การกลั่นที่มีปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เอทิลเทอร์เชียรี-บิวทิลอีเทอร์จากเอทานอล และเทอร์เชียรีบิวทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เบตา

นางสาว นิสากร ศรีวิฑูรย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-347-268-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19970225

REACTIVE DISTILLATION FOR SYNTHESIS OF ETHYL TERTIARY BUTYL ETHER ON THE ETHANOL AND TERTIARY BUTANOL ON BETA ZEOLITE CATALYST

MISS NISAKORN SRIWITHUN

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic Year 2000

ISBN 974-347-268-1

Thesis Title	Reactive Distillation for Synthesis of Ethyl tertiary Butyl Ether on the Ethanol and tertiary Butanol on Beta zeolite catalyst
By	Miss Nisakorn Sriwithun
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D
Thesis Co-advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of Faculty of Engineering

(Professor Somsak Panyakeow, Dr.Eng.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Suttichai Assabumrungrat, Ph.D)

.....Thesis Co-advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

.....Member

(Assistant Professor Seeroong Prichanont, Ph.D)

นิสากร ศรีวิฑูรย์ : การกลั่นที่มีปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์เอทิลเทอร์เชียรี-บิวทิลอีเทอร์จากเอทธานอลและเทอร์เชียรีบิวทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์เบตา (REACTIVE DISTILLATION FOR SYNTHESIS OF ETHYL TERTIARY BUTYL ETHER ON THE ETHANOL AND TERTIARY BUTANOL ON BETA ZEOLITE CATALYST) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ศร.ดร.ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, 63 หน้า, ISBN 974-347-268-1.

การสังเคราะห์เอทิลเทอร์เชียรี-บิวทิลอีเทอร์จากเอทานอลและเทอร์เชียรี บิวทานอลในสถานะของเหลวถูกศึกษาโดยใช้แอมเบอร์ลิช-15 และซีโอไลต์เบตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของแอมเบอร์ลิช-15 จะสูงกว่าซีโอไลต์เบตา แต่การใช้ซีโอไลต์เบตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่าความเลือกจำเพาะของการเกิดผลิตภัณฑ์สูงกว่าแอมเบอร์ลิช-15 มาก ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นสำหรับปฏิกิริยานี้คือแก๊สไอโซบิวทีน โดยเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของเทอร์เชียรี บิวทานอล การศึกษาพบว่าการใช้ซีโอไลต์เบตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่ใกล้เคียงกันกับแอมเบอร์ลิช-15 ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์เอทิลเทอร์เชียรี-บิวทิวอีเทอร์โดยใช้ซีโอไลต์เบตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยานี้โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ส่วนผลของการขนถ่ายมวลสารด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกศึกษาโดยการเปลี่ยนระดับความเร็วรอบของการปั่นกวน สำหรับผลของการยับยั้งปฏิกิริยาโดยน้ำถูกพิจารณาที่อุณหภูมิต่างๆคือ 338 333 และ 323 เคลวินโดยใช้กฎของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ระบบการกลั่นที่มีปฏิกิริยา ซึ่งเป็นอีกรูปแบบหนึ่งที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในส่วนของหอกลั่น ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์เอทิลเทอร์เชียรี-บิวทิวอีเทอร์จากเอทานอลและเทอร์เชียรีบิวทานอลโดยใช้ซีโอไลต์เบตาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่สภาวะมาตรฐานจะพบว่า ที่ผลิตภัณฑ์ยอดหอกลั่นจะมีเอทิลเทอร์เชียรี-บิวทิวอีเทอร์เป็นองค์ประกอบประมาณ 57 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ส่วนผลิตภัณฑ์ก้นหอจะมีน้ำเป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของสภาวะของการดำเนินการอื่นๆ อาทิเช่น การเปลี่ยนภาระความร้อน อัตราการไหล อัตราส่วนการป้อนเวียนรอบและอัตราส่วนจำนวนโมลของน้ำในสายป้อน ที่มีผลต่อความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ระบบการกลั่นที่มีปฏิกิริยา

ภาควิชา .....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....นิสากร ศรีวิฑูรย์.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2543..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4170377321 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEW WORDS : REACTIVE DISTILLATION / CATALYTIC DISTILLATION / ETBE /FUEL ETHERS

NISAKORN SRIWITHUN : REACTIVE DISTILLATION FOR SYNTHESIS OF ETHYL TERTIARY BUTYL ETHER ON THE ETHANOL AND TERTIARY BUTANOL ON BETA ZEOLITE CATALYST. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. SUTTICHAI ASSABUMRUNGRAT, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing., 63 pp., ISBN 974-347-268-1.

Synthesis of ethyl *tert*-butyl ether (ETBE) from the liquid phase reaction between ethanol (EtOH) and *tert*-butyl alcohol (TBA) was studied using commercially - available Amberlyst-15 and synthesized Beta zeolite. The catalytic activity of Amberlyst-15 was found to be higher than that of Beta zeolite. However, the selectivity to the product ETBE of Beta zeolite was much higher than that of Amberlyst-15. It was found that the yields to ETBE for both Amberlyst-15 and Beta zeolite were equivalent due to the higher selectivity of Beta zeolite. So it was concluded that Beta zeolite is more attractive than Amberlyst-15. The kinetic study of the reaction catalyzed by Beta zeolite was carried out using a batch reactor. The effect of external mass transfer was investigated by varying stirring speed. The rate law taking into account effect of water inhibition was developed. Three temperature levels of 323, 333 and 338 K were used in the study to obtain the parameters in the Arrhenius's equation of the reaction rate constant and the van't Hoff equation of the water inhibition coefficient.

Reactive distillation, a configuration in which the catalyst section was located inside the distillation column, was employed to continuously synthesize ethyl tertiary butyl ether (abbreviated ETBE) from tertiary butanol (TBA) and bioethanol using Beta zeolite as catalyst. Results at standard operating conditions indicated that ETBE at 57 mol % could be obtained in the top product while almost pure water in the residue. Other operating conditions such as heat duty, feed flowrate, reflux ratio and feed molar flowrate of water were investigated to find effects on the reactive distillation performance.

Department ...Chemical Engineering...	Student's signature Nisakorn Sriwithun
Field of study... Chemical Engineering ...	Advisor's signature
Academic year.....**2000**.....	Co-advisor's signature

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to thank sincerely her advisor, Assistant Professor Suittichai Assabumrungrat, and her co-advisor, Professor Piyasan Praserthdam, for their advice, help, suggestions and teaching the way to be good in study, research and chemical engineering. Their kind suggestions motivated the author with strength and happiness to do this thesis. Although this thesis had obstacles, finally it could be completed by their advice.

In addition, the author is grateful to Professor Wiwut Tanthapanichakoon as the Chairman and Assistant Professor Seeroong Prichanont as a member of the committee. The author would like to thank Assistant Professor Tharathon Mongkhonsi, Dr. Suphot Phatanasri, Professor Goto and Dr. Quitain for their suggestions.

Moreover, the author would like to thank the TJTTP-OECF, Thailand Research Fund and NSTDA for financial support, the faculty of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, for giving the opportunity to study. Finally, the author would like to thank her parents and friends for strong moral support.

CONTENTS

		PAGE
ABSTRACT (IN THAI)		iv
ABSTRACT (IN ENGLISH)		v
ACKNOWLEDGMENT		vi
LIST OF TABLES		x
LIST OF FIGURES		xi
NOMENCLATURE		xii
CHAPTERS		
I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE REVIEWS	5
	2.1 Application of reactive distillation for methyl acetate production	5
	2.2 Application of reactive distillation for chemical heat pump cycle	7
	2.3 Application of reactive distillation for octane enhancing ether production	8
III	THEORY	11
	3.1 The reactive distillation configurations	11
	3.2 Advantage of reactive distillation	15
	3.3 Effect of operating conditions on the performance of reactive distillation	16
	3.4 A solid heterogeneous catalyst : Beta zeolite	18
	3.5 Catalyst support for the reactive distillation	19
IV	EXPERIMENTALS	25
	4.1 Catalyst and packing material preparation	25
	4.1.1 Preparation of Beta zeolite powder	25
	4.1.1.1 Gel preparation	25
	4.1.1.2 Crystallization	26

PAGE

4.1.1.3 First calcination..... 26
4.1.1.4 Ammonium ion-exchange..... 26
4.1.1.5 Second calcination..... 27
4.1.2 Preparation of supported Beta zeolite..... 27
4.1.2.1 Preparation of monolith sample..... 27
4.1.2.2 Surface treatment..... 27
4.1.2.3 Preparation of slurry for washcoat..... 27
4.1.2.4 Monolith coating procedure..... 28
4.1.3 Preparation of packing material..... 28
4.1.4 Characterization of the catalysts..... 28
4.1.4.1 X-ray diffraction patterns..... 28
4.2 Kinetic Study..... 28
4.2.1 Batch reactor apparatus..... 28
4.2.2 Experimental procedure..... 29
4.3 Reactive distillation..... 31
4.3.1 Reactive distillation apparatus..... 31
4.3.2 Experimental procedure..... 33
V RESULTS AND DISCUSSION..... 34
5.1 Catalyst characterization..... 34
5.1.1 X-ray diffraction (XRD)..... 34
5.2 Catalyst selection and kinetic study..... 35
5.2.1 Comparison between catalysts..... 35
5.2.2 The effect of external mass transfer..... 36
5.2.3 Development of the mathematical model..... 37
5.3 Reactive distillation study..... 43
5.3.1 Standard condition..... 43

PAGE

5.3.2 The effect of heat duty on the performance of reactive distillation..... 45
5.3.3 The effect of feed flowrate on the performance of reactive distillation..... 49
5.3.4 The effect of reflux ratio on the performance of reactive distillation..... 50
5.3.5 The effect of feed molar flowrate on the performance of reactive distillation..... 51
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 52
REFERENCES..... 54
APPENDICES
APPENDIX A CORRECTION FACTOR..... 57
APPENDIX B CALCULATION OF NUMBER OF MOLE..... 58
APPENDIX C UNIFAC CALCULATION..... 59
VITA..... 63

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Physical properties of ceramic monolith.....	23
4.1	Reagents used for the preparation of Na-Beta zeolite.....	25
4.2	Operating condition for kinetic study.....	30
4.3	Operating condition for gas chromatography.....	30
4.4	Lists of the experimental setting.....	33

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Conventional process involving reaction followed by separation.....	12
3.2	Reactive distillation applied to the same process.....	13
3.3	Combining reactive distillation with a conventional process offers benefits.....	14
3.4	Ceramic monolith coated with a catalyzed washcoat.....	21
4.1	Schematic diagram of the kinetics studies experimental set-up.....	29
4.2	Schematic diagram of reactive distillation experimental system.....	32
5.1	X-ray diffraction pattern of H-Beta zeolite (Si/Al=30).....	34
5.2	Comparison between different catalysts.....	36
5.3	The effect of speed level to the conversion.....	37
5.4	Mole changes with time.....	39
5.5	Mole changes with time.....	39
5.6	Mole changes with time.....	40
5.7	Arrhenius plot.....	41
5.8	Van't Hoff plot.....	41
5.9	Performance of reactive distillation at the standard condition.....	43
5.10	The concentration profiles of distillate.....	45
5.11	Effect of heat duty on the molar feed flow rate of ETBE in distillate....	47
5.12	Effect of heat duty on the molar feed flow rate of EtOH in distillate....	47
5.13	Effect of heat duty on the conversion and yield of reactive distillation..	48
5.14	Effect of feed flow rate on the conversion and yield of reactive distillation	49
5.15	Effect of reflux ratio on the conversion and yield of reactive distillation	50
5.16	Effect of feed molar ratio of water on the conversion and yield of reactive distillation.....	51

NOMENCLATURE

a_i	Activity of specie i	[-]
k_{10}	Reaction rate constant of reaction (1)	[mol.kg^{-1}.s^{-1}]
k_{20}	Reaction rate constant of reaction (2)	[mol.kg^{-1}.s^{-1}]
k_1	Apparent reaction rate constant of reaction (1)	[mol.kg^{-1}.s^{-1}]
k_2	Apparent reaction rate constant of reaction (2)	[mol.kg^{-1}.s^{-1}]
K_1	Equilibrium constant of reaction (1)	[-]
K_w	Adsorption parameter	[-]
r_i	Reaction rate of reaction i	[mol.kg^{-1}.s^{-1}]
m_i	Number of mole of species i	[mol]
t	Reaction time	[s]
W	Catalyst weight	[kg]