REACTIVE SEPARATION FOR DIMETHYLNAPHTHALENE ISOMERIZATION

Natthakorn Kraikul

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2007

Thesis Title:	Reactive Separation for Dimethylnaphthalene Isomerization
By:	Natthakorn Kraikul
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 Doctor of Philosophy.

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

....
(Prof. Somchai Osuwan) (Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

....
(Dr. Santi Kulprathipanja) (Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....
(Prof. Jumras Limtrakul)

ABSTRACT

4791002063: Petrochemical Technology Program
Natthakorn Kraikul: Reactive Separation for Dimethylnaphthalene Isomerization.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Santi Kulprathipanja, 106 pp.
Keywords: Dimethylnaphthalene/ Isomerization/ Adsorption/ Reactive Separation/ Zeolite

Polyethylene naphthalate (PEN) is one of the engineering plastics with superior properties suitable for utilizing in many innovative applications. However, its widespread utilizations are still limited by its relatively high cost. One of the factors bolstering the polymer price is the price of 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN), which is a precursor for the polymer synthesis. Commercially, 2,6-DMN is synthesized using the BP Amoco process, in which a complex synthesis route with a thermodynamical limitation and freeze crystallization are employed. As a result, the low availability and high utility used for the production of 2,6-DMN entail its high cost. In this study, attempts to demonstrate a non-energy intensive alternative for producing the chemical were made. Catalytic isomerization of 1,5- to 2,6-DMN and adsorptive separation were of interest. Insight studies to understand both systems were individually performed. It was found that the maximum yield of the isomerization can be achieved at significantly lower temperatures and the adsorptive purification of 2,6-DMN can be accomplished in a rejective system by using toluene as a media. The combinations of the isomerization and adsorption were also demonstrated in two different approaches and their potential to produce high purity 2,6-DMN have been proven under different operating conditions. For instance, performing the isomerization in equilibrium is suitable for the system that connects the adsorption unit right after the isomerization with the selected adsorbent, catalyst and desorbent, while the reactive adsorption should be carried out at the appropriate temperatures below the equilibrium.

บทคัดย่อ

ณัฐกร ไกรกุล : การแยกแบบเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์ของไดเมทธิลแนพธาลีน (Reactive Separation for Dimethylnaphthalene Isomerization) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ดร. สันติ กุลประทีปัญญา 106 หน้า

โพลีเอทธิลีนแนพทาเลท (พีอีเอ็น) เป็นหนึ่งในพลาสติกวิศวกรรมที่มีคุณสมบัติดีมาก เหมาะสำหรับนำมาใช้กับงานสมัยใหม่มากมาย อย่างไรก็ตามการใช้งานอย่างแพร่หลายของพลาสติกดังกล่าวยังคงถูกจำกัดด้วยราคาที่สูง หนึ่งในตัวแปรที่ทำให้ราคาของพลาสติกดังกล่าวสูง คือราคาของ 2,6-ไดเมทธิลแนฟทาลีน (2,6-ดีเอ็มเอ็น) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตพีอีเอ็น ในทางการค้า 2,6-ดีเอ็มเอ็นผลิตโดยกระบวนการของบริษัทบีพีอะมอโค ซึ่งมีกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อนและมีข้อจำกัดทางอุณหพลศาสตร์ นอกจากนี้ยังต้องใช้กระบวนการตกผลึกแบบเยือกแข็งในการทำให้สารดังกล่าวมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น ส่งผลให้ปริมาณ 2,6-ดีเอ็มเอ็นที่ผลิตได้ต่ำ ใช้พลังงานมากในการผลิต ทำให้สารดังกล่าวมีราคาสูง ในงานวิจัยนี้เสนอทางเลือกในการผลิต 2,6-ดีเอ็มเอ็นที่ประหยัดพลังงาน โดยศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์ด้วยสารเร่งปฏิกิริยาจาก 1,5- ไปสู่ 2,6-ดีเอ็มเอ็นและการแยก 2,6-ดีเอ็มเอ็นด้วยวิธีดูดซับ จากการศึกษาพบว่าผลผลิตสูงสุดของปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์สามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำลงอย่างมีนัยสำคัญ และการแยกด้วยวิธีดูดซับสามารถทำได้ในระบบรีเจ็คทีพเมื่อใช้โทลูอีนเป็นตัวกลาง ในส่วนของการรวมกระบวนการเปลี่ยนไอโซเมอร์และกระบวนการดูดซับเข้าด้วยกัน พบว่าระบบดังกล่าวสามารถผลิตสาร 2,6-ดีเอ็มเอ็นที่มีความบริสุทธิ์สูงได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยระบบที่มีการติดตั้งหน่วยดูดซับต่อจากหน่วยปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์โดยใช้ตัวดูดซับ สารเร่งปฏิกิริยา และตัวปลดปล่อยที่ถูกเลือกไว้นั้นควรทำที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาการเปลี่ยนไอโซเมอร์ ในขณะที่ระบบการดูดซับแบบเกิดปฏิกิริยาควรทำที่อุณหภูมิที่เหมาะสมซึ่งอยู่ต่ำกว่าสภาวะสมดุล

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would have not been possible without the assistance of the followings to whom I would like to express my whole-hearted appreciation.

First of all, I would like to acknowledge the scholarship and financial support to my Ph.D. program from the Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/0147/2547). The supports enlighten my life with many fruitful experiences more than just the degree.

I would like to thank to the person who offered me the best opportunity ever, Dr. Santi Kulprathipanja. He bought my vision to be global, and taught me not only the way to do research but also the way to live. I also wish to forward my thanks to his wife, Ms. Apinya Kulprathipanja, who always does me an unconditional generosity which makes my working abroad not be the most difficulty there.

Special gratitude is expressed to Assoc. Prof. Pramoch Rangsanvigit for his kindly selecting me for his approved Ph.D. grant, providing me lots of opportunities to think and do work, and always suggesting me with his valuable advice.

I especially extend my appreciation to Prof. Somchai Osuwan, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Prof. Jumras Limtrakul for their kindness being as a chair committee.

I also would like to thank people who did me favors during my working at UOP LLC (USA), particularly for Ms. Chunqing Liu who always takes care me like I was at home, Ms. Wanda Crocker who facilitated any official processes for my working there, and Mr. Darryl M. Johnson and Mr. Jim Priegnitz who did assist my laboratory at the company.

Special thanks are exhibited to all of my teachers for all of based knowledge and useful skills they have established to me, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for the great opportunity offering me a Ph.D. degree with an effective and memorable environments, and also my PPC friends.

Last but not least, I would like to express my deep grateful to my family for their supports, love and understandings.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER III

CHAPTER IV

FIGURE **PAGE**

CHAPTER V

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VI

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VII

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**