การเตรียมอีเทอร์จากแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

นายผงษ์กฤษณะ สุขะวัลลิ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2531

ISBN 974-569-412-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

014321

I 10300703

PREPARATION OF ETHERS FROM ALCOHOLS USING APPROPRIATE CATALYSTS

Mr. Pongkisana Sukawalli

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

1988

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การเตรียมอีเทอร์จากแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

โดย นายพงษ์กฤษณะ สุขะวัลลิ

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

_____ คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(ศาสตราจารย์ ดร. ถาวร วัชราภัย)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

_____ ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิธร บุญ-หลง)

_____ กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.เผด็จ สิทธิสุนทร)

_____ กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุวัฒนา พวงเพิกศึก)

_____ กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม)

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พงษ์กฤษณะ สุขะวัลลิ : การเตรียมอีเทอร์จากแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม (PREPARATION OF ETHERS FROM ALCOHOLS USING APPROPRIATE CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม.

การวิจัยครั้งนี้ เพื่อศึกษาการเตรียมไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 ซีโอไลท์ธรรมชาติ, วานาไดซิลิเกต 3200 , วานาไดซิลิเกต 90 , อะลูมิโนซิลิเกต 3200 และอะลูมินา ใช้อุณหภูมิในช่วง 125-300 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซ 4000-12000 ต่อชั่วโมง ความดัน 1 บรรยากาศ พบว่าได้เอทิลีนเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณเอทิลีนที่ได้จะเพิ่มขึ้นด้วย

จากการเปรียบเทียบปริมาณของไดเอทิลอีเทอร์ที่ได้พบว่า วานาไดซิลิเกต 3200 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม และสภาวะที่ให้อีเทอร์ได้มากที่สุดคือ อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถรองลงมา คือ ZSM-5 ซึ่งมีสภาวะการทำงานที่เหมาะสมที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2530 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

PONGKISANA SUKAWALLI : PREPARATION OF ETHERS FROM ALCOHOLS USING APPROPRIATE CATALYSTS. THESIS ADVISOR : ASSO.PROF.PIYASARN PRASERTHDAM,

This study was to prepare diethylether from ethanol by using ZSM-5 , natural zeolite , vanadosilicate 3200 , vanadosilicate 90 , aluminosilicate 3200 and alumina as catalysts. The temperature was in the range 125-300°C and space velocity was in the range 4000-12000 per hour at 1 atm. Ethylene was by-product which increased with increasing of temperature.

It was found that vanadosilicate 3200 was the suitable catalyst at 175°C and space velocity 6000 per hour. The second was ZSM-5 at 175°C and space velocity 4000 per hour.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรม เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรม เคมี

ปีการศึกษา 2530 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำและกำลังใจ จนงานวิจัยครั้งนี้เสร็จสมบูรณ์ ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศศิธร บุญ-หลง , ศาสตราจารย์ ดร.เผด็จ สิทธิสุนทร และผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุวัฒนา พวงเพิกดิก ซึ่งเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ช่วยชี้แนะให้งานนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น และใคร่ขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานในห้องปฏิบัติการแคทาลิซิส รวมทั้งคุณบุญญรัตน์ พันธุ์โกศล ผู้ได้ให้ความช่วยเหลือและความสะดวกในการทำงาน

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณอย่างสูงต่อคุณพ่อ , คุณแม่ , คุณน้าและคุณอา ผู้ได้ช่วยเหลือทั้งทางด้านกำลังทรัพย์และกำลังใจมาโดยตลอด

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....จ

กิตติกรรมประกาศ .....ฉ

รายการตารางประกอบ .....ฌ

รายการรูปประกอบ .....ฎ

บทที่

1. บทนำ 1

1.1 ความสำคัญของอีเทอร์ 1

1.2 การพัฒนาการผลิตไดเอทิลอีเทอร์ 1

1.3 การผลิตไดเอทิลอีเทอร์ขององค์การเภสัชกรรม 3

1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย 4

2. ทฤษฎี 5

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับแคทาลิซิส 5

2.2 ลักษณะพื้นฐานของกระบวนการตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ 9

2.3 กระบวนการดูดซับ 9

2.4 เทอร์โมไดนามิกส์และพลังงาน 13

2.5 สมการอัตราเร็วปฏิกิริยาและแบบจำลองคณิตศาสตร์ทางจลนพลศาสตร์.....15

2.6 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ 30

2.7 ตัวรองรับ 33

2.8 โพรโมเตอร์.....35

3 การขจัดน้ำของเอทานอล.....36

3.1 กลไกของการขจัดน้ำ.....36

3.2 การขจัดน้ำของเอทานอลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์.....40

3.3 การเกิดปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา...40

4 การทดลอง.....43

4.1 เครื่องมือทำการทดลอง.....43

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2 สภาวะการทดลอง.....47
4.3 วิธีทดลอง.....48
4.4 ผลการทดลอง.....49
5 วิจารณ์ผลการทดลอง.....74
6 สรุปผลการทดลอง.....84
เอกสารอ้างอิง.....85
ภาคผนวก
ก. ตัวอย่างการคำนวนหาความเร็วเชิงสเปซ.....90
ข. ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณสาร.....91
ค. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง.....95
ง. คุณสมบัติของสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....102
ประวัติ.....106

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการตารางประกอบ

ตารางที่ หน้า

2.1 แสดงความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยา 6

2.2 แสดงข้อได้เปรียบและเสียเปรียบของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แบบชับกับแบบตกตะกอน.....32

2.3 คุณสมบัติของตัวรองรับ 34

4.1 แสดงสภาวะวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟี 47

4.3.1 ผลการทดลองเมื่อใช้ ZSM-5 ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง.....50

4.3.2 ผลการทอลองเมื่อใช้ ZSM-5 ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง.....50

4.3.3 ผลการทดลองเมื่อใช้ ZSM-5 ความเร็วเชิงสเปซ 8000 ต่อชั่วโมง.....51

4.3.4 ผลการทดลองเมื่อใช้ ZSM-5 ความเร็วเชิงสเปซ 10000 ต่อชั่วโมง.....51

4.3.5 ผลการทดลองเมื่อใช้ HY-zeolite ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง..54

4.3.6 ผลการทดลองเมื่อใช้ HY-zeolite ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง..54

4.3.7 ผลการทดลองเมื่อใช้ HY-zeolite ความเร็วเชิงสเปซ 8000 ต่อชั่วโมง..55

4.3.8 ผลการทดลองเมื่อใช้ HY-zeolite ความเร็วเชิงสเปซ 10000 ต่อชั่วโมง 55

4.3.9 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/V 3200 ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง ..58

4.3.10 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/V 3200 ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง ..58

4.3.11 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/V 3200 ความเร็วเชิงสเปซ 8000 ต่อชั่วโมง...59

4.3.12 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/V 3200 ความเร็วเชิงสเปซ 10000 ต่อชั่วโมง..59

4.3.13 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/V 90 ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง.....62

4.3.14 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/V 90 ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง.....62

4.3.15 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/V 90 ความเร็วเชิงสเปซ 8000 ต่อชั่วโมง.....63

4.3.16 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/V 90 ความเร็วเชิงสเปซ 10000 ต่อชั่วโมง....63

4.3.17 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/Al 3200 ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง .66

4.3.18 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/Al 3200 ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง..66

4.3.19 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/Al 3200 ความเร็วเชิงสเปซ 8000 ต่อชั่วโมง..67

4.3.20 ผลการทดลองเมื่อใช้ Si/Al 3200 ความเร็วเชิงสเปซ 10000 ต่อชั่วโมง 67

4.3.21 ผลการทดลองเมื่อใช้ Al_2O_3 ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง.....70

4.3.22 ผลการทดลองเมื่อใช้ Al_2O_3 ความเร็วเชิงสเปซ 8000 ต่อชั่วโมง.....70
4.3.23 ผลการทดลองเมื่อใช้ Al_2O_3 ความเร็วเชิงสเปซ 10000 ต่อชั่วโมง.....71
4.3.24 ผลการทดลองเมื่อใช้ Al_2O_3 ความเร็วเชิงสเปซ 12000 ต่อชั่วโมง.....71
5.1 เปรียบเทียบปริมาณไดเอทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง.....80
ค.1 คุณสมบัติของวาเนโดซิลิเกตที่ใช้ในการทดลอง.....97

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการรูปประกอบ

รูปที่ หน้า

1.1 แผนภาพแสดงการผลิตไดเอทิลอีเทอร์จากเอทานอล 3

2.1 แผนภาพแสดงพลังงานกับการดำเนินไปของปฏิกิริยา 14

2.2 แผนภาพแสดงพลังงานเปลี่ยนไปตามแต่ละขั้นตอนของปฏิกิริยา
เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยามาเกี่ยวข้อง 15

3.1 แสดงการขจัดน้ำของเอทานอลที่เวลาสัมผัสต่าง ๆ..... 39

4.1 แผนภาพเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 44

4.2 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง 45

4.3 เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟี่ 46

4.4 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 46

4.5 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ ZSM-5 52

4.6 ผลของความเร็วเชิงสเปซที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ ZSM-5 53

4.7 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ HY-zeolite 56

4.8 ผลของความเร็วเชิงสเปซที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ HY-zeolite 57

4.9 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ Si/V 3200 60

4.10 ผลของความเร็วเชิงสเปซที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ Si/V 3200 . 61

4.11 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ Si/V 90 64

4.12 ผลของความเร็วเชิงสเปซที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ Si/V 90 65

4.13 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ Si/Al 3200 68

4.14 ผลของความเร็วเชิงสเปซที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ Si/Al 3200..69

4.15 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ Al_2O_3 72

4.16 ผลของความเร็วเชิงสเปซที่มีต่อปริมาณไดเอทิลอีเทอร์เมื่อใช้ Al_2O_3 73

5.1 เปรียบเทียบปริมาณไดเอทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง 81

ข.1 ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณเอทานอล 91

ข.2 ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณเอทิลีน 92

ข.3 ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟกับปริมาณไดเอทิลอีเทอร์ 93

ค.1 โครงสร้างของ Y - zeolite 96
ค.2 รูปแบบที่ได้จากการทำ XRD ของวาเนโดซิลิเกต 98
ค.3 รูปจาก SEM ของ Si/V 90 98
ค.4 รูปจาก SEM ของ Si/V 3200 98
ค.5 แสดงขั้นตอนการเกิดอะลูมินาต่าง ๆ 100
ค.6 แสดงการจัดเรียงตัวแบบคิวบิกโคลสแพกกิ้ง 101

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย