

การสังเคราะห์แอลกอฮอล์จากก๊าซสังเคราะห์



นายสงบ วัชรรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2531

ISBN 974-568-742-1

013798

i 175696Δ3

SYNTHESIS OF ALCOHOLS FROM SYNGAS



Mr. Sangob Chairat-Utai

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

1988

ISBN 974-568-742-1



Thesis Title Synthesis of Alcohols from Syngas
By Mr. Sangob Chairat-Utai
Department Chemical Engineering
Thesis Advisor Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.

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

Thavorn Vajrabhaya Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya)

Thesis Committee

Chairit Satayaprasert Chairman
(Assistant Professor Chairit Satayaprasert)

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

Suwattana Phuangphuaksook Member
(Assistant Professor Suwattana Phuangphuaksook)

Wiwut Tanthapanichakoon Member
(Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon)

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University



พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ลงบ ษัรตน์น้อท้ย : การสังเคราะห์แอลกอฮอล์จากก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis of Alcohols from Syngas) อ.ที่ปรักษา : รศ.ดร. วิวัฒน์ ตันตะพานิชกุล, 162 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์เคมีแบบไหลผ่าน (through flow) ซึ่งสามารถทนความดันได้ถึง 100 บรรยากาศ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ในการทดลองสังเคราะห์แอลกอฮอล์จากก๊าซสังเคราะห์ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้น 3 แบบ คือ $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$, $Co_1Ba_{0.05}As_{0.1}/SiO_2$ และ $Co_1Cu_1Cr_{0.5}K_{0.05}$ และทำการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ โดยใช้ก๊าซสังเคราะห์ซึ่งมีองค์ประกอบของ CO ต่อ H_2 เท่ากับ 1.25:1 เป็นหลัก นอกจากนี้ในกรณีของตัวเร่งแบบ $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$ ยังได้ศึกษาผลการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนของ CO ต่อ H_2 เท่ากับ 1 ต่อ 2 ด้วย

อุณหภูมิที่ศึกษาตลอดการทดลองกับตัวเร่งทั้งสามแบบคือที่ 250, 280, 310 และ 340 องศาเซลเซียส ในการศึกษาอิทธิพลของความดันได้ทำการทดลองในช่วงความดัน 40-80 บรรยากาศ โดยที่ความเร็วเชิงสเปซ เท่ากับ 2,000 ต่อชม. ส่วนที่ความดันสูงสุดคือที่ 80 บรรยากาศ ได้ศึกษาอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงความเร็วเชิงสเปซในช่วง 1,000-8,000 ต่อชม. ในกรณีของตัวเร่งแบบ $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$ ส่วนในกรณีของตัวเร่ง แบบ $Co_1Ba_{0.05}As_{0.1}/SiO_2$ และ $Co_1Cu_1Cr_{0.5}K_{0.05}$ ได้ศึกษาอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงความเร็วเชิงสเปซในช่วง 1,000-4,000 ต่อชม. ที่ความดัน 80 บรรยากาศ และ 75 บรรยากาศ ตามลำดับ

จากผลการทดลองที่ได้พบว่าตัวเร่งแบบ $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$ ให้ผลผลิตของเอทานอลและแอลกอฮอล์รวมสูงสุด ๗ ความดัน 80 บรรยากาศ ที่ความเร็วเชิงสเปซ 8,000 ต่อชม. และอุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส โดยที่ก๊าซสังเคราะห์มีอัตราส่วนของ CO ต่อ H_2 เท่ากับ 1 ต่อ 2 ค่าสูงสุดที่ได้เท่ากับ 2.85 โมลเอทานอลต่อลิตรตัวเร่งต่อชม. และ 4.975 โมลแอลกอฮอล์ต่อลิตรตัวเร่งต่อชม. ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าสูงสุดที่ได้ จากการทดลองใช้ตัวเร่งทั้ง 3 แบบ

ในกรณีตัวเร่งแบบ $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$ จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์แอลกอฮอล์พบว่าที่ความดัน 40 บรรยากาศ แอลกอฮอล์ที่มีขนาดใหญ่จะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิสูงขึ้น และโดยทั่วไปที่อุณหภูมิสูงขึ้น ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์จะมีค่ามากขึ้น ส่วนอิทธิพลของความดันที่มีผลต่อการสังเคราะห์แอลกอฮอล์นั้น พบว่าในช่วงความดันต่ำแอลกอฮอล์ที่ได้จะมีขนาดโมเลกุลโตกว่า ในขณะที่เมื่อความดันสูงขึ้น ผลผลิตเชิงสเปซของเอทานอลที่ได้มีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ พบว่าที่ความเร็วเชิงสเปซสูงๆ ของช่วงที่ศึกษาจะได้ผลผลิตเชิงสเปซเวลาสูงขึ้นด้วย สรุปแล้วการสังเคราะห์เอทานอลต้องการความดันและอุณหภูมิที่สูงพอ ขณะเดียวกันก็ต้องการระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงสั้นๆ จึงจะได้ผลดี ในขณะที่พบว่าการที่อุณหภูมิสูงเกินไปและช่วงระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยานั้นมากเกินไปซึ่งได้แก่ในช่วงที่มีความเร็วเชิงสเปซต่ำๆ ผลกระทบที่ได้จากการสังเคราะห์ก็จะเกิดการสลายตัวต่อในปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งเห็นได้ชัดในกรณีสารตั้งต้นมีอัตราส่วนเป็น CO ต่อ H_2 เท่ากับ 1.25 ต่อ 1 เมื่อเปรียบเทียบผลการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ระหว่างกรณีที่สารตั้งต้นมีสัดส่วนของ CO ต่อ H_2 เท่ากับ 1.25 ต่อ 1 กับกรณี CO ต่อ H_2 เท่ากับ 1 ต่อ 2 พบว่าในกรณีหลังจะให้ผลการสังเคราะห์แอลกอฮอล์ได้ดีกว่ารวมทั้งเกิดการสลายตัวของผลิตภัณฑ์น้อยกว่าด้วย

ในกรณีตัวเร่งแบบ $Co_1Ba_{0.05}As_{0.1}/SiO_2$ และตัวเร่งแบบ $Co_1Cu_1Cr_{0.5}K_{0.05}$ ค่าผลผลิตเชิงสเปซเวลาที่ได้ต่ำกว่าในตัวเร่งแบบ $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$ และอิทธิพลของความดันต่อการสังเคราะห์แอลกอฮอล์นั้นแนวโน้มคล้ายคลึงกับตัวเร่งแบบแรก กล่าวคือในช่วงความดันต่ำจะเกิดแอลกอฮอล์ที่มีขนาดโมเลกุลโตกว่าได้ดีกว่า และที่ความดันสูงขึ้นจะสังเคราะห์เอทานอลได้ดีขึ้น อนึ่งโดยทั่วไปจะมีอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด ในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาที่จะให้ผลผลิตสูงสุดในแต่ละเงื่อนไขของการทดลอง ส่วนอิทธิพลของความเร็วเชิงสเปซ นั้นไม่มีแนวโน้มที่เด่นชัดต่อผลผลิตเชิงสเปซเวลาของแอลกอฮอล์

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2531

ลายมือชื่อนิติต Don Srisongkro
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา วิวัฒน์ ตันตะพานิชกุล



พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมเพียงแผ่นเดียว

Sangob Chairat-Utai : Synthesis of Alcohols from Syngas. Thesis Advisor : Asso. Prof. Wiwit Tanthapanichakoon, Ph.D., 162 pp.

A through-flow high-pressure reactor that can withstand up to 100 atg at 400°C was designed and constructed. Three Types of catalysts, $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$, $Co_1Ba_{0.05}Ag_{0.1}/SiO_2$, and $Co_1Cu_1Cr_{0.2}K_{0.05}$, were prepared for the investigation of alcohol synthesis from syngas. The experiments on alcohol synthesis were carried out mainly with the feed ratio of CO to $H_2 = 1.25:1$. In addition in the case of $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$, the feed ratio of CO: H_2 at 1:2 was also investigated. The temperatures that were investigated in this work were 250, 280, 310 and 340°C. The pressures that were investigated for the effect of pressure ranged from 40 to 80 atg with the GHSV = 2,000 hr^{-1} . In the case of the $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$ catalysts, the effect of GHSV was investigated in the range of 1,000-8,000 hr^{-1} at the pressure of 80 atg. In the case of the $Co_1Ba_{0.05}Ag_{0.1}/SiO_2$ and $Co_1Cu_1Cr_{0.2}K_{0.05}$ catalysts, the GHSV was varied from 1,000 to 4,000 hr^{-1} at 80 atg and 75 atg, respectively.

The best global results for STY_{EtOH} and $STY_{tot.alc}$ were obtained with the $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$ catalyst at P = 80 atg when the GHSV was 8,000 hr^{-1} and the temperature at the feed ratio of CO: H_2 . The values were 2.85 mole ethanol/lit.cat.-hr and 4.975 mole alcohol/lit.cat.-hr, respectively.

In the case of $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$ catalyst, it was found at P = 40 atg that as the reaction temperature increased, the space time yield of alcohols was increased. On the other hand, it was found that at the highest pressure, the space time yield of ethanol synthesis was most favorable, especially at the highest GHSV. This might be concluded that for ethanol synthesis, an higher pressure and an higher temperature, and a shorter contact time were most favorable. If the temperature was very high and the contact time was long, an increase in the combustion of intermediate products would result. This was evident in the case of the feed ratio of CO: $H_2 = 1.25:1$. It was found that the case of the feed ratio of CO: $H_2 = 1:2$ yielded better results in alcohol synthesis and less combustion products than the case of CO: $H_2 = 1.25:1$.

In the case of the $Co_1Ba_{0.05}Ag_{0.1}/SiO_2$ and $Co_1Cu_1Cr_{0.2}K_{0.05}$ catalysts, the space time yield of alcohols that was obtained was generally less than that in the case of the $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$ catalyst. The effect of pressure on the alcohol synthesis showed a similar trend to the $Rh_1Mn_1Fe_{0.1}/SiO_2$ catalyst. Generally there is an optimum temperature for $STY_{tot.alc}$ within the range of temperature investigated, while the effect of GHSV on the alcohol synthesis was not quite clear.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2531

ลายมือชื่อนิสิต Sangob Chairat-Utai
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Wiwit Tanthapanichakoon



ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express his extremely grateful acknowledgement to Associate Professor Wiwut Tanthapanichakoon for his advice and supervision in this experimental works and his valuable comments and guidance in writing this thesis.

He wishes to thank Assistant Professor Sasithorn Boon-Long for her encouragement and support in many facilities and for serving on the thesis committee.

Thanks are also due to Assistant Professor Chairit Satayaprasert, and Assistant Professor Suwattana Phuangphuaksook who serve on the thesis committee. In particular the author wishes to thank the Asahi Glass Foundation for the valuable financial support. Furthermore the Graduate School and the Alumni Association, Chulalongkorn University have also contributed financial support and scholarship to the author. Thanks are also due to the graduate students at Chemical Engineering Department for their assistance. Finally, the author is indebted to his mother for her encouragements.



CONTENT

	page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
NOMENCLATURES.....	xxi
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	1
2. LITERATURE SURVEY	3
2.1 Introduction	3
2.2 Ethanol Synthesis	3
2.2.1 Ethanol Synthesis from Methanol and Syngas ..	4
2.2.2 Heterogeneous Catalysis of Ethanol Synthesis ..	6
2.3 Methanol Synthesis	8
2.3.1 High-Pressure Process	8
2.3.2 Low-Pressure Process	9
2.4 Alcohols Synthesis from Synthesis Gas or Fuel Alcohol Synthesis Gas	9
3 DESIGN AND CONSTRUCTION OF EXPERIMENTAL UNIT	12
3.1 Design of Experimental Unit	12
3.1.1 Requirements of Experimental Unit	12
3.1.2 Materials of Construction	12
3.2 Fabrication of Experimental Unit	13
3.2.1 Preparation	13
3.2.2 Fabrication	13
3.3 Furnace Fabrication and Testing of Furnace	19
3.4 Inspection and Leak Test	21
3.4.1 Inspection of Leakage	21

CHAPTER	page
3.4.2	Pneumatic Pressure Test21
4	EXPERIMENTAL METHODS23
4.1	Introduction23
4.2	Catalyst Preparation23
4.2.1	Rhodium Catalyst24
4.2.1.1	Calculation of Catalyst Composition ...24
4.2.1.2	Preparation of Catalyst25
4.2.1.3	Reduction of Catalyst25
4.2.2	Hoechst's Catalyst26
4.2.2.1	Catalyst Preparation and Reduction26
4.2.3	IFP-type Catalyst26
4.2.3.1	Catalyst Preparation26
4.2.3.2	Catalyst Reduction27
4.3	Experimental Conditions27
4.4	The Experimental Procedure32
5	EXPERIMENTAL RESULTS34
5.1	Analytical Method34
5.2	Experimental Results34
5.3	Rhodium Catalyst36
5.3.1	CO Conversion36
5.3.2	Selectivity of Ethanol37
5.3.3	Space Time Yield of Ethanol38
5.3.4	Selectivity of Total Alcohol39
5.3.5	Space Time Yield of Total Alcohols39
5.3.6	Selectivity of Hydrocarbons40
5.3.7	Space Time Yield of Hydrocarbons41
5.4	Catalyst No. 2 ($\text{Co}_1\text{Ba}_{0.05}\text{Ag}_{0.1}/\text{SiO}_2$)42
5.4.1	CO Conversion42
5.4.2	Selectivity of Ethanol42
5.4.3	Space Time Yield Of Ethanol42
5.4.4	Selectivity of Total Alcohols43

CHAPTER	page
5.4.5	Space Time Yield of Total Alcohols43
5.4.6	Selectivity of Hydrocarbons44
5.4.7	Space Time Yield of Hydrocarbons44
5.5	Catalyst No. 3 ($\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{Cr}_{0.8}\text{K}_{0.096}$)45
5.5.1	CO Conversion45
5.5.2	Selectivity of Ethanol45
5.5.3	Space Time Yield of Ethanol46
5.5.4	Selectivity of Total Alcohols46
5.5.5	Space Time Yield of Alcohols46
5.5.6	Selectivity of Hydrocarbons46
5.5.7	Space Time Yield of Hydrocarbons47
5.6	Overall Discussion for the Three Difference Catalysts.47
5.6.1	$\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.1}/\text{SiO}_2$ Catalyst47
5.6.2	$\text{Co}_1\text{Ba}_{0.05}\text{Ag}_{0.1}/\text{SiO}_2$ Catalyst50
5.6.3	$\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{Cr}_{0.8}\text{K}_{0.096}$ Catalyst50
5.7	Comments on Experimental Results51
6	CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS116
	REFERENCES.....120
	APPENDICE125
	APPENDIX A126
	Appendix A.1 Stainless Steel Tubing126
	Appendix A.2 Minimum Radius of Bending127
	APPENDIX B EXAMPLE OF ANALYSIS OF EXPERIMENTAL DATA129
	APPENDIX C SUMMARY OF THE EXPERIMENTAL RESULTS136
	APPENDIX D CALIBRATION CURVES147
	APPENDIX E SUMMARY OF OVERALL SPACE TIME YIELDS OF THE THREE CATALYSTS157
	VITA.....162

LIST OF FIGURES

	page
Fig. 3.1 Diagram of The Experimental Apparatus.....	15
Fig. 3.2 Photograph of The Experimental Apparatus.....	16
Fig. 3.3 Longitudinal Cross Section of a Swagelok.....	16
Fig. 3.4 Installation Procedure of a New Swagelok Tube Fitting	17
Fig. 3.5 Procedure of Retightening Swagelok.....	18
Fig. 3.6 Poor Wrenches or Improperly Adjusted Wrenches.....	18
Fig. 3.7 The Observed Axial Temperature Distribution of The Furnace under No-Flow Conditions.....	20
Fig. 4.1 Diagram of The Catalyst Reduction Unit.....	28
Fig. 4.2 Photograph of Catalyst No.1($Rh_1Mn_1Fe_{0.01}/SiO_2$).....	29
Fig. 4.3 Photograph of Catalyst No. 2 ($Co_1Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO_2$)	29
Fig. 4.4 Photograph of Catalyst No.3($Co_1Cu_1Cr_{0.8}K_{0.096}$).....	30
Fig. 4.5 Photograph of The Two GC's (Shimadzu-8AIT, Shimadzu-8AIF).....	30
Fig. 5.1 An Example of Chromatograms of 1.0 ml wet gas sample, at $310^{\circ}C$, GHSV $2,000\text{ hr}^{-1}$, 75 atg, at the feed ratio of $CO:H_2 = 1.25:1$, using Porapak-T column, Flame Ionized Detector.....	52
Fig. 5.2 Example of Chromatograms of 0.5 ml dry gas and 1.0 ml wet gas sample using MS-5A column and Porapak-Q column, respectively, and Thermal Conductivity Detector.....	53
Fig. 5.3 Calibration Curve for H_2	54
Fig. 5.4 Calibration Curve for CO.....	55
Fig. 5.5 Calibration Curve for MeOH.....	56
Fig. 5.6 Calibration Curve for EtOH.....	57

- Fig. 5.7 CO Conversion vs. Temperature for $P = 40, 60, 80$
 atg.GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$, feed $\text{CO:H}_2 = 1:2$;
 catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....58
- Fig. 5.8 CO Conversion vs. Temperature for $P = 80$ atg.
 GHSV= $1,000, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$; feed $\text{CO:H}_2 =$
 $1:2$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....59
- Fig. 5.9 CO Conversion vs. Temperature for $P = 40, 60,$
 80 atg.GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed $\text{CO:H}_2 = 1.25:1$;
 catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....60
- Fig. 5.10 CO Conversion vs. Temperature for $P = 80$ atg.
 GHSV = $1,200, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$; feed $\text{CO:H}_2 =$
 $1.25:1$;catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....61
- Fig. 5.11 Selectivity of Ethanol vs. Temperature for $P =$
 $40, 60, 80$ atg.GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$, ; feed $\text{CO:H}_2 =$
 $1:2$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....62
- Fig. 5.12 Selectivity of Ethanol vs. Temperature for $P =$
 80 atg.GHSV= $1,000, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$;feed
 $\text{CO:H}_2 = 1:2$;catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No.1).....63
- Fig. 5.13 Selectivity of Ethanol vs. Temperature for $P =$
 $40, 60, 80$ atg.GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed $\text{CO:H}_2 =$
 $1.25:1$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....64
- Fig. 5.14 Selectivity of Ethanol vs. Temperature for $P =$
 80 atg.GHSV= $1,200, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$; feed
 $\text{CO:H}_2=1.25:1$;catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No.1).....65
- Fig. 5.15 Space Time Yield of Ethanol vs. Temperature for
 $P = 40, 60, 80$ atg. GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed $\text{CO:H}_2 =$
 $1:2$;catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....66
- Fig. 5.16 Space Time Yield of Ethanol vs. Temperature for
 $P=80$ atg.GHSV= $1,000, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$; feed
 $\text{CO:H}_2=1:2$;catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No.1).....67

- Fig. 5.17 Space Time Yield of Ethanol vs. Temperature for
 $P = 40, 60, 80$ atg. GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed $\text{CO:H}_2 =$
 $1.25:1$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....68
- Fig. 5.18 Space Time Yield of Ethanol vs. Temperature for
 $P=80$ atg. GHSV= $1,200, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$; feed
 $\text{CO:H}_2=1.25:1$ catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No.1).....69
- Fig. 5.19 Selectivity of total Alcohols vs. Temperature for
 $P = 40, 60, 80$ atg. GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed $\text{CO:H}_2 =$
 $1:2$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....70
- Fig. 5.20 Selectivity of total Alcohols vs. Temperature for
 $P=80$ atg. GHSV= $1,000, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$; feed
 $\text{CO:H}_2=1:2$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No.1).....71
- Fig. 5.21 Selectivity of total Alcohols vs. Temperature for
 $P = 40, 60, 80$ atg. GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed $\text{CO:H}_2 =$
 $1.25:1$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....72
- Fig. 5.22 Selectivity of total Alcohols vs. Temperature for
 $P=80$ atg. GHSV= $1,200, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$; feed
 $\text{CO:H}_2=1.25:1$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No.1).....73
- Fig. 5.23 Space Time Yield of Total Alcohols vs. Temperature
for $P=40, 60, 80$ atg. GHSV= $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed CO:H_2
 $= 1:2$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....74
- Fig. 5.24 Space Time Yield of Total Alcohols vs. Temperature
for $P=80$ atg. GHSV= $1,000, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$;
feed $\text{CO:H}_2=1:2$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No.1).....75
- Fig. 5.25 Space Time Yield of Total Alcohols vs. Temperature
for $P = 40, 60, 80$ atg. GHSV= $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed CO:H_2
 $= 1.25:1$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....76
- Fig. 5.26 Space Time Yield of Total Alcohols vs. Temperature
for $P=80$ atg. GHSV = $1,200, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$;
feed $\text{CO:H}_2=1.25:1$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$
(No.1).....77

- Fig. 5.27 Selectivity of Hydrocarbons vs. Temperature for
 $P = 40, 60, 80$ atg. GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed CO:H_2
 $= 1:2$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....78
- Fig. 5.28 Selectivity of Hydrocarbons vs. Temperature for
 $P = 80$ atg. GHSV = $1,000, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$;
 feed $\text{CO:H}_2 = 1:2$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....79
- Fig. 5.29 Selectivity of Hydrocarbons vs. Temperature for
 $P = 40, 60, 80$ atg. GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed CO:H_2
 $= 1.25:1$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....80
- Fig. 5.30 Selectivity of Hydrocarbons vs. Temperature for
 $P = 80$ atg. GHSV = $1,200, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$;
 feed $\text{CO:H}_2 = 1.25:1$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$
 (No. 1).....81
- Fig. 5.31 Space Time Yield of Hydrocarbons vs. Temperature
 for $P = 40, 60, 80$ atg. GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed CO:H_2
 $= 1:2$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....82
- Fig. 5.32 Space Time Yield of Hydrocarbons vs. Temperature
 for $P = 80$ atg. GHSV = $1,000, 2,000, 4,000, 8,000 \text{ hr}^{-1}$;
 feed $\text{CO:H}_2 = 1:2$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....83
- Fig. 5.33 Space Time Yield of Hydrocarbons vs. Temperature
 for $P = 40, 60, 80$ atg. GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed
 $\text{CO:H}_2 = 1.25:1$; catalyst $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....84
- Fig. 5.34 Space Time Yield of Hydrocarbons vs. Temperature
 for $P = 80$ atg. GHSV = $1,200, 2,000, 4,000, 8,000$
 hr^{-1} ; feed $\text{CO:H}_2 = 1.25:1$; catalyst
 $\text{Rh}_1\text{Mn}_1\text{Fe}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 1).....85
- Fig. 5.35 CO Conversion vs. Temperature; for $P = 40, 60,$
 80 atg. GHSV = $2,000 \text{ hr}^{-1}$; feed $\text{CO:H}_2 = 1.25:1$;
 catalyst $\text{Co}_1\text{Ba}_{0.05}\text{Ag}_{0.01}/\text{SiO}_2$ (No. 2).....86

- Fig. 5.36 CO Conversion vs. Temperature ; for P = 80 atg.
GHSV = 1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹; feed CO:H₂=1.25:1;
catalyst Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No.2).....87
- Fig. 5.37 Selectivity of Ethanol vs Temperature ; for P =
40, 60, 80 atg. GHSV = 2,000 hr⁻¹ ; feed CO:H₂ =
1.25:1 ;catalyst Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No.2).....88
- Fig. 5.38 Selectivity of Ethanol vs Temperature ; for P =
80 atg.GHSV = 1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹; feed CO:H₂=
1.25:1 ; catalyst Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No.2)..... 89
- Fig. 5.39 Space Time Yield of Ethanol vs Temperature;for P =
40, 60, 80 atg.GHSV = 2,000 hr⁻¹ ; feed CO:H₂=
1.25:1 ;catalyst Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No.2).....90
- Fig. 5.40 Space Time Yield of Ethanol vs Temperature;for P =
80 atg.GHSV = 1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹ ; feed
CO:H₂ = 1.25:1 ; catalyst Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No. 2)....91
- Fig. 5.41 Selectivity of Total Alcohols vs Temperature ;
for P = 40, 60, 80 atg.GHSV = 2,000 hr⁻¹ ; feed
CO:H₂ = 1.25:1 ; catalyst Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No.2).....92
- Fig. 5.42 Selectivity of Total Alcohols vs. Temperature ;
for P = 80 atg. GHSV = 1,000, 2,000, 4,000
hr⁻¹ ; feed CO:H₂ = 1.25:1 ; catalyst
Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No. 2).....93
- Fig. 5.43 Space Time Yield of Total Alcohols vs.
Temperature ; for P = 40, 60, 80 atg. GHSV
= 2,000 hr⁻¹ ; feed CO:H₂ = 1.25:1 ; catalyst
Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No. 2).....94
- Fig. 5.44 Space Time Yield of Total Alcohols vs.
Temperature ; for P = 80 atg. GHSV = 1,000, 2,000,
4,000 hr⁻¹ ; feed CO:H₂ = 1.25:1 ; catalyst
Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No. 2).....95

- Fig. 5.45 Selectivity of Hydrocarbons vs Temperature ;
for P = 40, 60, 80 atg. GHSV = 2,000 hr⁻¹; feed
CO:H₂=1.25:1; catalyst Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No.2).....96
- Fig. 5.46 Selectivity of Hydrocarbons vs. Temperature ;
for P = 80 atg. GHSV = 1,000, 2,000, 4,000
hr⁻¹ ; feed CO:H₂ = 1.25:1 ; catalyst
Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No. 2).....97
- Fig. 5.47 Space Time Yield of Hydrocarbons vs. Temperature ;
for P = 40, 60, 80 atg.GHSV=2,000 hr⁻¹ feed CO:H₂
= 1.25:1; catalyst Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂ (No.2).....98
- Fig. 5.48 Space Time Yield of Hydrocarbons vs. Temperature ;
for P = 80 atg.GHSV=1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹ feed
CO:H₂ = 1.25:1; catalyst Co₁Ba_{0.05}Ag_{0.01}/SiO₂
(No.2).....99
- Fig. 5.49 CO Conversion vs. Temperature ; for P = 40, 60,
75 atg. GHSV = 2,000 hr⁻¹ feed CO:H₂ = 1.25:1 ;
catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096} (No. 3).....100
- Fig. 5.50 CO Conversion vs. Temperature ; for P = 75 atg.
GHSV=1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹ feed CO:H₂=1.25:1 ;
catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096} (No. 3).....101
- Fig. 5.51 Selectivity of Ethanol vs. Temperature ; for P =
40, 60, 75 atg.GHSV = 2,000 hr⁻¹ feed CO:H₂=1.25:1;
catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096} (No. 3).....102
- Fig. 5.52 Selectivity of Ethanol vs. Temperature ; for P =
75 atg. GHSV = 1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹ feed
CO:H₂=1.25:1; catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096} (No.3).....103
- Fig. 5.53 Space Time Yield of Ethanol vs Temperature ;
for P = 40, 60, 75 atg.GHSV=2,000 hr⁻¹ feed CO:H₂ =
1.25:1 ; catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096} (No.3).....104

- Fig. 5.54 Space Time Yield of Ethanol vs Temperature ;
for P = 75 atg. GHSV = 1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹ feed
CO:H₂=1.25:1; catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096}(No.3).....105
- Fig. 5.55 Selectivity of Total Alcohols vs Temperature ;
for P=40, 60, 75 atg. GHSV=2,000 hr⁻¹ feed CO:H₂
= 1.25:1; catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096}(No.3).....106
- Fig. 5.56 Selectivity of Total Alcohols vs Temperature ;
for P=75 atg. GHSV = 1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹ feed
CO:H₂=1.25:1; catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096}(No.3).....107
- Fig. 5.57 Space Time Yield of Total alcohols vs
Temperature ; for P = 40, 60, 75 atg. GHSV
= 2,000 hr⁻¹ feed CO:H₂ = 1.25:1 ; catalyst
Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096} (No. 3).....108
- Fig. 5.58 Space Time Yield of Total alcohols vs. Temperature;
for P = 75 atg. GHSV = 1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹ feed
CO:H₂=1.25:1; catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096}(No.3).....109
- Fig. 5.59 Selectivity of Hydrocarbons vs. Temperature ; for
P = 40, 60, 75 atg. GHSV = 2,000 hr⁻¹ feed CO:H₂
= 1.25:1; catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096}(No.3).....110
- Fig. 5.60 Selectivity of Hydrocarbons vs. Temperature ; for
P = 75 atg. GHSV = 1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹ feed
CO:H₂=1.25:1; catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096}(No.3).....111
- Fig. 5.61 Space Time Yield of Hydrocarbons vs Temperature ;
for P = 40, 60, 75 atg. GHSV = 2,000 hr⁻¹ feed
CO:H₂=1.25:1; catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096}(No.3).....112
- Fig. 5.62 Space Time Yield of Hydrocarbons vs Temperature ;
for P = 75 atg. GHSV=1,000, 2,000, 4,000 hr⁻¹ feed
CO:H₂=1.25:1; catalyst Co₁Cu₁Cr_{0.8}K_{0.096}(No.3).....113

Fig. 5.63	Comparison of STY_{EtOH} vs. Temperature at GHSV = 2,000 hr^{-1} , for Catalyst No.1 at the feed ratio of CO:H = 1:4, P = 80 atg, and at the feed ratio of CO:H = 1.25:2, P=80 atg; Catalyst No. 2 at the feed ratio of CO:H = 1.25:2, P=80 atg; Catalyst No.3 at the feed ratio of CO:H = 1.25:2, P=75 atg.....	114
Fig. 5.64	Comparison of $STY_{tot. alc.}$ vs. Temperature at GHSV = 2,000 hr^{-1} , for Catalyst No.1 at the feed ratio of CO:H = 1:4, P = 80 atg, and for the feed ratio of CO:H = 1.25:2, P = 80 atg; Catalyst No. 2 at the feed ratio of CO:H = 1.25:2, P = 80 atg ; Catalyst No. 3 at the feed ratio of CO:H = 1.25:2, P = 75 atg.	115
Fig. A.1	Minimum Radius of bend.....	128
Fig. D.1	Calibration Curve for CH_4	148
Fig. D.2	Calibration Curve for C_2H_6	149
Fig. D.3	Calibration Curve for C_3H_8	150
Fig. D.4	Calibration Curve for $i-C_4H_{10}$	151
Fig. D.5	Calibration Curve for $n-C_4H_{10}$	152
Fig. D.6	Calibration Curve for $i-C_5H_{12}$	153
Fig. D.7	Calibration Curve for $n-C_5H_{12}$	154
Fig. D.8	Calibration Curve for C_6H_{14}	155
Fig. D.9	Calibration Curve for $n-PrOH$ ($n-C_3OH$).....	156

List of Tables

		page
Table 4.1	Summary of the Experimental Conditions.....	31
Table A.1	Stainless Steel Tubing.....	124
Table B.1	Calculation of Experimental Data.....	133
Table E.1	Summary of Overall Space Time Yield of Rh ₁ Mn ₁ Fe _{0.1} /SiO ₂ Catalyst at the feed ratio of CO:H ₂ = 1:2.....	158
Table E.2	Summary of Overall Space Time Yield of Rh ₁ Mn ₁ Fe _{0.1} /SiO ₂ Catalyst at the feed ratio of CO:H ₂ = 1.25:1.....	159
Table E.3	Summary of Overall Space Time Yield of Co ₁ Ba _{0.05} Ag _{0.1} /SiO ₂ Catalyst at the feed ratio of CO:H ₂ = 1:2.....	160
Table E.4	Summary of Overall Space Time Yield of Co ₁ Cu ₁ Cr _{0.8} K _{0.056} Catalyst at the feed ratio of CO:H ₂ = 1:2.....	161



NOMENCLATURES

STY	=	space time yield
GHSV	=	gaseous hourly space velocity
T	=	reaction or gas temperature
NV	=	needle valve
SP	=	sampling port
Se_i	=	selectivity of product i
X_{CO}	=	total conversion of CO

Subscripts

EtOH	=	ethanol
tot.alc.	=	total alcohols
HC	=	hydrocarbons