



**PLASMA CATALYTIC PRODUCTION OF METHANOL**

Mr. Sutha Sutthiruangwong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the 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

1999

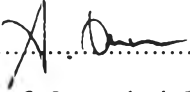
ISBN 974-331-909-3

I 19534905

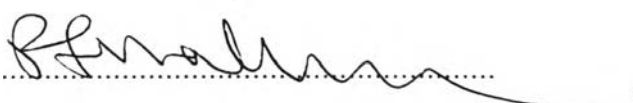
**Thesis Title** : Plasma Catalytic Production of Methanol  
**By** : Mr. Sutha Sutthiruangwong  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Assoc. Prof. Richard G. Mallinson  
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej


---

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

  
..... College Director  
(Prof. Somchai Osuwan)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Assoc. Prof. Richard G. Mallinson)

  
.....  
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

  
.....  
(Dr. Pramoch Rangsunvigit)

## ABSTRACT

##4071023063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Methane Reaction / Methane Conversion / Plasma /

Corona Discharge / Methanol Production / Cu/ZnO Catalyst / Catalysis /  
Synthesis Gas Production

Sutha Suthiruangwong: Plasma Catalytic Production of Methanol. Thesis Advisors: Assoc. Prof. Richard G. Mallinson and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej 49 pp ISBN 974-331-909-3

The partial oxidation of methane (POM) for converting methane into oxygenate compounds has been intensively studied by many researchers. The present study was carried out to investigate the conversion of methane in the catalyst packed bed reactor under ac corona discharge. A typical methanol synthesis catalyst prepared by coprecipitation technique, Cu/ZnO, was used in this study. All the experiments were carried out at atmospheric pressure and room temperature. The combination of catalyst and ac corona discharge gave the feasibility of methane conversion at atmospheric conditions. Although the amount of methanol produced was small, other useful chemicals such as synthesis gas were found in the product stream. The oxygen partial pressure had an effect on both the methane conversion and product selectivity of the plasma promoted catalytic reactions. Methane conversion and product selectivity increased with decreasing total flow rate. Increasing the applied voltage also increased the methane conversion, but showed a saturation effect due to an insufficient of oxygen. Non-catalytic system gave much higher methane conversion than the catalytic system and produced product mainly consisted of C<sub>2</sub> hydrocarbons.

## บทคัดย่อ

สุธา สุทธิเรืองวงศ์ : การผลิตเมทานอลภายใต้สภาวะพลาสมาและตัวเร่งปฏิกิริยา (Plasma Catalytic Production of Methanol) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ริชาร์ด จี แมลลินสัน (Assoc. Prof. Richard G. Mallinson) และ รศ. สุเมธ ชวเดช 49 หน้า, ISBN 974-331-909-3

การออกซิไดซ์บางส่วนของมีเทนเพื่อเปลี่ยนมีเทนเป็นสารประกอบของออกซิเจนได้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางโดยนักวิจัยหลายกลุ่ม การศึกษาครั้งนี้เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแพลงคอปภายใต้สภาวะสนามไฟฟ้ากระแสสลับแบบโคโรนา ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการผลิตเมทานอลคือคอปเปอร์เบนซีนออกไซด์ ที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้เตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม การทดลองกระทำที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกันกับสภาวะสนามไฟฟ้าแบบโคโรนาสามารถทำให้มีเทนเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ แม้ว่าปริมาณเมทานอลที่ผลิตได้จะมีปริมาณน้อยแต่สารเคมีที่เป็นประโยชน์ชนิดอื่นเช่น ซินเทสิสแก๊ส (synthesis gas) สามารถพบได้ในก๊าซผลิตภัณฑ์ ความเข้มข้นของออกซิเจนมีผลต่อทั้งอัตราการเปลี่ยนแปลงของมีเทนและสภาพการเลือกผลิตภัณฑ์ที่ได้ในปฏิกิริยาแบบมีตัวเร่งภายใต้การสนับสนุนของพลาสมา อัตราการเปลี่ยนแปลงของมีเทนและสภาพการเลือกผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเมื่อลดปริมาณการไหลของสารตั้งต้น การเพิ่มความต่างศักย์ไฟฟ้าทำให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของมีเทนมีค่าเพิ่มมากขึ้นแต่จะพบการอิมดับเนื่องจากความไม่พอเพียงของปริมาณออกซิเจน ปฏิกิริยาแบบไม่ใช้ตัวเร่งจะให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของมีเทนมากกว่าปฏิกิริยาแบบใช้ตัวเร่งและผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่คือ เอทาน เอทิลีน และ อะเซทิลีน

## ACKNOWLEDGMENTS

I would like to show my gratitude to my both U.S. and Thai advisors, Assoc. Prof. Richard G. Mallinson of the University of Oklahoma and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej of The Petroleum and Petrochemical College. They gave me very useful and valuable suggestions.

I would like to thank The Petroleum and Petrochemical College for providing me a full.

I appreciate Miss Malinee Leetochavalit who provided me helpful information. I deeply appreciate all technicians of The Petroleum and Petrochemical College for their helps.

I would like to express my great gratitude to my family for their support on my success. Finally, my friends especially Siriphong, Krit, Chavalit, Luesak, Athapol, Sawad and Ratchadaporn should be acknowledge for their help.

## TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II BACKGROUND</b>	<b>4</b>
2.1 Physical and chemical properties of methane	4
2.2 Catalytic system for methanol synthesis	5
2.2.1 High-pressure process	6
2.2.2 Low-pressure process	7
2.3 Gaseous plasma for activating methane molecules	7
2.3.1 Fundamental properties of plasma	8
2.3.2 Generation of plasma	8
2.4 Type of non-equilibrium plasmas	12
2.4.1 Radio frequency discharge	12
2.4.2 Microwave discharge	13
2.4.3 Glow discharge	13
2.4.4 Corona discharge	13
2.4.5 Dielectric-barrier discharge	14

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.5 Non-catalytic direct partial oxidation of methane	14
2.6 Catalytic direct partial oxidation of methane	15
2.7 Plasma promoted partial oxidation of methane	16
<b>III METHODOLOGY</b>	19
3.1 Materials	19
3.1.1 Catalyst preparation materials	19
3.1.2 Gaseous reactant	19
3.2 Catalyst preparation	20
3.3 Catalyst characterization	20
3.3.1 Surface area measurements	20
3.3.2 Reduction temperature determination	21
3.3.3 X-ray diffraction	21
3.3.4 Atomic absorption spectroscopy	21
3.4 Experimental setup	21
3.4.1 Reactant make-up section	21
3.4.2 Reaction section	23
3.4.2.1 Power supply unit	23
3.4.2.2 Reactor	23
3.4.3 Analysis section	26
3.5 Experimental procedure	27
3.5.1 Catalyst reduction procedure	27
3.5.2 Variation of oxygen partial pressure experiments	28
3.5.3 Variation of applied voltage experiments	28
3.5.4 Variation of total flow rate experiments	29

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>31</b>
	4.1 Characteristics of studied catalyst	31
	4.2 Effect of oxygen partial pressure	31
	4.2.1 Effect of oxygen partial pressure on conversion	31
	4.2.2 Effect of oxygen partial pressure on products selectivities	33
	4.3 Effect of applied voltage	34
	4.3.1 Effect of applied voltage on conversions	34
	4.3.2 Effect of applied voltage on products selectivities	35
	4.4 Effect of total flow rate	36
	4.4.1 Effect of total flow rate on conversions of methane and oxygen	36
	4.4.2 Effect of total flow rate on products selectivities	37
	4.5 Effect of catalyst	38
	4.5.1 Effect of catalyst on conversions of methane and oxygen	38
	4.5.2 Effect of catalyst on products selectivities	39
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>41</b>
	5.1 Conclusions	41
	5.2 Recommendations	41
	<b>REFERENCES</b>	<b>43</b>
	<b>APPENDICES</b>	<b>46</b>
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>51</b>



## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Average chemical bond energy of some covalent bonds	4
2.2	The first ionization potential of some common gases	5
2.3	Catalysts proposed or used for industrial methanol synthesis	6
2.4	Collision mechanisms in the gases	11
4.1	Comparison of catalytic and non-catalytic system on conversions at total flow rate = 100 ml/min and applied voltage = 5,000 V	39
4.2	Comparison of catalytic and non-catalytic system on products selectivities at total flow rate = 100 ml/min and applied voltage = 5,000 V	39
4.3	Summation of C <sub>2</sub> selectivity at total flow rate = 100 ml/min and applied voltage = 5,000 V	40
A.1	Effect of oxygen partial pressure at total flow rate = 100 ml/min and applied voltage = 5,000 V	47
A.2	Effect of applied voltage at total flow rate = 100 ml/min and CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> = 4:1	47
A.3	Effect of total flow rate at CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> = 4:1 and applied voltage = 5,000 V	48
A.4	Effect of oxygen partial pressure on non-catalytic system at total flow rate = 100 ml/min and applied voltage = 5,000 V	48

**LIST OF FIGURES**

FIGURE	PAGE
1.1 The world total capacity and demand for methanol production	2
2.1 Production of charged particles	9
3.1 Flow diagram of plasma catalytic reactor system	22
3.2 Schematic diagram of power supply unit	24
3.3 Configuration of plasma catalytic reactor	25
4.1 XRD spectra of the studied catalyst	32
4.2 Effect of oxygen partial pressure on conversions of methane and oxygen total flow rate = 100 ml/min and applied voltage = 5,000 V	33
4.3 Effect of oxygen partial pressure on products selectivities total flow rate = 100 ml/min and applied voltage = 5,000 V	34
4.4 Effect of applied voltage on conversions of methane and oxygen at total flow rate = 100 ml/min and CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> = 4:1	35
4.5 Effect of applied voltage on products selectivities at total flow rate = 100 ml/min and CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> = 4:1	36
4.6 Effect of total flow rate on conversions of methane and oxygen at CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> = 4:1 and applied voltage = 5,000 V	37
4.7 Effect of total flow rate on products selectivities at CH <sub>4</sub> :O <sub>2</sub> = 4:1 and applied voltage = 5,000 V	38