

**EFFECTS OF DIFFERENT SEEDINGS ON THE CRYSTALLIZATION OF  
*m*- AND *p*-CNB**

Jatuporn Kanuengnuek

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  
2015

**Thesis Title:** Effects of Different Seedings on the Crystallization of *m*- and *p*-CNB  
**By:** Jatuporn Kanuengnuek  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit  
Dr. Santi Kulprathipanja

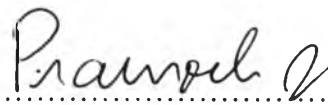
---

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)

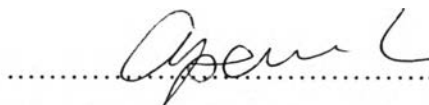
**Thesis Committee:**



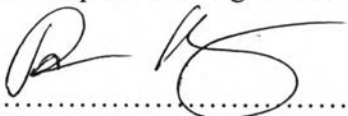
.....  
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)



.....  
(Dr. Santi Kulprathipanja)



.....  
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)



.....  
(Assoc. Prof. Paisan Kongkachuichay)

## ABSTRACT

5673006063: Petroleum Technology Program

Jatuporn Kanuengnuek: Effects of Different Seedings on the Crystallization of *m*- and *p*-CNB

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Dr. Santi Kulprathipanja 57 pp

Keywords: Crystallization, Chloronitrobenzene, Phase diagram, seeding

Crystallization has been used for the separation of chloronitrobenzenes (CNBs), which are isomeric substances (*o*-, *m*-, and *p*-CNB) and important intermediates in chemical production. Effects of seeding including *m*-CNB, *p*-CNB, and KY zeolite were reported. In the experiments, a liquid mixture of *m*- and *p*-CNB was cooled to its crystallization temperature, and the precipitate composition was analyzed by gas chromatography. The result showed that after adding different particle sizes of *m*- and *p*-CNB seeds, 20/40 and 12/14 mesh, into the crystallizer, the precipitates below the eutectic compositions are rich in *p*-CNB and above the eutectic compositions are rich in *m*-CNB. The eutectic composition changed from 62.90 to 65.0 wt% *m*-CNB. There was no significant change in the phase diagram for the different *m*- and *p*-CNB particle sizes. However, the crystallization temperature was shifted from higher to lower due to the presence of foreign particles may induce the nucleation step, which, in turn, changed the metastable zone.

## บทคัดย่อ

จุดพร คนี้้งนี้ก: ผลกระทบของเมล็ดที่แตกต่างกันบนการตกผลึกของเมทาคลอรอโรไนโตรเบนซีนและพาราคลอรอโรไนโตรเบนซีน (Effects of Different Seedings on the Crystallization of *m*- and *p*-CNB) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ปราโมช รั้งสรรพวิจิตร และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 57 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้หลักการของกระบวนการตกผลึกเพื่อแยกคลอรอโรไนโตรเบนซีนซึ่งเป็นสารอนุพันธ์ที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกันและเป็นสารตัวกลางสำคัญในอุตสาหกรรมเคมีภัณฑ์ในงานวิจัยนี้ใช้สารผสมคลอรอโรไนโตรเบนซีนที่มีสัดส่วนผสมของเมทาคลอรอโรไนโตรเบนซีนและพาราคลอรอโรไนโตรเบนซีน จากนั้นลดอุณหภูมิในระบบลงจนถึงอุณหภูมิที่สารผสมสามารถตกผลึกได้และวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลึกโดยใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี จากผลการวิจัยพบว่าหลังจากที่ใส่เมล็ดเมทาคลอรอโรไนโตรเบนซีนและพาราคลอรอโรไนโตรเบนซีนขนาด 20/40 mesh และ 12/14 mesh ลงไปในสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นของเมทาคลอรอโรไนโตรเบนซีนต่ำกว่าความเข้มข้นที่จุดยูเทคติก ของแข็งที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกใสมีองค์ประกอบของพาราคลอรอโรไนโตรเบนซีน แต่หากในสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นเมทาคลอรอโรไนโตรเบนซีนสูงกว่าความเข้มข้นที่จุดยูเทคติก ของแข็งที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกใสมีองค์ประกอบของเมทาคลอรอโรไนโตรเบนซีน ในกรณีสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นเมทาคลอรอโรไนโตรเบนซีนที่จุดยูเทคติก ของแข็งที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกใสมีองค์ประกอบของเมทาคลอรอโรไนโตรเบนซีนเท่ากับ 65.0 % ซึ่งเพิ่มขึ้นจากเดิมที่ไม่ได้ใส่เมล็ด (62.9 %) จากผลการทดลองดังกล่าวพบว่าขนาดที่แตกต่างกันของเมล็ดเมทาคลอรอโรไนโตรเบนซีนและพาราคลอรอโรไนโตรเบนซีนที่ใส่ลงไปไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของแผนภูมิสมดุลการตกผลึกของคลอรอโรไนโตรเบนซีนของทั้งสองขนาด ยกเว้นแต่อุณหภูมิของการตกผลึกที่แตกต่างกัน ซึ่งเปลี่ยนจากอุณหภูมิที่สูงไปยังอุณหภูมิต่ำกว่า และจะเห็นได้ว่าสาเหตุมาจากการก่อตัวของอนุภาคในกระบวนการตกผลึกซึ่งทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของเมตาสเตเบิลโซน (metastable zone)

## 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 give my special to my advisor, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, whose encouragement, suggestions 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, this research work was partially supported by the Ratchadapisek Sompote Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC) and Thailand Research Fund (IRG5780012).

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

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
2.1 Chloronitrobenzenes	3
2.2 Crystallization	4
2.2.1 Solution crystallization	5
2.2.2 Melt crystallization	5
2.3 Saturation and supersaturation	7
2.4 Phase equilibrium	9
2.4.1 Phase diagram	10
2.4.2 Solid-liquid phase diagram	11
2.5 Product quality	13
2.5.1 Purity	13
2.5.2 Crystal size distributions	14
2.6 Adsorption	15
2.7 X and Y Zeolites	16
2.8 Chloronitrobenzene separation process	18

CHAPTER	PAGE
<b>III EXPERIMENTAL</b>	24
3.1 Materials and equipment	24
3.1.1 Equipment	24
3.1.2 Chemicals	24
3.1.3 Solvents	24
3.1.4 Adsorbent	24
3.2 Experimental procedures	25
3.2.1 Effects of feed composition on <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB crystallization	25
3.2.2 Effects of particle size on <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB crystallization	26
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	27
4.1 Effects of feed composition on <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB crystallization	27
4.2 Effects of seeds on the crystallization	29
4.2.1 Effects of seeds on the CNB feed solution compositions	29
4.2.2 Effects of <i>m</i> -CNB seeds on the CNB solid compositions and crystallization temperature	31
4.2.3 Effects of <i>p</i> -CNB seeds on the CNB solid composition and crystallization temperature	35
4.2.4 Effects of KY zeolite on the CNB Solid Composition and crystallization Temperature	38
4.3 Roles as Different Seed Sizes On the <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB Crystallization	42
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	51
<b>REFERENCES</b>	53
<b>CURRICULUM VITAE</b>	57

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Physical properties of chloronitrobenzene isomers	4
2.2 Differences between melt and solution crystallization	6
4.1 Compositions of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the feeds and solids, and crystallization temperatures	28
4.2 <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB composition in the feed with 61.0, 62.9 and 70.0 wt% of <i>m</i> -CNB before and after adding size 20/40 mesh of seeds at 30°C	30
4.3 <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB composition in the feed with 61.0, 62.9 and 70.0 wt% of <i>m</i> -CNB before and after adding size 12/14 mesh of seeds at 30°C	30
4.4 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the crystals with 5 grains of 20/40 mesh <i>m</i> -CNB seed size	32
4.5 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the crystals with 5 grains of 12/14 mesh <i>m</i> -CNB seed size	33
4.6 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the crystals with 5 grains of 20/40 mesh <i>p</i> -CNB seed size	36
4.7 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the crystals with 5 grains of 12/14 mesh <i>p</i> -CNB seed size	37
4.8 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the crystals with 5 grains of 20/40 mesh KY zeolite size	39
4.9 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the crystals with 5 grains of 12/14 mesh KY zeolite size	40



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Three isomers of CNB.	4
2.2 Application of melt crystallization in organic separations.	7
2.3 Solubility-Supersolubility diagram.	8
2.4 Some binary solid-liquid phase diagrams encountered in melt crystallization.	11
2.5 Phase diagram for the simple eutectic system naphthalene-benzene.	11
2.6 Line representation of zeolite structure.	17
3.1 Crystallization unit.	25
3.2 Locations where crystals are collected for studying effect of the type of seeds on the crystallization.	26
4.1 Composition of binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB between this experiment and Sulzer Chemtech Pte., Ltd.	29
4.2 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB with the presence of 20/40 mesh <i>m</i> -CNB seed size.	33
4.3 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB with the presence of 12/14 mesh <i>m</i> -CNB seed size.	34
4.4 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB with the presence of 20/40 mesh <i>p</i> -CNB seed size.	37
4.5 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB with the presence of 12/14 mesh <i>p</i> -CNB seed size.	38
4.6 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB with the presence of 20/40 mesh the KY zeolite size.	40
4.7 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB with the presence of 12/14 mesh the KY zeolite size.	41
4.8 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB with the presence of 20/40 mesh <i>m</i> -CNB seed, <i>p</i> -CNB seed, and KY zeolite size.	41
4.9 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB with the presence of 12/14 mesh <i>m</i> -CNB seed, <i>p</i> -CNB seed, and KY zeolite size.	42

FIGURE		PAGE
4.10	Solubility-supersolubility diagram.	44
4.11	Interfacial tension at the boundaries between three phases.	46
4.12	Nucleation on a foreign particle for different wetting angles.	47
4.13	Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB with the presence of 20/40 and 12/14 mesh <i>m</i> -CNB seed, <i>p</i> -CNB seed, and KY zeolite size.	49
4.14	Typical phenomenon of nucleation in bulk and surface of seeds.	49