

**CRYSTALLIZATION AND ADSORPTION SEPARATION OF
m-CHLORONITROBENZENE FROM ITS ISOMERS**



Sudarat Pattanapaiboonkul

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 Institute Francais du Petrole
2010

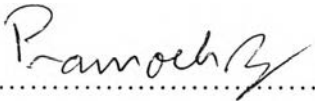
530043

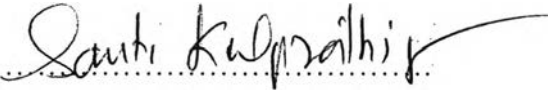
Thesis Title: Crystallization and Adsorption Separation of
m-chloronitrobenzene from Its Isomers
By: Sudarat Pattanapaiboonkul
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Dr.Santi Kulprathipanja

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


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

Thesis Committee:


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


.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


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

บทคัดย่อ

สุदारัตน์ พัฒนาไพบุลย์กุล: การศึกษาการประยุกต์ใช้ร่วมของกระบวนการตกผลึกและการดูดซับด้วยซีโอไลต์สำหรับการแยกเมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนจากสารอนุพันธ์ (Crystallization and Adsorption Separation of *m*-chloronitrobenzene from Its Isomers) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 58 หน้า

กระบวนการตกผลึกเป็นกระบวนการแยกที่ใช้ในการแยกเมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนจากสารอนุพันธ์ที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน งานวิจัยนี้ศึกษาผลของสัดส่วนของเมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนในสารผสมเมทา- และพารา-คลอโรไนโตรเบนซีนที่มีต่อกระบวนการตกผลึก ในกระบวนการทดลองใช้สารผสมคลอโรไนโตรเบนซีนที่มีสัดส่วนของเมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนที่ 61.0 62.9 และ 65.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารผสม จากนั้นลดอุณหภูมิของระบบจนถึงอุณหภูมิตกผลึกของสารผสมและวิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบของผลึกคลอโรไนโตรเบนซีนที่เกิดขึ้นโดยเทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟี จากผลการวิจัยพบว่า การตกผลึกสารผสมที่มีสัดส่วนเมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนที่ 62.9 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส สารที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกขุ่นมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับสารผสมเริ่มต้น ขณะที่การตกผลึกสารผสมที่มีสัดส่วนเมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนที่ 61.0 และ 65.0 เปอร์เซ็นต์ สารที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกใสซึ่งมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับพารา- และ เมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนบริสุทธิ์ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในกระบวนการตกผลึกสารผสมคลอโรไนโตรเบนซีน เพื่อศึกษาผลของซีโอไลต์ที่มีต่อค่าองค์ประกอบของผลึกคลอโรไนโตรเบนซีนที่เกิดขึ้นด้วย ผลการวิจัยพบว่า การใช้ซีโอไลต์ในกระบวนการตกผลึกส่งผลกระทบต่อองค์ประกอบของผลึกคลอโรไนโตรเบนซีนที่เกิดขึ้น โดยเฉพาะผลึกที่เกิดขึ้นจากสารผสมที่มีสัดส่วนเมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนที่ 65.0 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีการเปลี่ยนองค์ประกอบหลักในผลึกจากเมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนเป็นพารา-คลอโรไนโตรเบนซีน นอกจากนี้ชนิดของไอออน ชนิดของซีโอไลต์และตำแหน่งของผลึกส่งผลต่อองค์ประกอบของผลึกคลอโรไนโตรเบนซีนที่เกิดขึ้นจากสารผสมที่มีสัดส่วนเมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนที่ 61.0 เปอร์เซ็นต์มากกว่าผลึกที่เกิดขึ้นจากสารผสมที่มีสัดส่วนเมทา-คลอโรไนโตรเบนซีนที่ 62.9 และ 65.0 เปอร์เซ็นต์ ความสามารถในการเลือกดูดซับของซีโอไลต์และชนิดของสารดูดซับส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นหรือลดลงขององค์ประกอบผลึกที่เกิดขึ้นเท่านั้น แต่ไม่ใช่สาเหตุหลักของการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบหลักในผลึกที่เกิดขึ้น

ABSTRACT

5171024063: Petrochemical Technology Program

Sudarat Pattanapaiboonkul: Crystallization and Adsorption Separation of *m*-chloronitrobenzene from Its Isomers

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Dr. Santi Kulprathipanja 58 pp.

Keywords: Crystallization/ Chloronitrobenzene/ Zeolite/ Separation

Crystallization has been used for the separation of chloronitrobenzene or CNBs, which are isomeric substances (*o*-, *m*- and *p*-CNB) and important intermediates in chemical productions. The effect of feed composition on the *m*- and *p*-CNB crystallization was first studied. The experiment was carried out with 61.0, 62.9, and 65.0 wt% *m*-CNB in the feed. The liquid mixture was cooled to its crystallization temperature and the precipitate composition was determined by a gas chromatograph. The results reveal that the crystallization of *m*- and *p*-CNB at the eutectic composition (62.9 wt% *m*-CNB in the feed) provides opaque precipitates with the CNB composition close to that of the feed at 23.0°C. Above the eutectic composition (65.0 wt% *m*-CNB in the feed), the precipitates appear in a transparent form with the composition being rich in *m*-CNB, while the *p*-CNB enriched-precipitates are observed for the composition below the eutectic composition (61.0 wt% *m*-CNB in the feed). The effect of FAU zeolites (NaX, NaY, CaX, CaY, and BaX) on their precipitate composition was then investigated. The result shows that the FAU zeolites significantly affect the precipitate composition, especially the precipitates in the feed above the eutectic composition, the composition of which is shifted from being rich in *m*-CNB to rich in *p*-CNB. Moreover, the precipitate composition in the feed below the eutectic composition is affected by the cation, type of the zeolite and the position of the precipitates more than that in the feed at and above the eutectic composition. Zeolite selectivity, type of adsorbent, and adsorbent structure also affect the precipitate composition but they do not shift the precipitate composition from being rich in one component to the other.

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not be accomplished without the kind assistance and support of the many people and organizations below.

First, I am heartily thankful to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, my advisor, whose encouragement, guidance and support enabled me to develop an understanding of this thesis more and more. My thanks are also including his kindness, effort to explain things clearly and simply, and patience to listen to my opinion and proof my writing.

I would like to show my gratitude to Dr. Santi Kulprathipanja, my co-advisor from UOP, Honeywell Company, USA. He provided me encouragement, great advice and teaching throughout this thesis. Moreover, 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. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Paisan Kongkachuichay for kindly serving on my thesis committee. Their suggestions are certainly important and helpful for completion of this thesis.

I am grateful for the full scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, and by National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Thailand.

My thankfulness is extended to UOP, Honeywell Company, USA for providing me a thesis budget and all staffs of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for all their kind assistance and cooperation.

I wish to thank my many friends for informal support, help in difficult time, entertainment and care of me.

Finally, I wish to thank my family for moral support, understanding, providing lovely environment at home and love.

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	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	
2.1 Chloronitrobenzenes	3
2.1.1 Production	4
2.1.2 Application	4
2.2 CNB separation process	5
2.2.1 Crystallization	5
2.2.2 Adsorption	6
2.3 Crystallization	8
2.3.1 Solution crystallization	9
2.3.2 Melt crystallization	10
2.4 Phase equilibrium	12
2.4.1 Phase rule	12
2.4.2 Solid-liquid phase diagram	14
2.5 Crystal characteristics	16
2.5.1 Crystal size distributions	16
2.5.2 Purity	17
2.6 Adsorption	17
2.7 Zeolite	19

CHAPTER	PAGE
III	EXPERIMENTAL
3.1	Materials 22
3.1.1	Chemicals and solvent 22
3.1.2	Adsorbents 22
3.2	Equipment 22
3.3	Methodology 23
3.3.1	Effect of feed composition on <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB crystallization 23
3.3.2	Effect of FAU zeolite on <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB crystallization 23
IV	RESULTS AND DISCUSSION
4.1	Effect of feed compositions on <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB crystallization 25
4.2	Effect of FAU zeolite on <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB crystallization 27
4.2.1	Effect of FAU zeolites on the CNB feed solution compositions 27
4.2.2	Effect of FAU zeolites on the CNB precipitate compositions 28
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 47
	REFERENCES 49
	APPENDIX 53
Appendix A	<i>m</i> -CNB/ <i>p</i> -CNB Ratio of the Precipitates without and with the X and Y Zeolites in the Feed with 61.0, 62.9, and 65.0 wt% <i>m</i> -CNB 53
Appendix B	<i>m</i> -CNB/ <i>p</i> -CNB Ratio of the Precipitates with the Silicalite, Glass Bead, and Activated Carbon in the Feed with 61.0 and 65.0 wt% <i>m</i> -CNB 56

CHAPTER**PAGE****CURRICULUM VITAE****58**

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Physical properties of chloronitrobenzene isomers	3
2.2 Enthalpies of crystallization and distillation	9
2.3 Differences between melt and solution crystallization	11
4.1 Compositions of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the feeds and the precipitates, and crystallization temperature	26
4.2 <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB compositions in the feed, 61.0 wt% of <i>m</i> -CNB, before and after adding the zeolites at 30°C	27
4.3 <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB compositions in the feed, 62.9 wt% of <i>m</i> -CNB, before and after adding the zeolites at 30°C	28
4.4 <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB compositions in the feed, 65.0 wt% of <i>m</i> -CNB, before and after adding the zeolites at 30°C	28
4.5 Compositions of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the precipitates located near and far from zeolites (Run#1) with 61.0 wt% of <i>m</i> -CNB in the feed	30
4.6 Compositions of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the precipitates located near and far from zeolites (Run#2) with 61.0 wt% of <i>m</i> -CNB in the feed	31
4.7 Compositions of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the precipitates located near and far from zeolites (Run#1) with 62.9 wt% of <i>m</i> -CNB in the feed	32
4.8 Compositions of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the precipitates located near and far from zeolites (Run#2) with 62.9 wt% of <i>m</i> -CNB in the feed	33
4.9 Compositions of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the precipitates located near and far from zeolites (Run#1) with 65.0 wt% of <i>m</i> -CNB in the feed	34
4.10 Compositions of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the precipitates located near and far from zeolites (Run#2) with 65.0 wt% of <i>m</i> -CNB in the feed	35
4.11 General properties of glass bead, activated carbon, and BaX	44
A1 <i>m</i> -CNB/ <i>p</i> -CNB ratio of the precipitates without and with the X and Y zeolites in the feed with 61.0 wt% <i>m</i> -CNB	53
A2 <i>m</i> -CNB/ <i>p</i> -CNB ratio of the precipitates without and with the X and Y zeolites in the feed with 62.9 wt% <i>m</i> -CNB	54

TABLE		PAGE
A3	<i>m</i> -CNB/ <i>p</i> -CNB ratio of the precipitates without and with the X and Y zeolites in the feed with 65.0 wt% <i>m</i> -CNB	55
B1	<i>m</i> -CNB/ <i>p</i> -CNB ratio of the precipitates with the silicalite, glass bead and activated carbon in the feed with 61.0 wt% <i>m</i> -CNB	56
B2	<i>m</i> -CNB/ <i>p</i> -CNB ratio of the precipitates with the silicalite, glass bead and activated carbon in the feed with 65.0 wt% <i>m</i> -CNB	57

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Isomers of CNBs.	3
2.2 Application of melt crystallization in organic separations.	11
2.3 Some binary solid-liquid phase diagrams encountered in melt crystallization.	12
2.4 Phase diagram for the simple eutectic system naphthalene-benzene.	14
2.5 Line representations of zeolite structure.	20
3.1 Crystallization unit.	23
3.2 Locations where precipitates are collected for <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB composition analysis.	24
4.1 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB.	25
4.2 Locations where precipitates were collected for <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB composition analysis.	29
4.3 Comparison of <i>m</i> -/ <i>p</i> -CNB ratio of the precipitates from 61.0 wt% <i>m</i> -CNB in the feed without and with zeolites (BaX, CaX, NaX, CaY, and NaY).	38
4.4 Comparison of <i>m</i> -/ <i>p</i> -CNB ratio of the precipitates from 62.9 wt% <i>m</i> -CNB in the feed without and with zeolites (BaX, CaX, NaX, CaY, and NaY).	38
4.5 Comparison of <i>m</i> -/ <i>p</i> -CNB ratio of the precipitates from 65.0 wt% <i>m</i> -CNB in the feed without and with zeolites (BaX, CaX, NaX, CaY, and NaY).	39
4.6 Positions in the crystallizer, where the temperature of the solution was measured.	40
4.7 Temperature of the solution containing 65.0 wt% <i>m</i> -CNB in the feed.	41
4.8 Comparison of <i>m</i> -/ <i>p</i> -CNB ratio of the precipitates from 61.0 wt% <i>m</i> -CNB in the feed with Silicalite, NaY and without zeolite.	42

FIGURE		PAGE
4.9	Comparison of <i>m-/p</i> -CNB ratio of the precipitates from 65.0 wt% <i>m</i> -CNB in the feed with Silicalite, NaY and without zeolite.	42
4.10	Comparison of <i>m-/p</i> -CNB ratio of the precipitates from 61.0 wt% <i>m</i> -CNB in the feed with glass bead, activated carbon, BaX and without zeolite.	44
4.11	Comparison of <i>m-/p</i> -CNB ratio of the precipitates from 65.0 wt% <i>m</i> -CNB in the feed with glass bead, activated carbon, BaX and without zeolite.	45