EFFECTS OF ADSORBENTS ON THE CRYSTALLIZATION OF CHLORONITROBENZENES

Jeeranun Neaungjumnong

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with

The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2012

Thesis Title:

Effects of Adsorbents on the Crystallization of

Chloronitrobenzenes

By:

Jeeranun Neaungjumnong

Program:

Petroleum Technology

Thesis Advisors:

Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit

Dr. Santi Kulprathipanja

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

.... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Ramoul O

(Dr. Santi Kulprathipanja)

Santi Kulproilhip

(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

(Assoc. Prof. Paisan Kongkachuichay)

ABSTRACT

5373003063: Petroleum Technology Program

Jeeranun Neaungjumnong: Effects of Adsorbents on the

Crystallization of Chloronitrobenzenes

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Dr. Santi

Kulprathipanja 59 pp.

Keywords: Crystallization/ Chloronitrobenzene/ Adsorbent/ Eutectic

Crystallization of chloronitrobenzenes (CNBs) with the presence of an adsorbent was investigated. Equilibrium binary component adsorption experiments of *m*-CNB and *p*-CNB on NaX, CaX, BaX, NaY, CaY, KY, Al₂O₃, SiO₂, activated carbon and glass beads were performed. The results indicated that selectivity and adsorption of *m*-CNB and *p*-CNB depended on the adsorbent. Effects of feed composition on crystallization of *m*- and *p*-CNB were then studied with below, at, and above the eutectic composition (61.0, 62.9, and 63.5 wt% *m*-CNB in the feed, respectively). In the experiments, the system was cooled by cooling water from 30 °C to crystallization temperature. The crystal composition was then measured by a gas chromatograph. The results conformed to the binary phase diagram of *m*- and *p*-CNB. On the other hand, the crystals from the feed with adsorbents were rich in *p*-CNB for both at and above the eutectic composition, and the crystals near the adsorbents had higher *p*-CNB purity than those far from the adsorbents.

บทคัดย่อ

จีรนันท์ เนื่องจำนงค์: การศึกษาผลกระทบของสารคูคซับที่มีต่อการตกผลึกของคลอโร ในโตรเบนซีน (Effects of Adsorbents on the Crystallization of Chloronitrobenzenes) อ. ที่ปรึกษา: รศ. คร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ คร. สันติ กุลประทีปัญญา 59 หน้า

งานวิจัยชิ้นนี้เป็นการศึกษาการตกผลึกของคลอโร ในโตรเบนซีนโดยที่มีสารดูดซับใน ระบบ เพื่อแยกคลอโร ในโตรเบนซีนซึ่งเป็นสารอนุพันธ์ที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน การทดลองแรก เป็นการศึกษาการดูดซับพารา-เมทาคลอโร ในโตรเบนซีนโดยใช้สารดูดซับ นอกจากนี้ใช้สารผสม คลอโร ในโตรเบนซีน ที่ 62.9 และ 63.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของสารผสม จากนั้นลดอุณหภูมิของระบบจนถึงจนถึงอุณหภูมิตกผลึกของสารผสม และวิเคราะห์หาองค์ประกอบของการผลึกโดยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟ จากผลการวิจัยพบว่า สารที่เกิดขึ้นมีลักษณะอสัณฐานมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับสารผสมเริ่มต้นและสารที่มีลักษณะผลึกใสมืองค์ประกอบใกล้เคียงกับเมทาคลอโร ในโตรเบนซีนบริสุทธิ์ สำหรับการตกผลึกของสารผสมที่มีสัดส่วนเมทาคลอโร ในโตรเบนซีนที่ 62.9 และ 63.5 เปอร์เซนต์ ตามลำดับ ในทางกลับกัน เมื่อมีสารดูดซับในกระบวนการตกผลึก ผลึกที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบของพาราคลอโร ในโตรเบนซีนที่ 62.9 และ 63.5 เปอร์เซนต์ โดยผลึกที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่งใกล้สารดูดซับจะมืองค์ประกอบของพาราคลอโร ในโตรเบนซีนสูงกว่าผลึกที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่งใกล้สารดูดซับจะมืองค์ประกอบของพาราคลอโร ในโตรเบนซีนสูงกว่าผลึกที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่งใกล้สารดูดซับจะมืองค์ประกอบของพาราคลอโร ในโตรเบนซีนสูงกว่าผลึกที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่งใกล้สารดูดซับจะมีองค์ประกอบของพาราคลอโร ในโตรเบนซีนสูงกว่าผลึกที่เกิดจิ้นที่ตำแหน่งใกล้สารดูดซับออกไป

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been successfully completed without the great kindness and support of a number of people.

First and foremost, I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, whose encouragement, guidance and support enabled me to develop an understanding of this thesis. My thanks also include his kindness, effort to explain thing clearly and simply, and patience to listen to my opinion and proof my writing.

I greatly appreciate Dr. Santi Kulprathipanja, my co-advisor from UOP, Honeywell Company, USA. He provided me encouragement, great advice and teaching throughout this thesis. Furthermore, I extremely appreciate him for giving his time to answer my e-mail, and his insightful comments on my thesis results.

I would like to thank Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Assoc. Prof. Paisan Kongkachuichay for their nice suggestions and being my thesis committee.

In addition, I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

Finally, I would really like to thank all PPC staffs and my friends for their help, support, and encouragement. I could not have done anything without all of you. Last but not least, thank you very much my family for always staying with me. You are everything in my life.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Titl	e Page	i
Abs	stract (in English)	iii
Abs	stract (in Thai)	iv
Ack	nowledgements	v
Tab	le of Contents	vi
List	of Tables	ix
List	of Figures	Х
СНАРТІ	ER	
I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE REVIEW	3
	2.1 Chloronitrobenzenes	3
	2.2 Crystallization	4
	2.2.1 Solution Crystallization	5
	2.2.2 Melt Crystallization	5
	2.3 Phase equilibrium	7
	2.3.1 Phase Diagram	8
	2.3.2 Solid-liquid Phase Diagram	9
	2.4 Supersaturation	11
	2.5 Product Quality	13
	2.5.1 Purity	13
	2.5.2 Crystal Size Distributions	14
	2.6 Adsorption	15
	2.7 Zeolite	16
	2.7.1 Zeolite Type X and Y	17
	2.8 Chloronitrobenzene Separation Process	19

CHAPTER		PAGE
Ш	EXPERIMENTAL	23
	3.1 Materials	23
	3.1.1 Chemicals and Solvent	23
	3.1.2 Adsorbents	23
	3.2 Equipment	23
	3.3 Methodology	24
	3.3.1 Selectivity and Adsorbent Capacities of	
	<i>m</i> -CNB and <i>p</i> -CNB	24
	3.3.2 Effects of Feed Composition on <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB	
	Crystallization	24
	3.3.3 Effects of Adsorbents on <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB	
	Crystallization	25
IV	RESULTS AND DISCUSSION	27
	4.1 Selectivity and Adsorption of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB	27
	4.2 Effects of Feed Composition on the <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB	
	Crystallization	28
	4.3 Effects of Adsorbents on the Crystallization and	
	Composition of m - and p -CNB	30
	4.3.1 Effects of Adsorbents on the CNB Feed	
	Solution Compositions	30
	4.3.2 Effects of Adsorbents on the CNB Crystal	
	Composition and Crystallization Temperature	34
	4.3.3 Effects of the Number of Adsorbents on the	
	CNB Crystal Compositions and Crystallization	
	Temperature	38
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	53
	REFERENCES	55

CHAPTER	PAGE
	50
CURRICULUM VITAE	59

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Physical properties of Chloronitrobenzene isomers	3
2.2	Differences between melt and solution crystallization	6
4.1	Selectivity and adsorption capacities of <i>m</i> -CNB and <i>p</i> -CNB	
	on various adsorbents	28
4.2	Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the feeds and crystals, and	
	crystallization temperatures	29
4.3	m- and p -CNB composition in the feed with 62.9 wt% of	
	m-CNB before and after adding 5 grains of adsorbents at	
	30°C	31
4.4	m- and p -CNB composition in the feed with 63.5 wt% of	
	m-CNB before and after adding 5 grains of adsorbents at	
	30°C	32
4.5	m- and p -CNB composition in the feed with 63.5 wt% of	
	m-CNB before and after adding 10 grains of adsorbents at	
	30°C	33
4.6	Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the crystals located near	
	and far from adsorbents with 62.9 wt% of m-CNB in the feed	
	and 5 grains of adsorbents	35
4.7	Crystallization temperatures of 62.9 wt% of m-CNB in the	
	feed with 5 grains of adsorbents	37
4.8	Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the crystals located near and	
	far from adsorbents with 63.5 wt% of m-CNB in the feed and	
	5 grains of adsorbents	39
4.9	Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the crystals located near and	
	far from adsorbents with 63.5 wt% of m-CNB in the feed and	
	10 grains of adsorbents	41
4.10	Crystallization temperatures at 63.5 wt% of m-CNB in the	
	feed with 5 and 10 grains of adsorbents	43

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Three isomers of Chloronitrobenzene.	3
2.2	Application of melt crystallization in organic separations.	7
2.3	Some binary solid-liquid phase diagrams encountered in	1
2.3	melt crystallization.	9
2.4	·	7
2.4	Phase diagram for the simple eutectic system naphthalene-	10
2.5	benzene.	10
2.5	Solubility-supersolubility diagram.	12
2.5	Line representations of zeolite structure.	17
3.1	Crystallization unit.	25
3.2	Locations where crystals were collected for studying effect	
	of the number of adsorbents on the crystallization.	26
4.1	Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB.	30
4.2	Locations where precipitates were collected for m- and	
	p-CNB composition analysis.	34
4.3	Comparison of m -/ p -CNB ratio of the precipitate with	
	62.9 wt% of <i>m</i> - CNB in the feed and 5 grains of adsorbent.	37
4.4	Comparison of m -/ p -CNB ratio of the precipitates with	
	63.5 wt% <i>m</i> -CNB in the feed and 5 grains of adsorbents.	44
4.5	Comparison of m -/ p -CNB ratio of the precipitates with	
	63.5 wt% <i>m</i> -CNB in the feed and 10 grains of adsorbents.	45
4.6	Effects of the number adsorbents on m -/ p -CNB ratio	
	of the crystals at 63.5 wt% <i>m</i> -CNB in the feed.	46
4.7	Comparison of m -/ p -CNB ratio of the precipitates with	
,	62.9 and 63.5 wt% <i>m</i> -CNB in the feed and 5 grains of	
	adsorbents	47
	(0.1.3) (0.1.0.1)	7 /

4.8	Solubility-supersolubility diagram.	48
4.9	Interfacial tension at the boundaries between three phases	50
4.10	Nucleation on a foreign particle for different wetting angles.	51