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.

K. Bunyakiat
..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Pramoch R.
.....
(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

.....
(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Santi Kulprathip
.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)

.....
(Prof. Somchai Osuwan)

K. Bunyakiat
.....
(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 : การเปลี่ยนไซโคลเฮกซีนไปเป็นไซโคลเฮกซานอลในเครื่องปฏิกรเคมีชนิดโครมาโตกราฟฟิก (Conversion of Cyclohexene to Cyclohexanol in a Chromatographic Reactor) อ.ที่ปรึกษา : ดร. สันติ กุลประทีปัญญา ผศ.ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร ผศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 43 หน้า, ISBN 974-03-1562-3

ไซโคลเฮกซานอล (cyclohexanol) เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในกระบวนการผลิตกรดอะดิพิก (adipic acid) ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตไนลอน6,6 (nylon-6,6) ไซโคลเฮกซานอลสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาการรวมตัวกับน้ำของไซโคลเฮกซีน (cyclohexene hydration) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (acid catalyst) เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลท์ชนิด ZSM-5 อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการรวมตัวกับน้ำนี้มีข้อจำกัดที่ความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของไซโคลเฮกซีน (cyclohexene conversion) ต่ำประมาณ 7-10 เปอร์เซนต์เนื่องมาจากข้อจำกัดทางสมดุล (equilibrium limitation) ในงานวิจัยนี้ได้นำเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบโครมาโตกราฟฟิก(chromatographic reactor) ซึ่งสามารถทำให้เกิดการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากระบบในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา (reactive separation) มาประยุกต์ใช้ที่อุณหภูมิ 80, 100, 120, และ 140 $^{\circ}$C เพื่อแก้ไขข้อจำกัดดังกล่าว ผลการทดลองพบว่าเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบโครมาโตกราฟฟิกสามารถเอาชนะ (overcome) ข้อจำกัดทางสมดุลได้เมื่อดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 130 $^{\circ}$C และได้ไซโคลเฮกซานอล (cyclohexanol selectivity) เกือบ 100 % นอกจากนี้ผลการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบกะของปฏิกิริยานี้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5 และแอมเบอร์ลิสต์-15 (Amberlyst-15) ที่อุณหภูมิ 80, 100, 120, และ 130 $^{\circ}$C พบว่าความสามารถในการเปลี่ยนของไซโคลเฮกซีน 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

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES