การสังเคราะห์สไตรีนจากเอทิลเบนซิน

นาย พรเลิศ ปรีชายุทธ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2527

ISBN 974-563-102-7

009301

I16630351

THE SYNTHESIS OF STYRENE FROM ETHYLBENZENE

Mr. Pornlert Prichayudh

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
1984

ห้องสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์สไตรีนจากเอทิวเบนซิน

โดย นาย พรเลิศ ปรีชายุทธ
ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. จุไรรัตน์ ดวงเดือน, ผศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุประดิษฐ์ บุนนาค)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(อาจารย์ ดร. อุรา ปานเจริญ)

.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร. จรัญญา พิชิตกุล)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม)

.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร. จุไรรัตน์ ดวงเดือน)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์สไตรีนจากเอทิวเบนซิน
ชื่อนิสิต นาย พรเลิศ ปรีชายุทธ
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. จุไรรัตน์ ดวงเดือน
ยศ. ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม
ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2526

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์สไตรีนโมโนเมอร์จากเอทิลเบนซิน โดยการผ่านลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาโครเมียม-อลูมินา ซึ่งประกอบด้วยโครเมียม 20.33 เปอร์เซนต์เกาะอยู่บนผิวของอลูมินา การศึกษาครั้งนี้จะทดสอบที่อุณหภูมิในช่วง 360-440 องศาเซลเซียส, ความดันย่อยของเอทิลเบนซินในช่วง 11-39 มิลลิเมตรปรอท โดยใช้เคาปฏิกรณ์แบบดิฟเฟอเรนเชียล และเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟีแบบเอฟไอดี ในการวิเคราะห์ข้อมูล จากผลการทดสอบพบว่า อัตราการเกิดสไตรีนโมโนเมอร์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น หรือความดันย่อยของเอทิลเบนซินลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดสไตรีนโมโนเมอร์ และลดพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานี้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title The Synthesis of Styrene from Ethylbenzene

Name Mr. Pornlert Prichayudh

Thesis Advisor Dr. Churairat Duangduen

Assist.Prof. Piyasarn Praserthdam

Department Chemical Engineering

Academic Year 1983

ABSTRACT

This paper has studied the synthesis of styrene monomer from ethylbenzene by using chromium-alumina catalyst, consist of chromium 20.33% supported on alumina surface. The study was conducted between 360-440 C and 11-39 mm Hg partial pressure of ethylbenzene, using a differential reactor and FID gas chromatography in data analysis. The result show that the rate of styrene monomer production is increased with increasing temperature or decreasing partial pressure of ethylbenzene. Catalyst increase the rate of formation of styrene monomer and reduce the energy that use in this reaction.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENT

Page

Abstract in Thai.....iv

Abstract..... v

List of tables.....vi

List of figures.....vii

Nomenclature.....ix

CHAPTER 1 INTRODUCTION..... 1

1.1 The objective of this work..... 2

1.2 The scope of this work..... 2

CHAPTER 2 THE THEORY OF STYRENE SYNTHESIS..... 4

2.1 Choice of reaction..... 4

2.2 The dehydrogenation of ethylbenzene..... 5

2.2.1 Ethylbenzene production step..... 7

2.2.2 Ethylbenzene dehydrogenation step.....12

2.2.3 Purification of styrene monomer..14

2.3 Catalyst for dehydrogenation.....17

2.4 Effect of variable on dehydrogenation of of ethylbenzene.....19

2.4.1 Reactor pressure.....19

2.4.2 Reactor temperature.....20

2.4.3 Steam to ethylbenzene ratio.....22

2.4.4 Catalyst to ethylbenzene ratio...22

2.4.5 Catalyst particle size.....23

2.4.6 Ethylbenzene purity.....23

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Page

2.5 Role of diluent.....24

2.6 By product of the reaction.....25

2.7 Kinetic of the reaction.....26

CHAPTER 3 THERMODYNAMIC OF REACTION.....28

3.1 Determination of the equilibrium constant.....28

3.2 Determination the rate of equilibrium conversion.....34

CHAPTER 4 APPARATUS FOR STYRENE SYNTHESIS.....38

4.1 Flow diagram of styrene synthesis.....38

4.2 Gas flow meter.....40

4.2.1 The theory of the gas flow meter.....41

4.3 Reactant feed system.....44

4.3.1 The theory of saturation curve of CO_2-ethylbenzene.....46

4.4 Reactor and salt bath.....46

4.5 Analytical system.....49

4.5.1 Operating condition of gas chromatography.....51

CHAPTER 5 EXPERIMENTAL RESULT.....52

5.1 Test of apparatus for styrene synthesis.....52

5.2 Differential reactor test.....53

5.3 Data.....56

5.3.1 Determine the rate of reaction...58

5.3.2 Study the effect of partial pressure on rate of reaction.....64

Page

5.3.3 Study the effect of temperature on rate of reaction.....67

5.3.4 Study the effect of diluent on rate of reaction.....70

CHAPTER 6 CONCLUSION.....74

APPENDIX A THE PHYSICAL PROPERTY OF ETHYLBENZENE.....78

APPENDIX B THE PHYSICAL PROPERTY OF STYRENE.....81

APPENDIX C THERMODYNAMIC OF THE REACTION.....85

APPENDIX D DETERMINATION OF RATE EQUATION.....88

APPENDIX E SAMPLE OF CALCULATION.....91

APPENDIX F SAMPLE OF CALCULATION OF EQUILIBRIUM CONSTANT.....93

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLE

Table		Page
2.1	Principal catalyst using in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene	18
2.2	Specification of chromium alumina CR-0211	19
3.1	Thermodynamic value of substance	29
3.2	The value of the constant	30
3.3	The calculation data	31
3.4	Equilibrium conversion at various temperature and diluent	36
5.1	Test differential reactor data	54
5.2	Determine the rate equation data	58
5.3	The value of rate constant	61
5.4	Effect of partial pressure on rate of reaction	64
5.5	Effect of temperature on rate of reaction	67
5.6	Effect of diluent on rate of reaction at 380 °C	70
5.7	Effect of diluent on rate of reaction at 440 °C	70
C-1	The value of the constant a,b,c,d for C_p	85
C-2	The calculation data	87

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURE

Figure		Page
2.1	Flow diagram of production styrene monomer.....	6
2.2	Equilibrium relations on the ethylation of benzene.....	8
2.3	Alkalation of benzene with ethylene.....	10
2.4	Ethylbenzene distillation.....	11
2.5	Dehydrogenation of ethylbenzene.....	13
2.6	Styrene polymerization rate at varying temperature.....	14
2.7	Purification of styrene.....	16
3.1	The correlation between ΔG and T.....	32
3.2	The correlation between K_p and 1/T.....	33
3.3	Equilibrium conversion at various temperature and diluent.....	37
4.1	Flow diagram of styrene synthesis.....	39
4.2	Gas flow meter.....	40
4.3	Calibration curve of CO_2 gasous flow meter.....	42
4.4	Calibration curve of N_2 gasous flow meter.....	43
4.5	Saturation curve of CO_2-ethylbenzene.....	45
4.6	Reactor.....	47
4.7	Controller.....	48
4.8	Gas chromatography.....	50
5.1	Differential reactor test.....	55
5.2	Stabilize the catalyst.....	57
5.3	The correlation between 1/r and $1/P_E$.....	60

Figure Page

5.4 The correlation between ln k and 1/T.....63

5.5 The correlation between P_E and %conversion...66

5.6 The correlation between T and %conversion....69

5.7 The correlation between 1/r and $1/P_E$ at 380 °C.....72

5.8 The correlation between 1/r and $1/P_E$ at 440 °C.....73

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOMENCLATURE

B = benzene

b_i = adsorption constant of component i

C_p = heat capacity at constant pressure, cal/gm C

E_a = activation energy, cal/gm mole

H = hydrogen

K_p = equilibrium constant

K_1 = equilibrium constant for styrene monomer reaction

k = rate constant of ethylbenzene dehydrogenation, gm mole/gm.sec

$k_{B,T}$ = velocity co-efficient for production of by product,gm mole/mm Hg.sec.cc

k_s = velocity co-efficient for production of styrene monomer, gm mole/mm Hg.sec.cc

P = total pressure, mm Hg

P_i = partial pressure of component i, mm Hg

R = gas constant, cal/gm mole.K

r = rate of dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, gm mole/gm.sec

r' = mole ratio of steam to ethylbenzene

r'' = mole ratio of CO_2 to ethylbenzene

T = absolute temperature, K

S = styrene

X = conversion

C_p = change of heat capacity due to reaction, cal/gm mole.K

$\Delta H_T(R)$ = change of enthalpy due to reaction, cal

ΔH_V = heat of vaporization, cal/gm mole

$\Delta G_T(R)$ = change of Gibb free energy due to reaction, cal

$\Delta S_T(R)$ = change of entropy due to reaction

ΔV = small volume of catalyst, cc

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย