CRYSTALLIZATION OF CHLORONITROBENZENES WITH THE PRESENCE OF ADSORBENT: A PHASE DIAGRAM STUDY

Rapeporn Thiensuwan

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
2013

I28373054 561062

Thesis Title:	Crystallization of Chloronitrobenzenes with the Presence of Adsorbent: A Phase Diagram Study
By:	Rapeporn Thiensuwan
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
Rapeporn Thiensuwan: Crystallization of Chloronitrobenzenes with the Presence of Adsorbent: A Phase Diagram Study
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Dr. Santi Kulprathipanja 57 pp.
Keywords: Crystallization/ Chloronitrobenzene/ Phase Diagram/ Separation

A binary phase diagram of *m*- and *p*-chloronitrobenzene (CNB) was constructed to study the effects of feed composition on the crystallization. The results show that the feed composition below the eutectic composition resulted in crystals rich in *m*-CNB, while the feed above the eutectic composition resulted in crystals rich in *p*-CNB. At the eutectic composition, amorphous precipitates with the composition close to the feed were obtained. KY zeolite was then added to the feed solution to investigate the effects of the zeolite on the crystallization of *m*-CNB and *p*-CNB. A binary phase diagram with the KY zeolite was created. It was found that, at the eutectic composition (62.9 wt% *m*-CNB), the composition was rich in *p*-CNB, and the amorphous solids became crystal, the crystallization temperature at the eutectic composition was shifted from 23°C to 20°C. Above the eutectic composition (65 wt% *m*-CNB), its crystallization resulted in the crystal rich in *p*-CNB instead of rich in *m*-CNB as in the case without the zeolite. And below the eutectic composition, the composition was rich in *p*-CNB.

บทคัดย่อ

รพีพร เทียนสุวรรณ: การศึกษาแผนภูมิสมดุลการตกผลึกของคลอโรไนโตรเบนซีนในสภาวะที่มีสารดูดซับ (Crystallization of Chloronitrobenzenes with the Presence ofAdsorbent: A Phase Diagram Study) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ดร. สันติ กุลประทีปญญา 57 หน้า

งานวิจัยชิ้นนี้เป็นการสร้างแผนภูมิสมดุลเพื่อศึกษาการตกผลึกของคลอโรไนโตรเบนซีนในแต่ละสภาวะที่สัดส่วนสารเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนต่างกัน เพื่อประโยชน์ในการแยกคลอโร-ไนโตรเบนซีนซึ่งเป็นสารอนุพันธ์ที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน การทดลองแรกเป็นการสร้างแผนภูมิสมดุลการตกผลึกของคลอโรไนโตรเบนซีนโดยไม่มีสารดูดซับ จากผลการวิจัยพบว่าที่สภาวะที่สัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนต่ำกว่าจุดยูเทคติค ของแข็งที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกใสมีองค์ประกอบของเมทาคลอโรไนโตรเบนซีน และที่สภาวะที่สัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนสูงกว่าจุดยูเทคติค ของแข็งที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกใสมีองค์ประกอบของพาราคลอโรไนโตรเบนซีน ที่จุดยูเทคติค ของแข็งที่เกิดขึ้นมีลักษณะอสัณฐานมีองค์ประกอบใกล้เคียงกับสารผสมเริ่มต้น การทดลองต่อมาเป็นการสร้างแผนภูมิสมดุลการตกผลึกของคลอโรไนโตรเบนซีนโดยเติมสารดูดซับซีโอไลต์โพแทสเซียมชนิดวาย พบว่าที่จุดยูเทคติคการเติมสารดูดซับซีโอไลต์โพแทสเซียมชนิดวาย ผลึกที่ได้มีองค์ประกอบของพาราคลอโรไนโตรเบนซีน และการเติมสารดูดซับซีโอไลต์ทำให้ อุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกเปลี่ยนจาก 23 องศาเซลเซียส (ไม่เติมสารดูดซับซีโอไลต์) เป็น 20 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีน 65 เปอร์เซนต์ (สัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนสูงกว่าจุดยูเทคติค) ผลึกที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบของพาราคลอโรไนโตรเบนซีน ผลที่ได้ต่างจากการไม่ใส่สารดูดซับ และจุดที่ใส่สารดูดซับจุดอื่น ที่มีสัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนสูงกว่าจุดยูเทคติค ผลึกที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบของเมทาคลอโรไนโตรเบนซีน การใส่สารดูดซับที่สัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโร-ไนโตรเบนซีนต่ำกว่าจุดยูเทคติค สารที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกใสมีองค์ประกอบของพาราคลอโรไนโตรเบนซีน

ACKNOWLEDGEMENTS

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

I would like to give my special thanks to Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit for his invaluable suggestions, encouragement, 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, I am deeply indebted to my family for their love, understanding, encouragement, and support for me at all time.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
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
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**THEORETICAL BACKGROUND AND 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	8
	2.3.1 Phase Diagram	9
	2.3.2 Solid-liquid Phase Diagram	10
	2.4 Supersaturation	12
	2.5 Product Quality	14
	2.5.1 Purity	14
	2.5.2 Crystal Size Distributions	15
	2.6 Adsorption	15
	2.7 Zeolite	17
	2.8 Chloronitrobenzene Separation Process	21

CHAPTER		PAGE
III	**EXPERIMENTAL**	25
	3.1 Materials	25
	3.1.1 Chemicals	25
	3.1.2 Adsorbents	25
	3.2 Equipment	25
	3.3 Methodology	25
	3.3.1 Effects of Feed Composition on *m*- and *p*-CNB Crystallization	25
	3.3.2 Effects of KY Zeolite on the Crystallization *m*- and *p*-CNB	26
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	28
	4.1 Effects of Feed Composition on the *m*- and *p*-CNB Crystallization	28
	4.2 Effects of KY Zeolite on the Crystallization and Composition of *m*- and *p*-CNB	34
	4.2.1 Effects of KY Zeolite on the CNB Feed Solution Compositions	34
	4.2.2 Effects of KY Zeolite on the CNB Crystal Composition and Crystallization Temperature	36
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	51
	REFERENCES	52
	CURRICULUM VITAE	57

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Physical properties of chloronitrobenzene isomers	4
2.2	Differences between melt and solution crystallization	7
4.1	Composition of *m*- and *p*-CNB in the feeds and crystals, and crystallization temperatures (Run#1)	28
4.2	Composition of *m*- and *p*-CNB in the feeds and crystals, and crystallization temperatures (Run#2)	29
4.3	*m*- and *p*-CNB composition in the feed with different of *m*-CNB before and after adding 5 grains of KY zeolite (Run#1)	34
4.4	*m*- and *p*-CNB composition in the feed with different of *m*-CNB before and after adding 5 grains of KY zeolite (Run#2)	35
4.5	Composition of *m*- and *p*-CNB in the crystals located near and far from adsorbents 5 grains of KY zeolite (Run#1)	37
4.6	Composition of *m*- and *p*-CNB in the crystals located near and far from adsorbents 5 grains of KY zeolite (Run#2)	40

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Three isomers of Chloronitrobenzene.	4
2.2	Application of melt crystallization in organic separations.	7
2.3	Some binary solid-liquid phase diagrams encountered in melt crystallization.	10
2.4	Phase diagram for the simple eutectic system naphthalene-benzene.	10
2.5	Solubility-supersolubility diagram.	13
2.6	Line representations of zeolite structure.	19
3.1	Crystallization unit.	26
3.2	Locations where crystals were collected for studying effect of the number of adsorbents on the crystallization.	27
4.1	Degree of freedom of the binary phase diagram of *m*- and *p*-CNB.	31
4.2	Binary phase diagram of *m*- and *p*-CNB.	32
4.3	Locations where precipitates were collected for *m*- and *p*-CNB composition analysis.	36
4.4	Binary phase diagram of *m*- and *p*-CNB with the presence of the KY zeolite.	43
4.5	Binary phase diagram of *m*- and *p*-CNB with and without the KY zeolite.	44
4.6	Concentration against temperature for several types of nucleation processes.	45
4.7	Solubility-supersolubility diagram.	46
4.8	Contact angle and interfacial tension.	48
4.9	Barrier energy needed for heterogeneous nucleation.	49
4.10	Nucleation on a foreign particle for different wetting angles.	49