

การศึกษาตัว แรงปฏิกิริยาจากการ เตรียมและ การสังเคราะห์ เมธานอล



นางสาวสุธาวดี จันทรแจ่มช้อย

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรม เคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2528

ISBN 974-564-137-5

008725

117963382

A STUDY OF PREPARATION CATALYST  
AND METHANOL SYNTHESIS

Miss Sutavadee Chanchamchoy

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering  
Department of Chemical Engineering  
Graduate School  
Chulalongkorn University

1985

Thesis Title            A Study of Preparation Catalyst and Methanol Synthesis  
By                        Miss Sutavadee Chanchamchoy  
Department            Chemical Engineering  
Thesis Advisor        Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon  
Thesis Co-advisor    Assistant Professor Suwattana Phuangphuaksook

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University  
in Partial Fulfilment of the Requirements for the Master's Degree.

.....*S. Bunnag*.....Dean of Graduate School  
(Associate Professor Supradit Bunnag)

Thesis Committee

.....*Chairit Satayaprasert*.....Chairman  
(Assistant Professor Chairit Satayaprasert)

.....*Sasithorn Boon-Long*.....Member  
(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long)

.....*Piyasan Praserttham*.....Member  
(Assistant Professor Piyasan Praserttham)

.....*Suwattana Phuangphuaksook*.....Member  
(Assistant Professor Suwattana Phuangphuaksook)

.....*Wiwut Tanthapanichakoon*.....Member  
(Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon)

Copyright of Graduate School, Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเตรียมและการสังเคราะห์เมธานอล
ชื่อผลิต	นางสาวสุชาวดี สันทรณ์รัมย์ชัย
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. วิวัฒน์ ตัดสะพานิชกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุวิธนา พวงเพิกศึกษ
ปีการศึกษา	2527

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เตรียมเมธานอลจากคาร์บอนมอนอกไซด์และไฮโดรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามองค์ประกอบ ในเตาปฏิกรณ์แบบท่อไหลผ่านความดันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย  $\text{Cu/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$  โดยมีอัตราส่วนของ  $\text{Cu : Zn : Cr} = 31 : 38 : 10$  จากการทดลองพบว่า โดยทั่วไปซีเล็กทริวิตีของเมธานอลจะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นชัดตามความดัน (ในช่วง 20-40 กก./ตร.ซม. เกจ) และเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิจาก  $200^\circ\text{C}$  จนถึงประมาณ  $250^\circ\text{C}$  ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ซีเล็กทริวิตีของเมธานอลจะลดลง อนึ่งซีเล็กทริวิตีของเมธานอลจะลดลงเล็กน้อยเมื่อความเร็วเชิงสเปสสูงชัน ส่วนผลสำหรับเชิงสเปสและเวลาของเมธานอลโดยทั่วไปจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ, ความดันและความเร็วเชิงสเปสแต่เริ่มลดลงที่ความเร็วเชิงสเปสมากกว่า  $8000 \text{ ชม}^{-1}$  สรุปแล้วสภาวะที่ให้ผลสำหรับเชิงสเปสและเวลาของเมธานอลสูงคือ ที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ  $300^\circ\text{C}$ ) ความดันสูงและความเร็วเชิงสเปสประมาณ  $8000 \text{ ชม}^{-1}$

ผลการทดลองที่ได้มายังนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามองค์ประกอบที่คล้ายคลึงกันแต่มีอัตราส่วนของ  $\text{Cu : Zn : Cr}$  ต่างกัน ( $2 : 2 : 1$ ) และกับผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงอุตสาหกรรมแบบสององค์ประกอบ ที่ประกอบด้วยออกไซด์สังกะสีและโครเมียมในอัตราส่วน  $\text{Zn : Cr} = 1.8-2.2 : 1$  สิ่งที่พบก็คือผลเชิงคุณภาพของอุณหภูมิ ความดัน และความเร็วเชิงสเปสต่างเหมือนกันสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสาม แต่ตัวเร่งสองตัวหลังให้เมธานอลน้อยกว่าภายใต้สภาวะที่คล้ายกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงอุตสาหกรรมนั้นแสดงซีเล็กทริวิตีของไฮโดรคาร์บอนสูง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสามองค์ประกอบอีกตัวหนึ่งนั้นให้คาร์บอนไดออกไซด์ในปริมาณมาก ดังนั้นจึงเห็นได้ชัดเจนว่าประเภทและอัตราส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยามีอิทธิพลอย่างมากต่อการสังเคราะห์เมธานอล



Zn:Cr = 1.8 - 2.2:1 (S. Limtrakul, 1985). It was found that the qualitative effects of temperature, pressure and space velocity were the same for all three catalysts. However, the latter two catalysts yielded less methanol under comparable conditions. The industrial catalyst exhibited high hydrocarbon selectivity while the other ternary catalyst yielded a lot of CO<sub>2</sub>. It was obvious that catalyst type and composition wielded great effect on methanol synthesis.



ACKNOWLEDGMENT

The author wishes to express her sincere appreciation to Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon for his valuable advice and unceasing help toward the completion of the thesis and also to Assistant Professor Suwattana Phuangphuaksook.

The author would like to thank to Miss Sunun Limtrakul, Mr. Boonlert Techajunta and Mr. Polchom Chanurai for their great contribution to the completion of this thesis.

The research was financially supported by the Asahi Glass Foundation for Industrial Technology in Tokyo and the grant from the graduate school, Chulalongkorn University, whose assistances are greatly appreciated.

And most of all the author greatly appreciates her father and mother for their esteemed willpower.

CONTENT

page

THAI ABSTRACT .....iv  
ENGLISH ABSTRACT.....v  
ACKNOWLEDGEMENT.....vii  
LIST OF TABLES.....x  
LIST OF FIGURES .....xii

CHAPTER

I INTRODUCTION.....1  
II THEORY OF METHANOL SYNTHESIS.....3  
    2.1 Literature Survey on Methanol Synthesis.....3  
    2.2 Basic Knowledge of Methanol.....16  
III GENERAL METHODS OF CATALYST PREPARATION.....56  
IV PREPARATION OF METHANOL SYNTHESIS CATALYST.....71  
V CONSTRUCTION AND LEAK-TESTING OF REACTOR SET.....82  
VI EXPERIMENTS ON METHANOL SYNTHESIS.....89  
    6.1 Experimental Procedure of Methanol  
        Synthesis.....89  
    6.2 Analysis of Experiment Data.....93  
VII DISCUSSION AND COMPARISON OF EXPERIMENTAL  
RESULTS .....105  
    7.1 Discussion of Experimental for Catalyst No.1...105  
    7.2 Comparison of Experimental Results Between  
        Catalyst No.1 and No.2 .....136



## CHAPTER

VII 7.3 Comparison of Experimental Results Among Catalyst No.1, No.2 and No.3.....	156
CONCLUSIONS.....	179
REFERENCES.....	182
NOMENCLATURE.....	190
APPENDICES.....	192
A CALIBRATION CURVES.....	192
B ANALYSIS RESULTS OF EXPERIMENTAL DATA OF CATALYST No.1.....	200
VITA.....	212

## LIST OF TABLES

Table 2.1	Reactions and Standard Free Energies Relevant to Methanol Synthesis	23
Table 2.2	Standard Free Energies of Formation and Combustion of Species Important in Methanol Manufacture	24
Table 2.3	Cu/Zn/Al Oxide Catalysts Used in Synthesis of Methanol	34
Table 2.4	Cu/Zn/Cr Oxide Catalysts Used in Synthesis of Methanol	34
Table 2.5	CO Chemisorption on Transition Metals	35
Table 2.6	Weakening of the C-O bond by Back-Donating Metal $\rightarrow$ CO ( $2\pi^*$ )	36
Table 2.7	Properties of Methanol	41
Table 2.8	Calculated Equilibrium Constant for the Reaction $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	44
Table 2.9	Effect of Pressure on the Reaction $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ at $300^\circ\text{C}$ ( $K = 2.32 \times 10^{-4}$ )	46
Table 2.10	Methanol Conversion at Equilibrium at Different $\text{H}_2/\text{CO}$ Ratios at 300 atm and $300^\circ\text{C}$	47
Table 2.11	Typical Side Reaction in Methanol Synthesis from Carbon monoxide and Hydrogen	54
Table 6.1	Example of Analysis Experimental Data	99
Table 7.1	Summary of Experimental Conditions for Catalyst No.1, Cu:Zn:Cr = 31:38:10	106
Table 7.2	Comparison of Total CO Conversion Between Catalyst No.1 and No.2	138
Table 7.3	Comparison of Methanol Selectivity Between Catalyst No.1 and No.2	139

Table 7.4	Comparison of Space Time Yield of Methanol Between Catalyst No.1 and No. 2	140
Table 7.5	Comparison of CO <sub>2</sub> Selectivity Between Catalyst No.1 and No.2	141
Table 7.6	Comparison of Hydrocarbon Selectivity Between Catalyst No.1 and No.2	142
Table 7.7	Comparison of DME Selectivity and Space Time Yield of DME of Catalyst No.1 and No.2	143

## LIST OF FIGURES

Figures 2.1	Historic Production of Methanol	19
Figures 2.2	Flow Sheet for Methanol Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen	25
Figures 2.3	Flow Sheet for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen	27
Figures 2.4	Standard Enthalpy and Gibbs Free-energy Changes for Intermediates in Methanol Synthesis	31
Figures 2.5	Equilibrium Constant of Reaction $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	45
Figures 2.6	Values of $K_p$ for the Reaction $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	46
Figures 4.1	The Obtained Catalyst at each step from this Preparation	72
Figures 4.2	Schematic Diagram of the Catalyst Reduction System	75
Figures 4.3	Axial Temperature Distribution within the glass tube of the Catalyst Reduction Furnace	76
Figures 4.4	The Inside of Catalyst Reduction Furnace	77
Figures 4.5	The Reduction Temperature of Methanol Synthesis Catalyst	79
Figures 4.6	The Catalyst Reduction System	80
Figures 4.7	Prepared Catalyst on the Boat in the Reduction Furnace	81
Figures 4.8	The Obtained Reduced Catalyst	81
Figures 5.1	Schematic Diagram of the Constructed High Pressure Through-Flow Tubular Methanol Synthesis Reactor	84
Figures 5.2	Set of Methanol Synthesis Reactor	85
Figures 5.3	The Inside of the Reactor Furnace	87
Figures 5.4	Axial Temperature Distribution within the Reactor Tube of the Reactor Furnace	88

Figures 6.1	Shimadzu TCD Gas Chromatography (Model 8 AIT)	90
Figures 6.2	Schematic Drawing of a Gas Chromatographic System	90
Figures 6.3	A Typical Calibration Curves of CO <sub>2</sub>	95
Figures 6.4	Actual Gas Chromatographical Data Obtained from MS-5A	96
Figures 6.5	Actual Gas Chromatographical Data Obtained from PT	97
Figures 7.1-7.26	Experimental Results of Catalyst No.1	110-135
Figures 7.27-7.37	Experimental Results of Catalyst No.2	145-155
Figures 7.38-7.55	Experimental Results of Catalyst No.3	161-178