

การสังเคราะห์เมธานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากอุตสาหกรรม  
และการพัฒนาแบบจำลองคอมพิวเตอร์สำหรับ เตาปฏิกรณ์เมธานอลในอุตสาหกรรม

นางสาวสุนันท์ ล้อมตระกูล



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2528

ISBN 974-564-094-8

SYNTHESIS OF METHANOL WITH AN INDUSTRIAL  
CATALYST AND DEVELOPMENT OF COMPUTER MODEL FOR AN INDUSTRIAL  
METHANOL REACTOR

Miss Sunun Limtrakul



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

1985

Thesis Title        Synthesis of Methanol with an Industrial  
                         Catalyst and Development of Computer Model  
                         for an Industrial Methanol Reactor  
By                     Miss Sunun Limtrakul  
Department        Chemical Engineering  
Thesis Advisor     Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.  
Thesis Co-advisor Assistant Professor Suwattana Phuangphuaksook, M.S.

---

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 Supadit 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)

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์เมธานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากอุตสาหกรรมและการพัฒนาแบบจำลองคอมพิวเตอร์สำหรับ เคาปฏิกรณ์เมธานอลในอุตสาหกรรม
ชื่อนิสิต	นางสาวสุนันท์ สัมตระกูล
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร. วิวัฒน์ คัดทะพานิชกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สุวัฒนา พวงเพิกศึกษา
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2527

#### บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาถึงผลที่อุณหภูมิ, ความดัน และความเร็วเชิงสเปสมีต่อการสังเคราะห์เมธานอลในท่อปฏิกรณ์ความดันสูงแบบไหลผ่าน (ความดันออกแบบสูงสุด 50 บรรยากาศเกจ, อุณหภูมิออกแบบสูงสุด 450 องศาเซลเซียส) การทดลองกระทำกับก๊าซสังเคราะห์ ( $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$ ) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงอุตสาหกรรมประเภทซิงค์และโครเมียมออกไซด์ ( $\text{Zn}:\text{Cr} = 1.8-2.2$ ) ในช่วงอุณหภูมิ 260-380<sup>o</sup>ซ, ความดัน 20-40 บรรยากาศเกจและความเร็วเชิงสเปส 1600 - 16000 ต่อชั่วโมง นอกจากนี้ได้พัฒนาแบบจำลองคอมพิวเตอร์ของเครื่องปฏิกรณ์เมธานอลเชิงอุตสาหกรรมแบบบรรจุเม็ดวัสดุสี่ชั้นคอนแบบจำลองนี้ถูกใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์สำหรับผลิตเมธานอลในอัตรา 850 ตันต่อวันแล้วใช้ในการศึกษาผลที่การเควชก๊าซร้อนโดยตรงมีต่อการผลิตเมธานอล เพื่อหากลยุทธ์ที่ใกล้เคียงที่สุดในการเควชก๊าซร้อน อนึ่ง ยังได้ใช้แบบจำลองในการเข้าใจผลที่อุณหภูมิ, ความดันและความเร็วเชิงสเปสมีต่ออัตราการผลิตเมธานอลเพื่ออธิบายผลการทดลองด้วย

ผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่าโดยทั่วไปเปอร์เซ็นต์ของ CO ในก๊าซสังเคราะห์ที่เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เมธานอลจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นในช่วง 280 ถึง 340<sup>o</sup>ซ ส่วนความดันและความเร็วเชิงสเปสจะช่วยเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของ CO ที่เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เมธานอล ข้อสรุปนี้สอดคล้องกับผลการทำนายโดยแบบจำลองคอมพิวเตอร์ อนึ่ง กลยุทธ์ที่ใกล้เคียงที่สุดในการเควชก๊าซร้อนสำหรับเครื่องปฏิกรณ์เชิง

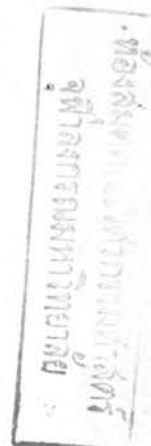
หนังสือนิตยสาร  
 วิศวกรรมเคมี  
 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
 วิทยาลัยวิศวกรรมศาสตร์  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อุตสาหกรรม เพื่อผลิต เมธานอลให้มากกว่า (พื้นที่หน้าตัดเท่ากับ 3.14 ตารางเมตร, ความยาวของชั้นตัวเร่งทั้งสี่ชั้นเท่ากับ  $4 \times 1.2$  เมตร) ก็คือให้ปล่อย 34% ของก๊าซป้อนทั้งหมดไหลลัดผ่าน เพื่อใช้ในการเผาไหม้โดยตรง ในจำนวนนี้ 30 % , 32 % , และ 38 % จะถูกส่งไปเผาไหม้ผลิตภัณฑ์ที่ออกจากชั้นตอนที่ 1 , 2 และ 3 ตามลำดับ อัตราการผลิต เมธานอลที่ได้รับคือ 891 ตันต่อวัน





whereas both pressure and space velocity enhance methanol selectivity. The general conclusion is in good agreement with predictions given by the computer model. The nearly optimum quenching strategy for the industrial reactor (cross-sectional area =  $3.14 \text{ m}^2$  and the total effective length =  $4 \times 1.2 \text{ m}$ ) is that 34% of the total feed gas is bypassed for use in direct quenching, of which 30%, 32%, and 38% are sent to quench the product gases coming out of the first, second and third stages, respectively. The production rate thus obtained is 891 tons of methanol per day.



## ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her sincere appreciation to Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon for his invaluable advice and comments to this study. Thanks also to Assistant Professor Chairit Satayaprasert, Assistant Professor Sasithorn Boon-Long, Assistant Professor Piyasan Praserttham and Assistant Professor Suwattana Phuangphuaksook for serving on the thesis committee. In particular the author wishes to thank to the Asahi Glass Foundation for the financial support. Finally, the author is indebted to her parents for their encouragements.

Sunun Limtrakul

February, 1985.

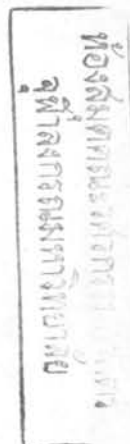


## TABLE OF CONTENTS

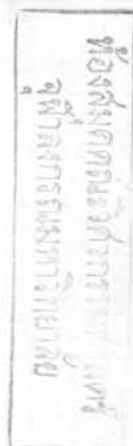
	page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	vi
ACKNOWLEDGEMENTS.....	viii
TABLE OF CONTENTS.....	ix
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF FIGURES.....	xiii
NOMENCLATURES.....	xvii
CHAPTER	
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 The Objectives of This Study.....	2
1.2 The Scope of This Study.....	3
2. REVIEW OF METHANOL SYNTHESIS.....	4
2.1 Thermodynamic Equilibrium of Methanol Synthesis Reaction.....	8
2.2 Kinetics of The Methanol Synthesis Reaction..	12
2.3 Catalyst and Operating Conditions of Methanol Synthesis.....	13
3. MODELING AND SIMULATION OF AN INDUSTRIAL METHANOL SYNTHESIS REACTOR.....	17
3.1 Rate of Methanol Synthesis Reaction and Its Equilibrium Constant.....	19

page

3.2	Mathematical Formulation of the Industrial Reactor.....	21
3.2.1	Material Balance of Component 1 over $\Delta Z$ of Any Reactor Stage of Interest...	23
3.2.2	Energy Balance over $\Delta Z$ of Any Reactor Stage of Interest.....	26
3.2.3	Pressure Drop over $\Delta Z$ in Any Reactor Bed of Interest.....	32
3.2.4	Material Balance at the Quench Point..	35
3.2.5	Energy Balance at the Quench Point....	37
4.	SIMULATION RESULTS AND DISCUSSION.....	40
4.1	Effect of Reaction Conditions and Methanol Presence in the Feed Gas on the Rate of Mathanol Synthesis.....	40
4.2	Scope of the Present Simulation Study.....	42
4.3	Simulation Results and Discussion.....	45
5.	CONSTRUCTION AND TEST RUN OF A HIGH-PRESSURE THROUGH FLOW TUBULAR REACTOR.....	69
5.1	Construction of a Heating Furnance and Measurement of Its Axial Temperature Distribution.....	69
5.2	Construction of a High Pressure Through-Flow Tubular Reactor Set.....	70



	page
5.3 Testing the Reactor Set Leakage.....	71
6. EXPERIMENTAL RESULTS OF METHANOL SYNTHESIS AND DISCUSSION .....	77
6.1 Experimental Procedure.....	77
6.2 Industrial Catalyst and Experimental Conditions Used.....	78
6.3 Analytical Technique.....	81
6.4 Preparation of GC Calibration Curves.....	83
6.5 Experimental Results.....	85
6.6 Discussion of Experimental Results.....	86
7. CONCLUSIONS .....	112
REFERENCES .....	114
APPENDICES .....	116
APPENDIX A. DEPENDENCE ON TEMPERATURE OF THE CONSTANTS A, B, C, D ( $ZnO-Cr_2O_3$ ).....	117
APPENDIX B. VISCOSITIES OF GASES AT 1 Atm.....	118
APPENDIX C. EXAMPLE OF ANALYSIS OF EXPERIMENTAL DATA.....	119
APPENDIX D. RESULTS OF EXPERIMENT.....	136
VITA.....	139



## LIST OF TABLES

	page
Table 2.1 Reactions and Standard Free Energies for Methanol Synthesis.....	5
Table 2.2 Standard Free Energies of Formation and Combustion of Species Important in Methanol Manufacture.....	6
Table 2.3 Effect of Pressure on the Reaction $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ at 300°C at 300°C.....	10
Table 2.4 Methanol Conversion at Equilibrium at Different $\text{H}_2/\text{CO}$ Ratios at 300 Atm. and 300°C.....	11
Table 4.1 Simulation Results of Methanol Synthesis for the case of $\beta_1 = 0.66$ , $\beta_2 = 0.30$ , $\beta_3 = 0.32$ , $\beta_4 = 0.38$ .....	52
Table 4.2 Simulation Results for Methanol Synthesis.....	53
Table 6.1 Experimental Condition.....	80
Table 6.2 Typical Side Reactions in Methanol Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen.....	88
Table C.1 Experimental Data.....	127

## LIST OF FIGURES

	page
Figure 2.1 Values of $K_Y$ for the Reaction $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ .....	10
Figure 3.1 Flow Diagram of the Methanol Synthesis Reactor...	20
Figure 3.2 Schematic Diagram of the Reactor System.....	22
Figure 3.3 Block Diagram of Computer Simulation Program.....	39
Figure 4.1 Effects of Temperature and Methanol Composition in Feed on Kinetic Rate.....	54
Figure 4.2 Effects of Pressure and Temperature on Kinetic Rate.....	55
Figure 4.3 Effects of Pressure and Temperature on Kinetic Rate.....	56
Figure 4.4 Effects of GHSV and Temperature on Overall Methanol Production Rate.....	57
Figure 4.5 Effects of Pressure and Temperature on Overall Methanol Production Rate.....	58
Figure 4.6 Effects of Pressure and Temperature on Overall Methanol Production Rate.....	59
Figure 4.7 Temperature Profiles and CO Conversion Profiles in the First Stage of Reactor (Run no.6. Table 4.2).....	60
Figure 4.8 Temperature Profiles and CO Conversion Profiles in the Second Stage of Reactor (Run no.6. Table 4.2).....	61

Figure 4.9	Temperature Profiles and CO Conversion Profiles in the Third Stage of Reactor (Run no.6. Table 4.2).....	62
Figure 4.10	Temperature Profiles and CO Conversion Profiles in the Fourth Stage of Reactor (Run no.6. Table 4.2).....	63
Figure 4.11	Concentration Profiles in First Stage of Reactor...	64
Figure 4.12	Concentration Profiles in Second Stage of Reactor..	65
Figure 4.13	Concentration Profiles in Third Stage of Reactor...	66
Figure 4.14	Concentration Profiles in Fourth Stage of Reactor..	67
Figure 4.15	Flowsheet Balances for Methanol Reactor (Run no.6 , Table 4.2).....	68
Figure 5.1	Heating Furnace.....	73
Figure 5.2	Observes Axial Temperature Distribution in Furnace.	74
Figure 5.3	Schematic Diagram of the Constructed High-Pressure Through-Flow Tubular Reactor.....	75
Figure 5.4	Photograph of the High Pressure Through-Flow Tubular Reactor Set.....	76
Figure 6.1	Schematic Diagram of a Gas Chromatographic System..	82
Figure 6.2	Calibration Curve of CO.....	84
Figure 6.3	Effect of Temperature (280 to 360°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 40 atg , 1700hr <sup>-1</sup> ).....	94
Figure 6.4	Effect of Temperature (300 to 380°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 30 atg , 2400hr <sup>-1</sup> ).....	95



Figure 6.5	Effect of Temperature (280 to 360°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 20 atg, 1600hr <sup>-1</sup> ).....	96
Figure 6.6	Effect of Temperature (280 to 360°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 40 atg , 3900hr <sup>-1</sup> ).....	97
Figure 6.7	Effect of Temperature (280 to 360°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 30 atg , 3500hr <sup>-1</sup> ).....	98
Figure 6.8	Effect of Temperature (280 to 360°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 20 atg , 3700hr <sup>-1</sup> ).....	99
Figure 6.9	Effect of Temperature (280 to 380°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 40 atg , 7000 hr <sup>-1</sup> ).....	100
Figure 6.10	Effect of Temperature (280 to 360°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 30 atg , 6700 hr <sup>-1</sup> ).....	101
Figure 6.11	Effect of Temperature (280 to 360°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 20 atg , 6000 hr <sup>-1</sup> ).....	102
Figure 6.12	Effect of Temperature (280 to 360°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 40 atg , 16000 hr <sup>-1</sup> ).....	103
Figure 6.13	Effect of Temperature (280 to 360°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 30 atg , 1300 hr <sup>-1</sup> ).....	104

Figure 6.14	Effect of Temperature (280 to 360°C) on Total CO Conversion and Product Selectivities (at 20 atg , 13000 hr <sup>-1</sup> ) .....	105
Figure 6.15	Effects of GHSV (3900 to 16000 hr <sup>-1</sup> ) and Temperature (280 to 380°C) on Space Time Yield of Methanol (at 40 atg).....	106
Figure 6.16	Effects of GHSV (3500 to 13000 hr <sup>-1</sup> ) and Temperature (280 to 360°C) on Space Time Yield of Methanol (at 30 atg).....	107
Figure 6.17	Effects of GHSV (3700 to 13000 hr <sup>-1</sup> ) and Temperature (280 to 360°C) on Space Time Yield of Methanol (at 20 atg).....	108
Figure 6.18	Effects of Pressure (20 to 40 atg) and Temperature (280 to 360°C) on Space Time Yield of Methanol (3500 to 3900 hr <sup>-1</sup> ).....	109
Figure 6.19	Effects of Pressure (20 to 40 atg) and Temperature (280 to 380°C) on Space Time Yield of Methanol (6000 to 7000 hr <sup>-1</sup> ).....	110
Figure 6.20	Effects of Pressure (20 to 40 atg) and Temperature (280 to 360°C) on Space Time Yield of Methanol (13000 to 16000 hr <sup>-1</sup> ).....	111
Figure C.1	Gas Chromatography Obtained with a MS-5A Column ...	125
Figure C.2	Gas Chromatography Obtained with a Porapak T Column.....	126

## NOMENCLATURES

A, B, C, D	=	kinetic constants of Equation 3.1
$A_r$	=	cross-sectional area of reactor, $m^2$
$C_p$	=	specific heat of gas, $kJ/kmol \cdot ^\circ K$
$C_p^o$	=	ideal-gas-state specific heat, $kJ/kmol \cdot ^\circ K$
$C_p^{i,o}$	=	ideal-gas-stage specific heat, $kcal/kmol \cdot ^\circ K$
$D_p$	=	effective diameter of particle, $m$
$f_i$	=	fugacity of gas component $i$ , $atm$
$F_{oi}$	=	total feed rate of gas component $i$ , $kmol/hr$
$F_{io}$	=	inlet flow rate of gas component $i$ into first bed of reactor, $kmol/hr$
$F_i$	=	outlet flow rate of components from each bed of reactor, $kmol/hr$
$\Delta H_r$	=	heat of reaction, $kJ/kmol$
$K$	=	equilibrium constant, $atm^{-2}$
$K_Y$	=	fugacity coefficient expression
$M$	=	molecular weight, $kg/kmol$
$\Delta P$	=	pressure drop, $N/m^2$
$P$	=	pressure of reactor, $kN/m^2$
$P_c$	=	critical pressure, $kN/m^2$
$R$	=	gas constant, $8.314 kJ/kmol \cdot ^\circ K$
$r_c$	=	$kmol/kg \text{ catalyst} \cdot hr$
$T$	=	reaction or gas temperature, $^\circ K$
$t$	=	reaction or gas temperature, $^\circ C$
$T_q$	=	bypassed gas temperature, $^\circ K$
$T_m$	=	temperature of gas mixture, $^\circ K$
$T_c$	=	critical temperature, $^\circ K$

$V$	=	specific molar volume , $m^3/kmol$
$V_o$	=	superficial fluid velocity based on emty reactor cross section , m/s
$X_a$	=	conversion of CO to $CH_3OH$
$y$	=	mole fraction
$Z$	=	length of bed , m
$\gamma$	=	fugacity coefficient , Dimensionless
$\rho$	=	density of gas , $kg/m^3$
$\rho_s$	=	bulk density of pellet , $kg/m^3$ -pellet
$\Omega_x$	=	0.42748
$\Omega_y$	=	0.08664
$\mu^o$	=	low pressure viscosity , $\mu P$
$\mu$	=	high pressure viscosity , $\mu P$
$\epsilon$	=	void fraction of catalyst bed

#### Subscripts

$a$	=	carbon monoxide
$b$	=	hydrogen
$c$	=	methanol
$w$	=	water
$n$	=	inert gas

วิทยาลัยเทคนิคสุพรรณบุรี  
 ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล