

**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

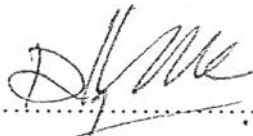
I 28373054

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

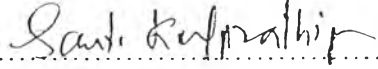
---

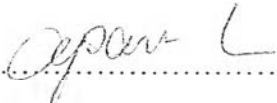
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

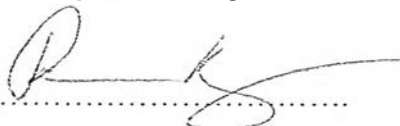
  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**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: การศึกษาแผนภูมิสมดุลการตกผลึกของคลอโรไนโตรเบนซีนในสถานะที่มีสารดูดซับ (Crystallization of Chloronitrobenzenes with the Presence of Adsorbent: A Phase Diagram Study) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 57 หน้า

งานวิจัยชิ้นนี้เป็นการสร้างแผนภูมิสมดุลเพื่อศึกษาการตกผลึกของคลอโรไนโตรเบนซีนในแต่ละสถานะที่สัดส่วนสารเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนต่างกัน เพื่อประโยชน์ในการแยกคลอโรไนโตรเบนซีนซึ่งเป็นสารอนุพันธ์ที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน การทดลองแรกเป็นการสร้างแผนภูมิสมดุลการตกผลึกของคลอโรไนโตรเบนซีนโดยไม่มีสารดูดซับ จากผลการวิจัยพบว่าที่สถานะที่สัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนต่ำกว่าจุดยูเทคติก ของแข็งที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกใสมีองค์ประกอบของเมทาคลอโรไนโตรเบนซีน และที่สถานะที่สัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนสูงกว่าจุดยูเทคติก ของแข็งที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นผลึกใสมีองค์ประกอบของพาราคลอโรไนโตรเบนซีน ที่จุดยูเทคติก ของแข็งที่เกิดขึ้นมีลักษณะออสถุวมียิ่งองค์ประกอบใกล้เคียงกับสารผสมเริ่มต้น การทดลองต่อมาเป็นการสร้างแผนภูมิสมดุลการตกผลึกของคลอโรไนโตรเบนซีนโดยเติมสารดูดซับซีโอไลต์โพแทสเซียมชนิดวาย พบว่าที่จุดยูเทคติกการเติมสารดูดซับซีโอไลต์โพแทสเซียมชนิดวาย ผลึกที่ได้มีองค์ประกอบของพาราคลอโรไนโตรเบนซีน และการเติมสารดูดซับซีโอไลต์ทำให้ อุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกเปลี่ยนจาก 23 องศาเซลเซียส (ไม่เติมสารดูดซับซีโอไลต์) เป็น 20 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีน 65 เปอร์เซ็นต์ (สัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนสูงกว่าจุดยูเทคติก) ผลึกที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบของพาราคลอโรไนโตรเบนซีน ผลที่ได้ต่างจากการไม่ใส่สารดูดซับ และจุดที่ใส่สารดูดซับจุดอื่น ที่มีสัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนสูงกว่าจุดยูเทคติก ผลึกที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบของเมทาคลอโรไนโตรเบนซีน การใส่สารดูดซับที่สัดส่วนสารตั้งต้นเมทาคลอโรไนโตรเบนซีนต่ำกว่าจุดยูเทคติก 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 things 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

	<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 THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	
<b>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 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

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>	
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	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 <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB Crystallization	25
3.3.2	Effects of KY Zeolite on the Crystallization <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB	26
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	28
4.1	Effects of Feed Composition on the <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB Crystallization	28
4.2	Effects of KY Zeolite on the Crystallization and Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -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
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	51
	<b>REFERENCES</b>	52
	<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	7
4.1 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the feeds and crystals, and crystallization temperatures (Run#1)	28
4.2 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the feeds and crystals, and crystallization temperatures (Run#2)	29
4.3 <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB composition in the feed with different of <i>m</i> -CNB before and after adding 5 grains of KY zeolite (Run#1)	34
4.4 <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB composition in the feed with different of <i>m</i> -CNB before and after adding 5 grains of KY zeolite (Run#2)	35
4.5 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB in the crystals located near and far from adsorbents 5 grains of KY zeolite (Run#1)	37
4.6 Composition of <i>m</i> - and <i>p</i> -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 <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB.	31
4.2 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB.	32
4.3 Locations where precipitates were collected for <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB composition analysis.	36
4.4 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -CNB with the presence of the KY zeolite.	43
4.5 Binary phase diagram of <i>m</i> - and <i>p</i> -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