CONVERSION OF CYCLOHEXENE TO CYCLOHEXANOL IN A CHROMATOGRAPHIC REACTOR



Mr. Visava Lertrodjanapanya

A Thesis in Partial Fulfillment of 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,

and Case Western Reserve University

2002

ISBN 974-03-1562-3

Thesis Title : Conversion of Cyclohexene to Cyclohexanol in a

Chromatographic Reactor

By : Mr. Visava Lertrodjanapanya

Program : Petrochemical Technology

Thesis Advisors : Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit

Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon

Dr. Santi Kulprathipanja

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

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Pramoch R.

(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

(Dr. Santi Kulprathipanja)

Sant Kulprathip

(Prof. Somchai Osuwan)

K. Bunyalin't.

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

ABSTRACT

4371028063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Visava Lertrodjanapanya: Conversion of Cyclohexene to Cyclohexanol in a Chromatographic Reactor.

Thesis Advisors: Dr. Santi Kulprathipanja, Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit, and Asst. Prof. Thirasak Rirksomboom 43 pp. ISBN 974-03-1562-3

Key words : Adipic acid, Amberlyst-15, Caprolactam, Chromatographic reactor,
Cyclohexane, Cyclohexanol, Cyclohexanone, Cyclohexene, n-Hexane,
Nylon-66, ZSM-5

Cyclohexanol is mainly used for the production of adipic acid, which is an intermediate for the production of nylon-6,6. The production of cyclohexanol through the hydration of cyclohexene with an acidic catalyst, e.g., ZSM-5, is an important process in the petrochemical industry. However, this process yields low cyclohexene conversion, i.e. 7-10%, due to thermodynamic equilibrium of the reaction. In this work, to improve the yield of cyclohexene conversion, the reaction was carried out at 80, 100, 120 and 140 °C in a chromatographic reactor, in which the reaction and separation of the product took place, simultaneously. Results from this reactive separation system indicated that the thermodynamic equilibrium could be overcome with essentially 100% selectivity for cyclohexanol at the temperature higher than 130 °C. The effect of catalyst acidity on the cyclohexene hydration was also studied in a batch system with different catalysts, i.e., Amberlyst-15 and ZSM-5, at 80, 100, 120 and 130 °C. The results showed that the catalyst acidity did affect the conversion of cyclohexene.

บทคัดย่อ

วิศว เลิศโรจน์ปัญญา : การเปลี่ยนไซโคลเฮกซีนไปเป็นไซโคลเฮกซานอลในเครื่องปฏิ กรเคมีชนิดโครมาโตกราฟฟิก (Conversion of Cyclohexene to Cyclohexanol in a Chromatographic Reactor) อ.ที่ปรึกษา : คร. สันติ กุลประทีปัญญา ผศ.คร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร ผศ.คร. ธีร ศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 43 หน้า, ISBN 974-03-1562-3

ไซโคลเฮกซานอล (cyclohexanol) เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในกระบวนการผลิตกรดอะ ดิพิก (adipic acid) ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตในลอน6,6 (nylon-6,6) ใชโคล เฮกซานอลสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาการรวมตัวกับน้ำของใชโคลเฮกซีน (cyclohexene hydration) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิคกรด (acid catalyst) เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ชนิค ZSM-5 อย่าง ไรก็ตามฏิกิริยาการรวมตัวกับน้ำนี้มีข้อจำกัดที่ความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของใชโคลเฮกซีน (cyclohexene conversion) ต่ำประมาณ 7-10 เปอร์เซนต์เนื่องมาจากข้อจำกัดทางสมคุล (equilibrium limitation) ในงานวิจัยนี้ได้นำเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบโครมาโตกราฟฟิก(chromatographic reactor) ซึ่งสามารถทำให้เกิดการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากระบบในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา (reactive separation) มาประยุกต์ใช้ที่อุณหภูมิ 80, 100, 120, และ 140 °C เพื่อแก้ไขข้อจำกัดคังกล่าว ผล การทดลองพบว่าเครื่องปฏิกิรณ์เคมีแบบโครมาโตกราฟฟิกสามารถเอาชนะ (overcome) ข้อจำกัด ทางสมคุลได้เมื่อดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 130 °C และได้ไซโคลเฮกซานอล (cyclohexanol selectivity) เกือบ 100 % นอกจากนี้ผลการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบกะของปฏิกิริยานี้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 และแอมเบอร์ลิสต์-15 (Amberlyst-15) ที่อุณหภูมิ 80, 100, 120, และ 130 °C พบว่าความสามารถในการเปลี่ยนของใชโคลเฮกซีน แปรผันโดยตรงกับความเป็นกรด (acidity) ของตัวเร่งปฏิกิริยา

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a memorable, interesting and enjoyable experience. This thesis cannot be successful without the participation of the following individuals and organization.

Out of a sense of gratefulness, the author expresses his deepest gratitude to Dr. Santi Kulprathipanja, the US advisor, for the chance to work with in this thesis, for his precious advice, and reliable suggestions from the beginning to the end of this work. The author would like to extend his appreciation to Ms. Apinya Kulprathipanya, who gave invaluable kindness and help.

The author would like to forward the deepest gratitude to Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit, the Thai advisor, for his meaningful guidance, useful assistance and creative discussion. Also for his patience in listening and correcting this thesis, including his easy to-talk-to style have made the author learn much about scientific research. He also makes this thesis fascinating.

The author is also greatly indebted to Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon, the Thai co-advisor, who took much care in guiding and assisting. He provided useful suggestion and also corrected this thesis. In addition, the author would like to specially thank Dr. Jame E. Rekoske, the US co-advisor, for his support.

The author would like to extend special thanks to Mr. Darryl Johnson and Mr. Jeff Ferror, all staff of UOP LLC research center for their costly suggestions, helpful, encouragement and will cooperation.

Finally, the author would like to express his deepest gratitude to his parents, family and all his friends for their forever love, endless encouragement, and the greatest role in his success.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
Table of Contents	vi
List of Tables	vii
List of Figures	viii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
Background	2
Literature Survey	7
II CONVERSION OF CYCLOHEXENE TO CYCLOH	HEXANOL IN
A CHROMATOGRAPHIC REACTOR	11
Abstract	11
Introduction	12
Experimental Section	13
Results and Discussion	16
Conclusions	19
References	28
III CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS	29
REFERENCES	30
APPENDIX	32
CURRICULUM VITAE	43

LIST OF TABLES

TABI	LE CONTRACTOR OF THE PROPERTY	PAGE
1	The Experimental conditions for the cyclohexene	
	hydration experiments in the batch reactor	26
2	The experimental conditions of cyclohexene hydration	
	in the chromatographic reactor	26
3	The cyclohexene hydration with ZSM-5 and Amberlyst-15 at 120 °C	27
A.1	The adsorption experiment conditions in the chromatographic system	33
A.2	The feed composition used for equilibrium the adsorption study	
	in the batch system	33
A.3	The results of equilibrium adsorption in the batch reactor	35
A.4	The results of the chromatographic adsorption with acetone as	
	a desorbent	35

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1 A schematic diagram of set-up of the batch reactor	20
2 A schematic diagram of the chromatographic reactor for the	
cyclohexene hydration	21
3 Cyclohexene hydration with Amberlyst-15 at 120 °C with different	
continuous phase reactants in the chromatographic reactor	22
4 The comparison of cyclohexene conversion with Amberlyst-15	
as a catalyst from the batch reactor and the chromatographic reactor	
with cyclohexene as a continuous phase reactant	23
5 The cyclohexene and cyclohexanol adsorption on Amberlyst-15 at	
120 °C in the chromatographic reactor	24
6 The plot $-\ln (1-(1+1/K_C)*X_{HE})$ vs time versus time (min) from	
cyclohexene hydration in the batch reactor	25
A.1 The equilibrium adsorption of cyclohexene and cycloheanol on	
ZSM-5 using n-hexane as a tracer at 120 °C	38
A.2 The equilibrium adsorption of cyclohexene and cyclohexanol on	
Amberlyst-15 using n-hexane as a tracer at 120 °C	39
A.3 The equilibrium adsorption of cyclohexene and cyclohexanol on	
Amberlyst-15 using cyclohexane as a tracer at 120 °C	40
A.4 The equilibrium adsorption of cyclohexene, cyclohexanol, and	
n-hexane on Amberlyst-15 in the chromatographic reactor using	
methanol as a desorbent	41
A.5 The effect of cyclohexene and cycloheaxnol loaded on Amberlyst-15	
on the cyclohexene hydration in the chromatographic reactor	42