

**EFFECTS OF ZEOLITES AND AMORPHOUS MATERIALS
ON THE PHASE DIAGRAM OF CHLORONITROBENZENES**

Pongpun Jukkaew

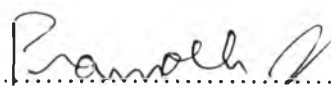
A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2014

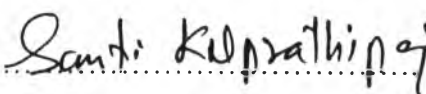
Thesis Title: Effects of Zeolites and Amorphous Materials on the Phase Diagram of Chloronitrobenzenes
By: Pongpun Jukkaew
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Dr. Santi Kulprathipanja

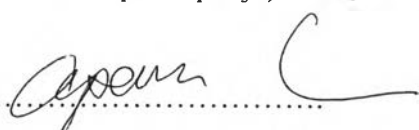
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

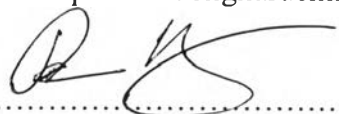

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


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


.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)


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


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

ABSTRACT

5373003063: Petroleum Technology Program

Pongpun Jukkaew: Effects of Zeolites and Amorphous Materials on the Phase Diagram of Chloronitrobenzenes

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

Kulprathipanja 54 pp.

Keywords: Crystallization/ Chloronitrobenzene/ Adsorbent/ Eutectic

Crystallization has been used for the separation of chloronitrobenzenes (CNBs), which are isomeric substances (*o*-, *m*-, and *p*-CNB) and important intermediates in chemical productions. In the experiments, a liquid mixture of *m*- and *p*-CNB was cooled to its crystallization temperature, and the solid composition was determined by gas chromatography. The crystallization with the addition of KY zeolite results in the crystal formation, not the amorphous solid as in the case, where this is only *m*- and *p*-CNB. The eutectic composition is 65.5 wt% *m*-CNB, which is about 3 wt% *m*-CNB higher in the *m*-CNB composition than the amorphous solid composition, 62.9 wt% *m*-CNB, from the system with only *m*- and *p*-CNB. In addition, the new eutectic temperature is about 4 °C lower, 18.5 °C compared to 22.5 °C. The same behavior can also be observed when the KY zeolite is changed to other zeolites, BaX and NaX zeolites, or amorphous materials, activated carbon and silica gel. It can be seen that *m*-CNB selectivity on the solid materials has more and less as the same behavior. Effects of a solid material may only play a role as impurity rather than having any role on the adsorption. It may be explained that the added materials may act as impurity in the form of seeding and change the boundary between the stable zone and metastable zone.

บทคัดย่อ

พงษ์พันธ์ จักรแก้ว: ผลกระทบของซีโอไลต์และสารอสัณฐานต่อเฟสไดอะแกรมของคลอโรไนโตรเบนซีน (Effects of Zeolites and Amorphous Materials on the Phase Diagram of Chloronitrobenzenes) อ.ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ดร. สันติ กุลประทีปัญญา 52 หน้า

งานวิจัยนี้ศึกษาผลกระทบของซีโอไลต์และสารอสัณฐานต่อการตกผลึกคลอโรไนโตรเบนซีนซึ่งประกอบไปด้วย เมตา-และพารา-คลอโรไนโตรเบนซีน ในการทดลองนี้ของเหลวผสมระหว่างเมตา-และพารา-คลอโรไนโตรเบนซีนถูกมาลดอุณหภูมิไปจนถึงอุณหภูมิที่เกิดผลึก ซึ่งองค์ประกอบของของแข็งที่ได้หาโดยการใช้เครื่องโครมาโทกราฟี การตกผลึกหลังจากใส่ควายซีโอไลต์ส่งผลให้การก่อตัวเป็นผลึกไม่เป็นของแข็งอสัณฐานอย่างเช่นในกรณีที่มีแต่ของผสมระหว่างเมตา-และพารา-คลอโรไนโตรเบนซีนและมีองค์ประกอบยูเทคติกที่ 65.5 wt% เมตา-คลอโรไนโตรเบนซีน ซึ่งองค์ประกอบเมตา-คลอโรไนโตรเบนซีนที่องค์ประกอบยูเทคติกสูงกว่าองค์ประกอบของของแข็งอสัณฐานที่ 62.9 wt% เมตา-คลอโรไนโตรเบนซีนที่มีแต่ของผสมระหว่างเมตา-และพารา-คลอโรไนโตรเบนซีน นอกจากนี้อุณหภูมิที่จุดยูเทคติกใหม่ต่ำกว่าอุณหภูมิของระบบที่มีแต่ของผสมระหว่างเมตา-และพารา-คลอโรไนโตรเบนซีน ประมาณ 4 องศาเซลเซียส คือ จาก 18.5 องศาเซลเซียส เป็น 22.5 องศาเซลเซียส การเติมควายซีโอไลต์ไม่ส่งผลกระทบต่อระบบสารผสมที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของเมตา-คลอโรไนโตรเบนซีนแต่จะส่งผลกระทบต่อระบบสารผสมเมื่อเกิดการตกผลึก โดยเฉพาะเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นอยู่บริเวณองค์ประกอบยูเทคติก เมื่อเปลี่ยนจากควายซีโอไลต์เป็นซีโอไลต์ตัวอื่นๆ ได้แก่ แบริมเอกซ์ซีโอไลต์และโซเดียมเอ็กซ์ซีโอไลต์ หรือสารอสัณฐาน(ถ่านกัมมันต์และซิลิกาเจล) ได้ผลมีแนวโน้มคล้ายกัน ซึ่งเป็นไปได้ว่าสารผสมของแข็งที่ใส่ซีโอไลต์และสารอสัณฐานนั้นอาจเป็นแค่สารไม่บริสุทธิ์ในระบบ ซึ่งสารไม่บริสุทธิ์นั้นไปทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากส่วนที่ไม่เกิดผลึกไปอยู่ในส่วนที่เกิดผลึกได้โดยการลดอุณหภูมิ

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, I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College, and 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, thanks my family for always staying with me. You are everything in my life.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Chloronitrobenzenes	3
2.2 Crystallization	4
2.2.1 Solution Crystallization	4
2.2.2 Melt Crystallization	4
2.3 Phase equilibrium	6
2.3.1 Phase Diagram	7
2.3.2 Solid-liquid Phase Diagram	8
2.4 Supersaturation	10
2.5 Product Quality	12
2.5.1 Purity	12
2.5.2 Crystal Size Distributions	13
2.6 Adsorption	14
2.7 Zeolite	15
2.7.1 Zeolite Type X and Y	16
2.8 Chloronitrobenzene Separation Process	17

CHAPTER	PAGE	
III	EXPERIMENTAL	23
	3.1 Materials and Equipment	23
	3.1.1 Equipment	23
	3.1.2 Chemicals	23
	3.1.3 Solvents	23
	3.1.4 Adsorbents	23
	3.2 Methodology	25
	3.2.1 Effects of Feed Composition on <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB Crystallization	24
	3.2.2 Effects of Zeolite on the Crystallization <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB	25
IV	RESULTS AND DISCUSSION	26
	4.1 Effects of Feed Composition on the <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB Crystallization	26
	4.2 Effects of Zeolites and Amorphous Materials on the Crystallization and Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB	29
	4.2.1 Effects of Zeolites on the CNB Solid Composition and Crystallization Temperature	29
	4.2.2 Effects of Amorphous Materials on the CNB Solid Composition and Crystallization Temperature	37
	4.3 Roles of Zeolites and Amorphous Materials on the Crystallization and Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB	42
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	48
	5.1 Conclusions	48
	5.2 Recommendations	49

APPENDIX	53
Appendix A Surface Area of Materials	53
CURRICULUM VITAE	54

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Physical properties of chloronitrobenzene isomers	3
2.2 Differences between melt and solution crystallization	5
4.1 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the feed and solid after crystallization	27
4.2 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the solids after crystallization with the KY zeolite	30
4.3 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the solids after crystallization with the BaX zeolite	33
4.4 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the solids after crystallization with the NaX zeolite	35
4.5 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the solids after crystallization with activated carbon	38
4.6 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the solids after crystallization with the silica gel	40

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Three isomers of Chloronitrobenzene.	3
2.2 Application of melt crystallization in organic separations.	6
2.3 Some binary solid-liquid phase diagrams encountered in melt crystallization.	8
2.4 Phase diagram for the simple eutectic system naphthalene-benzene.	9
2.5 Solubility-supersolubility diagram.	11
2.6 Line representations of zeolite structure.	16
3.1 Crystallization unit.	24
3.2 Locations where solids are collected to study this effect on the crystallization.	25
4.1 Composition of the binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB between this work and that from Sulzer Chemtech Pte., Ltd.	29
4.2 Liquid solid phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB without and with the KY zeolite.	32
4.3 Liquid solid phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB without and with the BaX zeolite.	34
4.4 Liquid solid phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB without and with the NaX zeolite.	37
4.5 Liquid solid phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB without and with the activated carbon.	39
4.6 Liquid solid phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB without and with the silica gel.	41
4.7 Effects of KY zeolite, BaX zeolite, NaX zeolite, activated carbon, and silica gel on the Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB.	41
4.8 Solubility - supersolubility diagram.	43
4.9 Interfacial tension at the boundaries between three phases.	45
4.10 Nucleation on a foreign particle for different wetting angles.	46