่กับกระบวนการหมักด้วยระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น (pervaporation membrane bioreactor)	27
รูปภาพ 7	เครื่องมือที่ใช้ในการผลิตเมมเบรนแบบแผ่นด้วยเครื่องเทปาด	29
รูปภาพ 8	การจัดการทดลองการแยกบิวทานอลออกจากน้ำหมักด้วยเมมเบรนชนิดแผ่นแบนราบ (flat sheet membrane) โดยมีการไหลเวียนสารละลายออกด้านนอกถังปฏิกรณ์	31
รูปภาพ 9	การจัดการทดลองการแยกบิวทานอลออกจากน้ำหมักด้วยการจุ่มเมมเบรนท่อใยกลวงเชิงประ กอบลงในถังหมักโดยตรง	31
รูปภาพ 10	การทดลองการหมัก ABE พร้อมกับระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ ชนิด ceramic/XSBR ซึ่งจุ่มลงไปในน้ำหมักโดยตรง (submerge membrane)	33
รูปภาพ 11	ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง SBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อความทนต่อแรงดึงของฟิล์มยาง	36
รูปภาพ 12	ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง XSBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อความทนต่อแรงดึงของฟิล์มยาง	36
รูปภาพ 13	ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง SBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อค่า 300 % โมดูลัสของฟิล์มยาง	37

รูปภาพ 14	ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง XSBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อค่า 300 % โมดูลัสของฟิล์มยาง	37
รูปภาพ 15	ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง SBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อระยะยืด ณ จุดขาดของฟิล์มยาง	38
รูปภาพ 16	ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง XSBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อค่าระยะยืด ณ จุดขาด ของฟิล์มยาง	38
รูปภาพ 17	ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง SBR กับน้ำยางธรรมชาติ ต่อค่าการดูดซับน้ำและบิวทานอลของฟิล์มยาง	40
รูปภาพ 18	ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง XSBR กับน้ำยางธรรมชาติ ต่อค่าการดูดซับน้ำและบิวทานอลของฟิล์มยาง	40
รูปภาพ 19	ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มยาง XSBR ผสมยางธรรมชาติ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (A) 25:75 (B) 50:50 (C) 75:25 ส่วน	41
รูปภาพ 20	ภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม SBR ผสมยางธรรมชาติ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (A) 25:75 (B) 50:50 (C) 75:25 ส่วน	42
รูปภาพ 21	ผลของความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่อฟลักซ์โดยรวม ฟลักซ์ของน้ำ และฟลักซ์ของบิวทานอลโดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ PDMS (Sulzer Chemtech, Switzerland)	44
รูปภาพ 22	ผลของความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่อฟลักซ์โดยรวม ฟลักซ์ของน้ำ และฟลักซ์ของบิวทานอลโดยเมมเบรนเชิงประกอบชนิด ceramic/NR	45
รูปภาพ 23	ผลของความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่อฟลักซ์โดยรวม ฟลักซ์ของน้ำ และฟลักซ์ของบิวทานอลโดยเมมเบรนเชิงประกอบชนิด ceramic/XSBR	46
รูปภาพ 24	ผลของความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่อความเข้มข้นบิวทานอลที่แยกได้ของการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นโดยการใช้เมมเบรนเชิงประกอบ: (a) PDMS, (b) NR, และ (c) XSBR	48
รูปภาพ 25	ผลของความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่อค่าการคัดเลือกบิวทานอลของการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นโดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ: (a) PDMS, (b) NR, และ (c) XSBR	50
รูปภาพ 26	Temperature dependence ของฟลักซ์บิวทานอลที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดให้โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ PDMS	52
รูปภาพ 27	Temperature dependence ของฟลักซ์น้ำที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดให้โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ PDMS	52

รูปภาพ 28	Temperature dependence ของฟลักซ์บิวทานอลที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดให้ โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ NR	53
รูปภาพ 29	Temperature dependence ของฟลักซ์น้ำที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดให้ โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ NR	53
รูปภาพ 30	Temperature dependence ของฟลักซ์บิวทานอลที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดให้โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ XSBR	54
รูปภาพ 31	Temperature dependence ของฟลักซ์น้ำที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดโดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ XSBR	54
รูปภาพ 32	พลังงานกระตุ้นสำหรับการซึมผ่านของบิวทานอลและน้ำโดยการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นโดยใช้เมมเบรน: (a) PDMS, (b) NR, และ (c) XSBR	54
รูปภาพ 33	เปรียบเทียบการซึมผ่านของบิวทานอลจากการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นโดยใช้เมมเบรน 3 ชนิดในการแยกบิวทานอลความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร	59
รูปภาพ 34	ค่าฟลักซ์และการคัดเลือกต่ออุณหภูมิการทดลองต่างๆโดยใช้เมมเบรนชนิด XSBR	61
รูปภาพ 35	ความเข้มข้นของกลูโคส, เซลล์, ตัวทำละลายทั้งหมดในการหมัก ABE โดยใช้ *C. acetobutylicum* TISTR 1462	62
รูปภาพ 36	ความเข้มข้นของกลูโคส เซลล์ และตัวทำละลายทั้งหมดในกระบวนการหมัก ABE พร้อมระบบ extractive fermentation โดยใช้ *C. acetobutylicum* และเมมเบรน ceramic/XSBR	64
รูปภาพ 37	ฟลักซ์ทั้งหมดและความเข้มข้นของตัวทำละลายในด้านการเกิดปฏิกิริยาและด้านที่ผลผลิตที่แยกได้ในกระบวนการหมัก ABE พร้อมกับ extractive fermentation โดยใช้ *Clostridium acetobutylicum* และเมมเบรน XSBR	65
รูปภาพ 38	แสดงการบวมตัว (swelling) ของเมมเบรน XSBR และการแยกตัวออกจากท่อกลวงเซรามิก ซึ่งเป็นชั้นรองรับ	67

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหางานวิจัย

สถานการณ์ในด้านพลังงานของโลกในปัจจุบันนี้มีความผันผวนเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีปัจจัยหลายประการทำให้ราคาน้ำมันดิบมีความผันผวนอยู่ตลอดเวลา ยกตัวอย่างเช่นการเกิดสงคราม การขยายตัวทางเศรษฐกิจ และการเก็งกำไรล่วงหน้า เป็นต้น ทำให้ประเทศไทยซึ่งไม่มีแหล่งน้ำมันดิบเป็นของตัวเอง มีความจำเป็นอย่างมากที่จะต้องจัดหาแหล่งพลังงานทดแทนในรูปของเชื้อเพลิงชีวภาพซึ่งสามารถผลิตได้ภายในประเทศโดยใช้วัสดุทางการเกษตรเป็นสารตั้งต้น โดยในปัจจุบันจะเห็นได้ว่ามีการพัฒนาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในรูปแบบต่าง ๆ อยู่แล้วเช่นการผลิตเอทานอลสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงจากกากน้ำตาลอ้อยหรือมันสำปะหลังโดยใช้เชื้อยีสต์เพื่อใช้เป็นสารผสมทดแทนสาร Methyl *tert*-butyl Ether (MTBE) สำหรับน้ำมันเบนซิน หรือการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากปฏิกิริยา esterification ของไตรกลีเซอไรด์กับอัลกอฮอล์เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลเป็นต้น นอกจากนี้แล้ว ยังมีการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในรูปของก๊าซ คือมีเทน ซึ่งสามารถผลิตได้จากกระบวนการย่อยสลายสารอินทรีย์ต่าง ๆ ในสภาวะไร้อากาศ โดยในปัจจุบัน ได้มีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ อย่างแพร่หลาย เช่น ฟาร์มเลี้ยงสุกร โรงงานอุตสาหกรรมแป้งมันสำปะหลังเป็นต้น

การผลิตบิวทานอลโดยใช้เชื้อแบคทีเรีย *Clostridium acetobutylicum* เป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำหรับการผลิตพลังงานทดแทนในรูปของเชื้อเพลิงอัลกอฮอล์ ซึ่งมีสถานะเป็นของเหลว และมีความใกล้เคียงกับน้ำมันเบนซินเป็นอย่างมาก ทำให้สามารถใช้ทดแทนน้ำมันเบนซินได้โดยตรง โดยไม่ต้องผสมกับเชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ แต่อย่างไรก็ตาม การผลิตบิวทานอลจากกระบวนการหมักนั้น ปัญหาสำคัญที่พบคือบิวทานอลเป็นสารที่มีพิษต่อเซลแบคทีเรียสูง ทำให้เกิดการยับยั้งชนิดที่เรียกว่า product inhibition ดังนั้นในการที่จะเพิ่มผลผลิตของบิวทานอลนั้น จะต้องทำให้ความเข้มข้นของบิวทานอลมีค่าต่ำอยู่เสมอ โดยทำการกำจัดบิวทานอลออกจากน้ำหมักอยู่ตลอดเวลา ซึ่งในงานวิจัยนี้ ได้มีการประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติในการผลิตเป็นเยื่อแผ่นหรือเมมเบรน สำหรับใช้ในการแยกบิวทานอลร่วมกับกระบวนการหมักด้วยเทคนิคเพอร์แว็ปพอเรชั่น โดยในขั้นแรกจะเป็นการผสมน้ำยางธรรมชาติ เข้ากับยางสังเคราะห์เป็นสูตรต่าง ๆ จากนั้นจะทำการทดสอบการดูดซับบิวทานอล และทำการเลือกเมมเบรนสูตรดังกล่าวมาทำเป็นเมมเบรนเชิงประกอบ โดยทำการเคลือบลงบนผิวของท่อใยกลวงเซรามิค ก่อนที่จะนำไปทดสอบกับการแยกบิวทานอลออกจากสารสารละลายสังเคราะห์ โดยทำการศึกษาสภาวะต่าง ๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการแยก เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของบิวทานอลในสารป้อน เป็นต้น จากนั้นเมมเบรนดังกล่าว ได้ถูกนำไปใช้ในการแยกบิวทานอลควบคู่กับกระบวนการหมักเพื่อเพิ่มผลผลิตต่อไป

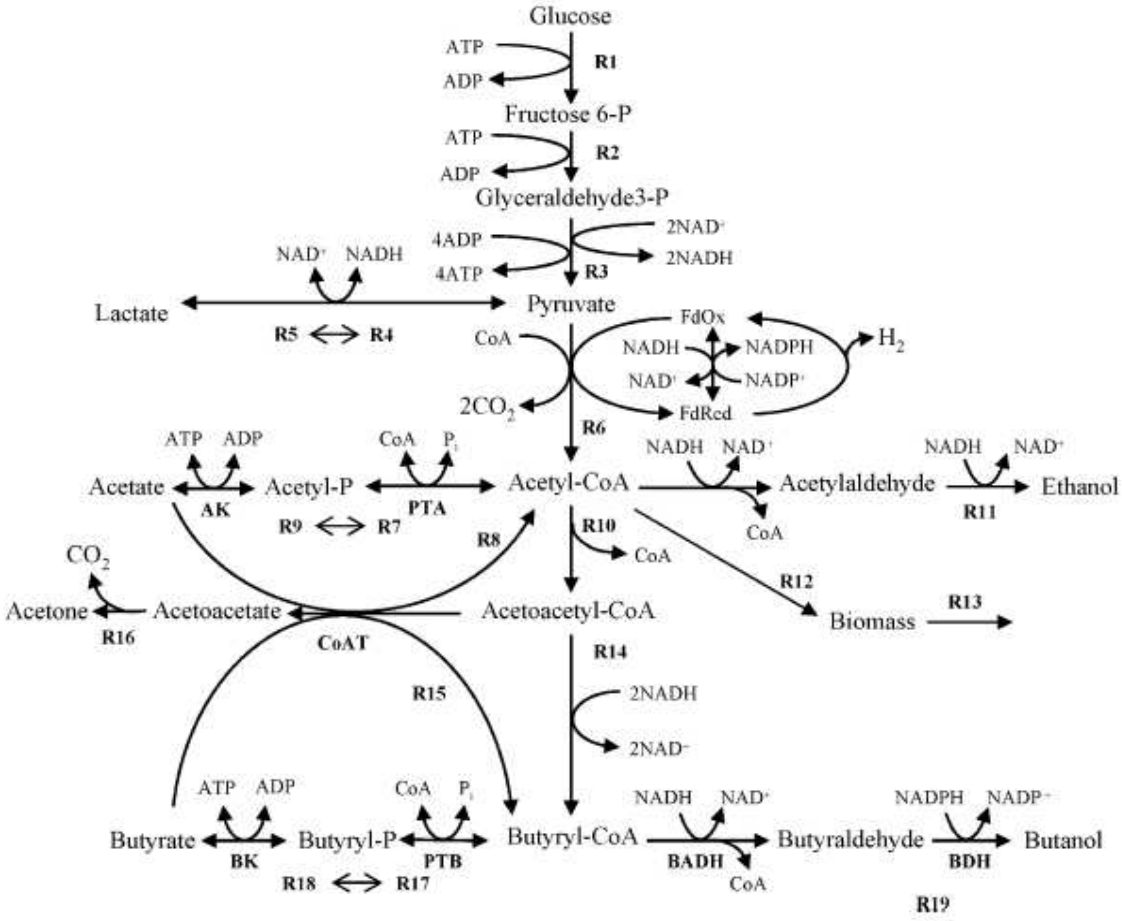
1.2 การหมักอะซิโตน-บิวทานอล-เอทานอล (Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation)

การหมักบิวทานอล หรือเป็นที่รู้จักกันว่า การหมักอะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอล (Acetone-Butanol-Ethanol fermentation) หรือการหมักเอบีอี สามารถทำการหมักได้โดยเชื้อแบคทีเรียในตระกูล *Clostridium acetobutylicum* หรือ *Clostridium beijerinckii* ซึ่งถูกค้นพบครั้งแรกโดย Chaim Weizmann เมื่อเกือบร้อยปีก่อน บิวทานอลเป็นอัลกอฮอล์ชนิดหนึ่งที่มีคาร์บอนในโมเลกุล 4 อะตอม มีค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้สูงกว่าเอทานอลทำให้เหมาะกับการใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรง โดยไม่จำเป็นที่จะต้องทำการปรับเปลี่ยนเครื่องยนต์ก่อน ทั้งนี้สืบเนื่องจากการที่มีคาร์บอนจำนวนมากถึง 4 อะตอมอยู่ในโมเลกุลในนั่นเอง บิวทานอลสามารถละลายในน้ำบ้างเพียงเล็กน้อยทำให้มีความใกล้เคียงกับน้ำมันเบนซินมากกว่าเอทานอลและเมทานอล ซึ่งสามารถสรุปสมบัติต่าง ๆ ได้โดยตาราง 1

ตาราง 1. สมบัติทางกายภาพและเคมีของอัลกอฮอล์บริสุทธิ์ (Roehr, 2001)

สมบัติ	เมทานอล	เอทานอล	บิวทานอล
สูตรโครงสร้าง	CH_3OH	CH_3CH_2OH	$CH_3(CH_2)_3OH$
มวลโมเลกุล	32	46	74.12
จุดเดือด (°C)	64.6	78.32	117.7
อุณหภูมิวิกฤต (°C)	239.6	243.1	290
ความหนาแน่นที่ 20 °C, $g.cm^{-3}$	0.791	0.7893	0.8109
ความร้อนของการสันดาป, $kJ.kg^{-1}$	22.7	29.68	32.0
อุณหภูมิที่ติดไฟได้เอง (°C)	460	360	343

รูปภาพ 1 แสดงวิถีต่าง ๆ สำหรับการหมักอะซีโตน บิวทานอล และเอทานอล ซึ่งการหมักเอบีอีนั้นสามารถผลิตขึ้นจากแป้งได้โดยตรง ทั้งนี้เนื่องจากเชื้อแบคทีเรียจะมีเอ็นไซม์ที่สามารถย่อยแป้งได้ซึ่งช่วงของการเจริญของเชื้อนั้น จะประกอบไปด้วยสองระยะใหญ่ ๆ คือระยะแรกจะเป็นระยะที่มีการเจริญเติบโตของเซลและจะเป็นช่วงที่มีการสร้างกรด (acidogenesis) โดยจะมีการสร้างกรดอินทรีย์เช่น กรดแลคติก กรดอะซีติกและกรดบิวทีริก เป็นต้น ส่วนระยะที่สองจะเป็นระยะที่เซลเข้าสู่ระยะพักตัวและมีการนำกรดอินทรีย์มาใช้ในสร้างผลิตภัณฑ์ซึ่งจะเรียกระยะนี้ว่า ระยะสร้างโซลเว้นหรือที่เรียกว่า solventogenesis โดยอัตราส่วนของอะซีโตน:บิวทานอล:เอทานอล จะมีค่าประมาณ 3:6:1 นอกจากนี้ยังพบว่ามีการผลิตก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และไฮโดรเจน (Hydrogen) อีกด้วย (Valdez-Vazquez *et al.*, 2009)



รูปภาพ 1 วิถีต่าง ๆ ในกระบวนการหมักอะซีโตน บิวทานอล เอทานอล (Jones *et al.*, 1986)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

1.3 ปัญหาในด้านความเป็นพิษของบิวทานอลที่มีต่อเซลแบคทีเรีย

ปัญหาในเชิงเทคนิคที่สำคัญในการทำให้ผลผลิตของบิวทานอลต่ำนั้น เกิดมาจากเชื้อแบคทีเรียซึ่งจะอ่อนไหวต่อความเป็นพิษของบิวทานอลมาก โดยที่บิวทานอลความเข้มข้นเพียงร้อยละ 2 โดยน้ำหนักก็จะเพียงพอที่จะทำให้เชื้อแบคทีเรียตายลง ซึ่งจะส่งผลในด้านลบต่อการพัฒนาการผลิตบิวทานอลในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งเป็นที่ทราบกันอยู่ทั่วไปว่าบิวทานอลจะถูกดูดซับที่เยื่อหุ้มเซลล์ของแบคทีเรีย และจะทำให้เกิดความเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของเยื่อหุ้มเซลในส่วนที่เป็นฟอสโฟลิปิด (Phospholipid) และกรดไขมันชนิดต่าง ๆ ส่งผลทำให้ความสามารถในการคัดเลือกผ่านสารของเยื่อหุ้มเซลสูญเสียไป ทำให้เซลแบคทีเรียตายไปในที่สุด

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่า ปัญหาหลักในการหมักเอบีอี คือการยั้บยั้งปฏิกิริยาของเชื้อแบคทีเรีย ดังนั้น จึงมีการพัฒนาแนวความคิดที่จะทำการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากระบบควบคู่กับกระบวนการหมัก (extractive fermentation หรือ *in situ* product removal) ซึ่งจะเป็นการพัฒนากระบวนการหมักไปพร้อม ๆ กับการแยกผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะส่งผลดีในด้านต่าง ๆ ดังนี้ 1.) ลดความเป็นพิษของที่มีต่อเชื้อแบคทีเรียลง จะทำให้เชื้อแบคทีเรียสามารถผลิตบิวทานอลได้มากขึ้น 2). สมดุลของสมการจะไปข้างหน้าเนื่องจากมีการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากระบบอยู่ตลอดเวลา 3). การสูญเสียผลิตภัณฑ์จะมีค่าลดลง และ 4) เป็นการลดขั้นตอนของการผลิตโดยรวมลง (Mattiasson *et al.*, 1991) ซึ่งข้อได้เปรียบต่าง ๆ เหล่านี้จะนำไปสู่การลดขนาดของถังหมักลง (เมื่อเปรียบเทียบกับผลิตผลของบิวทานอลที่เท่ากัน) ทำให้สามารถลดต้นทุนทั้งต้นทุนคงที่และต้นทุนผันแปรต่าง ๆ ลงได้

1.4 กระบวนการแยกผลิตภัณฑ์

ได้มีการพัฒนาเทคนิคต่าง ๆ สำหรับการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากน้ำหมักในระหว่างที่การหมักกำลังดำเนินไปอยู่นี้หลายเทคนิคโดยอาศัยสมบัติทางกายภาพและเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการจะแยกเป็นพื้นฐานในการพิจารณาเช่น ขนาด รูปร่าง จุดหลอมเหลว จุดเดือด ค่าความดันไอ ความสามารถในการละลาย ความชอบหรือไม่ชอบน้ำ (hydrophilic/hydrophobic property) และความเป็นประจุ เป็นต้น ตัวอย่างเทคนิคต่าง ๆ สามารถดูได้จากตาราง นอกจากนี้การเลือกใช้วิธีการแยกให้เหมาะสมยังต้องพิจารณาถึงศักย์ทางเคมี (chemical potential, χ_i) อีกด้วย โดยที่ศักย์ทางเคมีนี้จะเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดฟลักซ์หรืออัตราการถ่ายเทมวลสารต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ (mass flux, J_i) ซึ่งขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์การแพร่ (D_i) และแรงขับ (driving force, $d\chi_i/dy$) โดยเป็นไปตามกฎข้อแรกของ Fick ดังสมการ

$$J_i = -D_i \frac{d\chi_i}{dy} \qquad (1)$$

ภายหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการหมักหรือเมื่อปฏิกิริยาของเอนไซม์สิ้นสุดลงแล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหมักหรือจากปฏิกิริยาของเอนไซม์จะถูกนำมาแยกและทำให้มีความบริสุทธิ์ กระบวนการแยกดังกล่าวนี้เรียกว่า กระบวนการหลังการหมัก (downstream processing) หรือกระบวนการแยกทางชีวภาพ (bioreparation) ผลิตภัณฑ์จากการหมักอาจหมายถึงตัวเซลล์เอง หรือเป็นองค์ประกอบที่อยู่ภายในน้ำหมักซึ่งเป็นองค์ประกอบที่จุลินทรีย์สร้างขึ้นมาและถูกขับออกมานอกเซลล์ (extracellular) เมื่อเซลล์มีการเจริญเติบโตและสร้างผลิตภัณฑ์ หรืออาจจะเป็นองค์ประกอบที่อยู่ภายในเซลล์

(intracellular) ก็ได้ ถ้าผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเป็นตัวเซลล์ต้องทำการแยกเซลล์ออกจากน้ำหมักก่อนแล้วจึงล้างเซลล์และทำให้เซลล์แห้ง ในกรณีที่ผลิตภัณฑ์เป็นองค์ประกอบที่อยู่ภายในน้ำหมัก ภายหลังแยกเซลล์ออกจากน้ำหมักแล้ว จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เจือจางในของเหลวหมัก ต่อจากนั้น จึงนำผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ไปทำการแยกและทำให้บริสุทธิ์ และหลังจากนั้นจึงนำส่วนของเหลวที่ได้ไปทำการแยกผลิตภัณฑ์และทำให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์ต่อไป ซึ่งการออกแบบกระบวนการแยกผลิตภัณฑ์นั้นปัจจัยหลักในการพิจารณาคือสมบัติทางกายภาพและเคมี ดังแสดงในตาราง 2

ตาราง 2 ตัวอย่างการแยกผลิตภัณฑ์โดยอาศัยสมบัติทางกายภาพและเคมีที่แตกต่างกัน (Lye *et al.*, 1999).

สมบัติทางกายภาพและเคมี (driving force)	ข้อสังเกต	ตัวอย่างระบบของการแยก
สมบัติทางกายภาพ		
ความสามารถในกลายเป็นไอ		การกลั่น การพาโดยก๊าซ (stripping)
ขนาดและรูปร่าง		การใช้เยื่อแผ่น การปั่นแยก การกรอง
ความสามารถในการละลาย	มีการคัดเลือกต่ำ (low selectivity) แต่มีความจุสูง (high capacity)	การตกตะกอน การสกัดด้วยตัวทำละลาย อินทรีย์ การตกผลึก
สมบัติทางเคมี		
การแสดงประจุ		การแลกเปลี่ยนประจุ Electrodialysis
ความชอบน้ำ/ไม่ชอบน้ำ	มีการคัดเลือกสูง (High selectivity) แต่ความจุต่ำ (low capacity)	โครมาโตรกราฟฟี่ การดูดซับ
อื่น ๆ		Affinity methods

1.5 กระบวนการแยกโดยใช้เยื่อแผ่นสังเคราะห์

การใช้เยื่อแผ่นสังเคราะห์ในการแยกผลิตภัณฑ์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบันเพื่อจุดประสงค์ในการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการหมัก (Doig *et al.*, 1998) ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงได้เลือกการแยกบิวทานอลออกจากระบบการหมักด้วยเยื่อแผ่นในการศึกษาปัจจัยต่างๆ เนื่องจากเยื่อแผ่นสามารถเลือกผ่านเฉพาะบิวทานอลออกจากน้ำหมัก ทำให้เซลล์แบคทีเรียสามารถเจริญและสร้างผลผลิตต่อไปได้อีก โดยเยื่อแผ่นสังเคราะห์มีลักษณะเป็นแผ่นบาง ๆ ที่กั้นระหว่างของไหลสองชนิด โดยอาจจะเป็นของเหลวหรือแก๊สก็ได้และมีความสามารถในการคัดเลือกผ่านของสารเข้า-ออกหรือที่เรียกว่า semi-permeable property (Baker, 2004) การศึกษากระบวนการแยกโดยใช้เยื่อแผ่นนั้นได้มีการศึกษาครั้งแรกใน ค.ศ. 1748 (พ.ศ. 2291) โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศสชื่อ Abbá Nolet จากการสังเกตปรากฏการณ์ออสโมซิสของน้ำจากน้ำเกลือผ่านผนังเนื้อเยื่อของกระเพาะหมู จากนั้นมากระบวนการแยกโดยเยื่อแผ่นก็ได้พัฒนามาเรื่อย ๆ ตามลำดับแต่ทำในห้องปฏิบัติการเท่านั้นเช่น กระบวนการ dialysis โดยThomas Grahamในปีค.ศ. 1861 กระบวนการเพอร์แวปเพอเรชั่นโดย Kober ในปีค.ศ. 1917 เป็นต้น ส่วนกระบวนการแยกโดยเยื่อแผ่นสังเคราะห์ในระดับอุตสาหกรรมนั้นได้มีการพัฒนาเมื่อประมาณ 40 กว่าปีที่ผ่านมานี้เองโดย Loeb และ Sourirajan ซึ่งเป็นผู้ผลิตเยื่อแผ่นออสโมซีสแบบผันกลับจากเซลลูโลสอะซีเตทสำหรับการผลิตน้ำดื่มจากน้ำทะเลและเยื่อแผ่นอัลตร้าฟิลเตรชั่นสำหรับการบำบัดน้ำเสีย ในปัจจุบัน ได้มีการประยุกต์ใช้เยื่อแผ่นสังเคราะห์กันอย่างกว้างขวางในหลายอุตสาหกรรมเช่น อาหาร ยา ปิโตรเลียม การบำบัดน้ำเสีย และเทคโนโลยีชีวภาพเป็นต้น การแยกโดยใช้เยื่อแผ่นสังเคราะห์ในทาง เทคโนโลยีชีวภาพนั้นได้มีการใช้แยกสารทุกประเภทตั้งแต่การแยกเซลล์ของจุลินทรีย์ด้วยการกรองไปจนถึงการผลิตแก๊สมีเทนให้บริสุทธิ์สูงเพื่อเพิ่มค่าความร้อนของการสันดาป การเลือกชนิดของเยื่อแผ่นให้เหมาะสมนั้นจะต้องพิจารณาถึงสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารที่ต้องการแยกเป็นสำคัญ

สำหรับการทำให้เกิดการแยกสารนั้น จำเป็นที่จะต้องทำให้เกิดแรงขับดัน (driving force) ซึ่งแรงขับดันนี้เกิดขึ้นมาจากผลต่างของค่าศักย์ทางเคมีของสารในด้านของ permeate กับในด้านของสารป้อน (feed) ซึ่งค่าศักย์ทางเคมีนั้นจะบ่งบอกถึงพลังงานภายในของสารเคมีนั้นเนื่องมาจากความต่างกันของความดัน อุณหภูมิ ศักย์ทางไฟฟ้าหรือความเข้มข้นที่อยู่ระหว่างด้านทั้งสองของเยื่อแผ่น ค่าอัตราการถ่ายเทมวลจำเพาะหรือฟลักซ์ของสาร i (J_i) จะเป็นไปตามกฎข้อแรกของฟิค ซึ่งว่าด้วยการแพร่ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในสมการที่ 1 โดยการจำแนกระบบการแยกโดยใช้เยื่อแผ่น สามารถใช้ชนิดของแรงขับดันแบบต่าง ๆ ในการจำแนก ดังแสดงในตาราง 3

ตาราง 3 การจำแนกเยื่อแผ่นโดยอาศัยแรงขับดันเป็นตัวกำหนด (Huang, 1991).

กระบวนการแยกด้วยเยื่อแผ่น	แรงขับดัน (Driving force)
เพอร์แวปเพอร์เรชั่น (Pervaporation)	ผลต่างความดันไอ (Gradient of vapor pressure)
อัลตร้าฟิลเตรชั่น (Ultrafiltration)	ผลต่างความดัน (Pressure gradient)
การแยกก๊าซ (Gas permeation)	ผลต่างความดัน (Pressure gradient)
ออสโมซิสแบบผันกลับ (Reverse osmosis)	ผลต่างความดัน (Pressure gradient)
ไดอะไลซิส (Dialysis)	ผลต่างความเข้มข้น (Concentration gradient)
เพอร์สแทรกชั่น (Perstraction)	ผลต่างความเข้มข้น (Concentration gradient)
อิเลคโตรไดอะไลซิส (Electrodialysis)	ผลต่างศักย์ไฟฟ้า (Gradient in electrical potential)

1.6 พอลิเมอร์เมมเบรน (Polymer Membrane)

โดยทั่วไปแล้วพอลิเมอร์ส่วนใหญ่สามารถนำมาผลิตเป็นเมมเบรนได้ แต่เนื่องจากสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพอลิเมอร์แตกต่างกัน จึงทำให้ในทางปฏิบัติมีพอลิเมอร์ที่สามารถนำมาผลิตเป็นเมมเบรนได้จำนวนจำกัด โดยตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อ สถานะภาพการซึมผ่านสารของเมมเบรน รวมถึงสมบัติทางกล และทางความร้อน ได้แก่ สถานะของพอลิเมอร์ ซึ่งหมายถึง เฟสหรือวัฏภาคที่พอลิเมอร์นั้นปรากฏหรือเป็นอยู่ ตัวอย่างเช่น พอลิเมอร์แข็งที่อยู่ในสถานะยืดหยุ่น (rubbery) หรือสถานะแก้ว (glassy) จะมีคุณสมบัติต่างกันอย่างชัดเจน โดยพอลิเมอร์ที่อยู่ในสภาวะแก้วจะมีความคงทนต่อความร้อนและสารเคมี เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนไหวได้จำกัด คือไม่สามารถหมุนรอบแกนของสายโซ่หลักได้อย่างอิสระ ซึ่งจะทำให้สภาพการซึมผ่านสารของเมมเบรนที่ผลิตจากพอลิเมอร์นั้นๆ ต่ำ

การเลือกพอลิเมอร์สำหรับการผลิตเมมเบรนสำหรับกระบวนการไมโครฟิลเตรชันและกระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน ส่วนใหญ่พิจารณาจากกระบวนการผลิต แนวโน้มการอุดตัน ความต้านทานสารเคมีและความร้อน ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่นิยมใช้สำหรับเตรียมเมมเบรนในกระบวนการนี้คือ cellulose acetate, poly sulfone, polyvinyidene fluoride, polyamide เป็นต้น ส่วนการเลือกพอลิเมอร์สำหรับผลิตเมมเบรนที่ใช้ในกระบวนการแยกก๊าซและกระบวนการเพอร์แวปเพอเรชันพิจารณาจากค่าฟลักซ์และค่าการแยก พอลิเมอร์ที่นิยมนำมาใช้เตรียมเมมเบรนนในกระบวนการนี้คือ polydimethyl siloxane, polyvinyl alcohol, polyacrylonitrile และยางธรรมชาติ (natural rubber) เป็นต้น

โดยพอลิเมอร์เมมเบรนส่วนใหญ่เตรียมโดยการเปลี่ยนเฟส (phase inversion) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ทำให้สารละลายพอลิเมอร์ที่มีสถานะของหลวเปลี่ยนเป็นสถานนะของแข็ง

กระบวนการแข็งตัว (solidification) เริ่มจากของเหลว 1 เฟส แยกออกเป็นของเหลว 2 เฟส (liquid-liquid demixing) เฟสที่มีความเข้มข้นของพอลิเมอร์มากกว่าจะแข็งตัวกลายเป็นเฟสเมทริกซ์ เทคนิคที่ใช้เตรียมเมมเบรนโดยอาศัยหลักการเปลี่ยนเฟส ได้แก่

1. การแยกเฟสโดยการระเหยของตัวทำละลาย (Precipitationby solvent evaporation)

เป็นเทคนิคที่ง่ายที่สุดสำหรับการเตรียมเมมเบรนโดยการเปลี่ยนเฟส โดยละลายพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย ปาดบนชั้นรองรับ แล้วระเหยตัวทำละลายภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อยเพื่อป้องกันไอน้ำ ซึ่งการเตรียมเมมเบรนโดยวิธีนี้จะได้เมมเบรนที่มีโครงสร้างแบบแน่น

2. การแยกเฟสด้วยไอของตัวไม่ละลาย (Precipitation from the vapour phase) โดยนำฟิล์มที่ขึ้นรูปแล้ว ตั้งไว้ภายใต้บรรยากาศของไอของสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลายและไอของสารที่เป็นตัวทำละลาย แล้วไอของสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลายแพร่เข้าไปในฟิล์ม ซึ่งจะได้เป็นเมมเบรนที่มีรูพรุน

3. การแยกเฟสโดยการควบคุมการระเหย (Precipitation by evaporation)

โดยละลายพอลิเมอร์ในสารผสมระหว่างสารที่เป็นตัวทำละลายและสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย โดยสารที่เป็นตัวทำละลายจะระเหยเร็วกว่าสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย ในระหว่างการระเหยทำให้ส่วนประกอบของส่วนผสมเปลี่ยน ปริมาณสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลายเพิ่มขึ้น ทำให้การละลายลดลงจึงเกิดการแยกเฟส

4. การแยกเฟสโดยการควบคุมการระเหย (Thermal precipitation)

โดยการลดอุณหภูมิของสารละลายพอลิเมอร์ เพื่อทำให้เกิดการแยกเฟส จากนั้นจึงระเหยตัวทำละลายออกไป

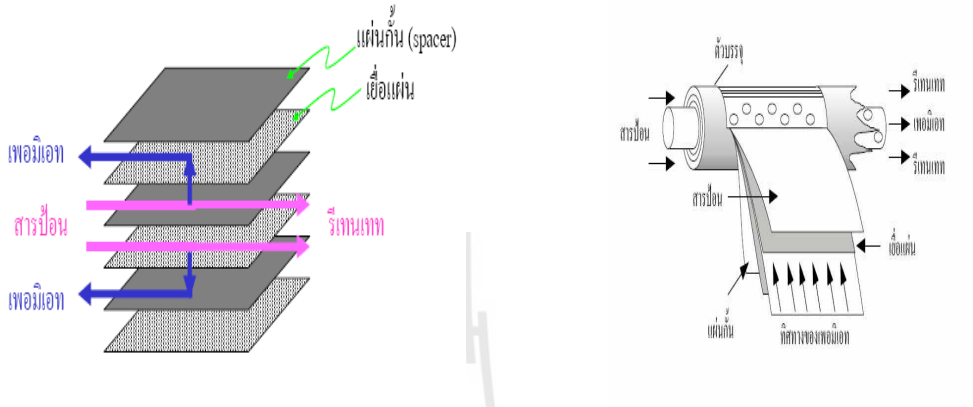
5. การแยกเฟสด้วยการจุ่ม (Immersion precipitation)

เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการผลิตเมมเบรน โดยปาดสารละลายพอลิเมอร์บนชั้นรองรับ แล้วจุ่มในอ่างจับตัวซึ่งเป็นสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย การแยกเฟสเกิดขึ้นเนื่องจากเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่างตัวทำละลายและสารที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย โดยสามารถเตรียมอยู่ใน 2 รูปแบบ คือ เมมเบรนที่มีลักษณะเรียบและเมมเบรนที่มีลักษณะเป็นท่อ

(1) เมมเบรนที่มีลักษณะเรียบ (Flat membrane) เช่น เมมเบรนชนิดแผ่นและกรอบ (plate and frame membrane) และเมมเบรนชนิดท่อม้วน (spiral wound membrane) ดังรูปที่ 2 ซึ่ง วิธีการเตรียมคือ ละลายพอลิเมอร์ในตัวทำละลายหรือตัวทำละลายผสมที่เหมาะสม แล้วปาดชั้นรองรับด้วยมีดปาด (casting knife) แล้วแช่ในอ่างของสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย (non solvent) ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนระหว่างตัวทำละลายและสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย ทำให้เกิดการแยกเฟส ตัวแปรสำคัญที่กำหนดโครงสร้างของเมมเบรนคือ การเลือกใช้คู่ของตัวทำละลายและสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังมี

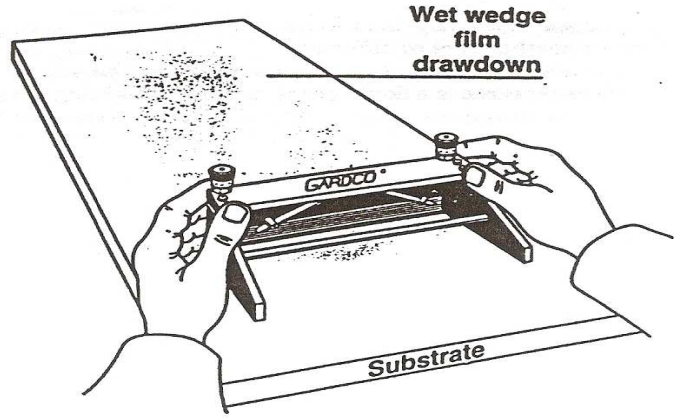
ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ เวลาการระเหย ความชื้น อุณหภูมิ และส่วนประกอบของสารละลายพอลิเมอร์ ซึ่งการเตรียมเมมเบรนที่มีลักษณะเรียบด้วยการ casting แสดงดังรูปที่ 3

(2) เมมเบรนที่มีลักษณะเป็นท่อ มีหลายชนิด เช่น เมมเบรนชนิดเส้นใยกลวง (Hollow fiber membrane) เมมเบรนชนิดท่อ (Tobular membrane)



(a) (b)

รูปภาพ 2 (a) เมมเบรนชนิดแผ่นและกรอบ (b) เมมเบรนชนิดท่อม้วน



รูปภาพ 3 การเตรียมเมมเบรนที่มีลักษณะเรียบด้วยการ casting

1.6.1 น้ำยางธรรมชาติ (Natural Rubber Latex)

น้ำยางธรรมชาติ ที่ได้จากต้นยางพารา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นมีสภาพเป็น คอลลอยด์ (colloid) หรือสารแขวนลอย (dispersion) ซึ่งอนุภาคเม็ดยางจะกระจัดกระจายแขวนลอยอยู่ในสารที่เป็นตัวกลาง (dispersion medium) โดยทั่วไปเรียนกว่าซีรั่ม (serum) ขนาดของอนุภาคเม็ดยางอยู่ในช่วง 20-5000 นาโนเมตร ประมาณ 85% ของเม็ดยางโดยน้ำหนักมีขนาดเกิน 400 นาโนเมตร ในการทำน้ำ

ยางข้นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่สามารถแยกออกชั้นซีรั่ม ขณะที่อนุภาคที่มีขนาดเล็กเกินไป จะแยกออกจากน้ำยางสดได้ยาก ทำให้อนุภาคเหล่านี้ปนไปกับหางน้ำยาง (skim latex)

สมบัติโดยทั่วไปของน้ำยางสดจะมีความหนาแน่นประมาณ 0.975-0.980 กรัมต่อมิลลิลิตร มี pH ประมาณ 6.5-7.0 มีความหนืดประมาณ 12-15 centipoise มีส่วนประกอบดังนี้[1]

ของแข็งทั้งหมด (Total solid content, TSC)	27-48%
เนื้อยางแห้ง (Dry rubber content, DRC)	25-45%
สารพวกโปรตีน	1-1.5%
สารพวกเรซิน	1-2.5%
ขี้เถ้า	สูงถึง 1%
น้ำตาล	1%
น้ำ	ส่วนที่เหลือจนครบ 100%

น้ำยางสดเป็นสารที่ได้มาจากธรรมชาติดังนั้นส่วนประกอบจึงมีอยู่หลากหลาย จากความแตกต่างระหว่างปริมาณ TSC และ DRC ประมาณ 3% ส่วนใหญ่จะเป็นโปรตีน ซึ่งครึ่งหนึ่งจะละลายอยู่ในน้ำ หนึ่งในสี่ส่วนอยู่บนผิวของอนุภาคยาง และอีกหนึ่งในสี่ส่วนจะอยู่ในลูทอยด์

อาจกล่าวได้ว่าน้ำยางสดจะมีองค์ประกอบหลัก 3 ส่วน ดังนี้

1. ส่วนของอนุภาคเม็ดยาง ซึ่งมีอยู่ประมาณ 35% โดยน้ำหนักของน้ำยาง
2. ส่วนที่เป็นน้ำ หรือซีรั่ม มีอยู่ประมาณ 55% โดยน้ำหนักของน้ำยาง มีความหนาแน่นประมาณ 1.02 กรัมต่อมิลลิลิตร ประกอบด้วยสารชนิดต่าง เช่น
   - คาร์โบไฮเดรตที่เป็นสารพวกแป้งและน้ำตาลส่วนใหญ่เป็นน้ำตาลในกลุ่ม Quebrachitol เช่น glucose sucrose และ fructose ซึ่งน้ำตาลเหล่านี้จะถูกแบคทีเรียใช้เป็นอาหาร เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายตัวให้กรดโมเลกุลที่มีขนาดเล็กๆ (short chain fatty acid) ที่เป็นสาเหตุทำให้น้ำ ยางเกิดการสูญเสียสภาพและรวมตัวกันเป็นก้อน กรดเหล่านี้เป็นกรดที่ระเหยได้ง่าย จึงเรียกชื่อว่า VFA (volatile fatty acid)

---

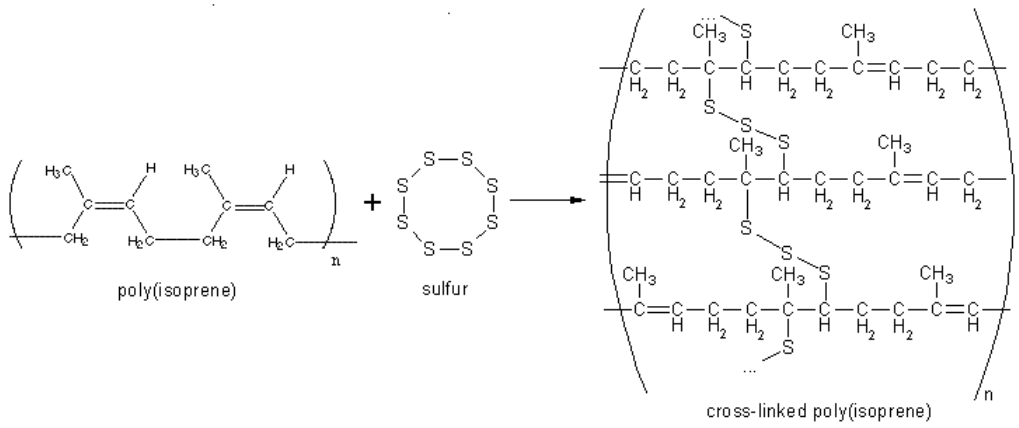
[1]Blackley, D.C., *Polymer Latices Science and Technology* Vol.2: Type of Latices, 2nd ed., Chapman&Hall, London, 78-82 (1997).

- โปรตีนและกรดอะมิโน ซึ่งโปรตีนจะมีอยู่หลากหลายชนิดโดยมี Isoelectric point แตกต่างกัน สำหรับโปรตีนที่มี Isoelectric point สูง สามารถสลายตัวให้ประจุบวกที่เป็นสาเหตุให้น้ำยางสูญเสียสภาพ
- สารอื่นๆ เป็นสารที่มีส่วนประกอบของไนโตรเจนอิสระ ตัวอย่างเช่น โคลินและเมทิลเอมีน กรดอินทรีย์(ที่ไม่ใช่ชนิดกรดอะมิโน)อนุมูลลบข้ออินทรีย์สาร(โดยเฉพาะพวกโพแทสเซียม แมกนีเซียม แมกนีเซียม เหล็ก และทองแดง) และยังประกอบด้วยไซยาไนซ์ประมาณ 0.25% ซึ่งเป็นพวกกรดไฮโดรไซยาไนซ์อิสระ นอกจากนี้พบว่ามีน้ำย่อยหลาย ชนิดในน้ำยางสด ซึ่งน้ำย่อยเหล่านี้มีอยู่แต่เริ่มภายในท่อน้ำยาง และไหลออกมาพร้อมๆ กับน้ำยาง น้ำยางสดมีลักษณะเฉพาะเกี่ยวกับการที่ สามารถเปลี่ยนแปลงสารอินทรีย์ต่างๆ ไปเป็นไฮโดรคาร์บอน และน้ำย่อยก็เป็นตัวสำคัญในการเปลี่ยนดังกล่าวข้างต้น

3. ส่วนของอนุภาคอื่นๆ เช่นลูทอยด์ และอนุภาคเฟรย์-วิสลิ่ง เป็นส่วนที่เหลือของเกือบทั้งหมด ประมาณ 10% โดยน้ำหนักของน้ำยาง

1.6.2 การแปรรูปยาง (Rubber Processing)

การผลิตผลิตภัณฑ์ยาง กระบวนการวัลคาไนเซชั่นจะมีการใช้กำมะถัน เพื่อให้เกิดพันธะเชื่อมโยง ทำให้ยางมีสมบัติที่ดีขึ้นคือมีความคงตัว ไม่มีกลิ่น ไม่เหนียว และไม่ละลายในตัวทำละลาย เป็นต้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะกำมะถันทำให้โมเลกุลของยางมาเชื่อมต่อกัน ซึ่งการเชื่อมต่อกันระหว่างโมเลกุลนี้เรียกว่าการ crosslink การเกิดการเชื่อมโยงในยางจะทำให้โมเลกุลของยางใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปภาพที่ 4 ดังนั้นการหลอมเมื่อถูกความร้อนหรือแข็งเมื่อเย็นจึงเป็นไปได้ยาก รวมทั้งการละลายในตัวทำละลายก็เป็นไปได้ยากเช่นกันจะเป็นเพียงแค่การบวมตัวเท่านั้น การใช้กำมะถันในยางถ้ายิ่งมีปริมาณเพิ่มขึ้นการ crosslink ก็จะมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และสมบัติของยาง เช่นความต้านทานต่อแรงดึง(tensile strength) ความแข็ง(hardness) โมดูลัส(modulus) ระยะยืดก่อนขาด(elongation at break) และความกระเด้งตัว(resilience) ของยางก็เปลี่ยนแปลงไปตาม crosslink ด้วย



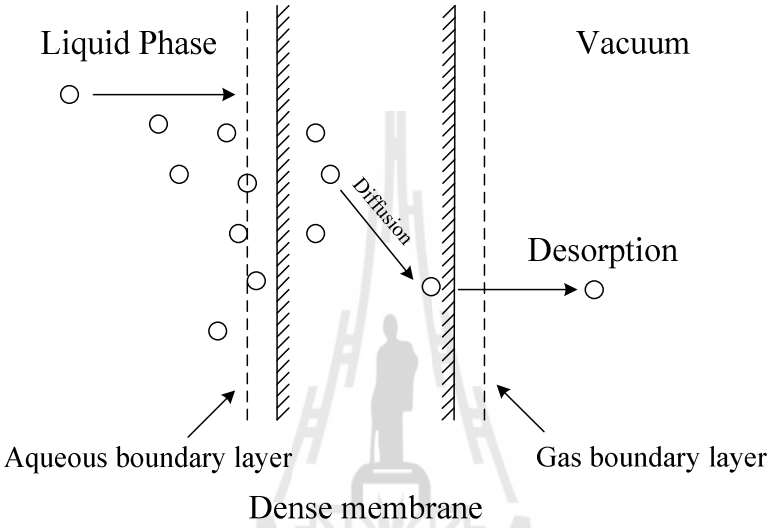
รูปภาพ 4 ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยกำมะถัน

1.7 การแยกบิวทานอลออกจากน้ำหมักด้วยระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น

สำหรับการใช้เยื่อแผ่นในการแยกอะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอล ออกจากสารละลายนั้น จะมีการใช้เยื่อแผ่นชนิดที่เกลียดน้ำ (hydrophobic membrane) เนื่องจากสมบัติของบิวทานอลนั่นเอง โดยที่จะสามารถใช้โพลีเมอร์หลายชนิดด้วยกัน เช่น Polydimethylsiloxane (PDMS) หรือที่รู้จักโดยทั่วไปว่ายางซิลิโคน Polyoctylmethylsiloxane (POMS) และยางธรรมชาติ เป็นต้น โดยมีลักษณะที่เป็นเยื่อแผ่นแบบแน่น ไม่มีโครงสร้างที่เป็นรูพรุนภายในแต่จะประกอบด้วยโพลีเมอร์ที่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน (Ho and Sirka 1992) ดังนั้นกระบวนการแยกสารเคมีจะเกิดขึ้นโดยการดูดซับ (adsorption) ที่ผิวของเยื่อแผ่นก่อนที่จะเกิดการแพร่ (diffusion) ภายในโพลิเมอร์เนื่องจากมีความต่างกันของความเข้มข้นหรือความดัน (concentration or pressure gradient) ซึ่งเมื่อพิจารณาถึงสมบัติทางกายภาพและเคมีของสารอินทรีย์ขนาดเล็ก (มวลโมเลกุลไม่เกิน700 ดาลตัน) แล้วจะพบว่าเยื่อแผ่นแบบแน่นนี้จะมีความเหมาะสมมากในการแยกสารกลุ่มดังกล่าว การศึกษาการใช้เยื่อแผ่นแบบแน่นในการแยกสารอินทรีย์ได้มีการศึกษามานานเกือบ 100 ปีแล้วโดยศึกษาการแยกของผสมของ toluene/albumin ผ่านแผ่นยางสังเคราะห์ (Kober 1917) จากนั้นได้มีการประยุกต์ใช้เยื่อแผ่นแบบแน่นดังกล่าวในหลายระบบเช่นการแยกก๊าซ เพอร์แวปเพอร์เรชั่นและเพอร์สแทรกชั่นเป็นต้น

สำหรับการพิจารณาที่จะเลือกใช้ระบบใดในการพัฒนากระบวนการหมักบิวทานอลนั้น จากการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องแล้ว พบว่าระบบเพอร์แวปเพอร์เรชั่น ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากได้โดยเป็นการใช้สุญญากาศในการทำให้เกิดผลต่างของความดันระหว่างทั้งสองด้านของเยื่อแผ่น ซึ่งการแยกจะเกิดขึ้นเนื่องจากความสามารถในการแพร่ผ่านเยื่อแผ่นที่แตกต่างกันระหว่างบิวทานอลและน้ำ

โดยในทางปฏิบัติ เยื่อแผ่นควรจะมีคุณสมบัติในการคัดเลือกผ่านได้ดีโดยเฉพาะการยอมให้บิวทานอลผ่านได้ดีและควรที่จะมีความต้านทานน้ำสูง นอกจากนี้ความหนาของเยื่อแผ่นจะมีผลต่ออัตราการแพร่ผ่านของสารเพอมิเอท โดยที่เยื่อแผ่นที่บางจะทำให้มีอัตราการแพร่ผ่านของบิวทานอลที่สูงกว่าเยื่อแผ่นที่หนากว่า ซึ่งการใช้เยื่อแผ่นเชิงประกอบที่มีชั้นผิวที่บางจะทำให้ฟลักซ์ของบิวทานอลมีค่าสูง (Huang 1991) รูปภาพ แสดงหลักการทำงานของระบบ เพอร์แวปเพอร์เรชั่น



รูปภาพ 5 หลักการทำงานของการแยกโดยใช้ระบบ pervaporation

จากการที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้แล้วว่า การถ่ายเทมวลในระบบเพอร์แวปเพอร์เรชั่นจะเกิดขึ้นผ่านเยื่อแผ่น (ในที่นี้จะพิจารณาชั้นผิว หรือ selective layer เท่านั้น) โดยใช้ความต่างของความดันไอเป็นแรงขับดัน (driving force) และสามารถที่จะอธิบายได้โดยใช้กลไกการละลาย-การแพร่ (solution-diffusion model) ซึ่งจะมีขั้นตอนต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องอยู่ 3 ขั้นตอนคือ

1. การละลายหรือการดูดซับที่ผิวของเยื่อแผ่น (adsorption)
2. การแพร่ผ่านเยื่อแผ่น (diffusion) และ
3. การคายออกจากเยื่อแผ่น (desorption) (Wijmans and Baker 1995)

สาร permeate จะเคลื่อนที่ด้วยการแพร่ (diffusion) จากชั้นของเหลวด้านสารป้อนซึ่งอยู่นิ่งไม่มีการเคลื่อนที่ เราเรียกชั้นนี้ว่า stagnant film หรือ aqueous boundary layer ผ่านเข้าสู่ชั้นของเยื่อแผ่น ก่อนที่จะระเหยตัวกลายเป็นไอภายในเยื่อแผ่น และคายออก (desorption) ออกมาอยู่ในรูปของก๊าซผ่านชั้นของ gas boundary layer ก่อนที่จะถูกทำให้เกิดการควบแน่นต่อไป จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่าระบบ

pervaporation นั้นเป็นการใช้ความต่างของความดันเป็นแรงขับดัน (driving force) ในการทำให้เกิด permeate ผ่านชั้นของเยื่อแผ่น โดยอัตราการถ่ายเทมวลจำเพาะหรือฟลักซ์ของสาร i (J_i) สามารถคำนวนได้ดังสมการ

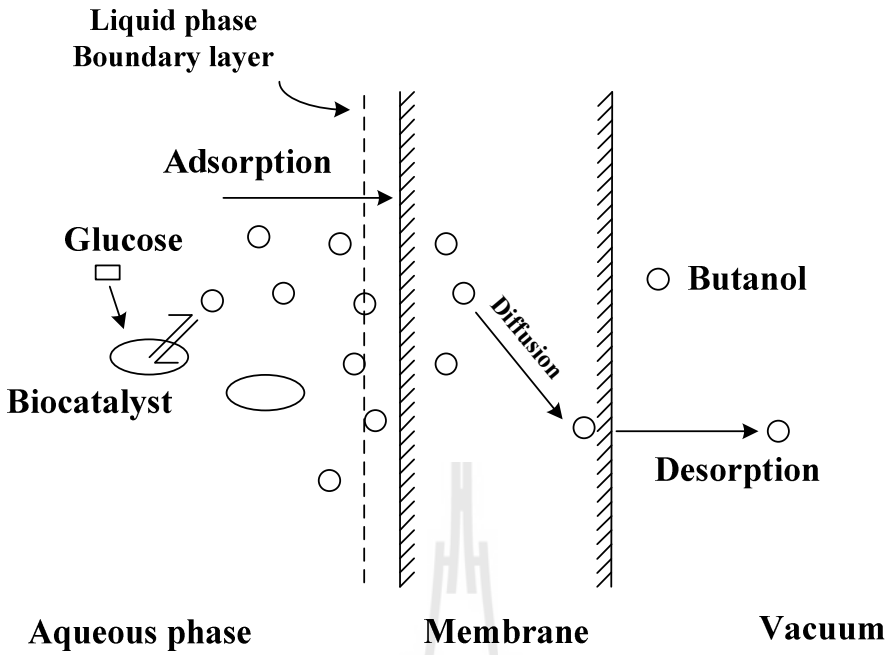
$$J_i = Q_i \cdot (x_i.\gamma_i.p_i^* - y_i.P_P) \quad (2)$$

ในที่นี้ Q_i คือค่าเพอร์มิแอนซ์ (permeance) ซึ่งเป็นค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสาร i, x_i คือ สัดส่วนโมลของสาร i ในด้านสารป้อน, γ_i คือค่า activity coefficient ของ i ซึ่งสามารถคำนวณโดยใช้สมการ UNIQUAC, p^*_i ค่าความดันไออิ่มตัวของสาร i ซึ่งสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Antoine vapor pressure equation, y_i คือสัดส่วนโมลของสาร i ในด้านเพอร์มิเอท และ P_P คือความดันในด้านของเพอร์มิเอทตามลำดับ.

1.8 ถังปฏิกรณ์ชีวภาพเมมเบรนและระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น

การใช้ระบบ เพอร์แว็ปพอเรชั่น ในการแยกบิวทานอลออกจากสารละลาย ได้มีการนำมาประยุกต์ร่วมกับการหมักในถังหมักเพื่อจุดประสงค์หลักในการเพิ่มผลผลิตให้กับการหมักแบบกะหรือกึ่งกะที่ทำกันอยู่โดยทั่วไป ซึ่งระบบดังกล่าวเรียกว่าถังปฏิกรณ์ชีวภาพเมมเบรนโดยใช้เพอร์แว็ปพอเรชั่น (pervaporation membrane bioreactor) ดังแสดงในรูปภาพ 6 ซึ่งจะเป็นการประสานระหว่างการคัดแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากระบบและเพิ่มปฏิกิริยาทางชีวเคมีที่เกิดขึ้น (Giorno *et al.*, 2000) การแยกผลิตภัณฑ์ออกตลอดเวลาจะทำให้ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ในน้ำหมักต่ำอยู่เสมอ ซึ่งจะมีประโยชน์มาก ในกรณีที่ผลิตภัณฑ์มีผลในการก่อให้เกิดความเป็นพิษต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวเคมี (biocatalyst) เช่น บิวทานอล เป็นต้น นอกจากนี้แล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ถูกแยกจะมีความบริสุทธิ์สูง มีสิ่งเจือปนน้อย ทำให้สามารถนำไปเข้ากระบวนการทำให้บริสุทธิ์ในขั้นต่อไปได้อย่างมีประสิทธิภาพ (Lye *et al.*, 1999)

ข้อได้เปรียบต่าง ๆ เหล่านี้จะนำไปสู่การลดขนาดของถังหมักลง (เมื่อเปรียบเทียบกับผลิตผลของบิวทานอลที่เท่ากัน) ทำให้สามารถลดต้นทุนทั้งต้นทุนคงที่และต้นทุนผันแปรต่าง ๆ ลงได้ ดังนั้นงานวิจัยเกี่ยวกับการหมักอะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอลในปัจจุบัน ได้มุ่งเน้นให้มีการพัฒนาการแยกผลิตภัณฑ์ควบคู่กับกระบวนการหมักโดยตรงซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีเช่น การพาโดยก๊าซ (stripping), การสกัดโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์, เพอร์แว็ปพอเรชั่น, เพอร์สแทรกชั่น (perstraction) และ การดูดซับ เป็นต้น (Qureshi and Maddox 1995; Ishizaki, Michiwaki *et al*. 1999; Qureshi and Blaschek 1999; Qureshi, Meagher *et al*. 1999)



รูปภาพ 6 แผนภาพการทดลองการแยกบิวทานอลควบคู่กับกระบวนการหมักด้วยระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น (pervaporation membrane bioreactor)

1.9 จุดประสงค์ของโครงการวิจัย

1.9.1 ศึกษาถึงการผลิตเยื่อแผ่นเชิงประกอบที่มีสมบัติในการยอมให้บิวทานอลผ่านได้ดี โดยใช้เทคนิคการเปลี่ยนเฟสแบบเปียกและแบบแห้ง (dry-wet phase inversion method)

1.9.2 ศึกษาประสิทธิภาพในการแยกอะซีโตน บิวทานอล และเอทานอล ออกจากสารละลายโดยใช้ค่าฟลักซ์และสัมประสิทธิ์การแยก (separation factor) เป็นตัวกำหนด

1.9.3 เปรียบเทียบผลผลิต (yield) และผลิตผล (productivity) ของการหมักแบบกะ กึ่งกะ และการหมักในถังปฏิกรณ์ชีวภาพเมมเบรนโดยใช้ระบบ pervaporation

บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 วัตถุดิบและสารเคมี

สารเชิงวิเคราะห์บิวทานอล อะซิโตน และเอทานอล (Sigma, Singapore) ถูกใช้ผสมกับน้ำปราศจากอิออนเพื่อใช้เตรียมสารละลายป้อนสำหรับทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรนโดยระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น เมมเบรนที่ใช้ในการทดลองนี้มี 3 ชนิดที่แตกต่างกันคือ (1) เมมเบรนแบบแผ่นเชิงประกอบโพลีไดเมทิล-ไซโลเซน (Polydimethyl siloxane, PDMS) จาก Sulzer Chemtech GmbH, Switzerland และอีก 3 ชนิดคือ เมมเบรนเชิงประกอบชนิดท่อใยกลวงเซรามิกกับยางธรรมชาติ (Ceramic/Natural rubber, NR) เมมเบรนเชิงประกอบชนิดท่อใยกลวงเซรามิกกับยางสตีรีน-บิวทาไดอีน (Styrene-butadiene rubber, SBR) และ เมมเบรนเชิงประกอบชนิดท่อใยกลวงเซรามิกกับยางคาร์บอกซิเลทสตีรีน-บิวทาไดอีน (Carboxylated styrene-butadiene rubber, XSBR) เพื่อทำหน้าที่เป็นชั้นเลือกผ่าน ในการทดลองศึกษาอิทธิพลของสภาวะการทำงานต่างๆของเมมเบรน โดยทั้ง 4 ชนิดนั้นถูกใช้ในการแยกบิวทานอลจากสารละลายผสมสองชนิด (บิวทานอล/น้ำ) ที่ความเข้มข้นของสารละลายป้อนร้อยละ 1.25 – 10 ของปริมาตร/ปริมาตร และแยกสารละลายผสมสี่ชนิด (อะซิโตน/บิวทานอล/เอทานอล/น้ำ) ที่ประกอบไปด้วย อะซิโตน 3 กรัมต่อลิตร บิวทานอล 10 กรัมต่อลิตร และเอทานอล 1 กรัมต่อลิตร โดยกำหนดความเข้มข้นเหล่านี้ตามที่พบโดยทั่วไปในน้ำหมักชีวภาพ ทั้งสารละลายผสมสองและสี่ชนิดถูกทำการทดลองแยกที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่าง 35 ถึง 80 องศาเซลเซียส ที่เวลา 1 ชั่วโมง

2.2 การเตรียมเมมเบรนจากน้ำยางพารา

ในขั้นแรกนั้น จะนำน้ำยางสดมาทำการเก็บรักษาโดยการไล่แอมโมเนียในน้ำยางข้นโดย ผสมสารช่วยการกระจายตัว Sodium Dodecyl Sulfate และสารช่วยรักษาสภาพไม่ให้น้ำยางบูด จากนั้น จะทำการศึกษาคุณสมบัติพื้นฐานของน้ำยางธรรมชาติเพื่อควบคุมตัวแปรที่ มีผลต่อการขึ้นรูปเช่น ปริมาณและสัดส่วนของสารเคมีที่เติมในน้ำยาง ได้แก่ Crosslinking agent, สารตัว เร่งและสารกระตุ้น จากนั้นจะทำการขึ้นรูปยางโดยกระบวนการเทปาดเพื่อให้มีลักษณะเป็นแผ่นบาง (flat sheet membrane) แล้วทำการอบที่อุณหภูมิต่างๆ ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพของเมมเบรนยาง ก่อนที่จะทำการศึกษาระบบการทำให้ยางสุก และการควบคุมพันธะเชื่อมโยงของเมมเบรนยางให้มีความสม่ำเสมอ จากนั้นจะนำเมมเบรนที่ผลิตได้ไปทดสอบการดูดซับบิวทานอล เพื่อที่จะหาชนิดของสูตรเมมเบรนที่ดีที่สุด เพื่อที่จะนำไปใช้ในระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่นต่อไป

ในขั้นตอนถัดมาจะเป็นการเคลือบยางธรรมชาติลงบนชั้นรองรับ (supportive layer) ที่ผลิตเตรียมไว้แล้วโดยใช้เครื่องเทปาด (รูปภาพ 7) เพื่อทำหน้าที่เป็นชั้นคัดเลือก (selective layer) โดย อาจจะใช้เทคนิคการเคลือบด้วยวิธี Spray Dry หรือ Dipping ก็ได้ โดยมีจุดประสงค์ให้มีขนาดของความหนาให้น้อยที่สุด ประมาณ 1-2 ไมครอน การเคลือบสารนั้นทำได้หลายวิธี โดยอาจจะทำการเคลือบจากด้านนอก ควรจะแสดงความไม่ชอบน้ำสูง (hydrophobicity) และกักกันน้ำผ่านได้ดี เยื่อแผ่นเชิงประกอบที่ผลิตได้นั้นจะถูกนำไปทำการทดสอบด้วยเครื่องมือทดสอบต่าง ๆ เช่น การทดสอบสัณฐานด้วยกล้องอิเลคตรอนแบบส่องกราด (SEM picture) ของโครงสร้างภายในและชั้นผิว, การทดสอบถึงความแข็งแรงของท่อใยกลวงด้วยการหาค่าของ tensile strength และ Youngs modulus อีกด้วย

รูปภาพ 7 เครื่องมือที่ใช้ในการผลิตเมมเบรนแบบแผ่นด้วยเครื่องเทปาด

2.3 การเตรียมเมมเบรนเชิงประกอบจากยางพารา (Composite ceramic/NR membrane)

มีโพลิเมอร์หลากหลายชนิดที่สามารถใช้เป็นตัวเคลือบท่อใยกลวง แต่ในงานวิจัยนี้เน้นการใช้ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ซึ่งใช้เป็นชั้นเลือกผ่านของท่อใยกลวงเชิงประกอบ ในกระบวนการเคลือบนั้น ประกอบด้วย 4 ขั้นตอนหลักคือ (1) การเตรียมการเคลือบด้วยสารละลายเฮกเซน (2) การให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส (3) การเคลือบภายใต้สภาวะสุญญากาศ และ (4) การทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างชั้นเมมเบรนและท่อใยกลวงเซรามิก กระบวนการเลือกชั้นเลือกผ่านคร่าวๆมีดังนี้ ท่อใยกลวงเซรามิกถูกนำไปตัดและประกอบเข้ากับท่อรับ (Housing) ที่มีขนาด 20-25 เซนติเมตร ในขั้นการเตรียมท่อใยกลวงถูกนำไปจุ่มในสารละลายเฮกเซนเป็นเวลา 60 วินาที ที่อุณหภูมิ (25 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 60) ตามด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นาน 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นถูกทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงทำการเคลือบที่สภาวะสุญญากาศโดยการจุ่มท่อใยกลวงลงในสารละลายเคลือบและทำการลดความดันลงเป็นเวลา 1-4 นาที เสร็จแล้วจึงเริ่ม

กระบวนการเชื่อมต่อกันระหว่างชั้นเมมเบรนและท่อใยกลวงโดยใช้อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง

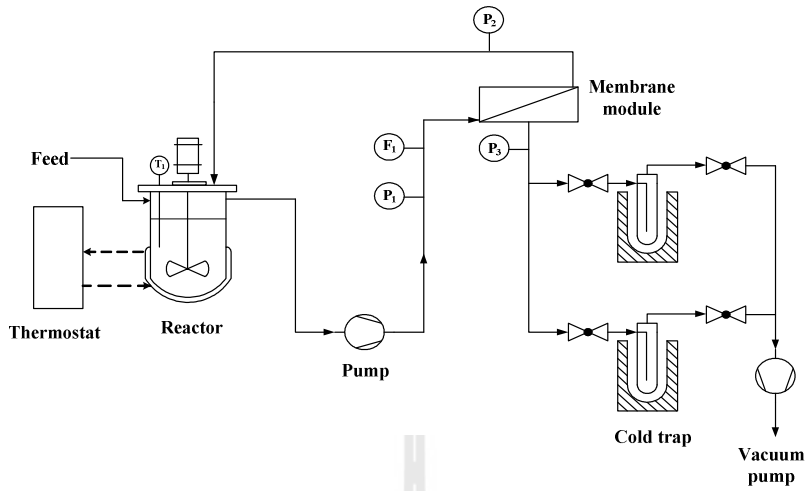
2.4 การทดลองระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น (Pervaporation)

การติดตั้งระบบการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นถูกแบ่งออกเป็น 2 ระบบการติดตั้งขึ้นอยู่กับชนิดของเมมเบรนที่ใช้ คือชุดเมมเบรนแบบแผ่นของบริษัท Sulzer ChemTech และท่อใยกลวงเชิงประกอบจากยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ ดังแสดงให้เห็นในรูปภาพ 8 (บน) และ (ล่าง) ตามลำดับ ชุดการติดตั้งแรกเป็นชุดเมมเบรนแบบแผ่นซึ่งถูกติดไว้ในแผ่นเหล็กไร้สนิม โดยมีสารละลายป้อน 2 ลิตรที่บรรจุอยู่ในถังหมักชีวภาพขนาด 3 ลิตร ถูกป้อนให้ไหลผ่านผิวหน้าเมมเบรนแบบแผ่นที่อัตราเร็ว 10 ลิตรต่อชั่วโมง แล้วจึงไหลกลับเข้าสู่ถังหมักชีวภาพอีกครั้งหนึ่งโดยใช้ peristaltic ปั๊มในการทำให้เกิดการไหล (Masterflex®, Cole parmer, USA) ส่วนชุดการติดตั้งที่สองเป็นเมมเบรนชนิดท่อใยกลวงเชิงประกอบซึ่งถูกจุ่มลงไปโดยตรงกับด้านในของถังปฏิกรณ์ชีวภาพที่บรรจุสารป้อนดังที่กล่าวมาแล้วนั้น ทั้งสองชุดการติดตั้งมีการควบคุมอุณภูมิของสารละลายป้อนโดยใช้อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Julabo, Germany) สารละลายป้อน (Feed) ถูกควบคุมความดันที่ความดันบรรยากาศ ขณะที่ความดันในด้านเพอร์มิเอท จะถูกควบคุมความดันที่ 5 มิลลิบาร์ โดยใช้ปั๊มสุญญากาศที่ซึ่งต่อกับเครื่องควบคุมความดัน (Vacuum controller) สารละลายที่แยกได้ถูกทำให้ควบแน่นในขวดดักจับโดยใช้ไนโตรเจนเหลวเป็นสารให้ความเย็นเพื่อให้มั่นใจได้ว่าสารเพอร์มิเอท จะถูกดักจับได้โดยสมบูรณ์ นอกจากนี้แล้วทั้งสารละลายป้อนและสารละลายที่แยกได้ถูกเก็บเพื่อนำไปวิเคราะห์ ณ ช่วงเวลาที่กำหนด (0.5-1 ชั่วโมงสำหรับการแยกสารละลายสังเคราะห์ และ 6 ชั่วโมงสำหรับการแยกจากน้ำหมักชีวภาพโดยวิธี *in situ* product removal) ค่าฟลักซ์รวม (Total flux, กรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง) และค่าการคัดเลือก (Selectivity) ถูกนมาคำนวณดังสมการข้างล่าง

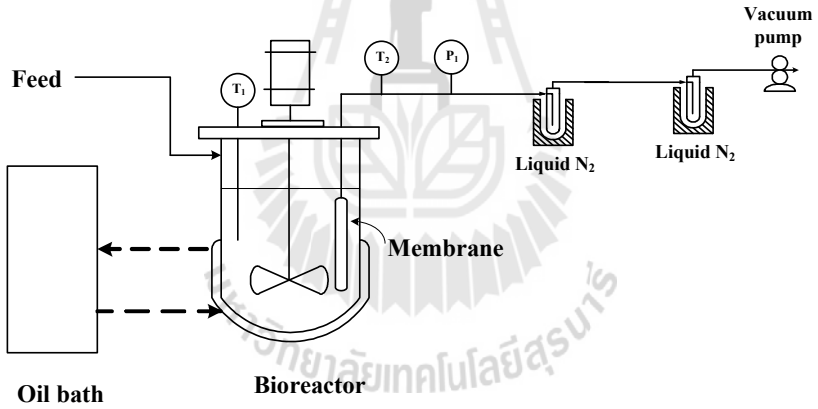
$$Total\ flux = \frac{W}{A \times t} \tag{3}$$

$$Selectivity = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)} \tag{4}$$

เมื่อ W คือ น้ำหนักของสารละลายที่แยกได้ (กรัม), A คือ พื้นที่ผิวของเมมเบรน (ตารางเมตร), t คือ เวลาที่ทำการการทดลอง (ชั่วโมง), x และ y คือ สัดส่วนน้ำหนักของส่วนประกอบในสารละลายป้อนและสารละลายที่แยกได้ ตามลำดับ



รูปภาพ 8 การจัดการทดลองการแยกบิวทานอลออกจากน้ำหมักด้วยเมมเบรนชนิดแผ่นแบนราบ (flat sheet membrane) โดยมีการไหลเวียนสารละลายออกด้านนอกถังปฏิกรณ์



รูปภาพ 9 การจัดการทดลองการแยกบิวทานอลออกจากน้ำหมักด้วยการจุ่มเมมเบรนท่อใยกลวงเชิงประกอบลงในถังหมักโดยตรง

2.5 กระบวนการหมักอะซิโตน-บิวทานอล-เอทานอล (ABE fermentation)

2.5.1 จุลินทรีย์และการเลี้ยงเชื้อ

Clostridium acetobutylicum TISTR 1462 เป็นเชื้อที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งรับมาจากสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (Thailand Institute of Scientific and Technology

Research, TISTR) เชื้อถูกเก็บเป็นสปอร์ที่กระจายตัวอยู่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิ 2-4 องศาเซลเซียส ส่วนอาหารเลี้ยงเชื้อถูกเตรียมตามรายละเอียดดังต่อไปนี้ แช่ cooked meat medium 2.5 กรัม ในขวด 25 มิลลิลิตรที่มีฝาปิด ด้วยน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร นาน 20 นาที จากนั้นเติมกลูโคส 0.2 กรัม ทำการนึ่งฆ่าเชื้ออาหารเลี้ยงเชื้อในเครื่องฆ่าเชื้อที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส นาน 15 นาที และตามด้วยการทำให้เย็นที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียสในภาชนะไร้อากาศ หลังจากนั้นนำ 0.2-0.3 มิลลิลิตรของสปอร์ที่กระจายตัวในน้ำกลั่น ซึ่งเตรียมใส่หลอดทดลองไปทำการ heat shock ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส นาน 2 นาที แล้วจึงทำให้เย็นทันทีด้วยน้ำเย็น นาน 1.5 นาที จากนั้นนำไปบ่มในภาชนะไร้อากาศที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส นาน 18-24 ชั่วโมง และเมื่อเริ่มมีการเจริญ จึงนำเชื้อนั้นปริมาณ 2-3 มิลลิลิตร เติมลงในอาหารเลี้ยงเชื้อ 230 มิลลิลิตร

2.5.2 อาหารเลี้ยงเชื้อ

อาหารเลี้ยงเชื้อที่ใช้ในการทดลองนี้ประกอบไปด้วย แป้งมันสำปะหลังที่ผ่านการย่อยแล้ว (hydrolyzed starch) 50 กรัม/ลิตร, yeast extract 5 กรัม/ลิตร, Ammonium acetate 2 กรัม/ลิตร, KH_2PO_4 0.75 กรัม/ลิตร, K_2HPO_4 0.75 กรัม/ลิตร, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.40 กรัม/ลิตร, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.01 กรัม/ลิตร และ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.01 กรัม/ลิตร เหล่านี้ถูกบรรจุในขวดที่มีฝาปิดขนาด 1.5 ลิตร ก่อนทำการถ่ายเชื้อลงอาหารเลี้ยงเชื้อถูกนำไปฆ่าเชื้อด้วยเครื่องนึ่งฆ่าเชื้อที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส นาน 15 นาที (*p*-aminobenzoic acid 0.01 กรัม/ลิตร และ biotin 0.001 กรัม/ลิตร ถูกนำไปกรองผ่านตัวกรองขนาด 0.45 ไมโครเมตร ก่อนที่จะเติมลงในอาหารเลี้ยงเชื้อที่เย็นลงแล้วหลังจากนึ่งฆ่าเชื้อ) และทำให้เย็นลงที่ 35 องศาเซเซียสในภาชนะไร้อากาศก่อนที่จะทำการหมักในถังหมักชีวภาพที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส นาน 4-5 วัน

2.5.3 กระบวนการหมัก

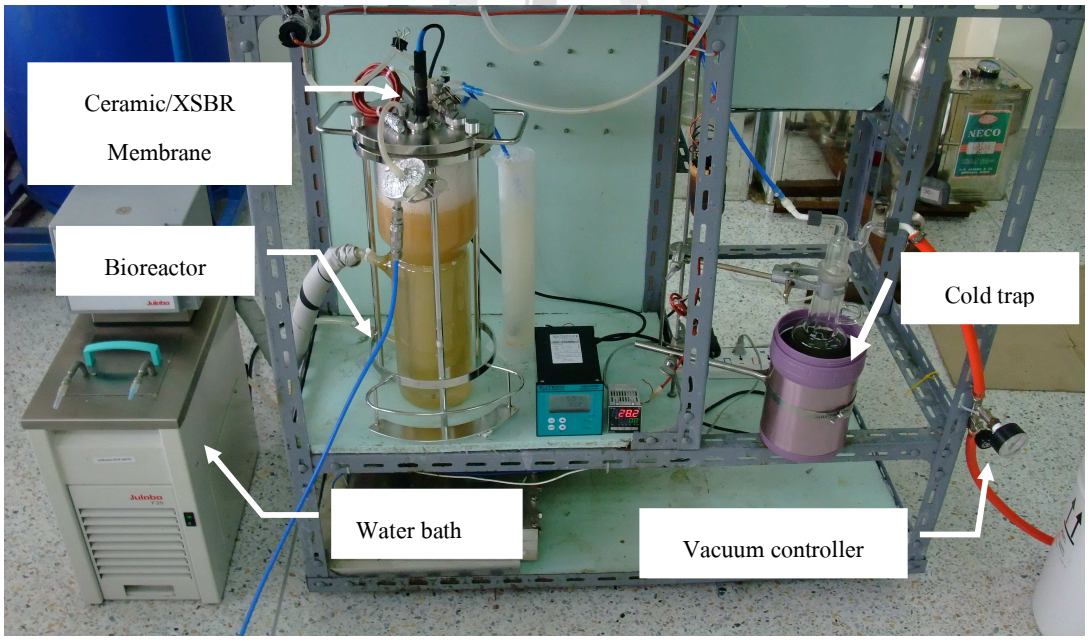
2.5.3.1 การหมักแบบกะ (Batch fermentation)

กระบวนการหมักแบบกะถูกทำในถังหมักชีวภาพ (Satorius, Germany) ขนาด 3 ลิตร ซึ่งบรรจุอาหารเลี้ยงเชื้อปริมาณ 2.07 ลิตร จากนั้นนำเชื้อที่บ่ม 18-24 ชั่วโมง ปริมาณ 0.23 ลิตร ถ่ายลงในถังหมักชีวภาพ ทุกๆการทดลองถูกควบคุมอุณหภูมิการเจริญที่ 35 องศาเซลเซียส และค่า pH ของอาหารเลี้ยงเชื้อถูกปรับเป็น 6.2 ก่อนการถ่ายลงถังหมัก ก่อนเริ่มต้นการหมัก เชื้อและอาหารเลี้ยงเชื้อภายในถังหมักชีวภาพถูกทำการไล่อากาศออกโดยใช้ไนโตรเจนหลังจากที่ถ่ายเชื้อลงประมาณ 30 นาที ความเร็วของการกวนถูกตั้งไว้ที่ 100 rpm (เพื่อช่วยให้เกิดความสม่ำเสมอในการหมักภายใต้สภาวะไร้อากาศ) ตัวอย่างถูกเก็บโดยวิธีปลอดเชื้อตามเวลาที่กำหนดดังที่กล่าวแล้วในข้างต้นเพื่อทำการวิเคราะห์ต่อไป

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2.5.3.2 การแยก ABE โดยเพอร์แว็ปพอเรชั่นควบคู่กับกระบวนการหมัก (Extractive fermentation using pervaporation technique)

กระบวนการหมัก ABE โดยวิธีนี้เป็นการรวมเอากระบวนการผลิตและกระบวนการแยกผลผลิตที่ได้มากระทำภายในเวลาเดียวกัน โดยใช้อาหารเลี้ยงเชื้อทั้งหมดปริมาตร 2.3 ลิตร ทำการหมักในถังหมักชีวภาพขนาด 3 ลิตรเช่นเดียวกันและใช้เมมเบรนแบบแผ่นเชิงประกอบในระบบการแยกเพอร์แว็ปพอเรชั่นดังแสดงในรูปภาพที่ 9 สภาวะในทดลองในวิธีนี้ถูกกำหนดให้เหมือนกับกระบวนการหมักแบบกะดังที่ได้อธิบายก่อนหน้า โดยกระบวนการหมักจะถูกปล่อยให้ดำเนินไปโดยปกติใน 24 ชั่วโมงแรก หลังจากนั้น ABE ที่ผลิตขึ้นในกระบวนการหมักจึงถูกแยกออกโดยใช้ระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น น้ำหมักชีวภาพถูกทำให้ไหลผ่านผิวหน้าของเมมเบรนก่อนที่จะไหลกลับเข้าถังหมักอีกครั้ง ในการทดลองนี้ปั๊มสุญญากาศถูกนำมาใช้เพื่อทำให้เกิดระบบความดันที่เป็นสุญญากาศ จากการทดลองใช้เวลาประมาณ 102 ชั่วโมงในการทำการหมักและแยกผลผลิตไปพร้อมๆกัน ซึ่งทุกๆ 6 ชั่งโมงตัวอย่างน้ำหมักที่ออกจากเมมเบรนก่อนเข้าสู่ถังหมัก (retentate) และผลผลิตที่แยกได้ถูกทำการเก็บเพื่อนำไปวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป



รูปภาพ 10 การทดลองการหมัก ABE พร้อมกับระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบชนิด ceramic/XSBR ซึ่งจุ่มลงไปในน้ำหมักโดยตรง (submerge membrane)

2.6 วิธีการวิเคราะห์ผลการทดลอง

2.6.1 น้ำหมักชีวภาพ

ความเข้มข้นของเซลล์ในน้ำหมักชีวภาพถูกหาค่าโดยการหาความหนาแน่นของเซลล์ที่ 600 นาโนเมตร (OD 600) โดยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ค่าความสามาถในการผลิต ABE (ABE Productivity) ถูกทำการคำนวณจากค่าความเข้มข้นของ ABE (g/L) หารด้วยเวลาในกระบวนการหมัก (ชั่วโมง) ซึ่งเป็นช่วงเวลาตั้งแต่เริ่มต้นการหมักจนถึงเวลาที่สังเกตพบความเข้มข้นของ ABE มากที่สุดในกระบวนการหมัก นอกจากนี้แล้วค่าผลิตผลที่ได้ซึ่งไม่มีหน่วยในการคำนวณ ถูกคิดจากปริมาณ ABE ทั้งหมดที่ผลิตได้ในระบบหารด้วยปริมาณน้ำตาลที่ถูกใช้ไปในกระบวนการ

2.6.2 ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์

ความเข้มข้นของสารตัวทำละลายที่นำมาจากตัวอย่างสารละลายสังเคราะห์และน้ำหมักชีวภาพทั้งจากสารป้อนและสารผลิตภัณฑ์ ถูกทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SRI 8610C Gas Chromatography โดยใช้ Carbowax column (Restek, USA) ขนาด 30 เมตร x 0.32 มิลลิเมตร และใช้ Flam Ionization Detector (FID) แก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์ 99.99% ถูกใช้เป็นตัวพาที่อัตราการไหล 20 มิลลิลิตร/นาที อุณหภูมิที่หัวฉีดตัวอย่างและ FID คือ 50 และ 200 องศาเซลเซียส, ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิเตาให้ความร้อนถูกกำหนดให้เพิ่มจาก 50 องศาเซลเซียสจนถึง 200 องศาเซลเซียสด้วยอัตราเร็ว 15 องศาเซลเซียส/นาที

2.6.3 ความเข้มข้นของกลูโคสและกรดอินทรีย์

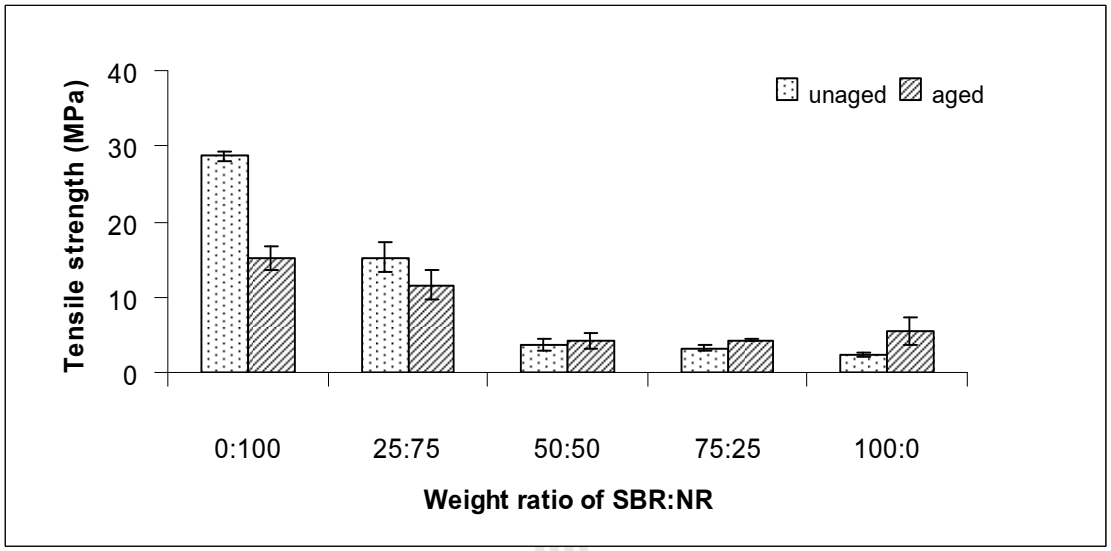
ตัวอย่างที่มีเซลล์หรือสารแขวนลอยถูกปั่นที่ 14,000 rpm นาน 2 นาทีใน microcentrifuge กลูโคสและกรดอินทรีย์ (กรดอะซิติกและบิวทิริก) ในน้ำหมักถูกวัดโดยใช้เครื่องแยกสารเหลวประสิทธิภาพสูง (HPLC) โดยใช้ RI detector (รุ่น 1200 ซีรีส์, Agilent Technology, USA) และ 4 mM กรดซัลฟูริกถูกใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่ อุณหภูมิของคอลัมน์ได้ดำเนินการที่อุณหภูมิห้องที่มีอัตราการไหล 1.0 ml / min

บทที่ 3 ผลการทดลองและบทวิจารณ์

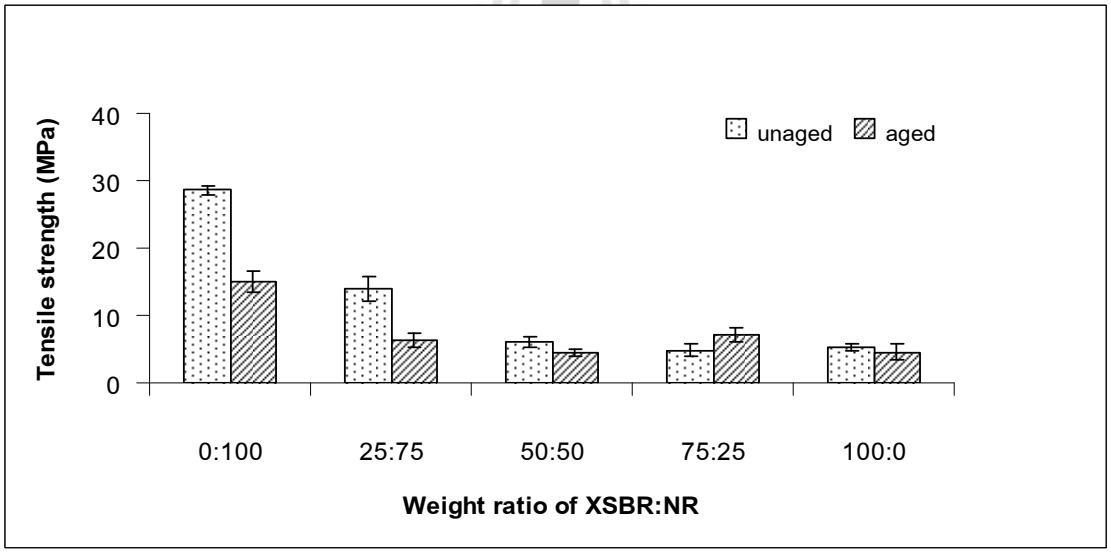
3.1 การเตรียมเมมเบรนที่ได้จากน้ำยางผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับน้ำยางสังเคราะห์ชนิดต่าง ๆ

3.1.1 การทนต่อแรงดึงก่อนและหลังการบ่มเร่ง

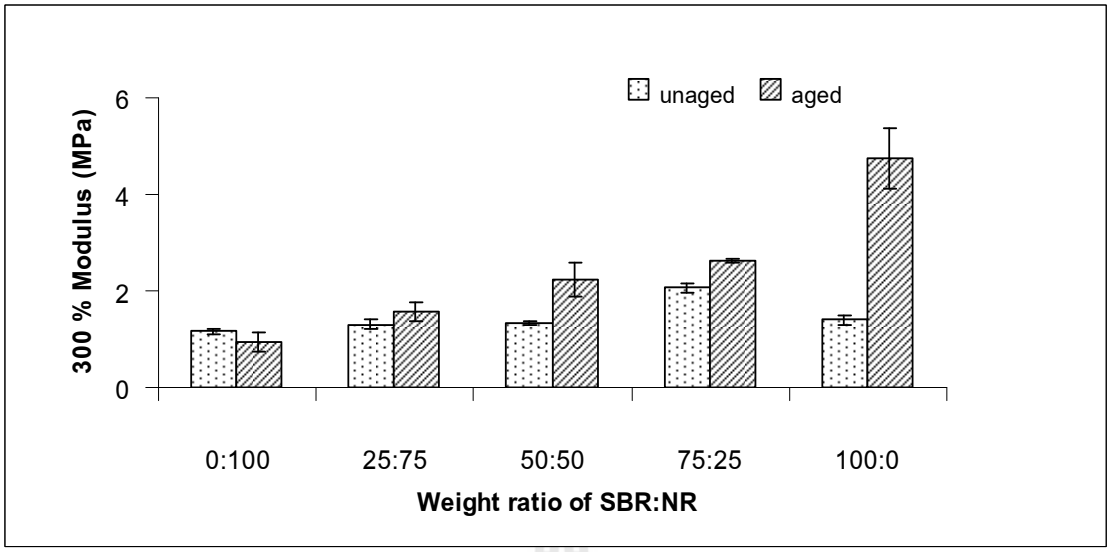
การทนต่อแรงดึงของฟิล์มยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ผสมน้ำยางสังเคราะห์ชนิด Styrene Butadiene Rubber (SBR) และ Carboxylated Styrene Butadiene Rubber (XSBR) แสดงในรูปที่ 11-12 พบว่าฟิล์มยางธรรมชาติมีความทนต่อแรงดึงสูงสุด ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกเมื่อได้รับแรงดึง ส่งผลทำให้โมเลกุลของยางมีความแข็งแรงมากขึ้น ในขณะที่ฟิล์มยาง SBR และ XSBR มีการทนต่อแรงดึงต่ำสุด เนื่องจากยางไม่สามารถเกิดการตกผลึกเมื่อถูกยืด ทำให้เมื่อผสมน้ำยาง SBR และน้ำยาง XSBR ลงในน้ำยางธรรมชาติส่งผลให้การทนต่อแรงดึงของฟิล์มยางผสมลดลง และผลการทดสอบการทนต่อแรงดึงภายหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 7 วัน พบว่ายางธรรมชาติมีค่าความทนต่อแรงดึงลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติมีพันธะคู่ที่ไม่เสถียรต่อความร้อน จึงทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ทำให้การต่อแรงดึงลดลง แต่การผสมน้ำยาง SBR 50 ส่วนขึ้นไปส่งผลให้การทนต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นเนื่องจากยาง SBR มีอัตราเร็วในการคงรูปช้ากว่ายางธรรมชาติ ดังนั้นการบ่มเร่งจึงเสมือนเป็นการคงรูปยาง SBR ให้เกิดการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้นทำให้การทนต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นภายหลังการบ่มเร่ง ส่วนในฟิล์มยางผสม XSBR พบว่าลดลงเพียงเล็กน้อยภายหลังจากการบ่มเร่ง ส่วนค่า 300% โมดูลัส ของฟิล์มยาง SBR ซึ่งแสดงในรูปที่ 13 พบว่าการทนต่อแรงดึงใกล้เคียงกับฟิล์มยางธรรมชาติ แต่จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยภายหลังการบ่มเร่ง ส่วนในฟิล์มยางผสม XSBR ซึ่งแสดงในรูปที่ 14 พบว่าก่อนการบ่มเร่งฟิล์มยางผสมมีการทนต่อแรงดึงใกล้เคียงกันทุกอัตราส่วนการผสม โดยที่อัตราส่วนการผสมของน้ำยาง XSBR : น้ำยาง NR เป็น 0:100, 25:75 และ 50:50 การทนต่อแรงดึงก่อนและหลังการบ่มเร่งใกล้เคียงกัน แต่เพิ่มขึ้นภายหลังการบ่มเร่งในฟิล์มยางที่มีอัตราส่วนการผสมของน้ำยาง XSBR : น้ำยาง NR เป็น 75:25 และ 100:0 ส่วนระยะยืด ณ จุดขาดของฟิล์มยางผสม SBR และ XSBR ซึ่งแสดงในรูปที่ 15-16 มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณน้ำยาง NR ในส่วนผสมเพิ่มขึ้นซึ่งจะใกล้เคียงกันทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่ง



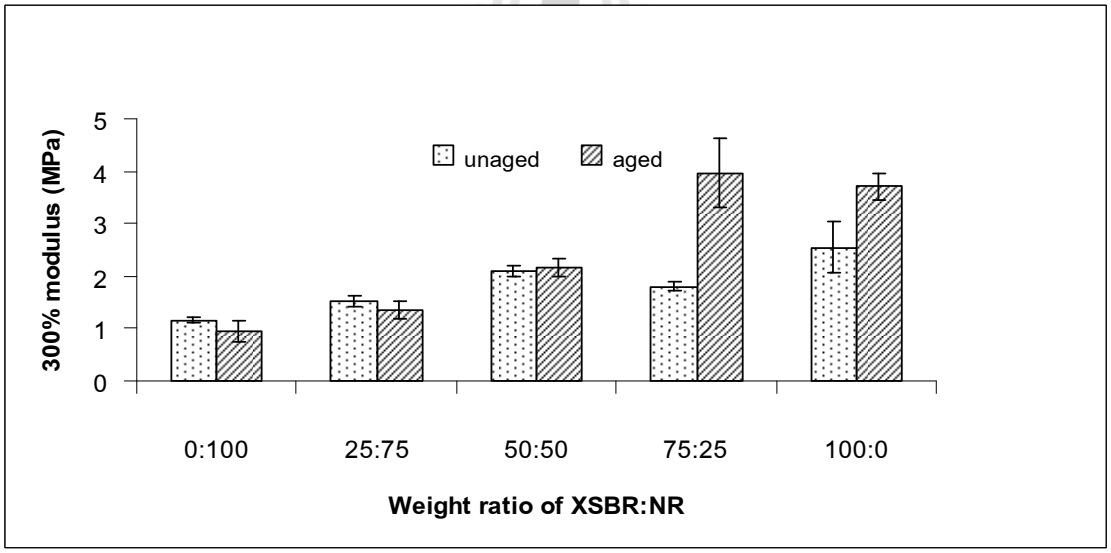
รูปภาพ 11 ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง SBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อความทนต่อแรงดึงของฟิล์มยาง



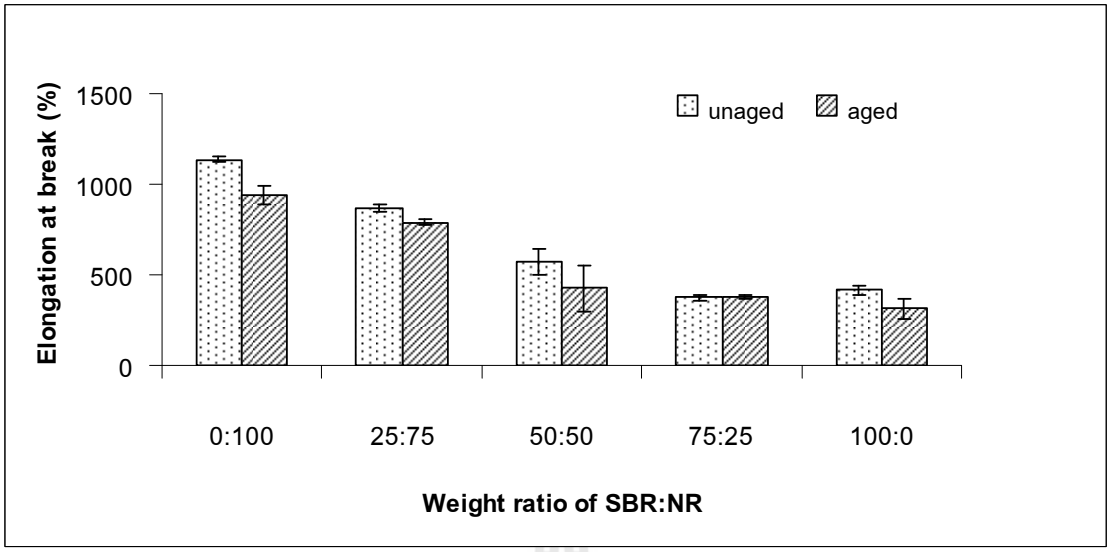
รูปภาพ 12 ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง XSBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อความทนต่อแรงดึงของฟิล์มยาง



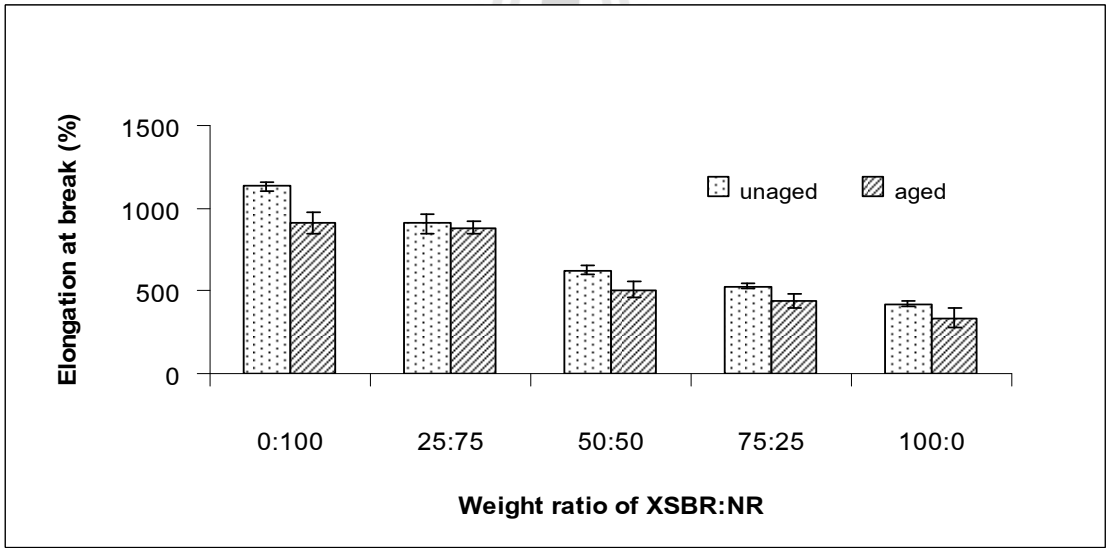
รูปภาพ 13 ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง SBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อค่า 300 % โมดูลัส ของฟิล์มยาง



รูปภาพ 14 ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง XSBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อค่า 300 % โมดูลัส ของฟิล์มยาง



รูปภาพ 15 ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง SBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อระยะยืด ณ จุดขาด ของฟิล์มยาง



รูปภาพ 16 ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง XSBR กับน้ำยางธรรมชาติ (NR) ต่อค่าระยะยืด ณ จุดขาด ของฟิล์มยาง

ตารางที่ 4 สมบัติการทนต่อแรงดึง 300% โมดูลัส และระยะยืด ณ จุดขาด ของฟิล์มยางธรรมชาติผสมน้ำยาง SBR และน้ำยาง XSBR ในอัตราส่วนต่างๆ

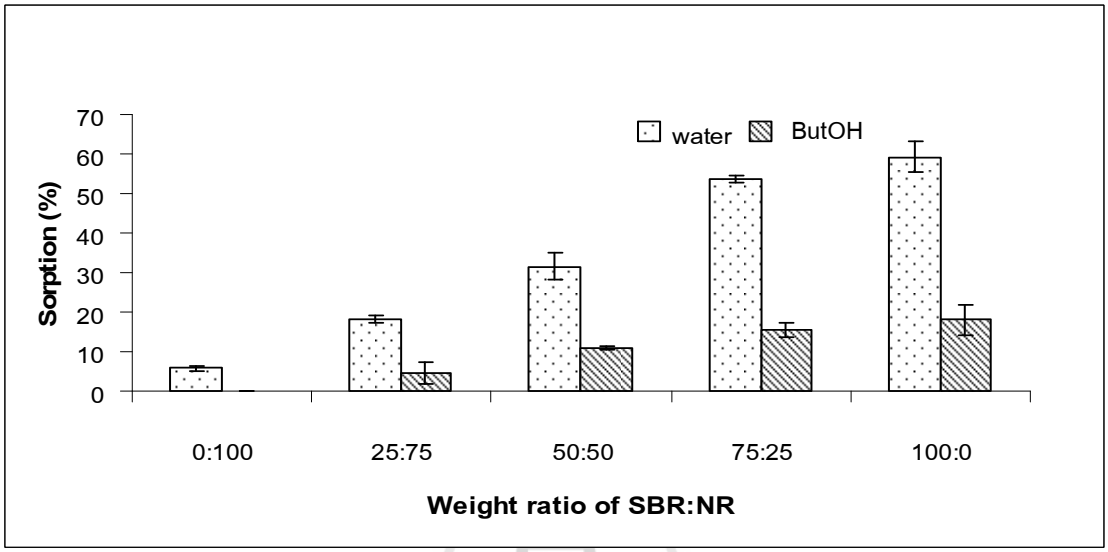
	ค่าการทนแรงดึง (MPa)		300% ค่าโมดูลัส (MPa)		ระยะยืด ณ จุดขาด (%)	
	ก่อนบ่มเร่ง	หลังบ่มเร่ง	ก่อนบ่มเร่ง	หลังบ่มเร่ง	ก่อนบ่มเร่ง	หลังบ่มเร่ง
NR	28.63	15.08	1.16	0.94	1134.6	940.1
SBR	2.26	5.51	1.4	4.73	414.16	312.47
SBR-25	15.22	11.6	1.3	1.57	867.84	789.4
SBR-50	3.59	4.26	1.34	2.23	569.26	427.2
SBR-75	3.26	4.27	2.07	2.63	373.47	377.4
XSBR	5.34	4.56	2.54	3.7	422.16	333.5
XSBR-25	14.06	6.37	1.52	1.35	905.36	883.16
XSBR-50	6.06	4.53	2.16	2.15	622.58	505.5
XSBR-75	4.86	7.12	1.80	3.96	528.5	436.16

3.1.2 การทดสอบการดูดซับน้ำและบิวทานอล

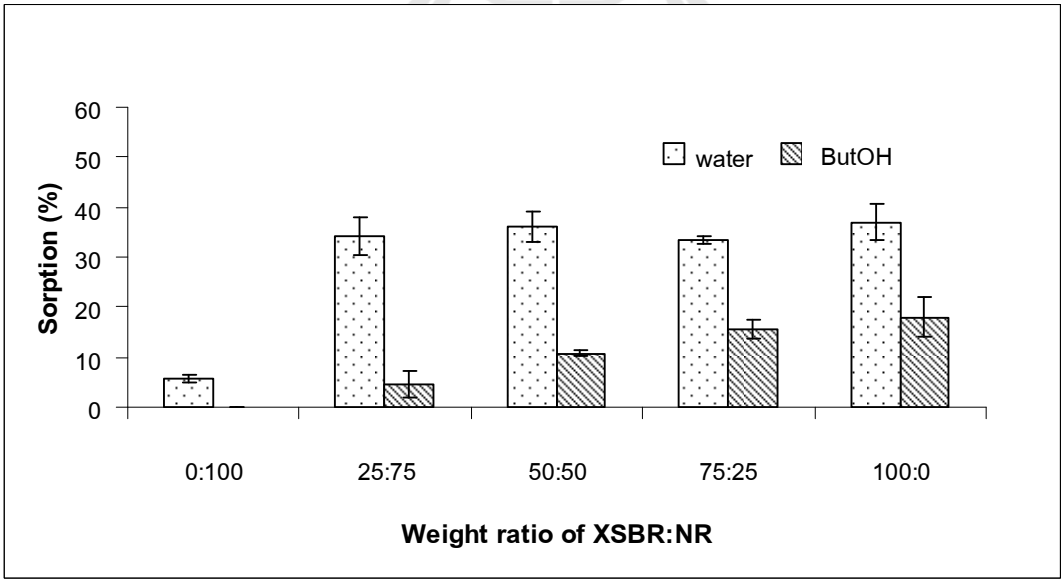
ผลการทดลองการดูดซับน้ำและบิวทานอลของฟิล์มยางธรรมชาติผสมน้ำยาง SBR ในอัตราส่วนต่างๆ แสดงดังรูปที่ 17 พบว่าทั้งการดูดซับน้ำและเอทิลแล็กเตทมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำยาง SBR ในส่วนผสมเพิ่มขึ้น ซึ่งผลนี้จะตรงข้ามกับการทนต่อแรงดึง ซึ่งฟิล์มยางที่สามารถดูดซับได้มากจะมีค่าการทนต่อแรงดึงต่ำ เนื่องจากการเชื่อมโยงหรือมีความแข็งแรงน้อย ส่วนการดูดซับบิวทานอลพบว่าฟิล์มยางธรรมชาติไม่สามารถดูดซับเอทิลแล็กเตทได้เลย และเมื่อปริมาณน้ำยาง SBR ในส่วนผสมเพิ่มขึ้นการดูดซับเอทานอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

ผลการทดลองการดูดซับน้ำและบิวทานอลของฟิล์มยางธรรมชาติผสมยาง XSBR ซึ่งแสดงในรูปภาพที่ 18 พบว่าการผสมน้ำยาง XSBR ลงในน้ำยางธรรมชาติ ทำให้การดูดซับน้ำเพิ่มขึ้น แต่ปริมาณของน้ำยาง XSBR ที่ผสมลงไปไม่มีผลต่อการดูดซับน้ำโดยค่าการดูดซับน้ำใกล้เคียงกันในทุกอัตราส่วนผสม ส่วนการดูดซับบิวทานอลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อปริมาณน้ำยาง XSBR ในส่วนผสมเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลจากหมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) ที่อยู่ปลายสายโซ่ของน้ำยาง XSBR มีความเป็นขั้วทำให้ฟิล์มยางผสมมีขั้วเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จึงทำให้เกิดการดูดซับเพิ่มขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบฟิล์มยางธรรมชาติที่ผสมน้ำยาง SBR และน้ำยาง XSBR ในอัตราส่วนผสมเดียวกันพบว่า ที่อัตราส่วนผสมของน้ำยาง XSBR : น้ำยางธรรมชาติ เป็น 25:75 และ 50:50 ฟิล์มยางผสม XSBR สามารถการดูดซับน้ำสูงกว่าฟิล์มยางผสม SBR แต่ที่อัตราส่วนผสม 75:25 และ 100:0 พบว่าฟิล์มยางผสม SBR สามารถการดูดซับน้ำสูงกว่าฟิล์มยางผสม XSBR ส่วนการดูดซับบิวทานอลนั้น พบว่าใกล้เคียงกัน



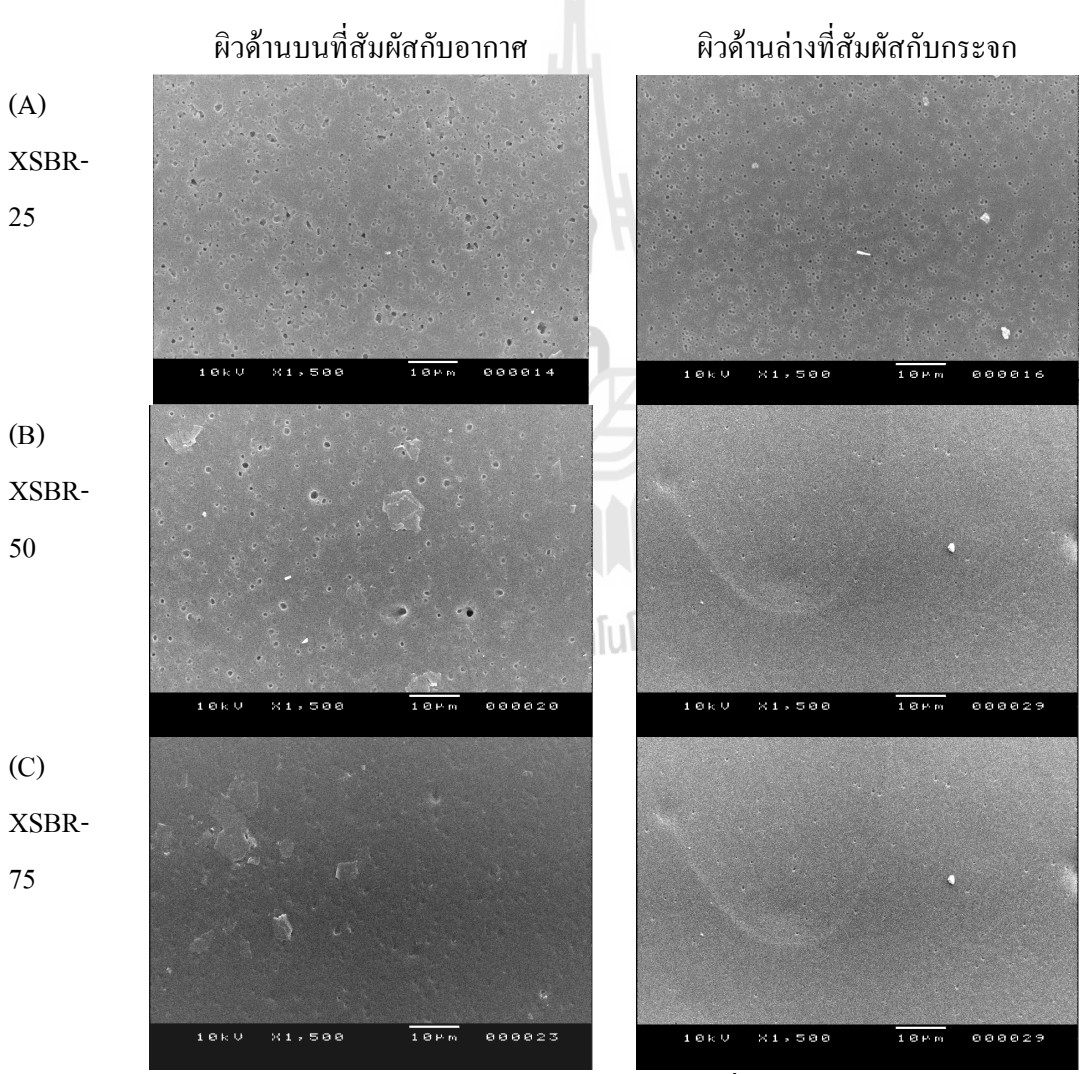
รูปภาพ 17 ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง SBR กับน้ำยางธรรมชาติ ต่อค่าการดูดซับน้ำและบิวทานอลของฟิล์มยาง



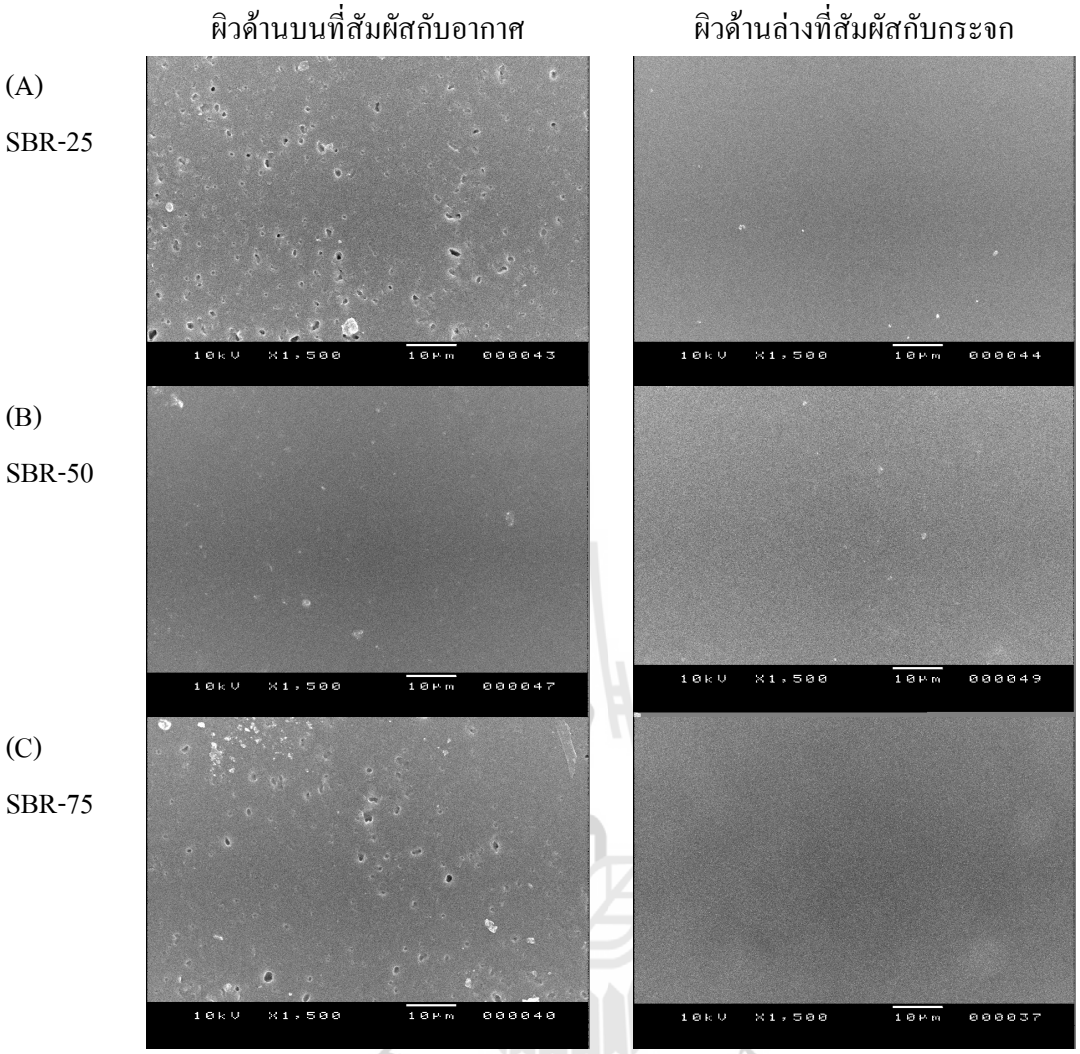
รูปภาพ 18 ผลของอัตราส่วนของน้ำยาง XSBR กับน้ำยางธรรมชาติ ต่อค่าการดูดซับน้ำและบิวทานอลของฟิล์มยาง

3.1.3 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยา (Morphological examination)

เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของฟิล์มยางธรรมชาติผสมน้ำยาง SBR และน้ำยาง XSBR ดังแสดงในรูปที่ 19 พบว่าเมื่อผสมน้ำยาง XSBR ลงไป 25 ส่วน สังเกตเห็นเฟสของยาง XSBR (สีดำ) กระจายอยู่ในเฟสของยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นเฟสต่อเนื่องหรือเป็นเมตริกซ์ และเมื่อเพิ่มปริมาณยาง XSBR เป็น 50 ส่วนเฟสของยางธรรมชาติ (สีขาว) ลดน้อยลงแต่เฟสของยาง XSBR เพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มยาง XSBR เป็น 75 ส่วนจะเห็นเป็นสีดำเป็นส่วนใหญ่นั่นคือเป็นเฟสของยาง XSBR ส่วนฟิล์มยางผสม SBR ซึ่งแสดงในรูป 20 มีลักษณะของการกระจายตัวเช่นเดียวกับในฟิล์มยางผสม XSBR แต่ฟิล์มยางผสม XSBR เกิดการกระจายดีและสม่ำเสมอกว่ามาก



รูปภาพ 19 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์มยาง XSBR ผสมยางธรรมชาติ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (A) 25:75 (B) 50:50 (C) 75:25 ส่วน



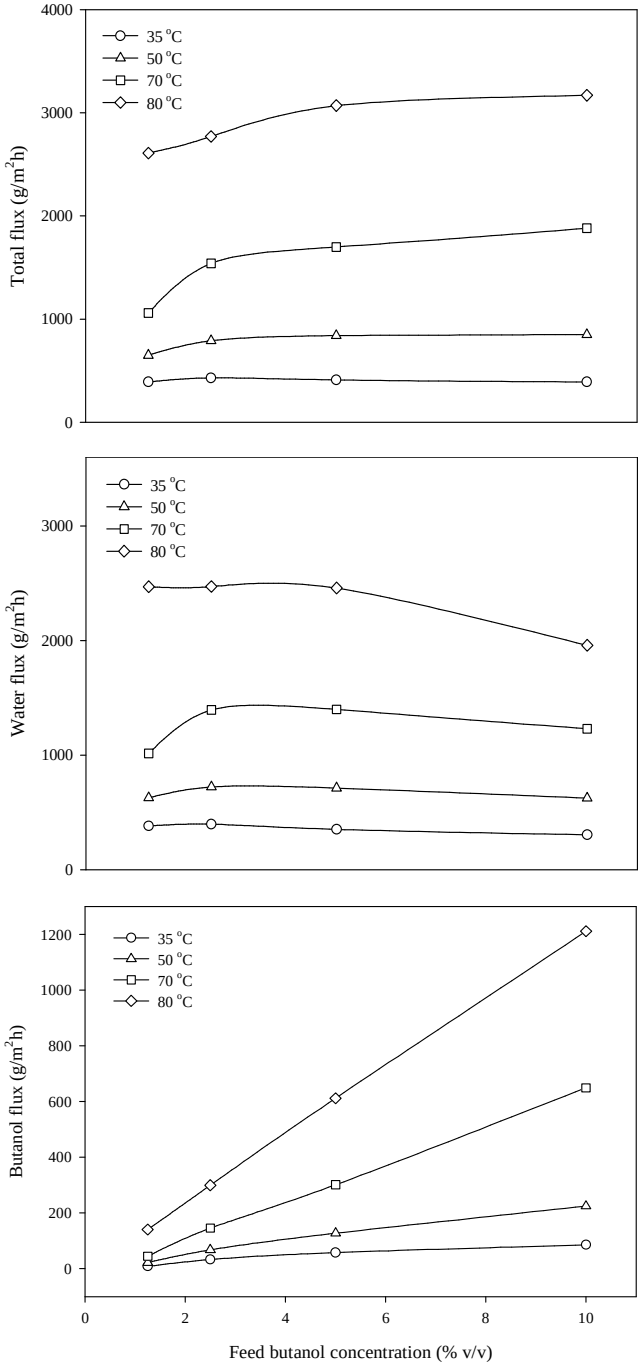
รูปภาพ 20 ภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม SBR ผสมยางธรรมชาติ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (A) 25:75 (B) 50:50 (C) 75:25 ส่วน

3.2 การศึกษาประสิทธิภาพการแยกบิวทานอลของเมมเบรนด้วยระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น

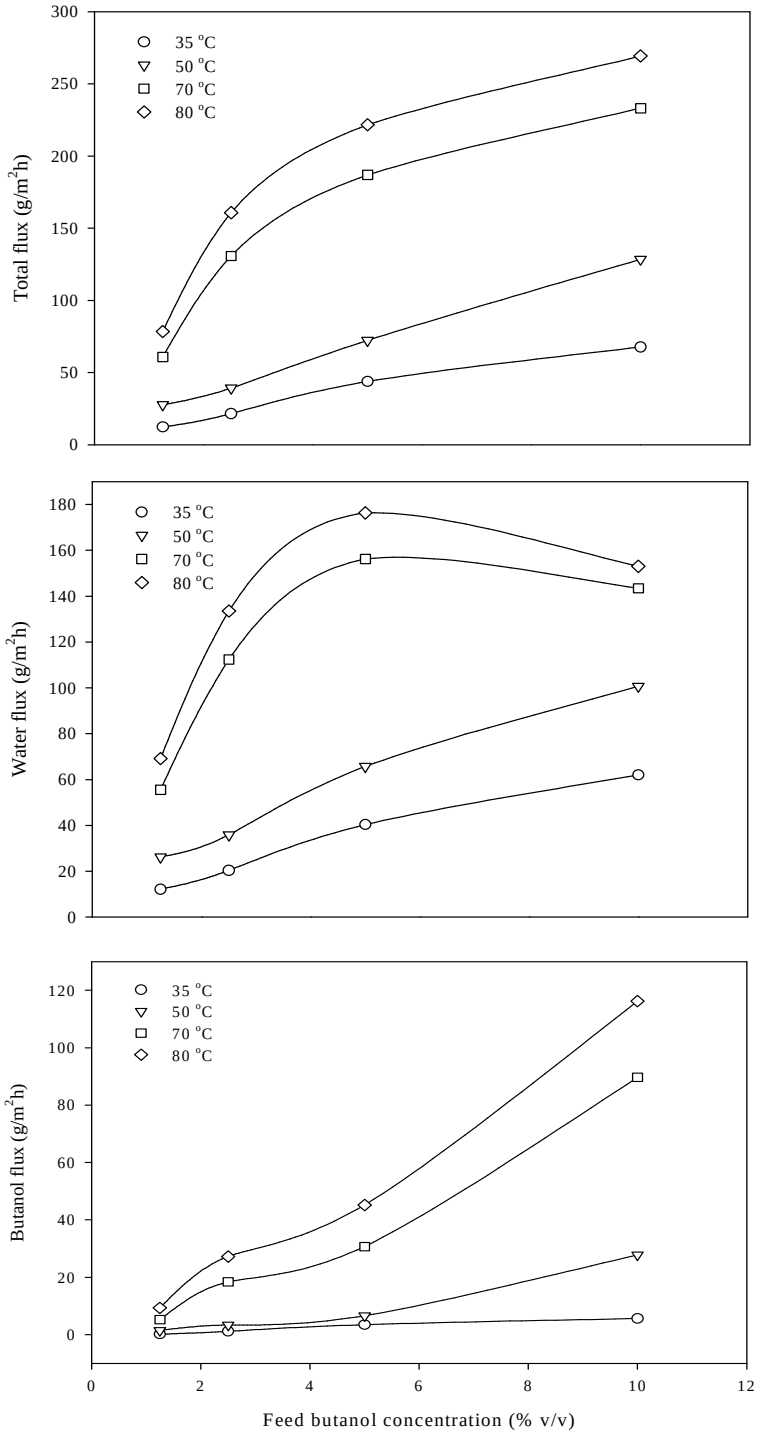
3.2.1 ผลของความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นต่อฟลักซ์โดยรวมและ ฟลักซ์บางส่วน

การแยกของบิวทานอลโดยเทคนิคเพอร์แว็ปพอเรชั่นโดยใช้วัสดุเมมเบรนที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ซึ่งประการแรกได้ทดสอบจากสารละลายผสมบิวทานอล/น้ำ ที่มีความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้น 1.25-10% v / v ที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันจาก 35 - 80 ° C จากอุณหภูมิที่กำหนดกับการเพิ่มขึ้นในระดับความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นพบว่า เมมเบรนเชิงประกอบ PDMS พบฟลักซ์ของน้ำที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่จุดเริ่มต้นของการเพิ่มความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นและเริ่มคงที่ที่ระดับความเข้มข้นที่สูงขึ้น อย่างไรก็

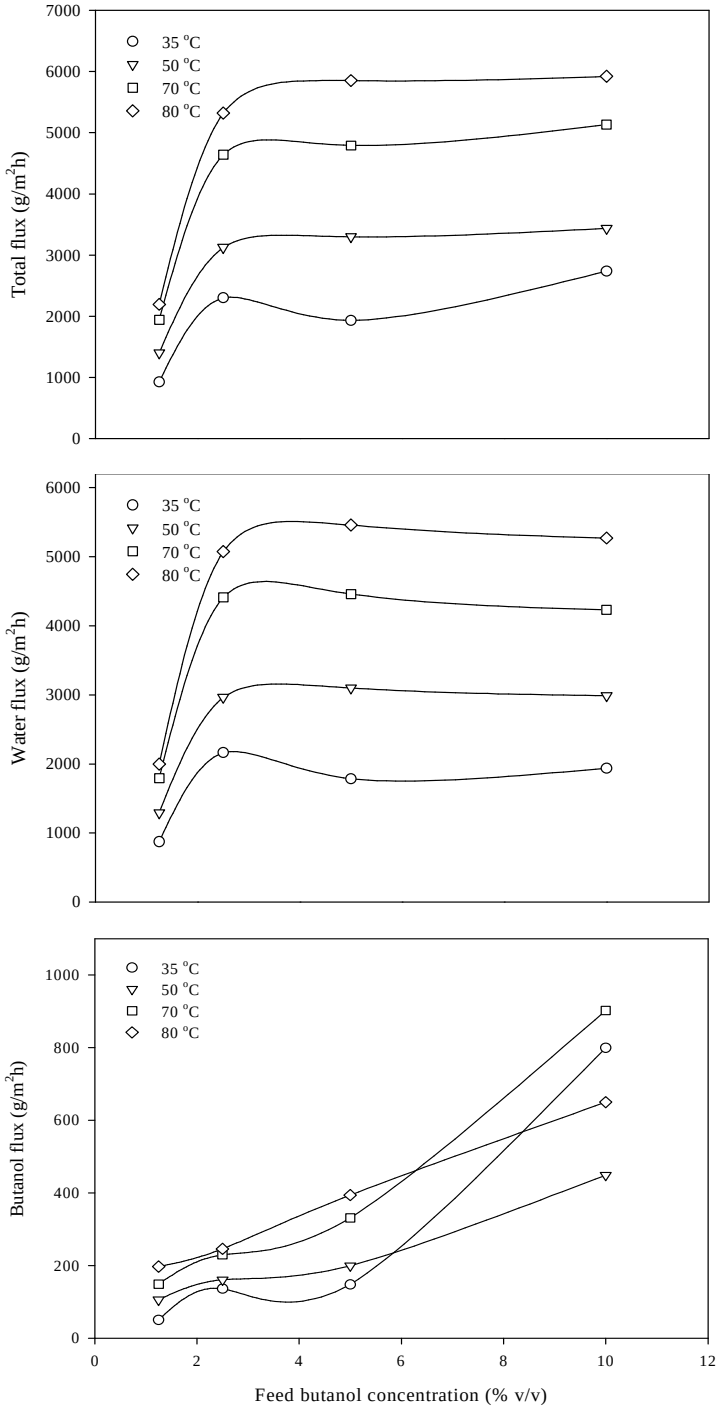
ตามฟลักซ์ของบิวทานอเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นแสดงให้เห็นในรูปที่ 21 ความสัมพันธ์เส้นตรงของฟลักซ์ของบิวทานอและเข้มข้นเริ่มต้น ชี้ให้เห็นว่าการซึมผ่านของบิวทานอลที่คงที่มีผลจากในช่วงความเข้มข้นเจือจางเริ่มต้นที่ศึกษา รูปที่ 22 แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนใยกลวงเชิงประกอบ NR แสดงให้เห็นการเพิ่มขึ้นเกือบเป็นเส้นตรงของฟลักซ์บิวทานอลคล้ายกับเมมเบรนแบนแผ่นยกเว้นที่อุณหภูมิต่ำสุดที่แสดงให้เห็นเล็กน้อยที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ฟลักซ์รวมของเมมเบรนนี้เพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นเช่นเดียวกับฟลักซ์การซึมผ่านของน้ำ แต่ที่อุณหภูมิสูง (70 และ 80 ° C) ฟลักซ์ของน้ำลดลงเล็กน้อยที่ความเข้มข้นสูงสุดบิวทานอลเริ่มต้นใช้ ในการพิจารณาเพอร์แว็ปพอเรชั่นของเมมเบรนเส้นใยกลวง XSBR, ฟลักซ์ทั้งหมดและบางส่วนของการซึมผ่านถูกแสดงในรูปที่ 23 ผลการศึกษาพบว่าฟลักซ์ทั้งหมดและฟลักซ์ของน้ำเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงกับการเพิ่มความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นที่ 1.25 - 2.5% v / v, หลังจากนั้นเริ่มคงที่ที่ระดับความเข้มข้นที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตามฟลักซ์ของบิวทานอลพบแนวโน้มที่คล้ายกับเมมเบรนที่กล่าวถึงก่อนหน้านี้ จากผลของทั้งสามเมมเบรน ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายบนพื้นฐานของการปฏิสัมพันธ์ membrane-permeant นี้เป็นที่เข้าใจว่าบิวทานอลซึมลงในเมมเบรนซึ่งจะส่งผลให้เกิดการบวมของเมมเบรน ส่งผลให้ปริมาตรเพิ่มขึ้นและมีความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ที่จะอำนวยความสะดวกในการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน พื้นผิวภายในของเมมเบรนทั้ง 3 ชนิดเป็นแบบไม่ชอบน้ำและวัสดุเคลือบผิวไม่ส่งผลกระทบต่อการละลายน้ำในเมมเบรน นอกจากนี้การสังเกตพบการเพิ่มขึ้นของฟลักซ์น้ำเป็นหลักเนื่องจากการซึมผ่านที่เพิ่มขึ้นของเมมเบรน ในทางกลับกันการซึมผ่านของบิวทานอที่คาดว่าจะได้รับผลกระทบทั้งความเข้มข้นเริ่มต้นและคุณสมบัติการซึมผ่านเมมเบรน วัสดุเคลือบผิวที่รู้จักมีความสัมพันธ์ที่แข็งแกร่งกับบิวทานอล (Fouad และ Feng, 2009) เนื่องจาก organophilicity ของวัสดุเคลือบผิวเมมเบรน ในการดูดซับบิวทานอลในเมมเบรนจะถูกการปรับปรุงซึ่งเป็นเหตุผลของการใช้วัสดุเคลือบผิวเพื่อปรับปรุง permselectivity ของเมมเบรน เหล่านี้มีความสอดคล้องกับผลของการใช้ของบิวทานอล pervaporation เพื่อแยกออกจากสารละลายเจือจางผ่านพอลิ (ether-block-amide) เมมเบรน (Fouad และ Feng, 2008)



รูปภาพ 21 ผลของความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่อฟลักซ์โดยรวม ฟลักซ์ของน้ำ และฟลักซ์ของบิวทานอลโดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ PDMS (Sulzer Chemtech, Switzerland)



รูปภาพ 22 ผลของความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่อฟลักซ์โดยรวม ฟลักซ์ของน้ำ และฟลักซ์ของบิวทานอลโดยเมมเบรนเชิงประกอบชนิด ceramic/NR

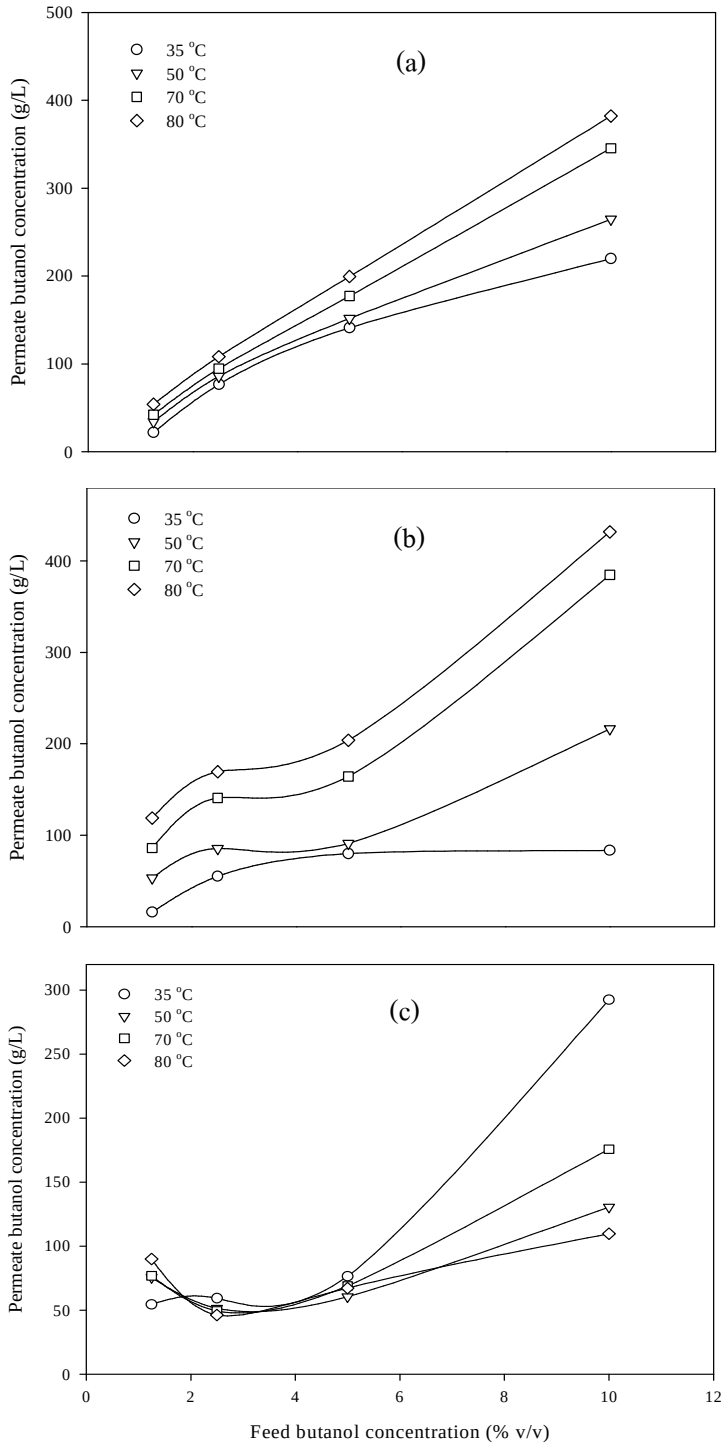


รูปภาพ 23 ผลของความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่อฟลักซ์โดยรวม ฟลักซ์ของน้ำ และฟลักซ์ของบิวทานอลโดยเมมเบรนเชิงประกอบชนิด ceramic/XSBR

3.2.2 ผลของความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นต่อความเข้มข้นของบิวทานอลในเพอร์มิเอท

ความเข้มข้นของบิวทานอลในสารละลายที่แยกได้โดยการใช้เมมเบรนที่แตกต่างกันสามชนิดถูกนำมาแสดงในรูปที่ 24 ซึ่งเมมเบรน PDMS แสดงให้เห็นให้ permselectivity ที่ดีสำหรับการแยกบิวทานอล / น้ำตามที่แสดงในรูปที่ 24(a) ที่ความเข้มข้นที่เริ่มต้นที่กำหนดบิวทานอลในสารละลายที่แยกได้เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงและที่ความเข้มข้นที่บิวทานอลเริ่มต้น 10% v / v ค่าความเข้มข้นของบิวทานอลที่แยกได้สูงที่สุดเท่ากับ 400 กรัม / ลิตร การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของบิวทานอลในสารละลายที่แยกได้นั้นยังพบในระบบ pervaporation ที่ใช้ยางเมมเบรนใยกลวงเชิงประกอบ NR แต่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่อุณหภูมิต่ำสุดของการทดลองดังแสดงในรูป 24(b) เนื่องจาก n-บิวทานอลเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วสูงและทำให้มีผลต่อเมมเบรนแบบไม่ชอบน้ำเป็นอย่างมาก เหล่านี้จะเพิ่มผลกระทบต่อฟลักซ์ซึมผ่านบิวทานอล ส่งผลในการเพิ่มความเข้มข้นบิวทานอลในสารละลายที่แยกได้ อย่างไรก็ตามการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นของบิวทานอล / น้ำโดยใช้เมมเบรนใยกลวงเชิงประกอบ XSBR พบแนวโน้มผกผันกับเมมเบรนอื่น ๆ ดังแสดงในรูป 24(c) ที่ความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นจาก 1.25-5.0% v / v พบความแตกต่างที่ไม่มีนัยสำคัญในความเข้มข้นของบิวทานอลที่แยกได้และที่ความเข้มข้นสูงสุดของบิวทานอลเริ่มต้น (10% v / v) พบการเพิ่มขึ้นเชิงเส้นในความเข้มข้นบิวทานอลที่แยกได้ ซึ่งมีแนวโน้มผกผัน (เพิ่มขึ้นในขณะที่ลดลงในอุณหภูมิเริ่มต้น) กับเมมเบรนที่ได้กล่าวก่อนหน้านี้ คุณลักษณะนี้สามารถนำมาใช้ในการเคลือบผิวอนุภาคตัวกรองซึ่งก่อให้เกิดการแข่งขันเพื่อดูดซับสารละลายที่ต้องการได้

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

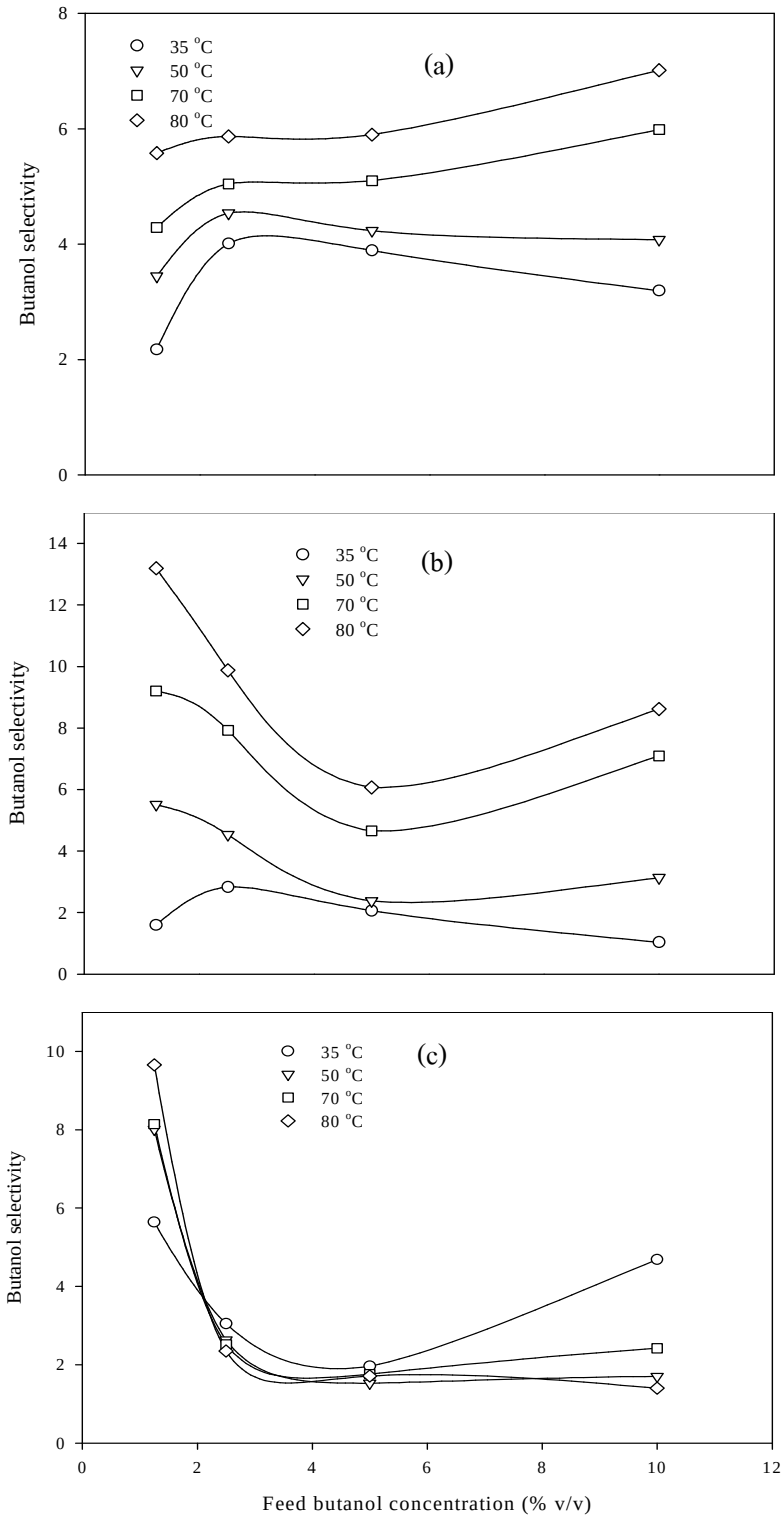


รูปภาพ 24 ผลของความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่อความเข้มข้นบิวทานอลที่แยกได้ของการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นโดยการใช้เมมเบรนเชิงประกอบ: (a) PDMS, (b) NR, และ (c) XSBR

3.2.3 ผลของความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นต่อค่าการคัดเลือกบิวทานอล

ภาพที่ 25 แสดงผลของความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นต่อค่าการคัดเลือกบิวทานอลที่อุณหภูมิการทดลองที่แตกต่างกันโดยใช้วัสดุเมมเบรนที่แตกต่างกัน ค่าการคัดเลือกบิวทานอลซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ของปริมาณของผลผลิตที่แยกได้ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นเริ่มต้น แสดงให้เห็นการลดลงพร้อมกับความเข้มข้นด้วยบิวทานอลเริ่มต้นเมื่อใช้เมมเบรน XSBR (ดูภาพที่ 25(c)) และมีอัตราที่ลดลงจนเกือบคงที่จนกระทั่งเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในช่วงความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่สูงที่สุด ผลลัพธ์เหล่านี้มีความคล้ายคลึงกับการเพอร์แว็ปพอเรชั่นโดยใช้เมมเบรนใยกลวงเชิงประกอบ NR ดังแสดงในภาพ 25(b) ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกันกับผลการทดลองที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น เนื่องจากบิวทานอลคือตัวทำละลายมีขั้วที่แข็งแกร่งและด้วยเหตุนี้จึงมีสามารถในการยึดเกาะกับน้ำเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแกร่ง เหล่านี้จะเพิ่มผลกระทบต่อการซึมผ่านระหว่างน้ำและบิวทานอล ส่งผลในการลดลงของค่าความสามารถในการคัดเลือกสาร แนวโน้มเช่นนี้มีความสอดคล้องกับผลการทดลองที่เกิดขึ้นก่อนหน้านี้สำหรับการแยก ABE จากสารละลายเจือจาง (Liu et al, 2005) ในทางตรงกันข้ามเมมเบรนเชิงประกอบ PDMS พบมีเพิ่มขึ้นของค่าคัดเลือกบิวทานอลที่ช่วงแรกในการเพิ่มความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นก่อนที่จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและ / หรือลดลงที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสูงขึ้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการทดลองที่ใช้ (ภาพ 25(a)) ผลที่ได้นี้ชี้ให้เห็นว่าเมมเบรน PDMS ให้ประสิทธิภาพการทำงานเป็นเมมเบรนที่ดีที่สุดในแง่ของการซึมผ่านที่อุณหภูมิสูง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปภาพ 25 ผลของความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่อค่าการคัดเลือกบิวทานอลของการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นโดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ: (a) PDMS, (b) NR, และ (c) XSBR

3.2.4 ผลของอุณหภูมิต่อฟลักซ์การซึมผ่านและการคัดเลือกโดยระบุจากพลังงานกระตุ้น

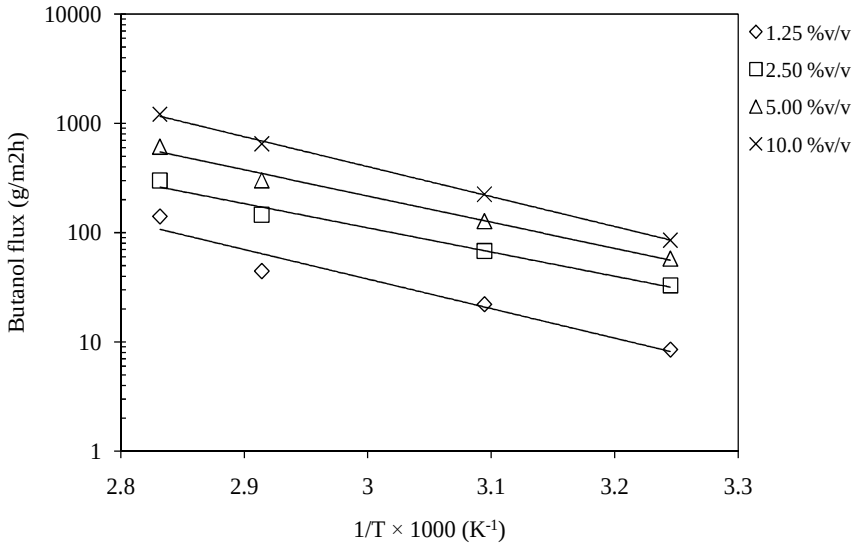
ข้อมูลข้างต้นแสดงว่า ที่ความเข้มข้นที่เริ่มต้นที่กำหนด การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการดำเนินงานจะเพิ่มทั้งฟลักซ์การซึมผ่านและการคัดเลือกของทั้งเมมเบรน PDMS และ NR และมีแนวโน้มผกผันในเมมเบรน XSBR อย่างไรก็ตามอุณหภูมิมีผลทางจลนศาสตร์อย่างมีนัยสำคัญต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ความผันแปรของค่าคงที่ k กับอุณหภูมิอธิบายโดยสมการ Arrhenius:

$$k = A\, e^{-E/RT} \tag{5}$$

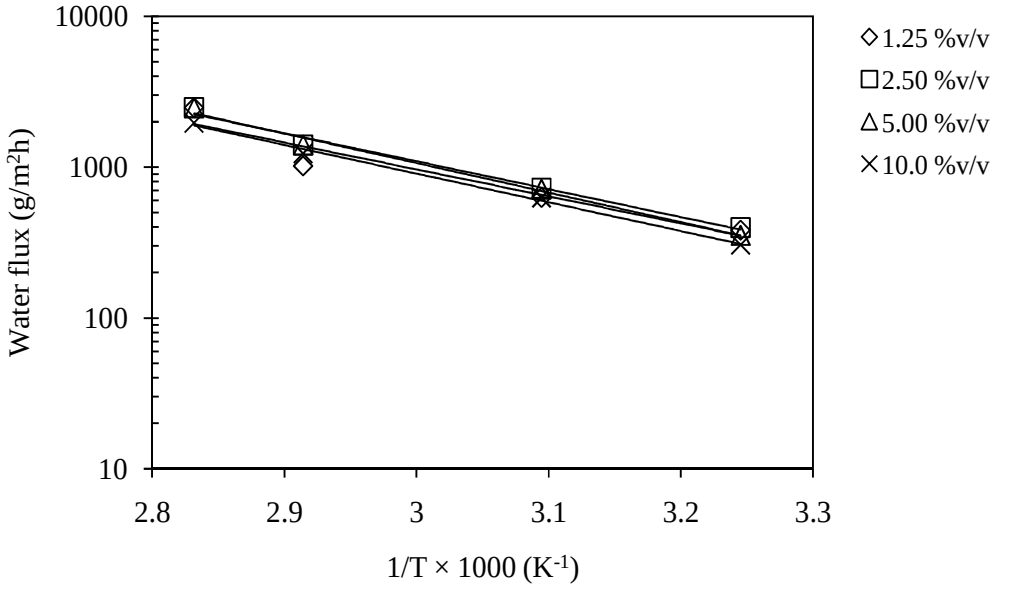
เมื่อ k คือค่าคงที่อัตรา, A เป็นค่าคงที่ Arrhenius, E คือพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา, R คือค่าคงที่แก๊สในอุดมคติ, และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์

การแปรปรวนของอุณหภูมิของฟลักซ์การซึมผ่านเมมเบรน PDMS พบว่าเป็นไปตามความสัมพันธ์ของ Arrhenius ดังแสดงในภาพที่ 26 และ 27 ซึ่งฟลักซ์การซึมผ่านบางส่วนของบิวทานอลและน้ำถูกนำมาลงพล็อตต่ออุณหภูมิ ซึ่งปรากฏว่าฟลักซ์บิวทานอลมีความเปลี่ยนแปลงไวต่ออุณหภูมิมากกว่าฟลักซ์ของน้ำในช่วงความเข้มข้นเริ่มต้นที่ศึกษา นอกจากนี้การแปรปรวนอุณหภูมิของฟลักซ์การซึมผ่านในเมมเบรน NR ยังพบแนวโน้มคล้ายกัน แสดงในภาพที่ 28 และ 29

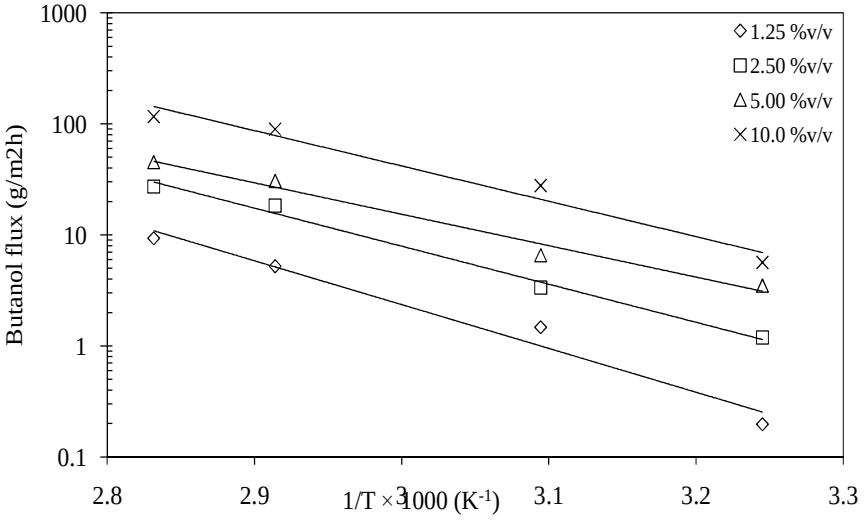
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



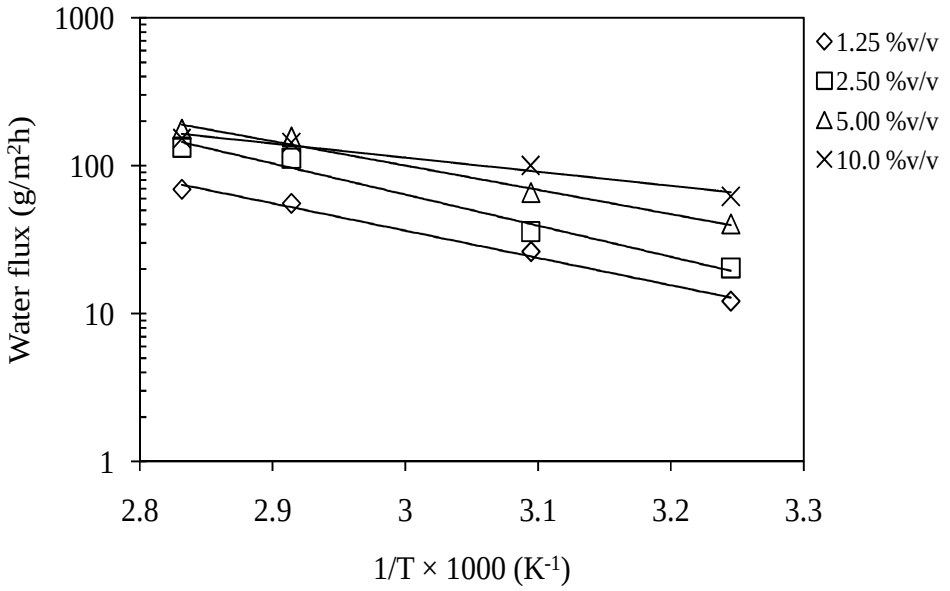
รูปภาพ 26 Temperature dependence ของฟลักซ์บิวทานอลที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดให้โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ PDMS



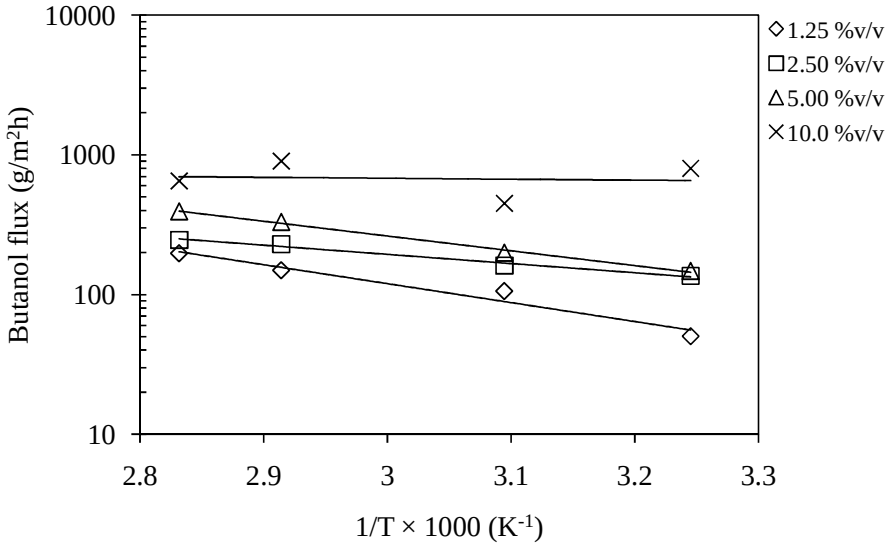
รูปภาพ 27 Temperature dependence ของฟลักซ์น้ำที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดให้โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ PDMS



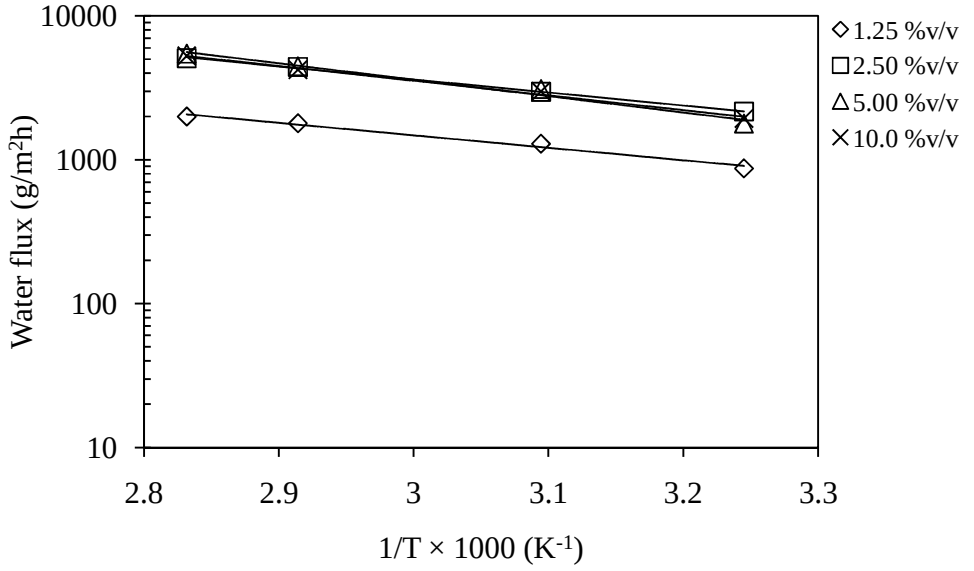
รูปภาพ 28 Temperature dependence ของฟลักซ์บิวทานอลที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดให้โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ NR



รูปภาพ 29 Temperature dependence ของฟลักซ์น้ำที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดให้โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ NR



รูปภาพ 30 Temperature dependence ของฟลักซ์บิวทานอลที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดให้โดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ XSBR



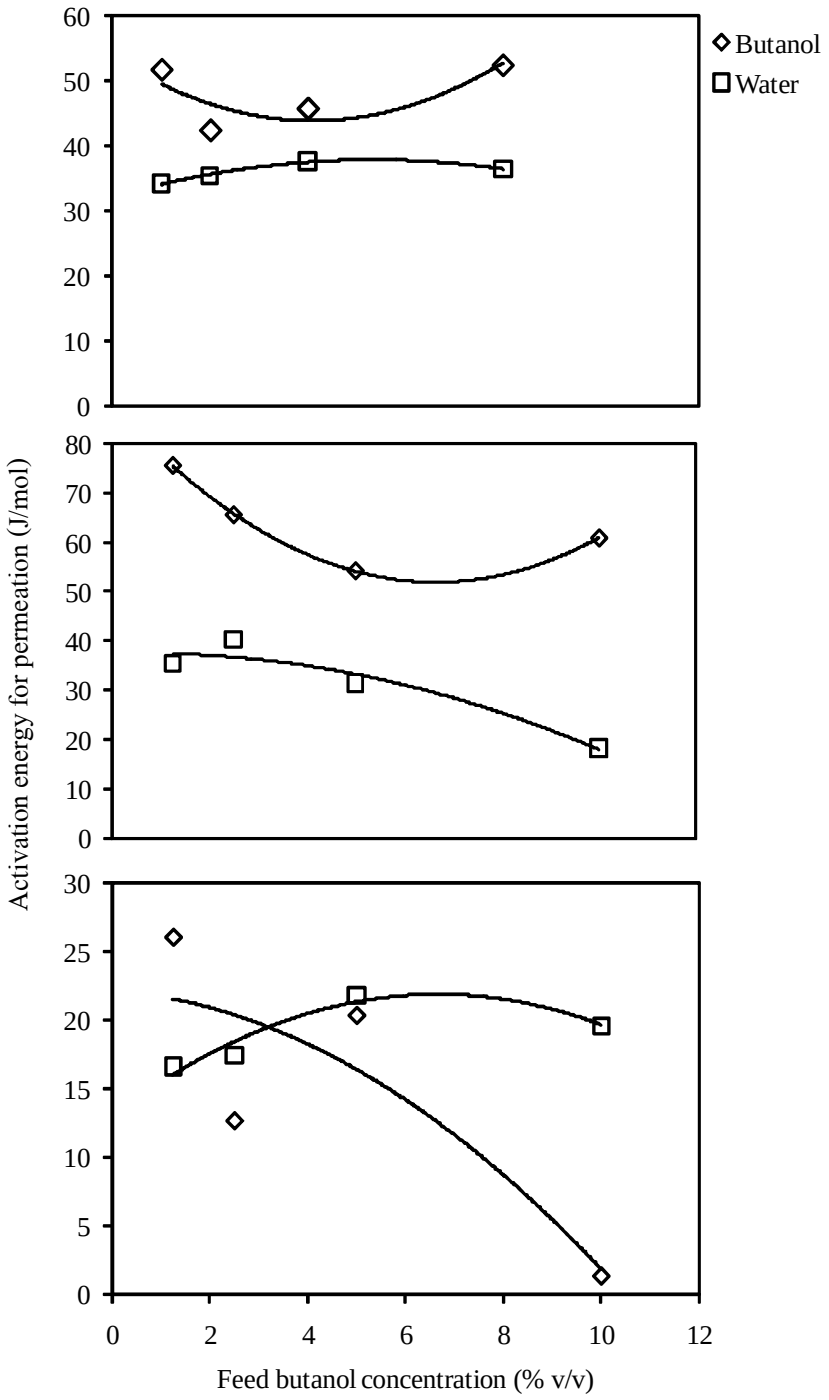
รูปภาพ 31 Temperature dependence ของฟลักซ์น้ำที่ความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นที่กำหนดโดยใช้เมมเบรนเชิงประกอบ XSBR

ตามสมการ Arrhenius ค่า T และ k เพิ่มขึ้นแบบลอการิทึม ใส่ค่า natural Log สมการทั้งสองข้างของ (4.1):

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \tag{6}$$

ดังนั้นพล็อต ln K เทียบกับ 1 / T แสดงให้เห็นเป็นเส้นตรงมีความชัน -E / R สำหรับหลายปฏิกิริยาค่าของ E-เป็นบวกและมีขนาดใหญ่ซึ่งแสดงการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิกำหนด ค่าพลังงานกระตุ้น (activation energies) เป็นตัวบ่งบอกค่าการอ้างอิงอุณหภูมิของฟลักซ์การซึมผ่านซึ่งได้มาจากค่าความชันของเส้นตรงของความสัมพันธ์ Arrhenius ถูกแสดงในภาพที่ 4.12 สำหรับ PDMS, NR และ XSBR ตามลำดับ พลังงานกระตุ้นสำหรับการซึมผ่านบิวทานอลของเมมเบรน PDMS และ NR อยู่ในช่วงของ 42.5 - 52.4 และ 54.2-75.6 J / mol ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการซึมผ่านน้ำของเมมเบรนชนิดเดียวกัน (34.2-37.6 และ 18.2-40.3 J / mol ตามลำดับ) เหล่านี้อธิบายได้ว่าการคัดเลือกบิวทานอลของทั้ง PDMS และ NR เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าสนใจว่าผลกระทบของอุณหภูมิต่อการซึมผ่านของทั้งบิวทานอลและน้ำสำหรับเมมเบรน XSBR แตกต่างไปจากข้างต้นที่กล่าวถึงดังแสดงในรูปที่ 30 และ 31 ซึ่งฟลักซ์การซึมผ่านบางส่วนถูกนำมาเขียนกราฟเทียบกับอุณหภูมิเดียวกัน พลังงานกระตุ้นสำหรับการซึมผ่านบิวทานอลและน้ำของเมมเบรน XSBR นำเสนอในรูปที่ 32(c) พลังงานกระตุ้นสำหรับการซึมผ่านของบิวทานอลมีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นเพิ่มขึ้นและค่าความไม่อิสระของอุณหภูมิของฟลักซ์บิวทานอลได้รับผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญมากขึ้นที่ระดับความเข้มข้นบิวทานอลเริ่มต้นต่ำกว่า 1.25% v / v ผลการวิจัยพบว่าที่อุณหภูมิการทำงานสูงค่าการคัดเลือกบิวทานอลมีค่าลดลง เช่นเดียวกับการเพิ่มความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นปริมาณของบิวทานอลที่ถูกดูดซับในพอลิเมอจะเพิ่มขึ้นทำให้ส่วนที่ทำหน้าที่ดูดซับมีความอิ่มตัวกับโมเลกุลของบิวทานอลสายพอลิเมอจึงมีความยืดหยุ่นมากขึ้น เป็นผลให้กำแพงพลังงานที่ซึ่งจำเป็นต้องเต็มไปด้วยโมเลกุลของสารซึมผ่านเพื่อให้เกิดระบบสำหรับการซึมผ่าน จะลดต่ำลง ในระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น อุณหภูมิมีผลต่อฟลักซ์การซึมผ่านในสามด้านคือ ด้านความสามารถในการละลาย การแพร่ และแรงผลักดันสำหรับการซึมผ่าน (เช่นความดันไอ) พลังงานกระตุ้นได้คิดเป็นผลกระทบของอุณหภูมิต่อแรงผลักดันสำหรับการซึมผ่านซึ่งอาจจะวัดได้โดยประมาณจากความร้อนจากการระเหย ในหลักการแล้ว ผลกระทบของอุณหภูมิต่อแรงผลักดันและการซึมผ่านของเมมเบรนอาจจะแยกออกจากกันบนพื้นฐานของแบบจำลอง solution-diffusion โดยใช้ความแตกต่างความดันไอบางส่วนผ่านเยื่อหุ้มเซลล์เป็นแรงผลักดัน (Du et al., 2008)



รูปภาพ 32 พลังงานกระตุ้นสำหรับการซึมผ่านของบิวทานอลและน้ำโดยการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่น โดยใช้เมมเบรน: (a) PDMS, (b) NR, และ (c) XSBR

3.2.5 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเมมเบรนเชิงประกอบ PDMS, NR และ XSBR

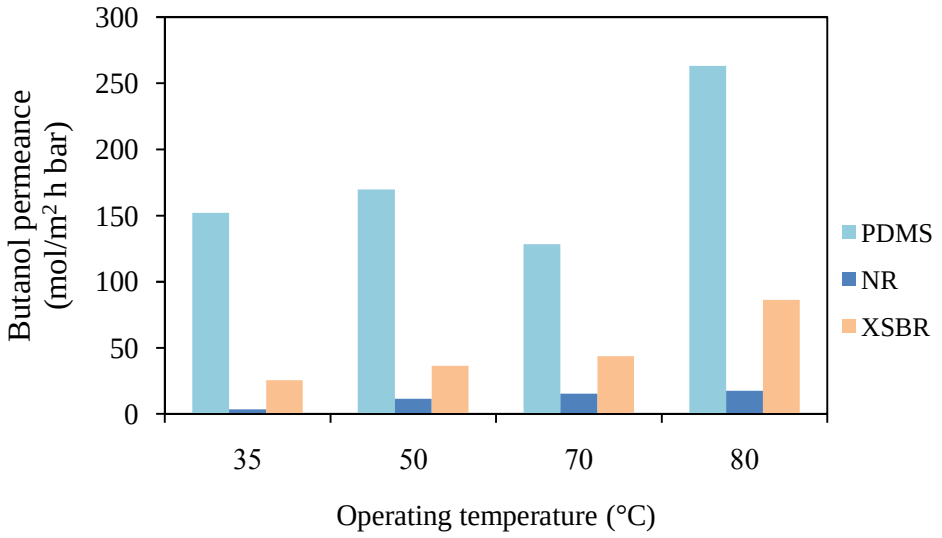
การเปรียบเทียบคุณสมบัติเพอร์แว็ปพอเรชั่นของเมมเบรนเชิงประกอบ 3 วัสดุที่แตกต่างกัน (สองความแตกต่างแบบโมดูล) ถูกระบุไว้ในตารางที่ 5 ซึ่งผลการวิจัยพบว่าเมมเบรนเชิงประกอบ PDMS พบผลลัพธ์ที่ดีกว่าอย่างมีนัยสำคัญในส่วนของฟลักซ์บิวทานอล เนื่องด้วยมีเยื่อชั้นที่ใช้งานขนาด 2 ไมครอน เมมเบรนเชิงประกอบ PDMS มีฟลักซ์บิวทานอลสูงกว่า NR และ XSBR เมื่อใช้ความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้นจาก 10 กรัม / ลิตร ที่อุณหภูมิ 35-80 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม (35 ° C) ของการหมัก ABE ฟลักซ์บิวทานอลของเมมเบรนเชิงประกอบ NR แทบจะไม่ปรากฏและก็ไม่แตกต่างจากฟลักซ์บิวทานอลของเมมเบรนเชิงประกอบ XSBR อย่างไรก็ตามเมมเบรนเชิงประกอบ NR และ XSBR พบประสิทธิภาพสูงกว่าอย่างมีนัยสำคัญในส่วนของค่าการคัดเลือกเมื่อเทียบกับเมมเบรนเชิงประกอบ PDMS เหล่านี้อาจจะมีผลมาจากการที่มีเยื่อชั้นที่ให้ความแข็งแรงที่เป็นที่มีความหนาแน่นของ NR และ XSBR ทำให้ทั้ง 2 ชนิดนี้มีชั้นเมมเบรนหนากว่า 2 ไมครอนของชั้นของ PDMS ซึ่งเคลือบโดย PVDF เมมเบรนเมีความบางกว่าส่งผลถึงฟลักซ์การซึมผ่านสูงกว่าและค่าการคัดเลือกที่ต่ำกว่าเมมเบรนเชิงประกอบที่หนากว่า ดังนั้นการทดลองทั้งหมดที่กล่าวถึงข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการซึมผ่านของบิวทานอลผ่านเยื่อหุ้มเซลล์แสดงถึงความสัมพันธ์ที่มีต่อความหนาของเมมเบรนเชิงประกอบ อุณหภูมิและความเข้มข้นของบิวทานอลเริ่มต้น

อย่างไรก็ตาม การเปรียบเทียบข้างต้นอาจไม่เสร็จสมบูรณ์อย่างเต็มที่ การซึมผ่านของบิวทานอลของเมมเบรนที่แตกต่างกันทั้ง 3 ชนิด ถูกนำมาเปรียบเทียบเป็นผลกระทบของอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 33 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการซึมผ่านของบิวทานอลของเมมเบรน PDMS มีค่าสูงกว่าเมมเบรน NR และ XSBR อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งได้สังเกตเห็นว่าผลกระทบของอุณหภูมิต่อการซึมผ่านของบิวทานอลโดยเมมเบรน PDMS ไม่ได้เป็นไปตามที่คาดการณ์ไว้ การซึมผ่านของบิวทานอลไม่ได้เพิ่มขึ้นตามสัดส่วนการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ลำดับการซึมผ่านบิวทานอลเมื่อเทียบกับอุณหภูมิการทำงานในทั้งสามระบบเรียงจากค่าสูงสุดที่ PDMS ตามด้วย XSBR และน้อยที่สุดคือ NR อย่างไรก็ตามการซึมผ่านของบิวทานอลของทั้ง NR และ XSBR แสดงแนวโน้มการซึมผ่านเพิ่มขึ้นด้วยการเพิ่มอุณหภูมิจากการทดลองด้วยการใช้แยกก๊าซส่วนใหญ่

ตารางที่ 5 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเมมเบรน 3 ชนิด จากการแยกบิวทานอลโดยเพอร์แว็ปพอเรชั่นสารละลายบิวทานอล/น้ำ 10 กรัมต่อลิตร

เมมเบรน	ความหนาของผิวหน้าสัมผัส (μm)	อุณหภูมิ (°C)	ฟลักซ์บิวทานอล (g/m^2h)	ค่าการคัดลือกบิวทานอล
PDMS composite Memebrane	2	35	14.69	2.9
		50	27.60	4.1
		70	68.06	5.7
		80	112.98	7.2
NR composite hollow membrane	N/A	35	0.20	4.1
		50	1.48	9.4
		70	5.23	11.1
		80	9.33	11.2
XSBR composite hollow membrane	N/A	35	1.04	5.7
		50	4.56	9.2
		70	14.96	11.2
		80	45.54	13.1

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปภาพ 33 เปรียบเทียบการซึมผ่านของบิวทานอลจากการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นโดยใช้เมมเบรน 3 ชนิดในการแยกบิวทานอลความเข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร

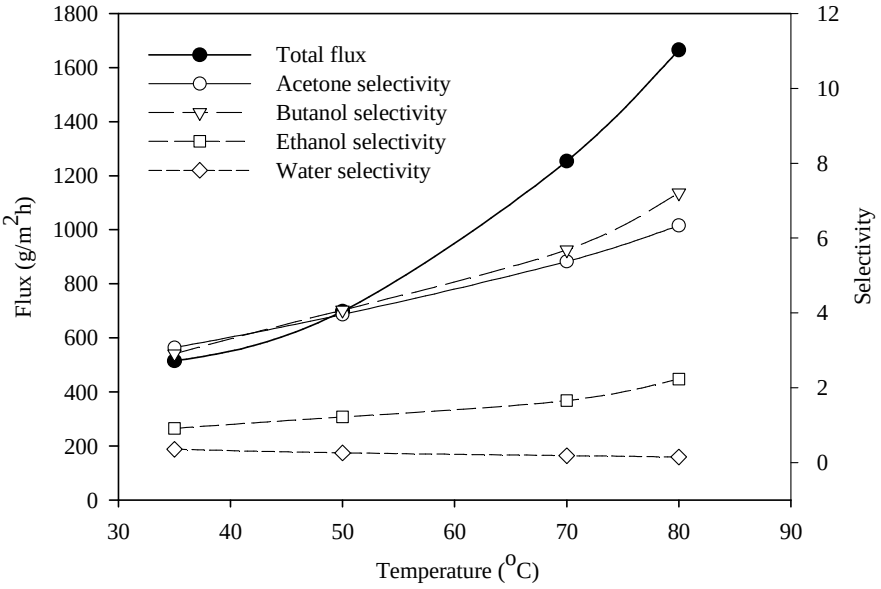
ความสัมพันธ์เชิงพึ่งพาอาศัยกันของการซึมผ่านของบิวทานอลของเมมเบรนทั้ง 3 ชนิด เกิดขึ้นจากความจริงที่ว่าการซึมผ่านถูกกำหนดให้เป็นฟลักซ์การซึมผ่านหารด้วยแรงผลักดัน (Guo et al., 2004) แรงผลักดันรวมทั้งสองปัจจัยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ค่าสัมประสิทธิ์กิจกรรมบิวทานอล; γ_i และความดันอิ่มตัว; p_i^* ซึ่งเป็นปัจจัยภายนอกที่อยู่นอกเมมเบรน ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ค่าของ γ_i และ p_i^* แตกต่างกันที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน ฟลักซ์การซึมผ่านของเมมเบรนทั้ง 3 ชนิดแสดงให้เห็นความแตกต่างกันอย่างชัดเจน (ดูตาราง 4.1) และฟลักซ์การซึมผ่านมีบทบาทสำคัญกว่า γ_i และ p_i^* ในระบบเหล่านี้ ฟลักซ์การซึมผ่านสูงขึ้นส่งผลให้ตัวหารของสมการ (3.5) มากขึ้น จึงมีการซึมผ่านได้มากขึ้น นอกจากนี้อุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้ γ_i และ p_i^* สูงขึ้น ตัวหารที่มากขึ้นและทำให้มีการซึมผ่านน้อยลงเช่นกัน

ตารางที่ 6 การเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์กิจกรรมของบิวทานอลและความดันไออิ่มตัวที่อุณหภูมิแตกต่างกันในการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นของสารละลายบิวทานอล 10 กรัมต่อลิตร คำนวณจากสมการ UNIFAC method and Antione

Temperature (°C)	Butanol activity coefficient, γ_i	p_i^* (bar)
35	17.23175	0.018276
50	15.75063	0.046116
70	14.12938	0.135263
80	13.43975	0.218825

3.2.6 เพอร์แว็ปพอเรชั่นของ ABE จากสารละลายสังเคราะห์โดยการใช้เมมเบรน XSBR

เพอร์แว็ปพอเรชั่นของตัวทำละลาย ABE จากสารละลายผ่านเมมเบรนเชิงประกอบ ceramic/XSBR ถูกทดสอบที่ความแตกต่างของอุณหภูมิ 35-80 °C ความเข้มข้นของตัวทำละลายอินทรีย์ในสารละลายป้อนที่ถูกจัดทำขึ้นเพื่อให้ใกล้เคียงกับน้ำหมักคือ บิวทานอล 10 กรัม / ลิตร อะซิโตน 3 กรัม / ลิตร และเอทานอล 1 กรัม / ลิตร ในปริมาณสารละลายทั้งหมด 2 ลิตร ค่าฟลักซ์ทั้งหมดและการคัดเลือกตัวทำละลายของเมมเบรนได้แสดงในรูปที่ 34 ภายใต้อุณหภูมิที่แตกต่างกัน ฟลักซ์ทั้งหมดของเมมเบรน XSBR เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 515 ถึง 1665 g/m^{2}h เมื่อเพิ่มอุณหภูมิทดลอง 35-80 °C ปรากฏการณ์นี้อธิบายได้ โดยการเพิ่มขึ้นของความสามารถในการละลายและการแพร่ของตัวทำละลายอินทรีย์ (โดยเฉพาะอย่างยิ่งบิวทานอล) และน้ำในเมมเบรนเช่นเดียวกับการเพิ่มขึ้นของอัตราการดูดซับและคายของโมเลกุลสารในเมมเบรนเมทริกซ์ ขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 80 °C, ค่าการคัดเลือกบิวทานอลเพิ่มขึ้นถึง 7.2 และการคัดเลือกอะซีโตนเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ นอกจากนี้เมมเบรนนี้ยังสามารถแยกเอทานอลจากสารละลายเจือจางที่แสดงการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในการคัดเลือกรับเอทานอลเมื่อมีอุณหภูมิในการทำงานเพิ่มขึ้นเนื่องจากความเข้มข้นเริ่มต้นที่ต่ำ (1 กรัม / ลิตร) ในทางตรงกันข้ามค่าการคัดเลือกน้ำลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำงานเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของการแพร่ของตัวทำละลายผ่านเยื่อที่อุณหภูมิสูงขึ้น

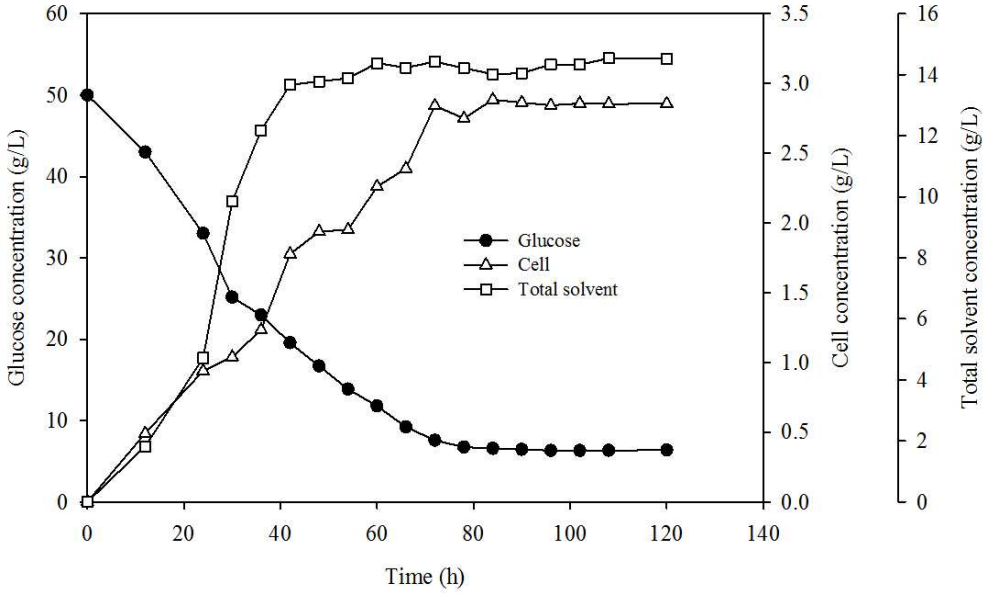


รูปภาพ 34 ค่าฟลักซ์และการคัดเลือกต่ออุณหภูมิการทดลองต่างๆ โดยใช้เมมเบรนชนิด XSBR

3.3 การหมัก ABE และขั้นตอนการแยกโดยเพอร์แว็ปพอเรชั่น

3.3.1 การหมัก ABE แบบกะ

การผลิต ABE จากน้ำตาลกลูโคสถูกนำมาแสดงในรูปที่ 35 ความเข้มข้นของกลูโคสในน้ำหมักประมาณ 50 กรัม / ลิตร ซึ่งอาจจะเห็นได้ในทั่วไปที่ในการหมักลักษณะนี้ หลังจาก 24 ชั่วโมง ความเข้มข้นสูงสุดของน้ำหนักเซลล์แห้งที่ได้คือ 2.5 กรัม / ลิตรในการหมักทั้งหมด ค่าพีเอชเริ่มต้นของน้ำหมักคือ 6.2 ลดลงเหลือ 5.1 หลังจาก 24 ชั่วโมงและจากนั้นเพิ่มขึ้นเป็น 5.8 หลังจาก 72 ชั่วโมง ในเวลาเดียวกัน ความเข้มข้นของกลูโคสในน้ำหมักถูกใช้อย่างรวดเร็วจนความเข้มข้นสุดท้ายของกลูโคสคือประมาณ 6.3 กรัม / ลิตร ในระหว่างการหมักความเข้มข้นสูงสุดของ ABE ที่ได้คือ 14.38 กรัม / ลิตร เหล่านี้คือ อะซิดตน 2.7 กรัม / ลิตร บิวทานอล 10.8 กรัม / ลิตร และเอทานอล 0.88กรัม / ลิตร จากการทดลองได้ผลผลิตตัวทำละลายทั้งหมด 0.30 กรัม / ลิตรต่อชั่วโมงและ yield ของตัวทำละลาย 0.32 g / g ในตอนท้ายของการหมัก, ความเข้มข้นของกรดทั้งหมดเท่ากับ 0.7 กรัม / ลิตร



รูปภาพ 35 ความเข้มข้นของกลูโคส, เซลล์, ตัวทำละลายทั้งหมดในการหมัก ABE โดยใช้ *C. acetobutylicum* TISTR 1462

3.3.2 การแยก ABE โดยเพอร์แว็ปพอเรชั่นควบคู่กับกระบวนการหมัก (Extractive fermentation using pervaporation technique)

ดังที่อธิบายไว้ก่อนหน้านี้ในการทดลองจากน้ำหมักปริมาณ 2.3 ลิตรในถังหมักขนาด 3 ลิตร หลังจาก 24 ชั่วโมงจากเวลาการหมัก น้ำหมักทั้งหมดถูกหมุนเวียนโดยตรงผ่านโมดูลของเมมเบรน PDMS เพื่อเริ่มต้นกระบวนการแยกในเวลาเดียวกัน โมเลกุลสารซึมผ่านถูกควบแน่นและเก็บรวบรวมโดยใช้ชุดดักไอเย็นจุ่มในไนโตรเจนเหลวและโมเลกุลสารที่ไม่สามารถซึมผ่าน (retentate) จะถูกทำให้ไหลกลับไปที่ด้านการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ปั๊มดูดจ่ายของเหลว สำหรับเวลาในการหมักรวมทั้งหมดคือ 102 ชั่วโมง ความเข้มข้นของตัวทำละลายรวมที่ผลิตในน้ำหมัก 17.94 กรัม / ลิตร yeild รวมของตัวทำละลาย 0.37 กรัม / กรัมกลูโคส และผลผลิตรวมคือ 0.44 กรัม / ลิตรต่อชั่วโมง ที่ได้รับในการผลิต ABE กับระบบ extractive fermentation (ตารางที่ 7) อาจจะเห็นได้ว่าพารามิเตอร์ทั้งหมดที่กล่าวข้างต้นแสดงให้เห็นว่าสูงกว่าการหมัก ABE ในการผลิตแบบดั้งเดิม ตลอดการหมัก ABE ความเข้มข้นของเซลล์ในเครื่องปฏิกรณ์ชีวภาพยังคงเพิ่มขึ้นกับเวลา ในขณะที่กลูโคสถูกบริโภคอย่างรวดเร็วจนถึงสิ้นการหมัก ดังแสดงในรูปที่ 36 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อผลิตภัณฑ์ถูกผลิต สารยับยั้งการเจริญของเชื้อก็ถูกผลิตขึ้นเช่นกัน ดังนั้นกระบวนการ extractive fermentation สามารถกำจัดผลกระทบไปยังเซลล์ในด้านการ

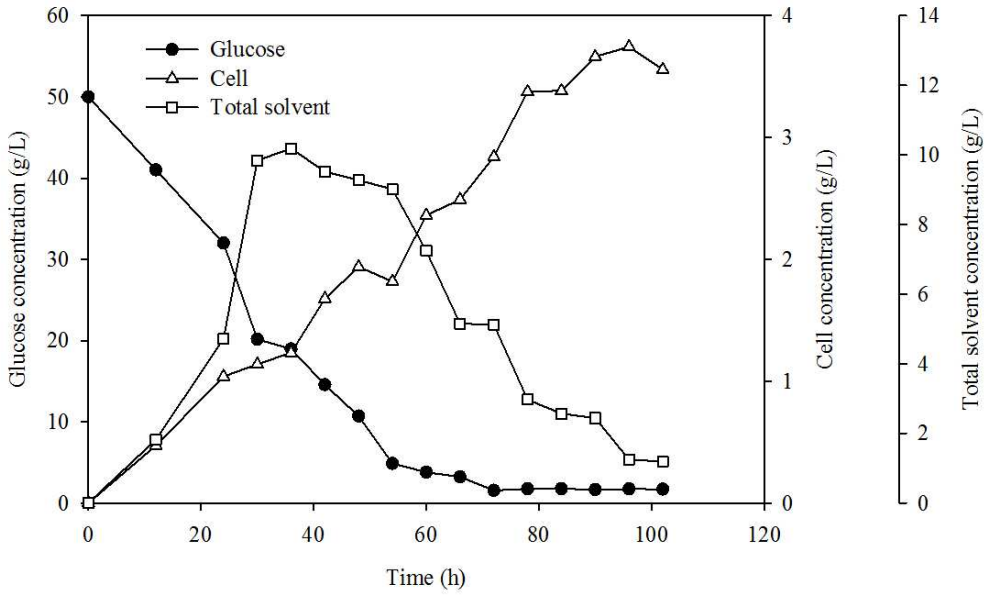
เกิดปฏิกิริยาเหล่านี้ออกได้พร้อมกับผลิตภัณฑ์ที่ได้รับ ในทำนองเดียวกัน Chauhan และ Woodley (1997) รายงานว่าวิธีการ extractive fermentation สามารถเพิ่มผลผลิตหรือผลตอบแทนของการเกิดปฏิกิริยา biocatalytic โดยวิธีการต่อไปนี้: (1) การเอาชนะผลยับยั้งหรือเป็นพิษ, (2) ขยับสมดุลปฏิกิริยาที่เสียเปรียบ, (3) การลดผลผลิตที่สูญเสียไปเนื่องจากการย่อยสลายหรือสารที่ปล่อยโดยไม่มีการควบคุม (4) การลดจำนวนของขั้นตอนการการแยกผลผลิตสุดท้าย เหตุผลเหล่านี้ให้ผลผลิตและความเข้มข้นของตัวทำละลายรวมทั้งหมดที่สูงขึ้น เช่นเดียวกันกับ yield เมื่อเทียบกับชุดการหมักแบบดั้งเดิมในห้องปฏิบัติ

ตารางที่ 7 กระบวนการหมัก ABE พร้อมกับระบบ extractive fermentation โดยใช้ *C. acetobutylicum*

	Extractive fermentation	**Batch fermentation***
Acetone (g/L)	3.3	2.7
Butanol (g/L)	14.3	10.8
Ethanol (g/L)	0.34	0.88
Total solvents (g/L)	17.94	14.38
Solvent productivity (g/L h)	0.44	0.30
Solvent yield (g/g)	0.37	0.32
Glucose utilized (%)	96.6	87.4

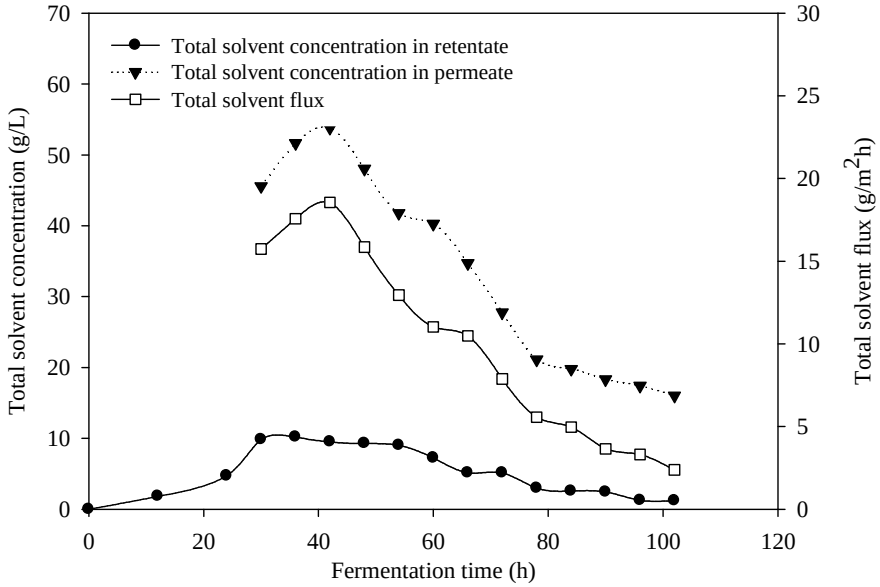
*ABE production in batch carried out in our laboratory with the same condition

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



รูปภาพ **36** ความเข้มข้นของกลูโคส เซลล์ และตัวทำละลายทั้งหมดในกระบวนการหมัก ABE พร้อมระบบ extractive fermentation โดยใช้ *C. acetobutylicum* และเมมเบรน ceramic/XSBR

สำหรับผลการทดลองเพอร์แว็ปพอเรชั่นของอะซีโตน, บิวทานอลและเอทานอลที่ผลิตในน้ำหมักถูกแสดงในรูปที่ 37 ในด้านการผลิต/ปฏิกิริยา ความเข้มข้นของตัวทำละลายทั้งหมดเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงที่จุดเริ่มต้นจนถึงเวลาการหมัก 30 ชั่วโมง จึงเข้าสู่ระยะ stationary ซึ่งมีความเข้มข้นสูงสุดของ 10.2 กรัม / ลิตรในระหว่างการทดลอง เมื่อเทียบกับด้านสารผลผลิตที่แยกได้ ความเข้มข้นของตัวทำละลายทั้งหมดแสดงให้เห็นแนวโน้มที่คล้ายกับความเข้มข้นในด้านการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกับฟลักซ์ทั้งหมด ผลการวิจัยพบว่าอัตราการแยกตัวทำละลายขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวทำละลาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งเกี่ยวกับบิวทานอล ความเข้มข้นต่ำในน้ำหมักส่งผลให้มีความเข้มข้นต่ำในอัตราการซึมผ่านและฟลักซ์เช่นกัน



รูปภาพ 37 ฟลักซ์ทั้งหมดและความเข้มข้นของตัวทำละลายในด้านการเกิดปฏิกิริยาและด้านที่ผลผลิตที่แยกได้ในกระบวนการหมัก ABE พร้อมกับ extractive fermentation โดยใช้ *Clostridium acetobutylicum* และเมมเบรน XSBR

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 4 บทสรุป

4.1 สรุปผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้ ได้ทำการผลิตเมมเบรนชนิดต่าง ๆ จากน้ำยางธรรมชาติ 3 ชนิดคือ NR, SBR และ XSBR ตามลำดับ โดยในขั้นแรกเป็นการผสมน้ำยางสูตรต่าง ๆ ทำการทดสอบถึงค่า 300% โมดูลัสของฟิล์มยาง ซึ่งพบว่ายางชนิด SBR และ XSBR ให้ค่า 300% โมดูลัสของฟิล์มยางหลังบ่มเร่งสูงสุด จึงถูกนำมาใช้ในการทดสอบการแยกอะซีโตน บิวทานอลและเอทานอล ออกจากสารละลายด้วยระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น ซึ่งได้ทำการทดสอบถึงอิทธิพลต่าง ๆ ที่มีต่อประสิทธิภาพการแยกของเมมเบรนในด้านของค่าฟลักซ์และสัมประสิทธิการแยก เช่น ความเข้มข้นเริ่มต้นของบิวทานอลในสารป้อนและอุณหภูมิของสารละลาย เป็นต้น ซึ่งผลการทดลองโดยรวมสำหรับเมมเบรนทั้ง 3 ชนิดรวมถึงเมมเบรนชนิด PDMS ซึ่งใช้เป็นตัวเปรียบเทียบ พบว่าค่าฟลักซ์ของบิวทานอลจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของบิวทานอลในสารละลายเพิ่มขึ้น แต่ค่าสัมประสิทธิ์การแยกจะมีค่าลดลง สำหรับอิทธิพลของอุณหภูมิของสารละลายต่อประสิทธิภาพการแยกพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ค่าฟลักซ์ของบิวทานอลจะเพิ่มขึ้นในลักษณะเอ๊กโปเนนเชียล และเมมเบรนชนิด XSBR ให้ค่าฟลักซ์ของบิวทานอลสูงสุด จึงถูกเลือกนำมาใช้ในการแยกอะซีโตน บิวทานอลและเอทานอล ออกจากระบบการหมักจริง ซึ่งผลการทดลองพบว่าการประยุกต์ใช้เมมเบรนดังกล่าวร่วมกับกระบวนการหมัก พบว่าสามารถเพิ่มผลผลิต (yield) และผลิตผล (volumetric productivity) ของบิวทานอลได้มากกว่าระบบการหมักแบบกะ โดยสามารถผลิตอะซีโตน บิวทานอลและเอทานอลได้มากขึ้นร้อยละ 25 ผลิตผลเพิ่มขึ้นร้อยละ 46 ผลผลิตเพิ่มขึ้นร้อยละ 15 และมีการใช้น้ำตาลจนหมด ซึ่งเป็นสืบเนื่องมาจากการแยกผลิตภัฑณ์ออกจากระบบอยู่ตลอดเวลานั่นเอง

4.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

4.2.1 การพัฒนาระบบการหมัก

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเปรียบเทียบ การแยกอะซีโตน บิวทานอล เอทานอลด้วยระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่นร่วมกับกระบวนการหมักแบบกะเท่านั้น หากต้องการที่จะเพิ่มผลผลิตและผลิตผลของผลิตภัณฑ์ จึงน่าที่จะทำการศึกษากระบวนการหมักแบบกึ่งกะ (fed-batch fermentation) และการหมักแบบต่อเนื่อง (continuous fermentation) เพิ่มเติม นอกจากนี้อาจจะศึกษาถึงแหล่งคาร์บอนที่ได้จากวัสดุทางการเกษตรชนิดอื่น ๆ เช่น กากน้ำตาลอ้อย น้ำข้าวฟ่างหวาน หัวมันสำปะหลังสด และ เซลลูโลสชนิดต่าง ๆ เป็นต้น

4.2.2 การพัฒนาเมมเบรน

เนื่องจากระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น เป็นระบบที่มีการสัมผัสกันระหว่างสารละลายน้ำหมักและเมมเบรนอยู่ตลอดเวลา เมื่อทำการทดลองเป็นระยะเวลาที่ยาวนาน จะทำให้เมมเบรนดูดซับบิวทานอลไว้ในตัวเอง ส่งผลทำให้เมมเบรนในส่วนที่เป็นยางเกิดการบวม (membrane swelling) ซึ่งหากการเคลือบลงบนชั้นรองรับ (supportive layer) ไม่ดี จะทำให้เกิดการแยกชั้นได้ และเมมเบรนอาจจะฉีกขาดได้ง่าย ดังแสดงในรูปภาพ 38 ดังนั้นอาจจะทำการพัฒนาเทคนิคการเคลือบให้ชั้นยางเคลือบติดกับชั้นเซรามิกให้ดีขึ้น หรืออาจจะเปลี่ยนวัสดุอื่นที่เป็นสาร hydrophobic มาใช้แทนยางก็ได้ เช่น zeolite เป็นต้น

รูปภาพ 38 แสดงการบวมตัว (swelling) ของเมมเบรน XSBR และการแยกตัวออกจากท่อกลวงเซรามิก ซึ่งเป็นชั้นรองรับ

ประวัติผู้วิจัย

1. ชื่อ : นาย อภิชาติ บุญทาวัน

2. ตำแหน่งปัจจุบัน : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ประจำสาขาเทคโนโลยีชีวภาพ

3. ที่อยู่ : สาขาเทคโนโลยีชีวภาพ สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถนนมหาวิทยาลัย ตำบลสุรนารี
อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000
โทรศัพท์: (044)-224578
โทรสาร: (044)-224154
อีเมลล์ : apichat@sut.ac.th

4. ประวัติการศึกษา

ปี	ระดับ	สาขา	สถานศึกษา	ประเทศ
2548	ป. เอก	วิศวกรรมเคมี	Imperial college London	อังกฤษ
2543	ป. โท	วิศวกรรมชีวเคมี	The University of Birmingham	อังกฤษ
2537	ป. ตรี	วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหาร (เกียรตินิยม)	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	ไทย
1990	มัธยมศึกษาตอนปลาย	-	โรงเรียนปรินซ์รอยัลวิทยาลัย เชียงใหม่	ไทย

5. ประสบการณ์การทำงาน

- งานวิจัยหลังปริญญาเอก ASEA-UNINET Post-doc, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีเวียนนา, ประเทศออสเตรีย (พ.ค. 2550- เม.ย. 2551).
- อาจารย์/ผู้ช่วยศาสตราจารย์ประจำสาขาเทคโนโลยีชีภาพ สำนักวิชาเทคโนโลยีการเกษตร มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (ม.ค. 2548 - ปัจจุบัน)

6. สถานะภาพงานวิจัย

หัวหน้าโครงการ

- การศึกษาการพัฒนาการผลิตเอทานอลแบบต่อเนื่องจากกากน้ำตาลอ้อยโดยใช้เชื้อยีสต์ *Saccharomyces cerevisiae* ในถังหมักแบบใช้เยื่อแผ่น
  แหล่งเงินทุน: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี 100,000. บาท
  สถานะภาพ เสร็จสิ้นโครงการ (ก.ย. 2548- ส.ค. 2549)

- การเก็บเกี่ยวกรด L-แล็คติคจากน้ำหมักด้วยระบบอิเลคโตรดิอิออนไนเซชั่น
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ/มทส สัญญาเลขที่ มทส -3-304-51-12-09
  240,000. บาท (ธ.ค. 2550- พ.ย. 2551) งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

- การสังเคราะห์เมทานอลแบบต่อเนื่องด้วยเชื้อ *Methylosinus trichosporium* OB3b ในถังปฏิกรณ์ชีวภาพเมมเบรนโดยใช้เทคนิคเพอร์แวปเพอเรชั่น
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
  305,000.- บาท (ต.ค. 2549- พ.ย. 2551) งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

- การคัดเลือกจุลินทรีย์ที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายกรดไขมันจากสบู่ดำ ในสภาวะ ไร้ออกซิเจน
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
  200,000. บาท (ก.ย. 2549- ส.ค. 2550) งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

- การพัฒนาท่อใยกลวงเชิงประกอบสำหรับใช้ในกระบวนการผลิตอะซีโตน-บิวทานอล-เอทานอลจากมันสำปะหลัง
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
  351,000. บาท (ธ.ค. 2552- พ.ย. 2553) งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

- การประยุกต์ใช้สเปกโตรสโคปี้ของรังสีใกล้คลื่นใต้แดงในการควบคุมการผลิตเอทานอลบริสุทธิ์โดยใช้ระบบการแยกไอผ่านเยื่อแผ่นและการดูดซับ
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
  301,000. บาท (ธ.ค. 2552- พ.ย. 2553) งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

- การประยุกต์ใช้ระบบอิเลคโตรดิอิออนไนซ์เซชั่นในการแยกโปรตีนเอ็นเทอโรไคเนสจากน้ำ หมัก
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

271,000. บาท (ธ.ค. 2552- พ.ย. 2553) งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

- Process optimization for motor fuel grade ethanol production using hybrid vapor permeation and pressure swing adsorption technique
  แหล่งเงินทุน: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
  200,000. บาท (30 พ.ย. 2551- 29 พ.ย. 2552) งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

- การวิเคราะห์สมดุลมวลและพลังงานของการผลิตเอทานอลบริสุทธิ์จากน้ำหมักในระดับโรงงานต้นแบบด้วยเทคนิคผสมระหว่างการกลั่น การแยกไอผ่านเยื่อแผ่น และการดูดซับ
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
  2,500,000. บาท (ส.ค. 2552- ส.ค. 2555) อยู่ในระหว่างการดำเนินการ

- การสร้างโรงงานต้นแบบการผลิตเอทานอลสำหรับใช้เป็นเชื้อเพลิงจากมันสำปะหลังโดยใช้เทคนิคผสมระหว่างการแยกไอผ่านเยื่อแผ่นและการดูดซับ
  แหล่งเงินทุน: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
  2, 143, 000. บาท (มี.ค. 2553- มี.ค 2554) อยู่ในระหว่างการดำเนินการ

- การทำบริสุทธิ์กรดซัคซินิคจากน้ำหมักด้วยวิธีตกตะกอน เอสเทอร์ริฟิเคชั่นและการกลั่น
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ
  537,200. บาท งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

- การทำบริสุทธิ์กรด D- และ L-แล็คติกด้วยวิธีเอสเทอร์ริฟิเคชั่นและการกลั่นจากน้ำหมัก
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ (B10-52)
  3,272,440. บาท (ธ.ค. 2552- พ.ย. 2553) งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

- การออกแบบถังปฏิกรณ์แบบท่อไหลสำหรับการทำบริสุทธิ์กรด D-แล็คติก
  แหล่งเงินทุน: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
  683,290. บาท (ม.ค. 2554- ธ.ค 2554) อยู่ในระหว่างการดำเนินการ

- การพัฒนาท่อใยกลวงเซรามิคเชิงประกอบสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงเอทานอลด้วยระบบการแยกไอผ่านเยื่อแผ่น
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

385,290. บาท (ม.ค. 2554- ธ.ค 2554) อยู่ในระหว่างการดำเนินการ

- ถังปฏิกรณ์ชีวภาพเมมเบรนสำหรับเซลเชื้อเพลิงเอทานอล
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
  350,290. บาท (ม.ค. 2554- ธ.ค 2554) อยู่ในระหว่างการดำเนินการ

ผู้ร่วมโครงการ

- การทดสอบประสิทธิภาพกระบวนการทำบริสุทธ์กรดดีแล็กติกโดยอิงเทคโนโลยีการกลั่นพร้อมการทำเอสเทอร์ริฟิเคชัน (สัญญา สนช-มก-มทส เลขที่ B10-52) จากน้ำหมักของบริษัท มิตรผลวิจัย พัฒนาอ้อยและน้ำตาล จำกัด
  แหล่งเงินทุน: บริษัท มิตรผลวิจัย พัฒนาอ้อยและน้ำตาล จำกัด
  หัวหน้าโครงการ: ผศ.ดร. วีระศักดิ์ เลิศศิริโยธิน
  1,187,220. บาท (1 พ.ย 2553- เม.ย 2554) งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

- การพัฒนาเยื่อแผ่นเชิงประกอบจากยางธรรมชาติสำหรับการแยกเอทิลแล็กเทตจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชั่นด้วยระบบเพอร์แว็ปพอเรชั่น
  แหล่งเงินทุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
  หัวหน้าโครงการ: อ.ดร. วิรัช ทวีปรีดา
  665,000. บาท (23 ต.ค 2553- 22 ต.ค 2554) งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์

7. งานวิจัยตีพิมพ์:

1 **Boontawan, A.**, Stuckey D.C. (2005), Mass Transfer of Terpenes through a Silicone Rubber Membrane in a Liquid-Liquid Contacting System, *Biotechnol Prog*, 21:1680-1687.

2 **Boontawan, A**., Stuckey D.C. (2005), A Membrane Bioreactor for the Biotransformation of α-Pinene Oxide to Isonovalal by Resting Cells of *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 11671, *Appl Microbiol biotechnol*, 69:643-649.

3 **Boontawan, A**., Schausberger, P., Bösch, P., and Friedl, A. (2008) Dehydration of Ethanol/Water Mixture using Pervaporation and Vapor Permeation Technique, *J Appl Membr Sci Technol*, 5:1-7

4 Boontawan, P., Kanchanatawee, S., and **Boontawan A.** (2011) Extractive Fermentation of L-(+)-lactic acid by *Pediococcus pentosaceus* using Electrodeionization (EDI) Technique, *Biochem Eng J,* 54: 192-199

5 Boontawan, P., and **Boontawan A**. (2011) Isolation and characterization of Jatropha oil-degrading *Enterococcus faecalis* and *Burkholderia cenocepacia* W-1 under anaerobic condition, *Afr J Biotechnol*, 10(63): 13841-13851

6 Khunnonkwao, P., Boontawan, P., Haltrich, D., Maischberger, T., and **Boontawan, A**. (2012) Purification of L-(+)-Lactic Acid from Pre-treated Fermentation Broth using Vapor Permeation–Assisted Esterification, *Process Biochem*, **Submitted.**

7 Pimkaew, S., and **Boontawan, A**. (2011) Process Optimization for Motor Fuel Grade Ethanol Production using Hybrid Vapor Permeation and Pressure Swing Adsorption Technique, *Euro J of Sci Res*, 64(4): 644-657

8 Khunnonkwao, P., Ariyawong, C., Lertsiriyothin, W., and **Boontawan, A**. (2012) Purification of D-(-)-Lactic Acid from Fermentation Broth using Nanofiltration, Esterification, Distillation, and Hydrolysis Technique, *Adv Mater Res*, **Accepted.**

9 **Boontawan, A.** (2012) Purification of Succinic Acid from Synthetic Solution using Vapor Permeation-Assisted Esterification Coupled with Reactive Distillation, *Adv Mater Res*, **Accepted.**

10 Champreda, V., Stuckey, C., and **Boontawan, A.** (2012) Separation of Methanol/Water Mixtures from Dilute Aqueous Solutions using Pervaporation Technique, *Adv Mater Res*, **Accepted.**

11 Taweepreda, W., and **Boontawan, A**. (2012) Direct Sequestration of Ethyl Lactate from Fermentation Broth using Vapor Permeation-Assisted Esterification Coupled with Vacuum Fractionation Technique, Sep Purif Technol, ***In Preparation***

12 Samnaknit, W., Kongkaew, A., and Boontawan, A., (2012) Extractive Fermentation of Ethanol using a Vacuum Fractionation Technique, Bioresource Technol, ***In Preparation***

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

8. งานนำเสนอในงานประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ:

1. **Boontawan, A**., Schausberger, P., Bösch, P., Brinkmann, T., and Friedl, A. Dehydration of Ethanol/Water Mixture using Pervaporation and Vapor Permeation Technique. *The 6th Regional Symposium on Membrane Science and Technology 2008,* 13rd-15th August 2008, Phuket, Thailand (นำเสนอด้วยวาจา)
2. **Boontawan, A.**, Schausberger, P., Bösch P., Brinkmann, T., and Friedl, A. Dehydration of Ethanol/Water Mixture using Vapor Permeation Technique. *2008 International Congress on Membranes and Membrane Processes*, 12nd-18th July 2008, Hawaii, United State of America. (นำเสนอแบบโปสเตอร์)
3. Bösch, P., Schausberger, P., **Boontawan, A**., and Friedl, A. Modelling and Process Integration of Membranes for Ethanol Dehydration. *2008 International Congress on Membranes and Membrane Processes*, 12nd-18th July 2008, Hawaii, United State of America. (นำเสนอด้วยวาจา)
4. Panvichit, P., **Boontawan, A.**, and Kanchanatawee, S. Selection of Lactic Acid Bacteria for L-Lactic Acid Fermentation from Cassava Starch. *The 3rd International Conference on Renewable Resources and Biorefineries 2007*, 4th-6th June 2007, Ghent University, Belgium. (นำเสนอแบบโปสเตอร์)
5. Panvichit, P., Kanchanatawee, S. and **Boontawan, A**. Mass transfer characteristic of ethanol from diluted aqueous solution through silicone membranes in a liquid-liquid contacting system. *Membrane Science & Technology 2006*, 26th-29th April 2006, Nangyang Technological University, Singapore. (นำเสนอแบบโปสเตอร์)
6. **Boontawan, A**. and Stuckey, D.C. A Membrane Bioreactor for Biotransformation of Monoterpene. *3rd Regional Symposium on Membrane Science & Technology 2005*, 27th-28th April 2005, Institut Teknologi Bandung, Indonesia. (นำเสนอด้วยวาจา)
7. **Boontawan, A**. Molecular Diffusion in PVA Membrane for Separation Dehydration of EtOH/H2O Mixtures using Vapor Permeation Technique. *Nanotech Insight Conference 2009*, 29th March-2nd April 2009, Barcelona, Spain. (นำเสนอแบบโปสเตอร์)
8. **Boontawan, A**. and Pimkaew, S. Anhydrous ethanol production from fermentation broth using distillation, vapor permeation, and pressure swing adsorption technique. *The 8th International Conference on Membrane Science and Technology 2010*, 29th November-2nd December 2010, Institute Teknologi Bandung, Indonesia. (นำเสนอด้วยวาจา)
9. Molina, S., Lertsiriyothin, W., and **Boontawan, A.** Production and Purification of D-(-)-Lactic Acid from Concentrated Fermentation Broth using Esterification, Distillation and Hydrolysis

Technique. The 4th International Conference on Fermentation Technology for Value Added Agricultrual Products (FerVAAP) Conferene, 29th -31st August 2011, Khon Kaen, Thailand. (นำเสนอด้วยวาจา)

10. Samnaknit, W., Kongkaew, A., and **Boontawan, A.**, Extractive Fermentation of Bio-Ethanol from Concentrated Sweet Sorghum Juice using Vacuum Fractionation Technique, ISSCT co-product workshop: successful utilization of co-product in the sugar industry, 19th-22nd March 2012, Bangkok

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บรรณานุกรม

Baker, R. W. (2004). Membrane Technology and Applications (2nd Edition ed.): John Wiley & Sons, England.

Blackley, D.C. 1997. In Polymer Lactices Science and Technology Second edition Volume 2: Type of lactices. Chapman & Hall: London. 44-55.

Bloomfield, G.F. 1961. Chemical and Structure of Natural Rubber. The Applied Science of Rubber (Naunton, M.le.S.ed.). London : Edward Arnold Ltd., 61.

Chauhan, R. P., and Woodley, J. M. (1997). Increasing the productivity of bioconversion processes. CHEMTECH-WASHINGTON DC-. 27: 26-31.

Durre, P. (2007). Biobutanol: An attractive biofuel. Biotechnology journal. 2: 1525-1534.

Ezeji, T. C., Qureshi, N., and Blaschek, H. P. (2004). Butanol fermentation research: upstream and downstream manipulations. The Chemical Record. 4: 305-314.

Ezeji, T. C., Qureshi, N., and Blaschek, H. P. (2007). Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors. Current Opinion in Biotechnology.18: 220-227.

Ha, S. H., Mai, N. L., and Koo, Y.-M. (2008). Butanol recovery from aqueous solution into ionic liquids by liquid-liquid extraction. Process Biochemistry.

Huang, J., and Meagher, M. M. (2001). Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes. Journal of Membrane Science. 192: 231-242.

Jones, D. T., and Woods, D. R. (1986). Acetone-butanol fermentation revisited. Microbiology and Molecular Biology Reviews. 50: 484.

Lee, S. Y., Park, J. H., Jang, S. H., Nielsen, L. K., Kim, J., and Jung, K. S. (2008). Fermentative butanol production by clostridia. Biotechnol Bioeng. 101: 209-228.

Leung, J. C. Y., and Wang, D. I. C. (1981). Production of acetone and butanol by Clostridium acetobutylicum in continuous culture using free cells and immobilized cells. Proc 2nd World Congr Chem Eng. 1: 348-352.

Liu, F., Liu, L., and Feng, X. (2005). Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation. Separation and Purification Technology. 42: 273-282.

Liu, S. H., Luo, G. S., Wang, Y., and Wang, Y. J. (2003). Preparation of coiled hollow-fiber membrane and mass transfer performance in membrane extraction. Journal of Membrane Science. 215: 203-211.

Lye, G. J., and Woodley, J. M. (1999). Application of in situ product-removal techniques to biocatalytic processes. Trends in Biotechnology. 17: 395-402.

Qureshi, N., and Blaschek, H. P. (1999). Production of acetone butanol ethanol (ABE) by a hyper-producing mutant strain of Clostridium beijerinckii BA101 and recovery by pervaporation. Biotechnology progress. 15: 594-602.

Qureshi, N., and Blaschek, H. P. (2000a). Butanol production using Clostridium beijerinckii BA101 hyper-butanol producing mutant strain and recovery by pervaporation. Applied Biochemistry and Biotechnology. 84: 225-235.

Qureshi, N., and Blaschek, H. P. (2000b). Economics of Butanol Fermentation using Hyper-Butanol Producing Clostridium Beijerinckii BA101. Food and Bioproducts Processing. 78: 139-144.

Qureshi, N., Meagher, M. M., Huang, J., and Hutkins, R. W. (2001). Acetone butanol ethanol (ABE) recovery by pervaporation using silicalite-silicone composite membrane from fed-batch reactor of Clostridium acetobutylicum. Journal of Membrane Science. 187: 93-102.

Qureshi, N., Meagher, M. M., and Hutkins, R. W. (1999). Recovery of butanol from model solutions and fermentation broth using a silicalite/silicone membrane. Journal of Membrane Science. 158: 115-125.

Ramey, D. E. (2007). Butanol: the other alternative fuel. 137-147.

Ranjan, A., and Moholkar, V. S. (2009). Biobutanol: a Viable Gasoline Substitute through ABE Fermentation. Proceeding of international conference on energy and environment.

Roffler, S. R., Blanch, H. W., and Wilke, C. R. (1988). *In situ* extractive fermentation of acetone and butanol. Biotechnology and bioengineering. 31: 135-143.

Sanguasap K., Suteewong T., Saendee P., Buranabunya P. and Tangboriboonrat P. 2005. Composite Natural Rubber Based Latex Particles: a Novel Approach. Polymer 46. 1373–1378.

Schugerl, K. (2000). Integrated processing of biotechnology products. Biotechnology Advances. 18: 581-599.

Tangpakdee Sakdapipanich J., Nawamawati K. and Tanaka Y. 2002. Recovery of Deprotenised Small Rubber Particle from Skim Natural Rubber Latex: Effect of Some Inorganic Salts. Journal of Rubber Research 5(1).

Young, R.J. and Lovell, P.A. 1991. Introduction to Polymers Second edition: Volume 2. Chapman and Hall: London. 88-89.

Zheng, Y. N., Li, L. Z., Xian, M., Ma, Y. J., Yang, J. M., Xu, X., and He, D. Z. (2009). Problems with the microbial production of butanol. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology. 36: 1127-1138.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก:

UNIFAC Method: Estimation of partial vapor pressure in liquid phase.

จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่าระบบ pervaporation นั้นเป็นการใช้ความต่างของความดันเป็นแรงขับดัน (driving force) ในการทำให้เกิด permeate ผ่านชั้นของเยื่อแผ่น โดยทั่ว ๆ ไปแล้วแรงขับดันนี้เกิดขึ้นมาจากผลต่างของค่าศักย์ทางเคมีของสารในด้านของ permeate กับในด้านของสารป้อน (feed) ซึ่งค่าศักย์ทางเคมีนั้นจะบ่งบอกถึงพลังงานภายในของสารเคมีนั้นเนื่องมาจากความต่างกันของความดัน อุณหภูมิ ศักย์ทางไฟฟ้าหรือความเข้มข้นที่อยู่ระหว่างด้านทั้งสองของเยื่อแผ่น ค่าอัตราการถ่ายเทมวลของสาร i (J_i) จะแปรเป็นสัดส่วนโดยตรงกับแรงขับดันระหว่างทั้งสองด้านของเยื่อแผ่น และค่าเพอร์มิแอนซ์ (Q_i) ซึ่งเป็นค่าคงที่ ณ สภาวะแวดล้อมหนึ่ง ๆ ดังสมการ

$$J_i = Q_i \cdot (x_i.\gamma_i.p_i^* - y_i.P_P) \qquad \text{Equation 1}$$

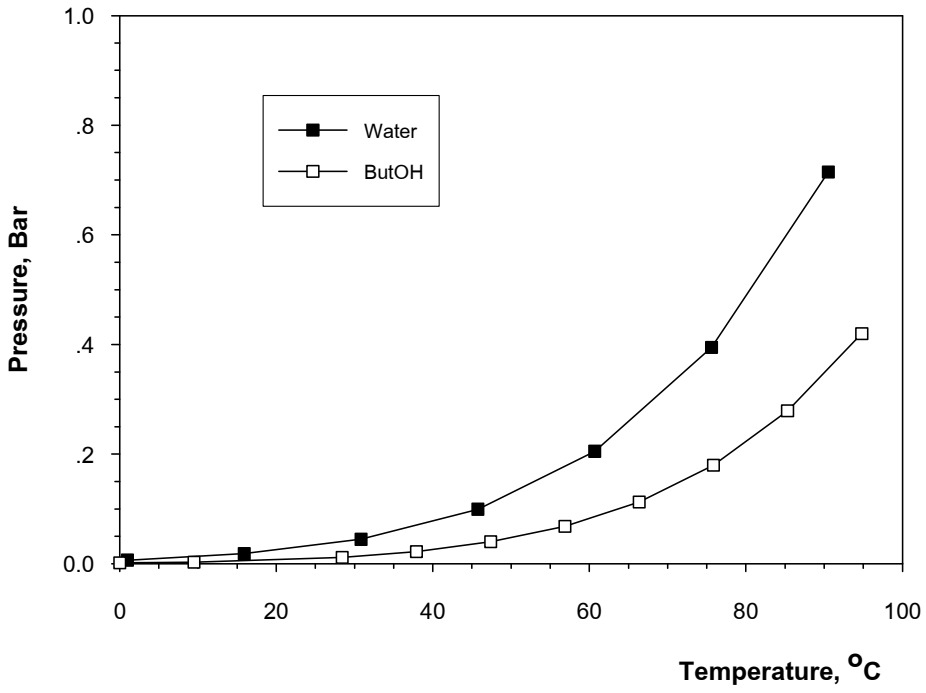
ในที่นี้ Q_i คือค่าเพอร์มิแอนซ์ (permeance) ซึ่งเป็นค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสาร i, x_i คือสัดส่วนโมลของสาร i ในด้านสารป้อน, γ_i คือค่า activity coefficient ของ i ซึ่งสามารถคำนวณโดยใช้สมการ UNIQUAC, p^*_i ค่าความดันไออิ่มตัวของสาร i ซึ่งสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Antoine vapor pressure equation, y_i คือสัดส่วนโมลของสาร i ในด้านเพอร์มิเอท และ P_P คือความดันในด้านของเพอร์มิเอทตามลำดับ.

จากสมการข้างต้นจะเห็นได้ว่าการคำนวณค่า driving force นั้นจะค่อนข้างยุ่งยาก ทั้งนี้เนื่องจากสารป้อนนั้นเป็นของเหลว ดังนั้นจะต้องคำนวณค่าสัดส่วนโมลของความดันไอ (molar partial pressure) ของสารแต่ละตัว (น้ำและบิวทานอล) ซึ่งเป็นผลคูณระหว่างสัดส่วนโมลของสาร i ในของเหลวนั้นกับค่า activity coefficient และค่าความดันไออิ่มตัว โดยตาราง ก: 1 แสดงถึงค่าคงที่ต่าง ๆ สำหรับสมการของอองต่วน (Antoine's equation) ซึ่งเป็นสมการที่ใช้ในการหาค่าความดันไออิ่มตัว (p^*_i) ณ อุณหภูมิ (T) ต่าง ๆ เป็นองศาเซลเซียส ดังแสดงโดยสมการ

$$\log p_i^* = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \qquad \text{Equation 2}$$

ตาราง ก: 1 Pure components parameters of water and butanol: Antoine's equation constants A_i, B_i and C_i

Compound	**Antonie's constants**		
	A_i	**B_i**	**C_i**
Water	7.0436	1636.91	224.92
Butanol	15.3763	3253.99	-88.124



รูปภาพ ก: 1 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอของน้ำและบิวทานอลบริสุทธิ์ ณ อุณหภูมิต่าง ๆ

รูปภาพ **ก: 1** แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอของน้ำและบิวทานอลบริสุทธิ์ (p^*_i) ณ อุณหภูมิต่าง ๆ โดยในที่นี้จะเลือกช่วงของอุณหภูมิไม่เกิน 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่จะทำการทดลองจริง ส่วนการคำนวณหาค่า activity coefficient (γ_i) นั้น สามารถคำนวณได้หลายวิธี เช่น วิธีของ van Larr, Wilson, NRTL, UNIFAC และ UNIQUAC เป็นต้น โดยเฉพาะ UNIFAC ซึ่งได้

ความนิยมมาก โดยอาศัยหลักการพื้นฐานที่ว่าสารผสมทั้งสองชนิดนั้นเป็นสารละลายที่ประกอบขึ้นไปด้วยหน่วยทางโครงสร้างหรือ structure unit ที่เกิดจากการรวมตัวกันขึ้นเป็นโมเลกุลของสารทั้งสองชนิด โดยที่หน่วยทางโครงสร้างนี้จะถูกเรียกว่า subgroup ดังแสดงตัวอย่างไว้ในตาราง ก: 2

ตาราง ก: 2 ตัวอย่างของค่าตัวแปรต่าง ๆ ของ subgroup สำหรับวิธี UNIFAC

Group number		Name	R_k	Q_k	Examples of molecules and their constituent
Main	k				groups, (number)k
1	**1**	**CH_3**	**0.9011**	**0.848**	***n*-Butane: (2)1, (2)2**
	2	**CH_2**	**0.6744**	**0.540**	**Hexane: (2)1, (4)2**
	3	CH	0.4469	0.228	Isobutane: (3)1, (1)3
	4	C	0.2195	0.000	2,2-Dimethylpropane: (4)1, (1)4
2	5	CH_2=CH	1.3454	1.176	3-Methyl-1-hexene: (2)1, (2)2, (1)3, (1)5
	6	CH=CH	1.1167	0.867	Hexene-2: (2)1, (2)2, (1)6
	7	CH_2=C	1.1173	0.988	2-Methyl-1-butene: (2)1, (1)2, (1)7
	8	CH=C	0.8886	0.676	2-Methyl-2-butene: (3)1, (1)8
3	9	ACH	0.5313	0.400	Benzene: (6)9
	10	AC	0.3652	0.120	Styrene: (1)5, (5)9, (1)10
4	11	$ACCH_3$	1.2663	0.968	Toluene: (5)9, (1)11
	12	$ACCH_2$	1.0396	0.660	Ethylbenzene: (1)1, (5)9 , (1)12
	13	ACCH	0.8121	0.348	Cumene: (2)1, (5)9, (1)13
5	**14**	**OH**	**1.0000**	**1.200**	**Butanol: (1)1, (3)2, (1)14**
6	15	CH_3OH	1.4311	1.432	Methanol: (1)15
7	**16**	**H_2O**	**0.9200**	**1.400**	**Water: (1)16**
8	17	ACOH	0.8952	0.680	Phenol: (5)9, (1)17
9	18	CH_3CO	1.6724	1.488	Methylethylketone: (1)1, (1)2, (1)18
	19	CH_2CO	1.4457	1.480	Ethylphenylketone: (1)1, (1)19, (5)9, (1)10
10	20	CHO	0.9980	0.948	Hexanal: (1)1, (4)2, (1)20
11	21	CH_3COO	1.9031	1.728	Butyl acetate: (1)1, (3)2, (1)21
	22	CH_2COO	1.6764	1.420	Methyl propionate: (2)1, (1)22
12	23	HCOO	1.2420	1.188	Ethyl formate: (1)1, (1)2, (1)23

สำหรับตาราง ก: 2 นั้น จะใช้ดัชนีตัวเลข (k) ในการระบุหน่วยโครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ รวมถึงค่า relative volume (R_k) และค่า relative surface area (Q_k) ของหน่วยโครงสร้างนั้น ๆ ด้วย สำหรับค่า activity coefficient นั้น ไม่เพียงแต่ขึ้นอยู่กับค่า R_k และ Q_k ซึ่งเป็นคุณสมบัติของหน่วยโครงสร้างเพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นอยู่กับปฏิสัมพันธ์ระหว่างหน่วยโครงสร้างอีกด้วย

$$\ln\gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i\left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln\frac{J_i}{L_i}\right) \qquad \text{Equation 3}$$

$$\ln\gamma_i^R = q_i\left[1 - \sum_k\left(\theta_k\frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki}\ln\frac{\beta_{ik}}{s_k}\right)\right] \qquad \text{Equation 4}$$

ค่า J_i และ ค่า L_i นั้น สามารถหาได้จากสมการ

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \qquad \text{Equation 5}$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \qquad \text{Equation 6}$$

นอกจากนี้แล้วตัวแปรอื่น ๆ สามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \qquad \text{Equation 7}$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \qquad \text{Equation 8}$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \qquad \text{Equation 9}$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi}\tau_{mk} \qquad \text{Equation 10}$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \qquad \text{Equation 11}$$

$$s_k = \sum_m e_m \tau_{mk} \qquad \text{Equation 12}$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T} \qquad \text{Equation 13}$$

สัญลักษณ์ตัวห้อยต่าง ๆ นั้น แสดงได้ดังนี้ i หมายถึงสารที่เรากำลังพิจารณา, j คือดัชนีในการนับสำหรับทุกสาร, k คือหน่วยโครงสร้าง, m คือดัชนีในการนับสำหรับทุกหน่วยโครงสร้าง และ $\nu_k^{(i)}$ หมายถึงจำนวนของหน่วยโครงสร้างของรูปแบบ k ในโมเลกุลของสาร i ตามลำดับ ส่วนค่าตัวแปรของหน่วยโครงสร้าง R_k และ Q_k รวมถึงตัวแปรปฏิสัมพันธ์ระหว่างกลุ่ม (a_{mk}) นั้นสามารถหาได้จากตาราง ของภาคผนวก 2

ตัวอย่างการคำนวณ

- จงแสดงวิธีคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีของบิวทานอล (γ_1) และน้ำ (γ_2) เมื่อ $x_1 = 0.0019$ และ $x_2 = 0.9981$ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 343.15 K

วิธีทำ - หน่วยโครงสร้างที่เกี่ยวของระบบผสมของสารทั้งสองชนิดคือ

CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH (1)/H_2O (2)

- จากตาราง ก: 2 ซึ่งแสดงสมบัติต่าง ๆ ของหน่วยโครงสร้าง UNIFAC เมื่อพิจารณาถึงสมบัติของบิวทานอลและน้ำแล้ว สามารถสรุปได้ดังนี้

Group number		Name	R_k	Q_k	$\nu_k^{(i)}$	
Main	k				(1)	(2)
1	1	CH_3	0.9011	0.848	1	0
1	2	CH_2	0.6744	0.540	3	0
5	14	OH	1.0000	1.200	1	0
7	16	H_2O	0.9200	1.400	0	1

จากสมการที่ 7 สามารถหาค่าของ r_1 ได้ดังนี้

$r_1 = 1(0.9011) + 3(0.6744) + 1(1) + 0(0.9200) = 3.924$

เช่นเดียวกันกับค่า $r_2 = 0.920$

จากสมการที่ 8, ค่าของ q_1 และ q_2 สามารถคำนวณได้ดังนี้

$q_1 = 3.668$, $q_2 = 1.4000$ ตามลำดับ ,

ค่าของ r_i และ q_i เป็นค่าที่เกี่ยวข้องโดยตรงกับโมเลกุลของสารนั้น ๆ โดยไม่ขึ้นอยู่กับสัดส่วนโมล ในสารละลาย เมื่อทำการแทนค่าดังกล่าวในสมการที่ 9 จะได้ค่าของ e_{ki} ดังต่อไปนี้

subgroups	***k***	R_k	Q_k	v_{ki}		e_{ki}	
				[1]	**[2]**	**[1]**	**[2]**
CH_3	1	0.9011	0.848	1	0	0.231	0.000
CH_2	2	0.6744	0.540	3	0	0.442	0.000
OH	14	1.0000	1.200	1	0	0.327	0.000
H_2O	16	0.9200	1.400	0	1	0.000	1.000

ตัวแปรปฏิสัมพันธ์ระหว่างกลุ่ม (a_{mk}) สามารถหาได้จากตารางภาคผนวก ข

	a_{mk}			
m	**1(1)**	**2(1)**	**14(5)**	**16(7)**
1(1)	0	0	986.5	476.4
2(1)	0	0	986.5	476.4
14(5)	156.4	156.4	0	84.0
16(7)	300.0	300.0	-229.1	0

แทนค่าเหล่านี้ลงในสมการที่ 13 เพื่อหาค่า τ_{mk}, โดยมีอุณหภูมิ T = 343.15 K

	τ_{mk}			
m	**1**	**2**	**14**	**16**
1(1)	1	1	0.056	0.249
2(1)	1	1	0.056	0.249
14(5)	0.634	0.634	1	0.783
16(7)	0.417	0.417	1.95	1

ค่า β_{ik} สามารถหาได้โดยใช้สมการที่ 10

	β_{ik}			
i	**1**	**2**	**14**	**16**
[1]	0.88	0.88	0.365	0.424
[2]	0.417	0.417	1.95	1

จากนั้นคำนวณหาค่า θ_{ik} โดยใช้สมการที่ 11

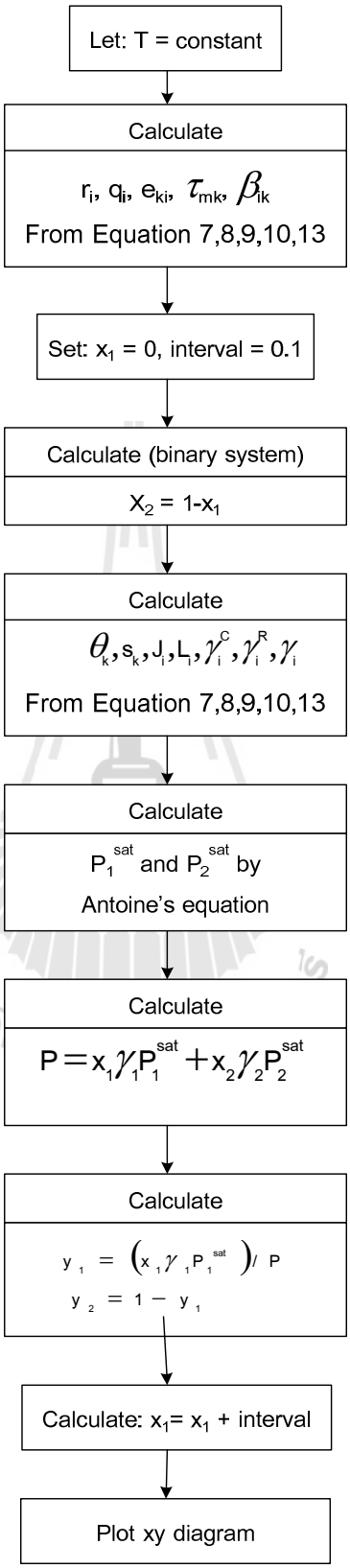
θ_1 = 0.268, θ_2 = 0.325, θ_{14} = 0.266 และ θ_{16} = 0.141

และสมการที่ 12 :

s_1 = 0.887, s_2 = 0.887, s_{14} = 0.379, and s_{16} = 0.482

ค่าสัมประสิทธิแอคติวีตีของบิวทานอลและน้ำสามารถสรุปได้ดังตาราง

i	**[1]**	**[2]**
$\ln\gamma_i^C$	0.749	1.4×10^{-5}
$\ln\gamma_i^R$	1.913	3.6×10^{-5}
$\ln\gamma_i$ (= $\ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R$)	2.663	5.0×10^{-5}
γ_i	14.33	1



รูปภาพ ก: 2 แผนภูมิแสดงขั้นตอนการคำนวณ activity coefficient ณ ความเข้มข้นต่าง ๆ

ภาคผนวก ข

UNIFAC-VLE Interaction Parameters, a_{mk}, in Kelvins

i	j	a_{mk}	i	j	a_{mk}	i	j	a_{mk}	i	j	a_{mk}	i	j	a_{mk}
1	1	0.0000	1	7	1318.0	1	16	206.60	11	25	442.40	1	39	485.30
2	1	-35.360	2	7	270.60	2	16	61.110	12	25	24.280	2	39	-70.450
3	1	-11.120	3	7	903.80	3	16	90.490	13	25	134.80	3	39	245.60
4	1	-69.700	4	7	5695.0	4	16	23.500	14	25	30.050	4	39	5629.0
5	1	156.40	5	7	353.50	5	16	-323.00	15	25	-18.930	5	39	-143.90
6	1	16.510	6	7	-181.00	6	16	53.900	16	25	-181.90	6	39	-172.40
7	1	300.00	7	7	0.0000	7	16	304.00	17	25	617.50	7	39	319.00
8	1	275.80	8	7	-601.80	9	16	-169.00	18	25	-2.17	9	39	-61.700
9	1	26.76	9	7	472.50	11	16	-196.70	19	25	-4.6240	10	39	-268.80
10	1	505.70	10	7	480.80	13	16	5422.3	20	25	-79.080	11	39	85.330
11	1	114.80	11	7	200.80	14	16	-41.110	21	25	153.00	12	39	308.90
12	1	329.30	12	7	124.63	15	16	-189.20	22	25	223.10	13	39	254.80
13	1	83.360	13	7	-314.70	16	16	0.0000	23	25	192.10	14	39	-164.00
14	1	-30.480	14	7	-330.48	17	16	-24.46	24	25	-75.970	15	39	-255.22
15	1	65.330	15	7	-448.20	19	16	-446.86	25	25	0.0000	16	39	22.050
16	1	-83.980	16	7	-598.80	21	16	151.38	26	25	132.90	17	39	-334.40
17	1	1139.0	17	7	-341.60	22	16	-141.40	27	25	-123.10	19	39	-151.50
18	1	-101.60	18	7	-332.90	23	16	-293.70	33	25	-185.30	20	39	-228.00
19	1	24.820	19	7	242.80	24	16	316.90	35	25	-334.12	21	39	6.57
20	1	315.30	20	7	-66.170	25	16	2951.0	39	25	-374.16	22	39	-160.28
21	1	91.460	21	7	698.20	35	16	-257.2	40	25	33.95	24	39	498.60
22	1	34.010	22	7	708.70	38	16	116.50	41	25	1107.0	25	39	5143.14
23	1	36.700	23	7	826.76	39	16	-185.20	44	25	161.50	26	39	-223.10
24	1	-78.450	24	7	1201.0	1	17	920.70	47	25	7.0820	29	39	78.920
25	1	106.80	25	7	-274.50	2	17	749.30	1	26	661.50	31	39	302.20
26	1	-32.690	26	7	417.90	3	17	648.20	2	26	357.50	33	39	336.25

27	1	5541.0	27	7	360.70	4	17	664.20	3	26	168.00	34	39	-119.80
28	1	-52.650	28	7	1081.0	5	17	-52.390	4	26	3629.0	35	39	-97.710
29	1	-7.4810	30	7	23.480	6	17	489.70	5	26	256.50	36	39	-8.8040
30	1	-25.310	31	7	-137.40	7	17	459.00	6	26	75.140	37	39	255.00
31	1	140.00	33	7	79.18	8	17	-305.50	7	26	220.60	38	39	-110.65
32	1	128.00	35	7	-240.00	9	17	6201.0	9	26	137.50	39	39	0.0000
33	1	-31.520	36	7	386.60	11	17	475.50	11	26	-81.130	40	39	55.800
34	1	-72.880	39	7	-287.10	13	17	-46.39	13	26	95.180	41	39	-28.650
35	1	50.490	41	7	284.40	14	17	-200.70	19	26	-0.5150	1	40	-2.8590
36	1	-165.90	42	7	180.20	15	17	138.54	21	26	32.730	2	40	449.40
37	1	47.410	44	7	832.20	16	17	287.43	22	26	108.90	3	40	22.670
38	1	-5.1320	46	7	-509.30	17	17	0.0000	24	26	490.90	4	40	-245.39
39	1	-31.950	47	7	-205.70	18	17	117.40	25	26	132.70	13	40	-172.51
40	1	147.30	49	7	-384.30	19	17	777.40	26	26	0.0000	25	40	309.58
41	1	529.00	52	7	627.39	20	17	493.80	27	26	-85.120	38	40	-117.20
42	1	-34.360	1	8	1333.0	21	17	429.70	28	26	277.80	39	40	-5.5790
43	1	110.20	2	8	526.10	22	17	140.80	31	26	481.30	40	40	0.0000
44	1	13.890	3	8	1329.0	24	17	898.20	32	26	64.280	45	40	-32.170
45	1	30.740	4	8	884.90	25	17	334.90	33	26	125.30	1	41	387.10
46	1	27.970	5	8	-259.70	27	17	134.90	34	26	174.40	2	41	48.330
47	1	-11.920	6	8	-101.70	31	17	192.30	37	26	379.40	3	41	103.50
48	1	39.930	7	8	324.50	39	17	343.70	39	26	223.60	4	41	69.260
49	1	-23.610	8	8	0.0000	41	17	-22.100	41	26	-124.70	5	41	190.30
50	1	-8.4790	9	8	-133.1	1	18	287.77	45	26	844.00	6	41	165.70
52	1	245.21	10	8	-155.60	2	18	280.50	50	26	176.30	7	41	-197.50
1	2	86.020	11	8	-36.720	3	18	-4.4490	1	27	543.00	8	41	-494.20
2	2	0.0000	12	8	-234.25	4	18	52.800	3	27	194.90	9	41	-18.800
3	2	3.4460	13	8	-178.5	5	18	170.00	4	27	4448.0	10	41	-275.50
4	2	-113.60	14	8	-870.8	6	18	580.50	5	27	157.10	11	41	560.20
5	2	457.00	17	8	-253.10	7	18	459.00	6	27	457.88	12	41	-70.240
6	2	-12.520	18	8	-341.60	8	18	-305.50	7	27	399.50	13	41	417.00
7	2	496.10	20	8	-11.000	9	18	7.3410	8	27	-413.48	15	41	-38.770

8	2	217.50	22	8	1633.5	11	18	-0.13	9	27	548.50	17	41	-89.420
9	2	42.920	24	8	10000	12	18	-233.40	13	27	155.11	19	41	120.30
10	2	56.300	25	8	622.30	13	18	213.20	17	27	-139.30	20	41	-337.00
11	2	132.10	27	8	815.12	15	18	431.49	18	27	2845.0	21	41	63.670
12	2	110.40	28	8	1421.0	17	18	89.700	21	27	86.200	22	41	-96.870
13	2	26.510	31	8	838.40	18	18	0.0000	24	27	534.70	23	41	255.80
14	2	1.1630	41	8	-167.30	19	18	134.30	25	27	2213.0	24	41	256.50
15	2	-28.700	44	8	-234.70	20	18	-313.50	26	27	533.20	25	41	-145.10
16	2	-25.380	50	8	810.50	22	18	587.30	27	27	0.0000	26	41	248.40
17	2	2000.0	1	9	476.40	23	18	18.980	32	27	2448.0	28	41	469.80
18	2	-47.630	2	9	182.60	24	18	368.50	33	27	4288.0	30	41	43.370
19	2	-40.620	3	9	25.770	25	18	20.18	1	28	153.60	31	41	347.80
20	2	1264.0	4	9	-52.100	27	18	2475.0	2	28	76.302	32	41	68.550
21	2	40.250	5	9	84.000	33	18	-42.710	3	28	52.070	33	41	-195.10
22	2	-23.500	6	9	23.390	37	18	281.60	4	28	-9.4510	35	41	153.70
23	2	51.060	7	9	-195.40	38	18	159.80	5	28	488.90	36	41	423.40
24	2	160.90	8	9	-356.10	50	18	221.40	6	28	-31.090	37	41	730.80
25	2	70.320	9	9	0.0000	1	19	597.00	7	28	887.10	39	41	72.310
26	2	-1.9960	10	9	128.00	2	19	336.90	8	28	8484.0	41	41	0.0000
28	2	16.620	11	9	372.20	3	19	212.50	9	28	216.10	47	41	101.2
30	2	82.640	12	9	385.40	4	19	6096.0	11	28	183.00	1	42	-450.40
33	2	174.60	13	9	191.10	5	19	6.7120	13	28	140.90	3	42	-432.30
34	2	41.380	15	9	394.60	6	19	53.280	19	28	230.90	4	42	683.30
35	2	64.070	16	9	225.30	7	19	112.60	21	28	450.10	5	42	-817.70
36	2	573.00	17	9	-450.30	9	19	481.70	23	28	116.60	7	42	-363.80
37	2	124.20	18	9	29.100	10	19	-106.4	24	28	132.20	9	42	-588.90
38	2	-131.70	19	9	-287.50	11	19	494.60	26	28	320.20	13	42	1338.0
39	2	249.00	20	9	-297.80	12	19	-47.250	28	28	0.0000	14	42	-664.40
40	2	62.400	21	9	286.30	13	19	-18.510	32	28	-27.450	15	42	448.10
41	2	1397.0	22	9	82.860	14	19	358.90	37	28	167.90	20	42	169.30
44	2	-16.110	23	9	552.10	15	19	147.10	41	28	885.50	42	42	0.0000
46	2	9.7550	24	9	372.00	16	19	1255.10	1	29	184.40	43	42	745.30

47	2	132.40	25	9	518.40	17 19	-281.60	3 29	-10.430	1 43	252.70
48	2	543.60	26	9	-142.60	18 19	-169.70	4 29	393.60	3 43	238.90
49	2	161.10	27	9	-101.50	19 19	0.0000	5 29	147.50	4 43	355.50
52	2	384.45	28	9	303.70	20 19	92.07	6 29	17.500	5 43	202.70
1	3	61.130	29	9	160.60	21 19	54.320	9 29	-46.280	14 43	275.90
2	3	38.810	30	9	317.50	22 19	258.60	12 29	103.90	15 43	-1327.0
3	3	0.0000	31	9	135.40	23 19	74.040	13 29	-8.5380	20 43	127.20
4	3	-146.80	32	9	138.00	24 19	492.00	14 29	-70.140	24 43	233.10
5	3	89.600	33	9	-142.60	25 19	363.50	19 29	0.46040	42 43	-2166.0
6	3	-50.000	34	9	443.60	26 19	0.28270	21 29	59.020	43 43	0.0000
7	3	362.30	35	9	110.40	28 19	335.70	29 29	0.0000	1 44	220.30
8	3	25.340	36	9	114.55	29 19	161.00	35 29	85.700	2 44	86.460
9	3	140.10	37	9	-40.900	31 19	169.60	39 29	-71.000	3 44	30.040
10	3	23.390	39	9	97.040	33 19	136.90	44 29	-274.10	4 44	46.380
11	3	85.840	41	9	123.40	34 19	329.10	48 29	6.9710	5 44	-504.20
12	3	18.12	42	9	992.40	36 19	-42.310	1 30	354.55	7 44	-452.20
13	3	52.130	47	9	156.40	37 19	335.20	2 30	262.90	8 44	-659.00
14	3	-44.850	50	9	278.80	39 19	150.60	3 30	-64.690	23 44	-35.680
15	3	-22.310	1	10	677.00	41 19	-61.600	4 30	48.490	25 44	-209.7
16	3	-223.90	2	10	448.80	47 19	119.20	5 30	-120.50	29 44	1004.0
17	3	247.50	3	10	347.30	1 20	663.50	6 30	-61.76	31 44	-262.00
18	3	31.870	4	10	586.60	2 20	318.90	7 30	188.00	38 44	26.350
19	3	-22.970	5	10	-203.60	3 20	537.40	9 30	-163.70	44 44	0.0000
20	3	62.320	6	10	306.40	4 20	872.30	11 30	202.30	1 45	-5.8690
21	3	4.6800	7	10	-116.00	5 20	199.00	13 30	170.10	3 45	-88.110
22	3	121.30	8	10	-271.10	6 20	-202.00	20 30	-208.90	5 45	72.960
23	3	288.50	9	10	-37.360	7 20	-14.090	21 30	65.56	6 45	-52.100
24	3	-4.7000	10	10	0.0000	8 20	408.90	22 30	149.56	26 45	-218.90
25	3	-97.270	11	10	-185.10	9 20	669.40	23 30	-64.380	40 45	111.80
26	3	10.380	12	10	-236.50	10 20	497.50	24 30	546.70	45 45	0.0000
27	3	1824.0	13	10	-7.8380	11 20	660.20	30 30	0.0000	1 46	390.90
28	3	21.500	19	10	224.66	12 20	-268.10	37 30	82.640	2 46	200.20

29	3	28.410	20	10	-165.50	13	20	664.60	41	30	-64.280	5	46	-382.70
30	3	157.30	21	10	-47.510	17	20	-396.00	1	31	3025.0	7	46	835.60
31	3	221.40	22	10	190.60	18	20	-153.70	3	31	210.40	20	46	-322.30
32	3	58.680	23	10	242.80	19	20	205.27	4	31	4975.0	46	46	0.0000
33	3	-154.20	32	10	245.90	20	20	0.0000	5	31	-318.90	1	47	553.30
34	3	-101.12	34	10	-55.87	21	20	519.10	6	31	-119.20	2	47	268.10
35	3	-2.5040	36	10	354.00	22	20	543.30	7	31	12.720	3	47	333.30
36	3	-123.60	37	10	183.80	23	20	504.20	8	31	-687.10	4	47	421.90
37	3	395.80	39	10	13.890	24	20	631.00	9	31	71.46	5	47	-248.30
38	3	-237.20	41	10	577.50	25	20	993.40	11	31	-101.70	7	47	139.60
39	3	-133.90	1	11	232.10	30	20	570.60	13	31	-20.110	9	47	37.540
40	3	140.60	2	11	37.850	32	20	616.60	15	31	939.07	11	47	151.80
41	3	317.60	3	11	5.9940	33	20	5256.0	17	31	0.10040	19	47	16.230
42	3	787.90	4	11	5688.0	35	20	-180.20	19	31	177.50	22	47	361.10
43	3	234.40	5	11	101.10	37	20	898.20	26	31	139.80	24	47	423.10
44	3	-23.880	6	11	-10.720	39	20	-97.770	31	31	0.0000	25	47	434.10
45	3	167.90	7	11	72.870	41	20	1179.0	35	31	535.80	31	47	-353.50
47	3	-86.880	8	11	-449.40	42	20	2450.0	39	31	-191.70	47	47	0.0000
49	3	142.90	9	11	-213.70	43	20	2496.0	41	31	-264.30	1	48	187.00
50	3	23.930	10	11	-110.30	46	20	-70.250	44	31	262.00	2	48	-617.00
52	3	47.05	11	11	0.0000	1	21	35.930	47	31	515.80	6	48	37.630
1	4	76.500	12	11	1167.0	2	21	-36.870	1	32	335.80	23	48	565.90
2	4	74.150	13	11	461.30	3	21	-18.810	3	32	113.30	24	48	63.950
3	4	167.00	15	11	136.00	4	21	-114.10	4	32	259.00	29	48	-18.270
4	4	0.0000	16	11	2889.0	5	21	75.620	5	32	313.50	37	48	2429.0
5	4	25.820	17	11	-294.80	6	21	-38.320	6	32	212.10	48	48	0.0000
6	4	-44.500	18	11	8.87	7	21	325.40	9	32	53.590	1	49	216.10
7	4	377.60	19	11	-266.60	9	21	-191.70	10	32	117.00	2	49	62.560
8	4	244.20	20	11	-256.30	10	21	751.90	11	32	148.30	3	49	-59.580
9	4	365.80	21	11	35.380	11	21	-34.740	13	32	-149.50	4	49	-203.60
10	4	106.00	22	11	-132.90	13	21	301.10	20	32	228.40	5	49	104.70
11	4	-170.00	23	11	176.50	14	21	-82.920	21	32	2.22	6	49	-59.400

12	4	428.00	24	11	129.50	16	21	-182.91	22	32	177.60	7	49	407.90
13	4	65.690	25	11	-171.1	17	21	287.00	23	32	86.400	49	49	0.0000
14	4	296.40	26	11	129.3	19	21	4.9330	24	32	247.80	1	50	92.990
15	4	223.00	28	11	243.80	20	21	13.410	26	32	304.30	3	50	-39.160
16	4	109.90	30	11	-146.30	21	21	0.0000	27	32	2990.0	4	50	184.90
17	4	762.80	31	11	152.00	22	21	-84.530	28	32	292.70	5	50	57.650
18	4	49.800	32	11	21.920	23	21	-157.10	32	32	0.0000	6	50	-46.010
19	4	-138.40	33	11	24.370	24	21	11.800	33	32	37.10	8	50	1005.0
20	4	89.860	34	11	-111.45	25	21	-129.70	41	32	288.10	9	50	-162.60
21	4	122.90	35	11	41.570	26	21	113.00	1	33	479.50	18	50	-136.60
22	4	140.80	36	11	175.50	27	21	1971.0	2	33	183.80	24	50	108.50
23	4	69.900	37	11	611.30	28	21	-73.090	3	33	261.30	26	50	-4.5650
24	4	134.70	39	11	-82.120	29	21	-27.940	4	33	210.00	1	52	808.59
25	4	402.50	41	11	-234.90	30	21	-39.46	5	33	202.10	2	52	200.94
26	4	-97.050	47	11	-3.4440	32	21	179.25	6	33	106.30	3	52	360.82
27	4	-127.80	1	12	507.00	33	21	-262.30	7	33	777.10	4	52	233.51
28	4	40.680	2	12	333.50	37	21	383.20	9	33	245.20	5	52	215.81
29	4	19.560	3	12	287.10	39	21	-55.21	11	33	18.880	6	52	150.02
30	4	128.80	4	12	197.80	41	21	182.20	12	33	298.13	7	52	-255.63
31	4	150.60	5	12	267.80	1	22	53.760	13	33	-202.30	24	52	585.19
32	4	26.410	6	12	179.70	2	22	58.550	18	33	-60.780	56	1	-20.31
33	4	1112.0	7	12	233.87	3	22	-144.40	19	33	-62.170	56	3	-106.7
34	4	614.52	8	12	-32.52	4	22	-111.00	20	33	-95.000	56	4	568.47
35	4	-143.20	9	12	-190.40	5	22	65.280	21	33	344.40	56	5	284.28
36	4	397.40	10	12	766.00	6	22	-102.50	22	33	315.90	56	7	401.20
37	4	419.10	11	12	-241.80	7	22	370.40	23	33	168.80	56	9	106.21
38	4	-157.30	12	12	0.0000	8	22	517.27	24	33	146.60	56	24	-108.37
39	4	-240.20	13	12	457.30	9	22	-130.30	25	33	593.40	56	25	5.76
40	4	839.83	18	12	554.40	10	22	67.520	26	33	10.170	56	27	-272.01
41	4	615.80	19	12	99.370	11	22	108.90	27	33	-124.00	56	38	107.84
42	4	191.60	20	12	193.90	12	22	31.00	32	33	6.37	56	39	-33.93
43	4	221.80	22	12	80.99	13	22	137.80	33	33	0.0000	1	56	153.72

44	4	6.2140	23	12	235.60	16	22	-73.850	35	33	-111.20	3	56	174.35
47	4	-19.450	24	12	351.90	17	22	-111.0	37	33	322.42	4	56	-280.90
49	4	274.10	25	12	383.30	18	22	-351.60	39	33	-176.26	5	56	147.97
50	4	2.8450	29	12	201.50	19	22	-152.70	41	33	627.70	7	56	580.28
52	4	347.13	33	12	-92.26	20	22	-44.700	1	34	298.90	9	56	179.74
1	5	986.50	37	12	134.50	21	22	108.30	2	34	31.140	24	56	127.16
2	5	524.10	39	12	-116.70	22	22	0.0000	3	34	154.26	25	56	8.48
3	5	636.10	41	12	65.370	23	22	0.0000	4	34	-152.55	27	56	1742.53
4	5	803.20	1	13	251.50	24	22	17.970	5	34	727.80	38	56	117.59
5	5	0.0000	2	13	214.50	25	22	-8.3090	6	34	-119.10	39	56	39.84
6	5	249.10	3	13	32.140	26	22	-9.6390	9	34	-246.60	53	1	21.49
7	5	-229.10	4	13	213.10	30	22	-116.21	10	34	2.21	53	2	-2.80
8	5	-451.60	5	13	28.060	32	22	-40.820	11	34	71.48	53	3	344.42
9	5	164.50	6	13	-128.60	33	22	-174.50	13	34	-156.57	53	4	510.32
10	5	529.00	7	13	540.50	35	22	-215.00	19	34	-203.00	53	5	244.67
11	5	245.40	8	13	-162.9	37	22	301.90	26	34	-27.700	53	6	163.76
12	5	139.40	9	13	-103.60	39	22	397.24	34	34	0.0000	53	7	833.21
13	5	237.70	10	13	304.10	41	22	305.40	37	34	631.50	53	9	569.18
14	5	-242.80	11	13	-235.70	47	22	-194.70	39	34	6.6990	53	10	-1.25
15	5	-150.00	12	13	-234.0	1	23	24.900	1	35	526.50	53	11	-38.40
16	5	28.600	13	13	0.0000	2	23	-13.990	2	35	179.00	53	12	69.70
17	5	-17.400	14	13	222.10	3	23	-231.90	3	35	169.90	53	13	-375.60
18	5	-132.30	15	13	-56.080	4	23	-80.250	4	35	4284.0	53	20	600.78
19	5	185.40	16	13	-194.10	5	23	-98.120	5	35	-202.10	53	21	291.10
20	5	-151.00	17	13	285.36	6	23	-139.40	6	35	-399.30	53	23	-286.26
21	5	562.20	18	13	-156.10	7	23	353.70	7	35	-139.00	53	24	-52.93
22	5	527.60	19	13	38.810	9	23	-354.60	9	35	-44.580	53	37	177.12
23	5	742.10	20	13	-338.50	10	23	-483.70	11	35	52.080	1	53	408.30
24	5	856.30	21	13	225.40	11	23	-209.70	13	35	128.80	2	53	219.9
25	5	325.70	22	13	-197.70	12	23	-126.20	14	35	874.19	3	53	171.49
26	5	261.60	23	13	-20.930	13	23	-154.30	16	35	243.10	4	53	-184.68
27	5	561.60	24	13	113.90	16	23	-352.90	20	35	-463.60	5	53	6.39

28	5	609.80	25 13	-25.150	18 23	-114.70	22 35	215.00	6 53 98.2
29	5	461.60	26 13	-94.490	19 23	-15.620	23 35	363.70	7 53 -144.77
30	5	521.60	27 13	220.66	20 23	39.630	24 35	337.70	9 53 -288.94
31	5	267.60	28 13	112.40	21 23	249.20	25 35	1337.37	10 53 79.71
32	5	501.30	29 13	63.710	22 23	0.0000	29 35	31.660	11 53 36.34
33	5	524.90	30 13	-87.310	23 23	0.0000	31 35	-417.20	12 53 -77.96
34	5	68.950	31 13	9.2070	24 23	51.900	33 35	32.900	13 53 567.00
35	5	-25.870	32 13	476.60	25 23	-0.22660	35 35	0.0000	20 53 12.55
36	5	389.30	33 13	736.40	28 23	-26.060	39 35	136.60	21 53 -127.9
37	5	738.90	34 13	173.77	30 23	48.480	41 35	-29.340	23 53 165.67
38	5	649.70	35 13	-93.510	32 23	21.760	1 36	689.00	24 53 291.87
39	5	64.160	37 13	-217.90	33 23	-46.800	2 36	-52.870	37 53 -127.06
41	5	88.630	38 13	167.10	35 23	-343.60	3 36	383.90	54 1 272.82
42	5	1913.0	39 13	-158.20	37 23	-149.80	4 36	-119.20	54 2 569.71
43	5	84.850	40 13	278.15	41 23	-193.00	5 36	74.270	54 3 165.18
44	5	796.90	41 13	-247.80	44 23	-196.20	6 36	-5.2240	54 4 369.89
45	5	794.40	42 13	448.50	48 23	-363.10	7 36	160.80	54 9 -62.02
46	5	394.80	1 14	391.50	1 24	104.30	9 36	-63.5	54 11 -229.01
47	5	517.50	2 14	240.90	2 24	-109.70	10 36	-339.20	54 13 -196.59
49	5	-61.200	3 14	161.70	3 24	3.0000	11 36	-28.610	54 18 100.25
50	5	682.50	4 14	19.020	4 24	-141.30	19 36	81.570	54 20 472.04
52	5	72.19	5 14	83.020	5 24	143.10	24 36	369.50	54 24 196.73
1	6	697.20	6 14	359.30	6 24	-44.760	36 36	0.0000	54 28 434.32
2	6	787.60	7 14	48.890	7 24	497.50	37 36	837.20	54 32 313.14
3	6	637.35	8 14	-832.97	8 24	1827.0	39 36	5.1500	54 41 -244.59
4	6	603.25	13 14	-78.360	9 24	-39.200	41 36	-53.910	1 54 718.01
5	6	-137.10	14 14	0.0000	11 24	54.570	1 37	-4.1890	2 54 -677.25
6	6	0.0000	15 14	127.40	12 24	179.70	2 37	-66.460	3 54 272.33
7	6	289.60	16 14	38.890	13 24	47.670	3 37	-259.10	4 54 9.63
8	6	-265.20	17 14	-15.070	14 24	-99.810	4 37	-282.50	9 54 91.01
9	6	108.70	19 14	-157.30	15 24	71.230	5 37	225.80	11 54 446.90
10	6	-340.20	21 14	131.20	16 24	-262.00	6 37	33.470	13 54 102.21

11	6	249.63	24 14	261.10	17 24	882.00	9 37	-34.570	18 54	98.82
12	6	227.80	25 14	108.50	18 24	-205.30	10 37	172.40	20 54	-60.07
13	6	238.40	29 14	106.70	19 24	-54.860	11 37	-275.20	24 54	532.73
14	6	-481.70	35 14	-366.51	20 24	183.40	12 37	-11.400	28 54	684.78
15	6	-370.30	39 14	49.700	21 24	62.420	13 37	240.20	32 54	190.81
16	6	-406.80	42 14	961.80	22 24	56.330	18 37	160.70	41 54	-100.53
17	6	-118.10	43 14	-125.20	23 24	-30.100	19 37	-55.770	55 3	920.49
18	6	-378.20	1 15	255.70	24 24	0.0000	20 37	-11.160	55 4	305.77
19	6	162.60	2 15	163.90	25 24	-248.40	21 37	-168.20	55 20	171.94
20	6	339.80	3 15	122.80	26 24	-34.680	22 37	-91.800	3 55	22.06
21	6	529.00	4 15	-49.290	27 24	514.60	23 37	111.20	4 55	795.38
22	6	669.90	5 15	42.700	28 24	-60.710	24 37	187.10	20 55	88.09
23	6	649.10	6 15	-20.980	30 24	-133.16	26 37	10.760		
24	6	709.60	7 15	168.00	32 24	48.490	28 37	-47.370		
25	6	612.80	9 15	-174.20	33 24	77.55	30 37	262.90		
26	6	252.60	11 15	-73.500	35 24	-58.430	33 37	-48.33		
27	6	511.29	13 15	251.50	36 24	-85.150	34 37	2073.0		
28	6	914.20	14 15	-107.20	37 24	-134.20	36 37	-208.80		
29	6	448.60	15 15	0.0000	38 24	-124.60	37 37	0.0000		
30	6	287.00	16 15	865.90	39 24	-186.70	39 37	-137.70		
31	6	240.80	17 15	64.30	41 24	335.70	41 37	-198.00		
32	6	431.30	18 15	-207.66	43 24	70.810	44 37	-66.310		
33	6	494.70	19 15	-108.50	47 24	3.1630	48 37	148.90		
34	6	967.71	24 15	91.130	48 24	-11.300	1 38	125.80		
35	6	695.00	25 15	102.20	50 24	-79.340	2 38	359.30		
36	6	218.80	31 15	-213.74	52 24	75.04	3 38	389.30		
37	6	528.00	38 15	-198.80	1 25	11.440	4 38	101.40		
38	6	645.90	39 15	10.03	2 25	100.10	5 38	44.780		
39	6	172.20	41 15	284.50	3 25	187.00	6 38	-48.250		
41	6	171.00	42 15	1464.0	4 25	-211.00	13 38	-273.90		
45	6	762.70	43 15	1604.0	5 25	123.50	15 38	570.90		
48	6	420.00			6 25	-28.250	16 38	-196.30		

49 6 -89.240
50 6 597.80
52 6 265.75

7 25 133.90
8 25 6915.0
9 25 -119.80

18 38 -158.80
24 38 215.20
38 38 0.0000
39 38 50.06
40 38 185.6