



บทที่ 3

การขจัดน้ำของเอทานอล

ในช่วงแรกของการพัฒนาความรู้เกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา ได้มีการศึกษาเกี่ยวข้องกับ การขจัดน้ำ (dehydration) อย่างมาก และสิ่งที่ส่งเสริมให้มีการศึกษาเกี่ยวกับการขจัดน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ความต้องการเตรียมอลิฟินจากแอลกอฮอล์ แต่ไม่สามารถบอกได้ว่าผู้ใดเป็นบุคคลแรกที่สนใจเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการขจัดน้ำ

ปี ค.ศ. 1797 Bondt, Deimen, van Troostwyk และ Lauwerenburg ได้รายงานว่า สามารถเตรียมเอทิลีนโดยการให้เอทานอลหรืออีเทอร์ผ่านอะลูมินาหรือซิลิกาที่ร้อน

ปี ค.ศ. 1880 Jahn ได้พบการเตรียมเอทิลีนจากเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาลังกะสีและสังกะสีออกไซด์ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 350°C ในขณะที่อุณหภูมิประมาณ 500°C จะได้อะเซทาลดีไฮด์และไฮโดรเจน

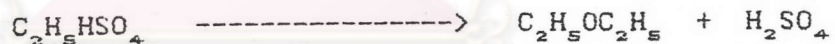
ในปี ค.ศ. 1895 Squibb พบการขจัดน้ำและดีคาร์บอกซิเลชัน (decarboxylation) ร่วมกันของกรดอะซิติกเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และ Grigorieff ทำการขจัดน้ำของเอทานอลและอีเทอร์ได้เอทิลีน โดยใช้อะลูมินาที่อุณหภูมิ 300°C

3.1 กลไกของการขจัดน้ำ (14)

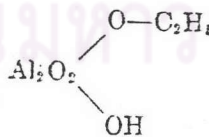
รูปแบบโดยทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยาการขจัดน้ำ คือ การเอาหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ออกจากโมเลกุลของสารตั้งต้น และเอาโปรตอนออกจากอีกโมเลกุลหนึ่ง ซึ่งการเอาหมู่ไฮดรอกซิลออกจากโมเลกุล ต้องการกระตุ้น (activation) เพียงเล็กน้อยเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการเอาโปรตอนออกจากโมเลกุลจะยากหรือง่ายขึ้นขึ้นอยู่กับลักษณะของโมเลกุลนั้น

ในปี ค.ศ. 1904 Ipatieff (27) พบว่าทั้งอีเทอร์และเอทิลีนเป็นผลิตภัณฑ์จากการจัดน้ำของเอทานอลและอาจจะเป็นปฏิกิริยาดำเนินกัน (consecutive reactions) เมื่อเพิ่มความดันจะเกิดอีเทอร์มากกว่า และเขาได้แสดงให้เห็นว่าอะลูมินาต้องมีน้ำปนอยู่น้อยมากจึงจะมีผลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการจัดน้ำ ซึ่งผลประการหลังนี้ได้ถูกเสนอขึ้นในปี ค.ศ. 1903 โดย Sabatier (28)

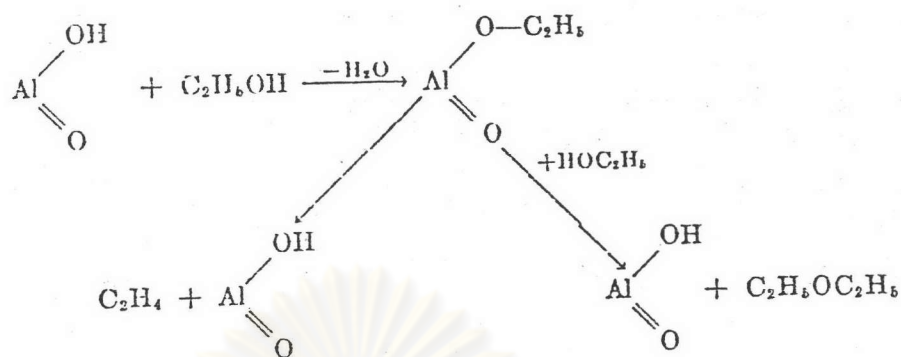
มีหลายความคิดเสนอเหมือนกันว่าเอทานอลจะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นลำดับแรก ได้เป็นแอลกอฮอล์เลท (alcoholate) หรือเป็นสารประกอบเชิงซ้อน แล้วสลายตัวได้เป็นอีเทอร์หรือออลฟิน (olefin) ซึ่งความคิดเริ่มแรกนี้อยู่ในงานของ Tishchenko (29) แต่ได้มีการทำให้ชัดเจนในปี ค.ศ. 1851 โดย Williamson (30) เขาได้แสดงว่าโปแตสเซียมเอทิลเลท (potassium ethylate) ทำปฏิกิริยากับเอทิลไอโอไดด์ (ethyl iodide) ได้ไดเอทิลอีเทอร์ จุดประสงค์ของเขาคือต้องการแสดงว่าเมื่อเอทานอลถูกกำจัดน้ำโดยกรดกำมะถันสองขั้นตอน โดยลำดับแรกไดเอทิลไฮโดรเจนซัลเฟต และขั้นที่สองได้อีเทอร์



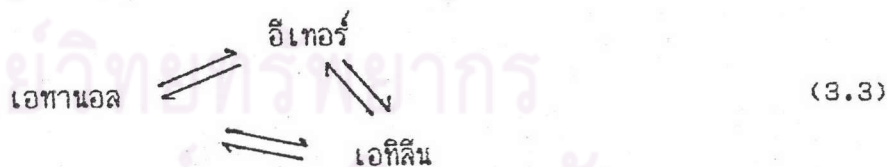
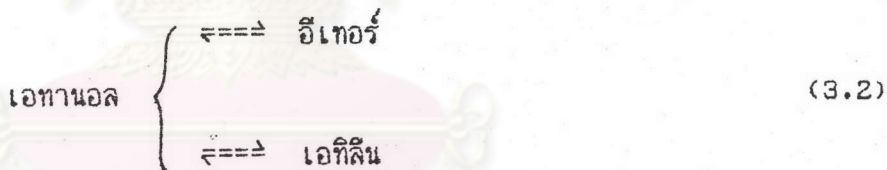
สำหรับปฏิกิริยาบนอะลูมินานั้น Senderens (31) ได้ให้ข้อคิดว่า สารตัวกลาง (intermediate) เป็นสารประกอบเชิงซ้อนพื้นผิว (surface complex) ในรูป



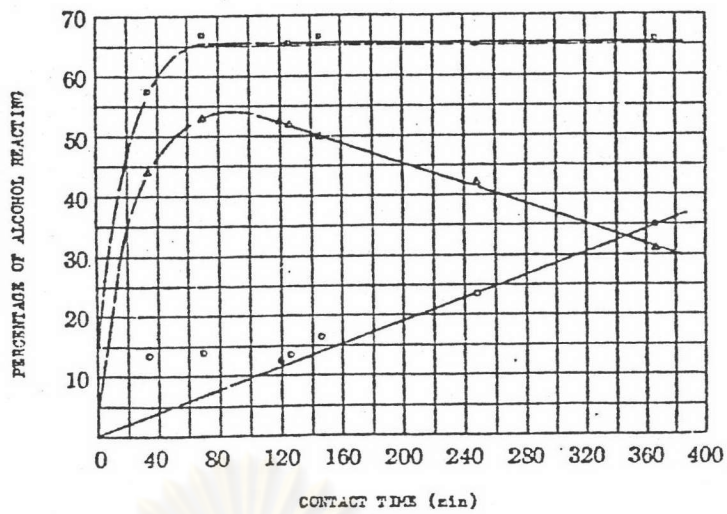
Ipatieff (32) ได้เสนอว่าการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปในลักษณะดังรูป



มีอยู่ 3 ลักษณะ สำหรับการขจัดน้ำของเอทานอลเป็นอีเทอร์และเอทิลีนคืออาจจะ เป็นปฏิกิริยาดำเนินต่อเนื่องกัน (consecutive reaction), ปฏิกิริยาขนานกัน (parallel reaction) และปฏิกิริยาร่วมกัน (simultaneous reaction) ซึ่งแสดงตามลำดับดังนี้



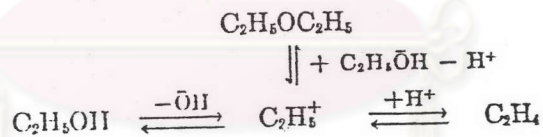
Pease และ Yung (33) ได้แสดงว่าเมื่อเพิ่มเวลาดำเนิน (contact time) ระหว่างการขจัดน้ำของเอทานอล การเปลี่ยนรูปเป็นอีเทอร์เพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุดแล้วจะลดลง (รูป 3.1) เขาสรุปว่า แม้ว่าปฏิกิริยาดำเนินต่อเนื่องกัน (consecutive reaction) สอดคล้องกับผลการทดลองของเขา แต่การขจัดน้ำโดยตรงของเอทานอลและเอทิลีนก็สามารถทำได้ เขาเสนอการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์เป็นอีเทอร์ สามารถผันกลับได้



รูปที่ 3.1 แสดงการขจัดน้ำของเอทานอลที่เวลาสัมผัสต่าง ๆ

Adkins และ Perkins (34) ทำการขจัดน้ำของบิวทานอลพบว่าอีเทอร์ไม่
สามารถเป็นสารตัวกลางในการเกิดบิวทิน และในไม่ช้า Adkins และ Bischoff (35)
ยืนยันการพบในครั้งแรกว่า อีเทอร์ไม่จำเป็นต้องเป็นสารตัวกลางในการเกิดอลิฟิน

Whitmore (36) เชื่อว่าการเกิดการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ในแก๊สเฟส
โดยตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดจากคาร์บอนเนียมไอออน (carboniumion)



คาร์บอนเนียมไอออนเกิดได้จากเอทานอลและอีเทอร์ ถูกดูดซับแบบเคมี
(chemisorb) อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงว่าเป็นกลไกเกิดปฏิกิริยาแบบปฏิกิริยา
พร้อมกัน (simultaneous reaction)

Eyring, Hulbert และ Harman (37) รวมทั้ง Topchieva (37) และ
Yun Pin (38) ได้สรุปว่ากลไกเกิดปฏิกิริยาแบบพร้อมกันเป็นกลไกที่ดีที่สุด

3.2 การขจัดน้ำของเอทานอลโดยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ (15)

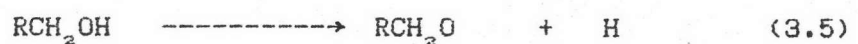
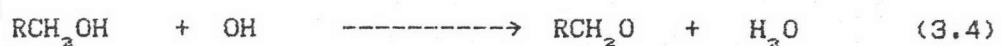
ในปี ค.ศ. 1968 Venuto และ Landis (39) ได้แสดงข้อมูลว่าค่าความเป็นกรดของซีโอไลท์เป็นปัจจัยในการเกิดการขจัดน้ำของแอลกอฮอล์ และความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ เรียงตามลำดับได้ดังนี้ $R_3\text{CHO} > R_2\text{CHOH} > R\text{CH}_2\text{OH}$ ซึ่งสวนทางกันกับความเสถียรของคาร์บอกซิเนียมไอออนที่เกิดขึ้นเมื่อเสียไฮดรอกไซด์ไอออน

Kimura และคณะ (40) ศึกษาการขจัดน้ำของเอทานอล เป็นไดเอทิลอีเทอร์ และเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ซีโอไลท์ (HY zeolite) พบว่าอุณหภูมิระหว่าง 100 ถึง 300 °C เอทิลีนเกิดโดยปฏิกิริยาติดต่อกัน (consecutive reaction) โดยเกิดผ่านไดเอทิลอีเทอร์ แต่ที่อุณหภูมิสูงเอทิลีนบางส่วนเกิดจากเอทานอลโดยตรง

Yoshida และคณะ (41) พบว่าไดเอทิลอีเทอร์, เอทิลีนและน้ำเท่านั้นที่เกิดจากการสลายตัวของเอทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ (CuY zeolite) ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 325 °C และเอทิลีนเกือบทั้งหมดเกิดจากการขจัดน้ำของไดเอทิลอีเทอร์

3.3 การเกิดปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ของตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินา (15)

Hertl และ Cuenca (42) ใช้วิธีอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีศึกษาการดูดซับ (adsorption) และอันตรกิริยาที่ผิว (surface interaction) ของปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การดูดซับของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิเริ่มด้วยการเกิดหมู่แอลคอกซี (alkoxy - group) ที่พื้นผิว มีการกำจัดน้ำจากแอลกอฮอล์และหมู่ไฮดรอกซีที่พื้นผิว (สมการ 3.4) มากกว่าเกิดการดูดซับแบบแตกตัว (สมการ 3.5)



หมู่แอลคอกซีเสถียรที่อุณหภูมิต่ำ (<150 °C) แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่านี้และมีแอลกอฮอล์หรืออากาศ ก็ทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วได้พวกคาร์บอกซี (carboxy-species)

Bennett และ Ross (46) ได้ทำการทดสอบการสลายตัวของเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอัลฟา- และแกมมา-อะลูมินา พบว่าการเลือกเกิดมีผลมาจากโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาก็มีผลต่อปฏิกิริยาที่ได้

เมื่อใช้แกมมา-อะลูมินา เอทานอลจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120°C เกิดไดเอทิลอีเทอร์ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการเปลี่ยน (conversion) ของแอลกอฮอล์ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย จนกระทั่งอุณหภูมิประมาณ 190°C จะเริ่มเกิดเอทิลีน และเมื่ออุณหภูมิเกิน 210°C การเกิดอีเทอร์จะลดลง และเมื่ออุณหภูมิสูงเกิน 340°C จะเกิดเอทิลีนอย่างเดียว ร้อยละการเปลี่ยนของเอทานอลจะมีค่าประมาณ 100

เมื่อใช้อัลฟา-อะลูมินา จะเกิดปฏิกิริยาของเอทานอลเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 360°C ซึ่งจะเกิดดีไฮโดรจีเนชัน (dehydrogenation) เป็นอะเซทาลดีไฮด์ ร่วมกับการขจัดน้ำเป็นไดเอทิลอีเทอร์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย