

EXERGIE ANALYSE VAN EEN SUPERKRITISCH EXTRACTIEPROCES

Prof.dr.ir. J. de Swaan Arons

Ir. H.G. Coorens

J.R.K. Smit

De basic data die aan de Technische Universiteit Delft binnen de activiteiten van de Werkgroep Superkritische Extractie verkregen zijn voor het systeem propaan-tripalmitine worden gepresenteerd en geanalyseerd. Vervolgens wordt een procesvoering voorgesteld waarbij het tripalmitine, met behulp van nabij-kritisch propaan, gewonnen wordt uit een hypothetisch niet vluchtig vast of vloeibaar medium. De voorgestelde route is het resultaat van een exergie-analyse van alternatieve routes.

SAMENVATTING

De exergiemethode blijkt een handig hulpmiddel bij het beoordelen van het thermische rendement van een proces. Voorwaarde is wel dat het temperatuurnivo voldoende hoog is en dat er grote temperatuur- en druktrajecten worden afgelegd. Verder moet het energieintensieve grootschalige processen betreffen waarbij de energiekosten het grootste deel van de productiekosten uitmaken.

Toegepast op de hoge drukextractie van tripalmitinezuur met propaan blijkt de exergiemethode niet echt uitkomst te bieden. Door de lage temperaturen en de eenvoudige opzet van de mogelijke processen kan men nauwelijks op het exergieverbruik besparen.

✓ Uit simulaties blijkt dat de hoge drukextractie van tripalmitinezuur met propaan dient te gebeuren onder subcritische omstandigheden en volgens het temperatuurproces. Hierbij zal de extractie in een dubbele kringloop uitgevoerd zijn.

INHOUDSOPGAVE

Chapter	page
I. INLEIDING	2
EXERGIE ALS TOETSINGSGROOTHEID	2
Algemeen	2
Wat is exergie ?	3
Algemeen	3
Exergie als toestandsgrootheid	4
Het omgeving van het systeem	5
Exergie in een procesbeschouwing	5
De grafische weergaven van exergetische procesbeschouwingen	6
DE AFBAKENING VAN HET SCRIPTIE-ONDERWERP	8
WAAROM HOGE DRUKEXTRACTIE ?	8
WELKE SOLVENTS KUNNEN WORDEN GEBRUIKT ?	9
WELKE PROCESVOERINGEN ZIJN MOGELIJK ?	10
Algemeen	10
Mogelijke procesvoeringen thermodynamisch gezien	11
SUPERCRTISCHE EXTRACTIE	11
Algemeen: de mogelijke procesgangen	11
Het compressieproces	12
Inleiding	12
Het pompenproces	13
Inleiding	13
Het verschil tussen het compressie- en het pompproces	13
SUBCRITISCHE EXTRACTIE	14
De mogelijke procesgangen	14
Het drukproces	14
Het temperatuurproces	15
Het temperatuur-drukproces	15
HET VERSCHIL TUSSEN SUPER- EN SUBCRITISCHE EXTRACTIE	16
II. DE TOEPASSING VAN DE EXERGIE-METHODE	17
INLEIDING	17
SUPERCRTISCH	18
SUBCRITISCH	21
III. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	24
IV. GEBRUIKTE LITERATUUR	27

Chapter I

INLEIDING

1.1 EXERGIE ALS TOETSINGSGROOTHEID

1.1.1 Algemeen

Analyse van de in processen optredende irreversibiliteiten kan leiden tot een mogelijke optimalisatie in de (energie-) kosten. Dit komt dan tenslotte tot uitdrukking in een verlaging van de kostprijs van het eindproduct. Immers, meestal is het zo dat de energiekosten een groot of overwegend deel van de uiteindelijke kostprijs uit maken.

Deze irreversibiliteiten moeten dan wel in beeld gebracht worden zodat men kan zien wat de verliezen zijn in elke processtap binnen het flowsheet.

De projectie van de irreversibiliteiten dient verder eenvoudig en betrouwbaar te gebeuren. Bovendien moet deze discriminerend genoeg zijn om te kunnen onderscheiden of een eventuele optimalisatie op de verschillende verliezen zinvol is.

Voor alles is daarom een goed inzicht nodig van de energiehuishouding van het productieproces.

Deze huishouding kan op verschillende manieren in beeld gebracht worden. Zo bestaat er de mogelijkheid om een energiebalans over het proces op te stellen, waaruit dan meestal de 'onvoorziene' verliezen aan de omgeving volgen.

Een andere mogelijkheid is het proces te beschouwen in het kader van zijn prestatie ('performance'). Hieruit volgt dan wat een proceseenheid in werkelijkheid 'doet', v.g.l. een compressor of expander.

Het verschil tussen beide is dat in het eerste geval alle vormen van energie als gelijk worden beschouwd en dus ook als zodanig dus ook worden opgeteld.

De tweede methode doet dit niet maar toch is die ook niet echt geschikt om de energie-huishouding van een proces te optimaliseren. De methode is namelijk erg ondoorzichtig als het gaat om de thermodynamische prestatie van b.v. een knijpstuk (exergetisch zeer dissipatief!) of een menger.

Dit komt doordat beide bovengenoemde methoden voor het inschatten van de energie-huishouding zijn gebaseerd op alleen de eerste hoofdwet. Deze wet gaat alleen maar uit van het behoud van enthalpie. Echt veel kan men hiermee niet doen aangezien de ene vorm van energie zomaar bij de andere vorm wordt opgeteld of ervan afgetrokken. In de ogen van de eerste hoofdwet is b.v. een knijpstuk adiabatisch wat inhoudt dat er geen enthalpie verloren gaat. Toch weet men uit ervaring dat er een degradatie van energie plaatsvindt.

$$DH = Q - W_s$$

Wordt echter ook de tweede hoofdwet in aanmerking genomen dan heeft men het voordeel dat naast het 'behoud van enthalpie' ook nog eens dat de kwaliteit van die enthalpie vastgelegd wordt.

Immers, de tweede hoofdwet legt de mate vast, waarin de ene vorm van energie in de andere kan worden geconverteerd. Hierom geven methoden die de tweede hoofdwet ook in de beschouwing nemen een beter inzicht in de thermodynamische efficiëntie van processtappen en bieden daardoor een beter handvat op de optimalisatie van die stappen en/of het hele proces.

Een van die z.g.n. 'tweede hoofdwet methoden' is de relatief jonge exergiemethode. De exergiemethode hanteert de toestandsparameter exergie als meetinstrument voor het potentieel vermogen van een processtroom binnen een flowsheet, tot het verrichten van arbeid. Daarmee ligt steeds het verlies aan exergie vast en dus het verlies aan arbeidspotentieel t.g.v. irreversibiliteiten binnen de processtappen.

In een nadere analyse kan vervolgens beschouwd worden of deze voor vermindering vatbaar zijn.

Arbeid wordt dus als hoogste vorm van energie gesteld, waaraan alle andere vormen van energie worden afgemeten.

De exergiemethode maakt hierbij gebruik van een omgeving die overeenkomt met de atmosfeer waarin wij leven. Hoewel in theorie elke andere omgeving zou volstaan ligt het voor de hand om die wel reel te kiezen.

1.1.2 Wat is exergie ?

1.1.2.1 Algemeen

Om procesontwerpen te beoordelen op hun rendement qua energieverbruik dient er een maatstaf te zijn die de energie in alle vormen gelijk schakelt aan elkaar zodat er direct mee gerekend kan worden. Hierbij dient in gedachten gehouden te worden dat ook de grootte druk een bepaalde energie vertegenwoordigt, warmtestromen een energie (-stroom) vertegenwoordigen, etc. Toch kan men een druk niet zondermeer optellen bij warmte. Een maatstaf moet dus gevonden worden aan de hand waarvan dat wel kan.

Deze maatstaf is er en staat bekend onder de naam exergie of in het engels: 'exergy' of 'availability'.

In het kort gezegd geeft exergie de arbeidspotentie aan van een hoeveelheid materie of een materiestroom t.o.v. een gedefinieerde omgeving. Met andere woorden: definieer een omgeving en met exergie als maatstaf valt te zeggen hoeveel arbeid een bepaald systeem ten opzichte van die omgeving maximaal kan leveren.

Bovendien kan dan ook direct bepaald worden wat de afname van dit vermogen is over een bepaalde processtap. De preciese werking van die processtap hoeft dus op de eerste hand niet bekend te zijn.

1.1.2.2 Exergie als toestandsgrootheid

Exergie is in feite niets anders dan een samengestelde grootheid. De definitie ervan luidt als volgt:

$$E_i = H_i - T_0 \cdot S_i$$

waarin: E_i : de exergie in toestand i , bepaald door druk, temperatuur en samenstelling in (kJ/kg),

H_i : de enthalpie in toestand i in (kJ/kg),

T_0 : de omgevingstemperatuur in (K),

S_i : de entropie in toestand i in (kJ/kg-K).

De toestandsgrootheid enthalpie alleen beschouwd, zou de exergiemethode tot een weinig bruikbare eerste hoofdwetmethode maken. Er wordt dan immers geen onderscheid gemaakt worden tussen de enthalpische kwaliteit van een hoeveelheid water van 30 (C) en een warmte-equivalente hoeveelheid stoom van 20 (bar).

Correctie met de entropie-inhoud van beide t.o.v. de omgeving met temperatuur T_0 , maakt dat met het stoom veel meer is te doen.

Thermodynamisch beschouwd is de exergie dus niets meer dan de enthalpie uit de eerste hoofdwet gecorrigeerd met de entropie uit de tweede, betrokken op een toepasselijke omgeving.

Exergie vertegenwoordigt dus nuttige energie maar dan bepaald t.o.v. een omgeving en in elke mogelijke vorm; chemisch, fysisch, potentieel of kinetisch.

Van de vier bovengenoemde energiesoorten wordt in deze scriptie vooral de fysische vorm beschouwd.

Doordat de beschouwde processen in de 'steady state' zijn speelt de kinetische exergie geen rol. Ook doet het er energetisch gezien niet toe of een productieproces op een niveau plaatsvindt of honderd meter hoger zodat ook de potentiële exergie geen betekenis heeft.

De chemische vorm heeft van doen met de omzetting van componenten wat niet gebeurt in het proces waar later in de scriptie aan gerekend wordt. Wel is het zo dat geen enkel industrieel proces zich kan afspelen zonder chemische omzettingen, v.g.l. de generatie van utiliteiten waarvan vrijwel elk proces gebruik maakt.

Uit voorgaande paragrafen was al duidelijk geworden dat de exergiemethode sterk om de entropie draaide. In de exergiemethode wordt entropie immers als correctie-factor gebruikt.

De (toestands-) grootheid entropie kan globaal omschreven worden als samenhangend met de stochastiek in de verdeling van de inwendige energie over een systeem. Hierbij is het duidelijk dat de mate van ordening direct gekoppeld is aan de grootte van beschikbaarheid van die energie tot het verrichten van arbeid. De entropieproductie in reële processen t.g.v. irreversibiliteiten houdt in dit kader niets anders in dan vergroting van de stochastiek van de verdeling van de inwendige energie over het systeem.

1.1.2.3 Het omgeving van het systeem

De omgeving is van essentieel belang in de bepaling van het rendement van een proces en dient daarom zorgvuldig gekozen te worden.

Weliswaar is men vrij in de keuze maar een omgeving bij 0 (K) en 0 (pa) is niet een tot verbeelding sprekende omgeving en is ook fysich wat dubieus gedefinieerd, het betreft immers het absolute nulpunt onder volledig vacuum.

In de exergiemethode wordt gebruik gemaakt van een omgeving, de reele atmosfeer waarin wij leven: een druk van 1.013 (bar) en een temperatuur van 25 (C) -soms 20 (C), afhankelijk van de toepassing -zie verder.

In de methode wordt deze omgeving gezien als warmtereservoir en arbeidsreservoir, wat inhoudt dat b.v. het aflaten van druk in de omgeving geen toename tot gevolg heeft van het potentieel van die omgeving tot het verrichten van arbeid.

1.1.3 Exergie in een procesbeschouwing

Voor een exergetische beschouwing van een willekeurig proces dient men het volgende te weten:

1. de enthalpie van elke processtroom
2. de entropie van elke processtroom
3. de toepasselijke omgeving

Enthalpien en entropien kunnen worden berekend a.h.v. geschikte thermodynamische modellen als temperatuur, druk en samenstelling bekend zijn.

In het geval van lichte koolwaterstoffen zoals in het scriptieonderwerp, kan men volstaan met toestandsvergelijkingen als Peng-Robinson en Soave-Redlich-Kwong.

Het voordeel van deze modellen is dat het gebied rondom het kritische punt redelijk goed beschreven wordt. Dit is uiteraard van het grootste belang bij exergiestudies aan hoge drukextracties zoals het geval is in deze scriptie.

Betreft het zuivere componenten dan is de beschrijving van entropie en enthalpie in het algemeen ook niet erg lastig.

In het geval van minder ideale systemen/mengsels komt men echter al snel in moeilijkheden doordat de gangbare thermodynamische modellen dan niet erg goed de enthalpie beschrijven kunnen en zeker niet de entropie. Vaak is dan ook de beschrijving van de kritische regio niet best.

Dit falen komt doordat de enthalpie uit de dubbele afgeleide van de vergelijking voor de excess Gibbs energie wordt betrokken. Deze vergelijkingen blijken niet erg robuust te zijn [4].

De afleiding van de entropie schijnt al helemaal niet overeen te stemmen met de in de praktijk bepaalde waarden. Hierom zullen nauwkeurige exergetische studies aan niet-

ideale systemen in het algemeen onmogelijk zijn tenzij er voor het specifieke systeem voldoende en voldoende nauwkeurige thermodynamische gegevens beschikbaar zijn. Echter, experimentele bepaling van deze gegevens is veelal een langdurige en kostbare aangelegenheid. Maar in het geval van energie-intensieve processen kan dit wel lonend zijn.

Voor wat de omgeving betreft: deze moet voor het bepaalde proces toepasselijk zijn. Meestal neemt men voor standaardprocessen waar de temperatuur hoog zijn een omgevingstemperatuur van 25 (C) en een druk van 1.013 (bar). Maar voor cryogene processen neemt men meestal 20 (C) bij 1.013 (bar). Het kan mogelijk zijn om nog andere omgevingen te definiëren, afhankelijk van de gewenste maatstaf bij de exergetische beschouwingen.

1.1.4 De grafische weergaven van exergetische procesbeschouwingen

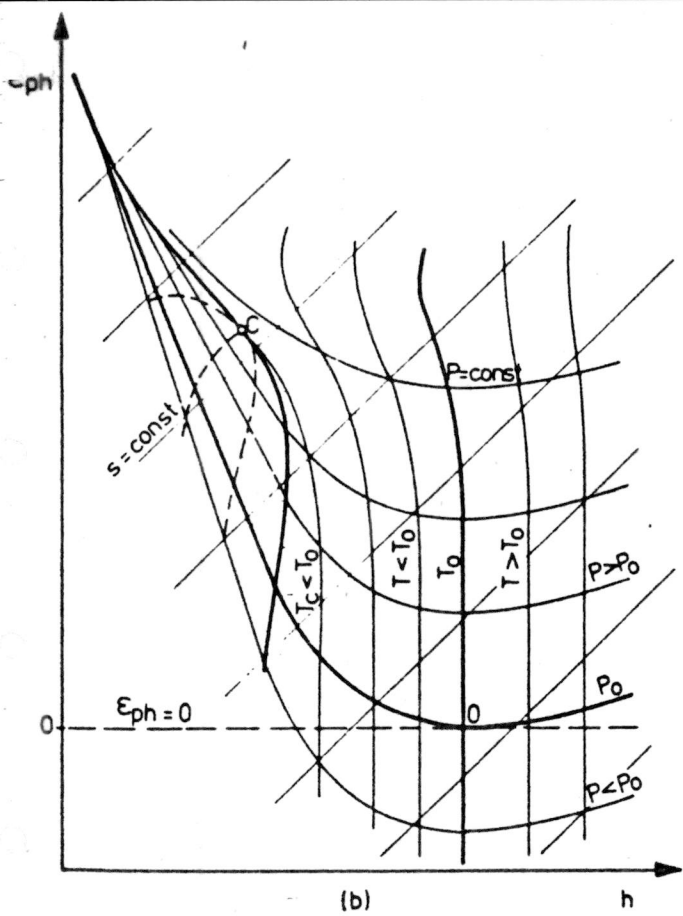
Het grote voordeel van de exergiemethode is dat de grootte een goede grafische karakteristiek heeft. Op een aantal verschillende manieren kan men de exergie binnen het proces of de proceseenheid grafisch weergeven waarmee dan direct (kwalitatief en/of kwantitatief) de exergieverliezen of het exergieverbruik afgelezen kan worden.

De grafische weergave van de exergiebalans over een proces kan op de volgende twee wijzen gebeuren:

1. Het Grassman-diagram. In complexe processen is een weergave volgens het Grassmann-diagram van groot nut doordat het naast de degradatie van energie in de loop van het proces, ook aangeeft waar exergiestromen zich splitsen of bij elkaar komen. De aflezing van dit diagram is eigenlijk meer kwalitatief van aard en voor kwantitatieve analyse zal men ofwel het proces in kleinere deelprocessen op dezelfde wijze weergeven ofwel per processtap, of deelproces, overgaan op een andere weergave.

Het Grassmann-diagram is een weergave van de exergie-balans. Dit houdt in dat aangegeven wordt hoeveel er ingaat en hoeveel er uitkomt aan exergie. Het verschil daartussen is dientengevolge het exergieverlies t.g.v. de irreversibiliteiten in het proces.

2. Het taartdiagram. Het taartdiagram op zich is beter geschikt voor kwantitatieve exergie-analyse. Het geeft meestal de procentuele verliezen weer in de verschillende procesonderdelen binnen het totale flowsheet. Het diagram wordt echter niet vaak gebruikt doordat de overzichtelijkheid veel kleiner is dan die van het Grassmann-diagram, zeker in het geval van complexe processen.



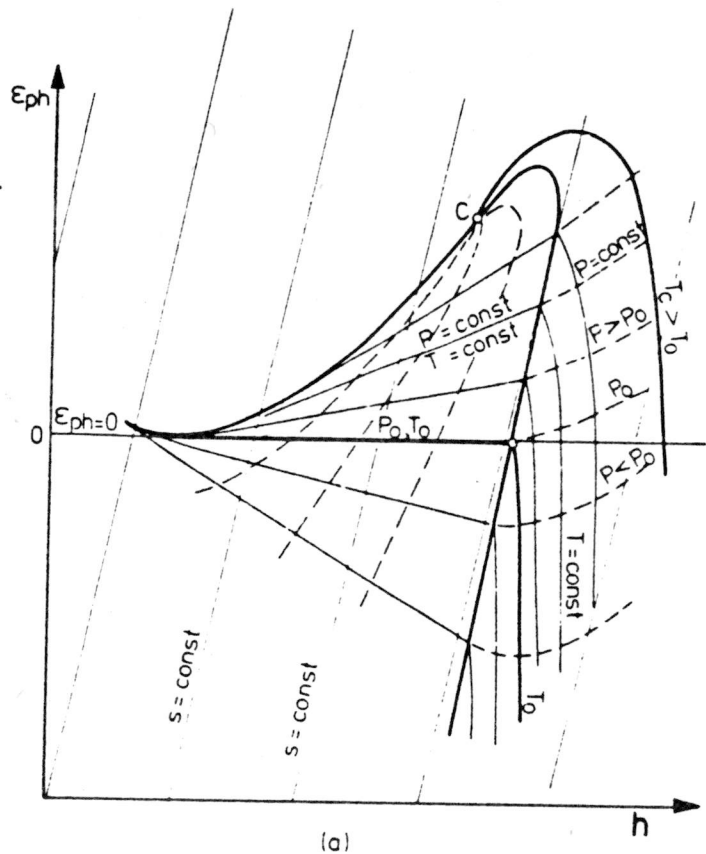
FIGUUR 1-a

EXERGIE-ENTHALPIE DIAGRAM; SUPERCRITISCH

FIGUUR 1: VOORBEELDEN VAN EEN EXERGIE-ENTHALPIE DIAGRAM

FIGUUR 1-b

EXERGIE-ENTHALPIE DIAGRAM; SUBCRITISCH



(a)

Verder kan men de exergie als ook toestandsgrootheid zelf op verschillende wijzen grafisch verwerken:

3. Het exergie-enthalpie-diagram. Deze weergave (v.g.l. figuur 1) is kwantitatief van karakter en betreft uitsluitend de fysische exergie. De weergave leent zich vooral goed voor de analyse van gascycli en compressieprocessen in het algemeen, met name in het cryogene gebied. Dit zijn steevast drukprocessen zodat men kan stellen dat het exergie-enthalpie diagram ook uitstekend is toe te passen in het geval van hoge drukextracties met grote druktrajecten.
4. Het 'tau'-enthalpie diagram. De term 'tau' staat voor een dimensieloze temperatuur waarin het verschil tussen de actuele procestemperatuur en de omgevingstemperatuur, gedeeld wordt door de actuele procestemperatuur (v.g.l. figuur 2). Het 'tau'-enthalpie diagram is met name goed toepasbaar op warmtewisselingsprocessen, met name daar waar het gaat om de optimalisering van netwerken van warmtewisselaars, een onderwerp waarover veel wordt gepubliceerd. De as met de enthalpie geeft de warmte-overdracht weer en de as met de grootheid 'tau' geeft de dimensieloze procestemperatuur waarbij deze overdracht plaatsvindt. Deze manier van grafische weergave is eigenlijk kwalitatief. De oppervlakte van het gebied tussen beide temperatuurcurves (het gearceerde oppervlak in figuur 2) geeft steeds de exergie van de warmtewisseling en vergelijking van de oppervlaktes van de verschillende netwerken is dan het selectie criterium. Absolute waarden van de exergie-overdracht dienen via integratie verkregen te worden.
5. Het Thring-diagram. Het Thring-diagram geeft de reciproke waarde van de absolute procestemperatuur tegenover de overgedragen enthalpie. In feite is deze weergave van eenzelfde klasse als het 'tau'-enthalpie-diagram.
6. Het exergie-samenstellingsdiagram (binair). Zodra men met mengsels te maken heeft zal de compositie van invloed zijn op de exergie van een processtroom. Enkele grote industriële processen dienen gebruik te maken van deze diagrammen. Voorbeelden hiervan zijn de (cryogene) verwijdering van zuurstof uit lucht en de scheiding tussen waterstof en deuterium. Met name hier speelt het eerder genoemde probleem in het geval van niet-ideale mengsels. Door mengeffecten hebben enthalpie en entropie dan waarden die afwijken van de berekening volgens de ideale mengregels.

Verder is er nog een veel gebruikte grafische weergave van processen die weliswaar niet de exergie direct weergeeft maar waaruit men deze wel eenvoudig kan berekenen:

7. Het TS-diagram. In het TS-diagram zet men meestal op de verticale as de temperatuur uit en op de horizontale as de entropie. In het diagram zijn ook isobaren en isenthalpen weergegeven zodat in feite alle processen kunnen worden weergegeven met het diagram. Het diagram wordt alleen gebruikt in het geval van zuivere stoffen.

1.2 DE AFBAKENING VAN HET SCRIPTIE-ONDERWERP

Deze scriptie gaat over de thermische analyse van hoge drukextracties. In het bijzonder wordt de hoge drukextractie van tripalmitinezuur (TPZ) met propaan behandeld.

Deze extractie is een het onderwerp van een promotie-onderzoek op de vakgroep Anorganische en Fysische chemie aan de faculteit der Scheikundige Technologie, Technische Universiteit Delft.

Als basis voor deze scriptie diende het proefschrift van Lack [1], dat ook hoge drukextractie behandelt maar dan meer toegespitst op het supercritische gebied met CO₂ als solvent.

De extractie van TPZ met propaan in het promotie-onderzoek speelt zich af in het subcritische gebied, op het temperatuurinterval tussen 60 (C) en 90 (C).

In deze scriptie zal de extractie van tripalmitinezuur (TPZ) met propaan worden beschouwd als de procesvoering (deels) supercritisch is en als deze subcritisch is.

In de volgende paragrafen van deze inleiding wordt eerst ingegaan op het hoe en waarom van de hoge drukextractie. Verschillende mogelijke procesvoeringen zullen worden beschouwd op hun karakteristieken en de mogelijke implicaties daarvan op het vlak van de thermodynamica.

In het tweede hoofdstuk worden vervolgens de resultaten van enkele berekeningen met een simulator gepresenteerd.

In het laatste hoofdstuk tenslotte worden de conclusies en aanbevelingen gegeven die zijn getrokken a.h.v. deze literatuurstudie naar de hoge drukextractie van TPZ met propaan.

1.3 WAAROM HOGE DRUKEXTRACTIE ?

Bij extractieprocessen in het algemeen wordt met een solvent een bepaalde gewenste stof afgescheiden van de ongewenste rest (de 'matrix'). In een tweede stap wordt dan meestal op zijn beurt weer het solvent van het gewenste product afgescheiden, niet zelden via destillatieve weg.

Exergie & hoge drukextracties

In het algemeen extraheert men onder atmosferische omstandigheden of anderszins niet al te hoge druk (deze wordt doorgaans gekozen a.h.v. een gewenste toptemperatuur van ca. 40 (C) |2|).

Nadelen van de conventionele extractieprocessen kunnen zijn dat soms de solvents minder gewenste eigenschappen hebben zoals toxiciteit of carcinogeniteit. Ook kan het zijn dat het solvent hoewel toepasselijk qua selectiviteit en capaciteit, toch moeilijk gebruikt kan worden doordat de terugwinningsstap bij te hoge temperaturen dient te gebeuren.

Vooraf bij de voedings- en genotmiddelenindustrie, waar met smaak- en reukstoffen voor consumptie gewerkt wordt die nogal gevoelig zijn voor hoge temperaturen en waarbij men logischerwijs niet graag met toxische stoffen werkt, geeft een en ander problemen. Een ander solvent voor hetzelfde proces dat bovengenoemde nadelen niet heeft, is niet altijd voor handen.

De laatste jaren is daarom alternatief extractie bij hoge drukken in de belangstelling komen te staan waarbij met onschuldige solvents als kooldioxide, methaan, ethaan en propaan gewerkt wordt. Deze stoffen zijn onder atmosferische omstandigheden meestal gasvormig en dus weinig geschikt als solvent. Maar bij verdichting nemen ze op een gegeven moment wel eigenschappen aan die ze bruikbaar maken als solvent.

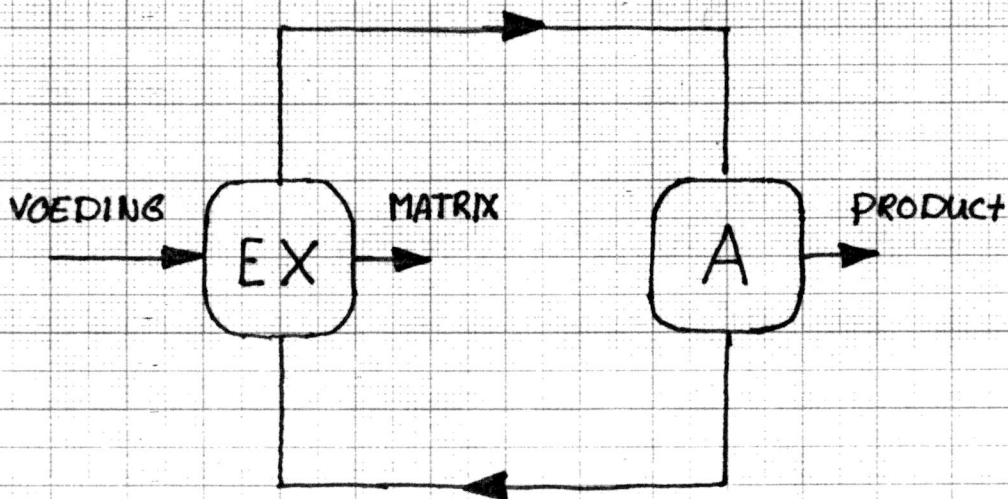
Kenmerkend voor deze stoffen is dat hun kritische temperatuur relatief gezien laag ligt.

Door deze componenten nu onder hoge druk te brengen, om en boven hun kritische punt, nemen de stoffen fluide eigenschappen aan die ze tot uitstekende solvents maken die bovendien op het vlak van hun fysische eigenschappen de voordelen van de gasfase met die van de vloeistoffase combineren.

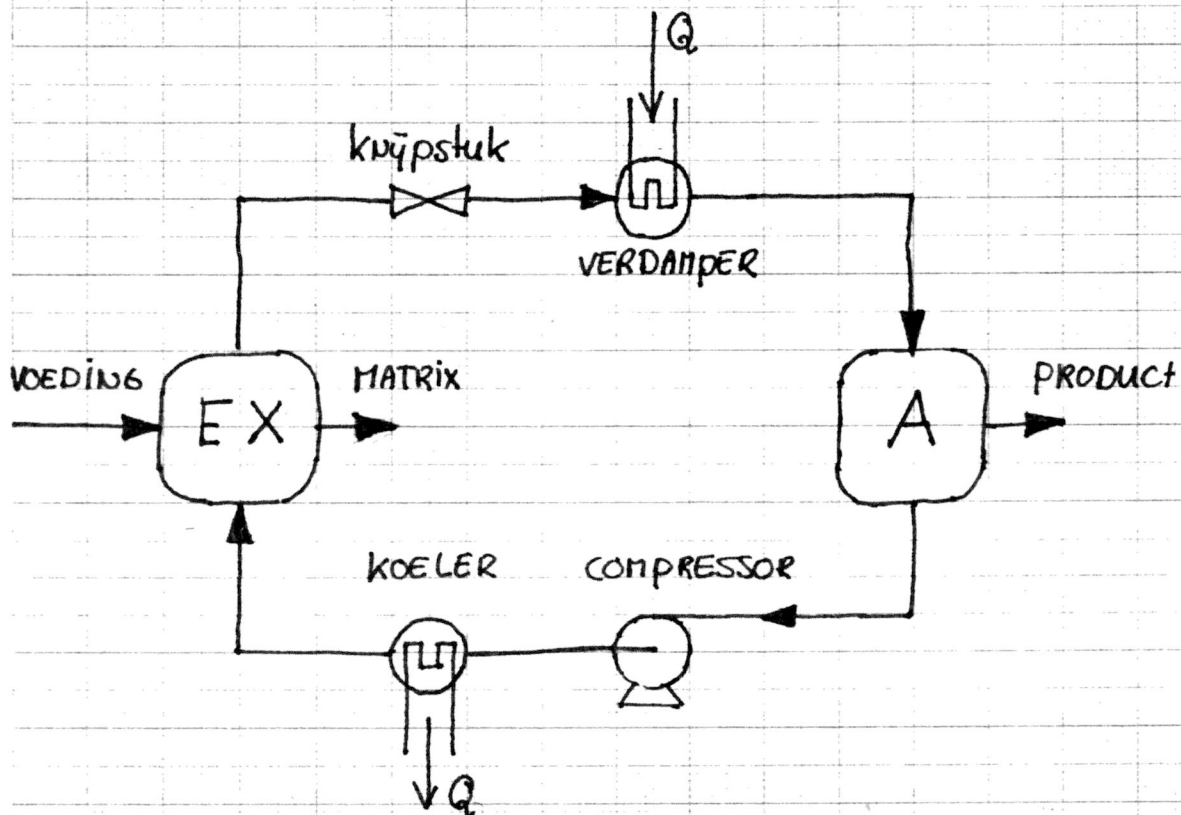
Verder geldt dat de procesvoering als voordeel heeft dat de afscheidingsstap vrij eenvoudig kan worden uitgevoerd. Als in het gasfasegebied gegaan wordt, verdampst eenvoudigweg het solvent en blijft het meestal volstrekt niet-vluchtige product nagenoeg solventvrij over. Een drukverlaging is in veel gevallen voldoende.

De fasenovergang kan ook bereikt worden door het toevoeren van warmte. Voorwaarde is dan wel dat niet boven het kritische punt wordt geextraheerd.

In het algemeen bestaat een hoge drukextractie uit een kringloop met verschillende warmtewisselaars, een pomp of compressor en een knijpstuk, naast de afscheider en extractor. De preciese opzet hangt af van de gekozen procesvoering.



FIGUUR 3: EEN CONVENTIONELE EXTRACTIEKRING



FIGUUR 4: EEN HOGE DRUKEXTRACTIEKRINGLOOP

1.4 WELKE SOLVENTS KUNNEN WORDEN GEBRUIKT ?

In de vorige paragraaf werd al een beetje aangegeven welke solvents gebruikt worden bij hoe drukextracties. Het zijn stoffen die onder atmosferische omstandigheden gasvormig zijn. Hierdoor zullen ze meestal een relatief lage kritische temperatuur hebben. Dit is nodig omdat enerzijds de voorwaarde is gesteld dat de extractie zich niet bij al te hoge temperaturen mag afspelen i.v.m. de thermische instabiliteit van de te extraheren stoffen. Anderzijds ligt er de voorwaarde dat men in de buurt van of voorbij het kritische punt moet opereren wil het solvent bruikbare extractie-eigenschappen aannemen.

Verder dienen de stoffen, zeker in het geval van extracties in de voedings- en genotmiddelen industrie, liefst niet giftig te zijn, dit om redenen van wetgeving maar zeker ook om redenen van psychologie.

Een solvent als methylbromide zal daarom niet gebruikt worden ook al kan men deze stof volledig afdampen. Stoffen als kooldioxide, water, ethanol, ammoniak en de lichte alkanen tot C4, zijn daarentegen wel uitermate geschikt.

De keuze van het solvent dient verder natuurlijk af te hangen van de toepasbaarheid op de te extraheren stof, net als bij de conventionele extracties.

Hoewel in de buurt van en voorbij het kritische punt afwijkende verschijnselen optreden, zal het nog steeds zo zijn dat extractie van een stof uit een bepaalde voeding, dient te gebeuren met een solvent met overeenkomstige karakteristieken op b.v. het gebied van de polariteit. Duidelijk is dus dat specifiek bepaald dient te worden wat precies de extractie-eigenschappen van de gassen zijn onder (sterk) verhoogde druk.

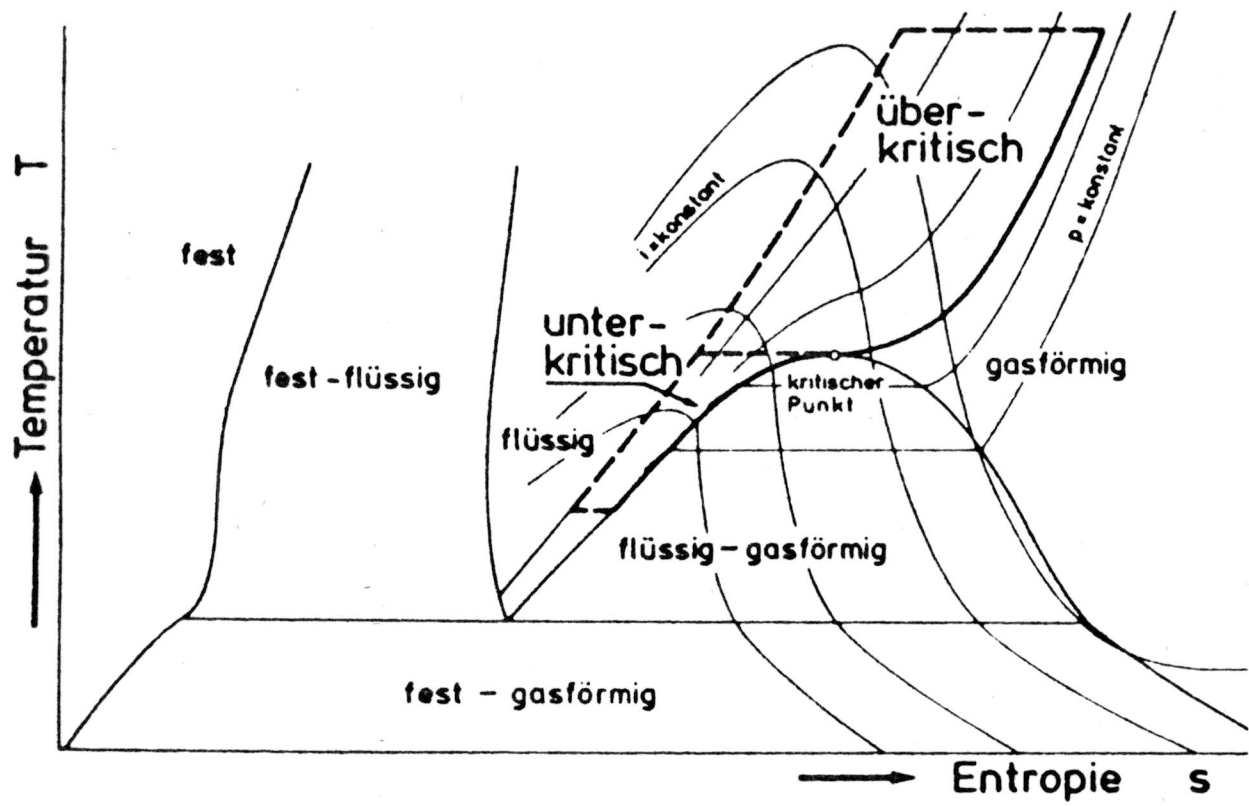
1.5 WELKE PROCESVOERINGEN ZIJN MOGELIJK ?

1.5.1 Algemeen

In figuur 3 wordt een blokschema van een conventioneel extractieproces weergegeven. In de extractor wordt mbv. een solvent de gewenste stof, het product, uit de ongewenste matrix geëxtraheerd. De beladen oplossing wordt vervolgens in een afscheidingsstap gesplitst in het product en het 'schone' solvent dat weer teruggeleid wordt naar de extractor voor hernieuwd gebruik.

De extractor kan op verschillende manieren zijn uitgevoerd: als destillatie, vloeistof-vloeistof extractor, als soxhlet, etc.

De opwerkingsstap betreft normaliter een destillatie en hier is het dat meestal de problemen optreden. Door de vaak zeer geringe vluchtigheid van het product dienen voor een goede afscheiding van het solvent hoge temperaturen gehandhaafd worden met het gevaar van kraakreacties van het product.



FIGUUR 5: DE AFBAKENING VAN HET SUPER- EN SUBCRITISCHE GEBIED IN EEN TS-DIAGRAM

Het alternatief, de hoge drukextractie kan worden opgebouwd gedacht uit een koelkring gecombineerd met een extractie- en afscheidingsstap, v.g.l. het schema in figuur 4.

In een extractor wordt weer het product uit de ongewenste matrix geextraheerd. De onder hoge druk staande, beladen oplossing wordt nu vervolgens over een knijpstuk geleid.

Door de drukverlaging zal het solvent van fase veranderen en zal daarmee de extractie-eigenschappen verliezen. Meestal komt men via expansie in de tweefasengebied van het solvent terecht. Achter het knijpstuk volgt daarom nog een warmtewisseling zodat het gewenste product eenvoudigweg uitcondenseert.

Het 'schone' solvent wordt na afscheiding van het product, vervolgens naar de compressor geleid waar deze stroom weer op de condities wordt gebracht die heersen in de extractor.

1.5.2 Mogelijke procesvoeringen thermodynamisch gezien

Men kan de hoge drukextracties op enkele wezenlijk verschillende manieren bedrijven.

Men kan de druk zodanig verhogen dat men in het supercritische gebied zit met de extractiestap, hierover wordt de laatste jaren erg veel gepubliceerd, of men kan net onder het kritische punt blijven, in de vloeistoffase. Meestal neemt de vloeistof dan al duidelijke kritische eigenschappen aan. Op beide mogelijke processen wordt ingegaan.

In figuur 5 wordt geïllustreerd om welke regionen het gaat als een temperatuur-entropie weergave wordt gebruikt.

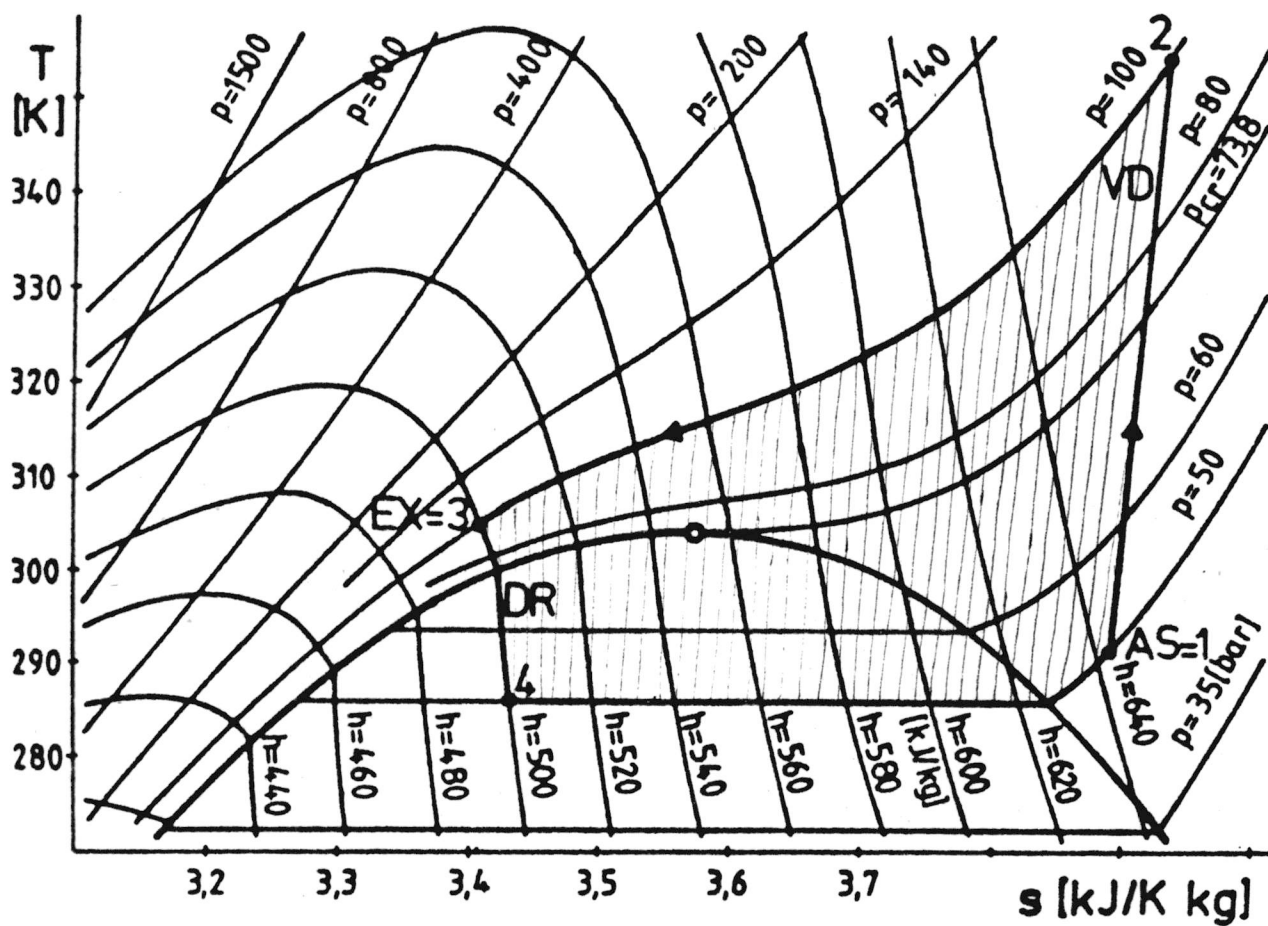
Hoewel de mogelijke uitvoering van een hoge drukextractieproces wel voor een deel afhangt van de eisen van de te extraheren stof ten aanzien van b.v. de polariteit van het solvent, is het echter ook zo dat binnen de klasse van geschikte solvents een keuze daarvan van grote invloed is op of het proces super- of subcritisch dient te zijn.

1.6 SUPERCITISCHE EXTRACTIE

1.6.1 Algemeen: de mogelijke procesgangen

Een supercritische extractie heeft, de naam zegt het al, in ieder geval een deel van het proces afspelen in het supercritische gebied van het solvent. Het proces kan zich ook geheel in het supercritische gebied afspelen.

In dit gebied is geen onderscheid tussen vloeistof en damp mogelijk. Dit houdt bepaalde consequenties in voor de stoffeigenschappen van het solvent. Zo ligt de dichtheid tussen die van gas en vloeistof in. Hetzelfde geldt voor eigenschappen als viscositeit, diffusie-coëfficiënt enz. Juist van deze afwijkende eigenschappen wordt gebruikt gemaakt in de hoge drukextracties.



FIGUUR 6: HET COMPRESSIEPROCES WEERGEGEVEN IN EEN TS-DIAGRAM

EX= EXTRACTOR
 DR= KNIJPSTUK
 AS= AFSCHIEDER
 VD= COMPRESSOR

Door het feit dat in de hoge drukextracties, met onder atmosferische condities gasvormige solvents, wordt geëxtraheert in het 'vloeistofgebied' en wordt afgescheiden in het 'dampgebied', dienen er bij het supercritische proces grote trajecten te worden afgelegd door temperatuur en druk. Dit laatste is dan ook het kenmerk van supercritische extracties.

Dit kenmerk maakt de toepassing van de exergiemethode ter optimalisatie van het proces, aantrekkelijk (grote druk- en temperatuurintervallen vereisen immers grote energietransformaties!) zeker als het een grootschalig en energie-intensief proces betreft.

Zoals Lack [1] in zijn proefschrift aanduidt zijn er twee verschillende procesvormen voor de supercritische extractie mogelijk:

1. Het compressieproces waarin de dampfase wordt gecomprimeerd en geconditioneerd tot extractieomstandigheden.
2. Het pompproces waarin de vloeistoffase op extractiecondities wordt gebracht.

Op beide processen zal in de volgende paragrafen worden ingegaan. Bij de behandeling van beide dient in de gaten gehouden te worden dat de extractie in het 'vloeistof'-gebied plaatsvindt en de afscheiding in het 'damp'-gebied. Een precies onderscheid is tussen deze twee niet te maken omdat ze in het supercritische gebied liggen. De overgang van de ene toestand en de andere loopt thermodynamisch gezien dan ook vloeiend en niet met discontinuïteiten zoals in het tweefasengebied.

1.6.2 Het compressieproces

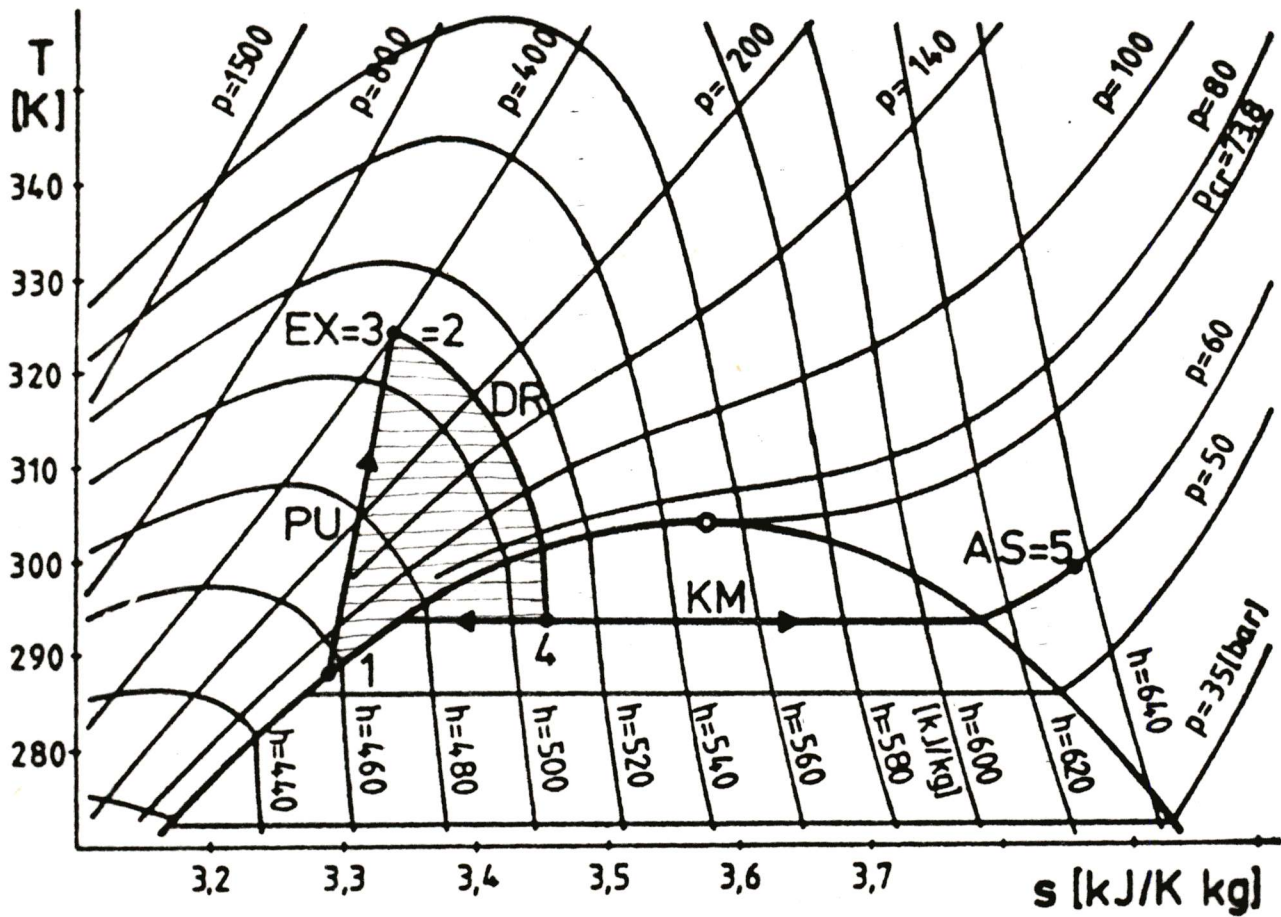
1.6.2.1 Inleiding

Het compressieproces gaat uit van de verdichting van de dampfase na de afscheider. Een voorbeeld van de procesgang, weergegeven in een TS-diagram voor kooldioxide, is te zien in figuur 6.

De compressor zuigt de damp af van de afscheider en brengt deze op de druk die heerst in de extractor. Doordat compressie gepaard gaat met warmteontwikkeling dient er gekoeld te worden.

Als de compressieverhouding onder de waarde 3 ligt zal er doorgaans in een enkele stap in druk verhoogd worden zodat men een z.g.n. 'aftercooler' toepast.

Ligt deze waarde hoger dan zal in verschillende stappen moeten worden gecomprimeerd, meestal met tussenkoeling en/of nakoeling. Tijdens de (na-) koeling belandt de processtroom in de 'vloeistoffase', de condities voor de extractie.



FIGUUR 7: HET POMPPROCES WEERGEGEVEN IN EEN TS-DIAGRAM

- EX= EXTRACTOR
- PU= POMP
- DR= KNIJPSTUK
- KM= CONDENSATIE/VERDAMPING
- AS= AFSCHIEDER

Nogmaals: een echte fasenovergang wordt er in het supercritische gebied niet bereikt. Het extract wordt vervolgens over een knijpstuk geleid waarmee de druk wordt verlaagd tot de condities afscheider bereikt zijn. Meestal komt men in het tweefasengebied terecht zodat er nog afgedampt moet worden. Dit vergt een tweede warmtewisselaar. Na de afscheider gaat de dampstroom weer naar de compressor en is de kringloop rond.

1.6.3 Het pompenproces

1.6.3.1 Inleiding

In het pompproces is de gang door het T-S-diagram net omgekeerd aan die van het compressieproces. In figuur 7 wordt een voorbeeld van een pompproces gegeven in het T-S-diagram van CO₂.

In dit proces wordt de schone vloeistoffase in druk verhoogd tot de condities voor de extractie zijn bereikt. Na de extractie wordt druk afgelaten over een knijpstuk. Doordat men daarmee meestal in het tweefasengebied komt, zal via een warmtewisselaar het resterende vloeibare solvent afgedampt moeten worden.

Na de afscheiding dient weer gecondenseerd te worden tot de vloeistoffase die de pomp aanzuigt. De kringloop is daarmee rond.

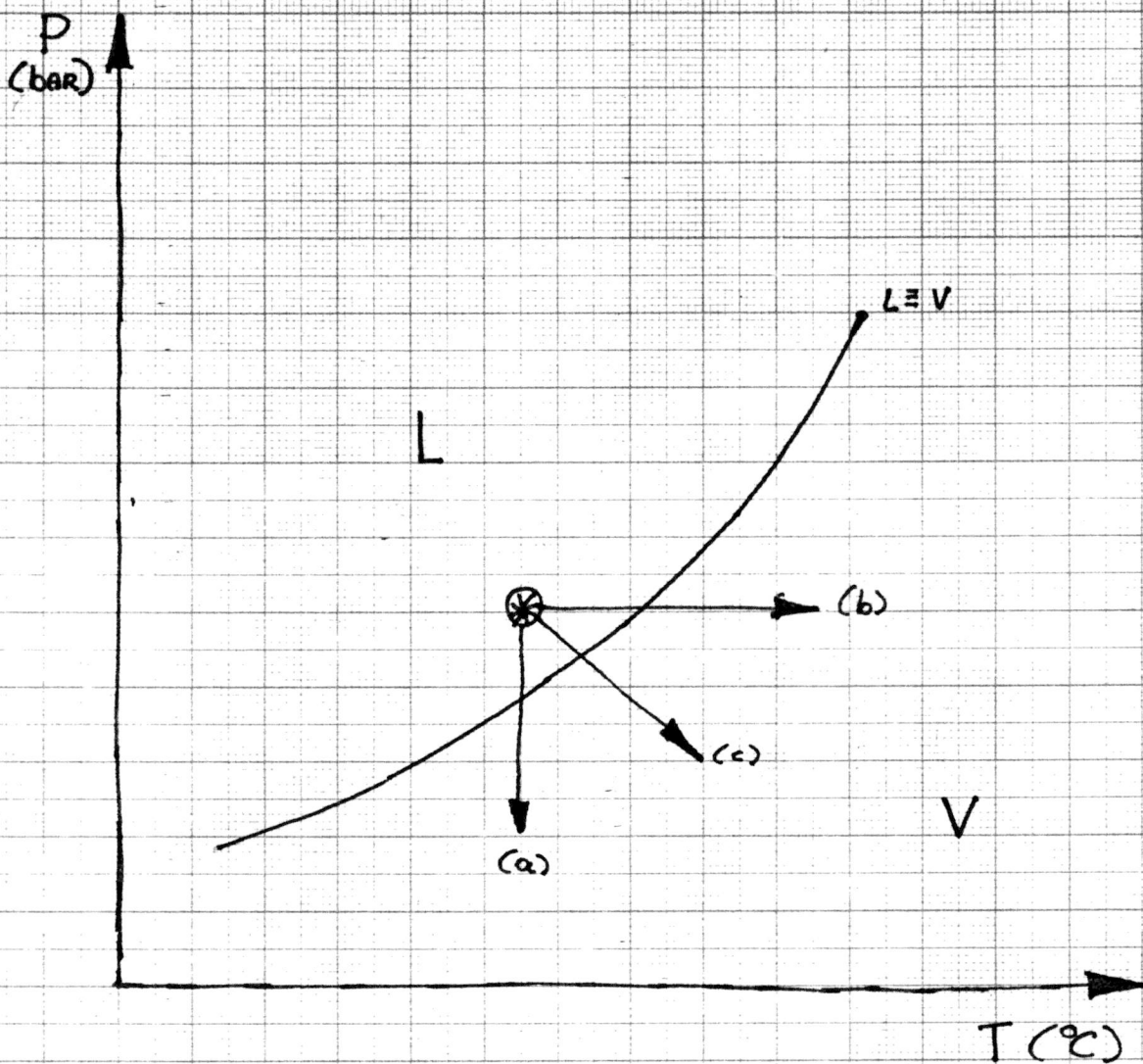
1.6.4 Het verschil tussen het compressie- en het pompproces

Het grote verschil tussen het compressie- en het pompproces ligt vooral op het vlak van de apparatuur.

In het eerste proces is een compressor nodig die kostbaarder zal zijn dan de pomp die in het andere proces vereist is. Uit de figuren blijkt ook dat het vermogen van de pomp kleiner is dan het vermogen van de compressor. Dit komt doordat de pomp een incompressibel medium in druk verhoogt.

Verder is het grote verschil dat in het pompproces een grotere warmte moet worden overgedragen. Dit kan in het geval dat de energiekosten het grootste deel van de productiekosten uitmaken een nadeel zijn van het pompproces. Overigens wordt in het pompproces van Lack de druk afgelaten over een knijpstuk. De drukval is hierbij 340 (bar). Het grootste deel van de drukval vindt plaats in de vloeistoffase. Misschien is het daarom mogelijk om met een hydro-expander nog iets van de compressie-energie terug te winnen. In het huidige geval is alles verloren

Een punt van algemene orde is het temperatuurnivo waarop Lack zijn extracties doet.



FIGUUR 8: DE VOORGESTELDE PROCESVOERINGEN
 VOOR DE SUBCRITISCHE EXTRACTIE VAN
 TRIPALMITINEZUUR MET PROPaan,
 WEERGEGEVEN IN EEN PT-DIAGRAM.

Hij gebruikt als solvent kooldioxide dat een kritische temperatuur heeft van net iets boven 27 (C). Gevolg hiervan is direct dat altijd een deel van het proces zich in het supercritische gebied afspeelt.

Echter, ook is het zo dat zodra Lack gebruik wil maken van het tweefasengebied, de temperatuur daalt tot onder de omgevingstemperatuur van 25 (C) die meestal wordt gehanteerd in de exergiemethode. Uit het proefschrift blijkt dan ook steeds dat hij moet werken met een koelmachine in zijn condensatiestappen.

Dit is niet de goedkoopste methode om een extractiekringloop te bedrijven. Zeer waarschijnlijk had Lack dan ook beter een ander solvent met dezelfde extractiekwaliteiten kunnen gebruiken maar die een hoger kritische temperatuur heeft bij uiteraard het liefst een lagere kritische druk.

1.7 SUBCRITISCHE EXTRACTIE

1.7.1 De mogelijke procesgangen

In het subcritische proces komt men nooit in het supercritische gebied. Dientengevolge vindt er dan ook twee maal een fasenovergang plaats.

Deze fasenovergangen kan men op verschillende wijzen bereiken (v.g.l. figuur 8):

1. door drukvariatie,
2. door tempertuurvariatie,
3. door druk- en temperatuurvariatie beide.

In de volgende paragrafen wordt op de drie bovengenoemde procesgangen ingegaan.

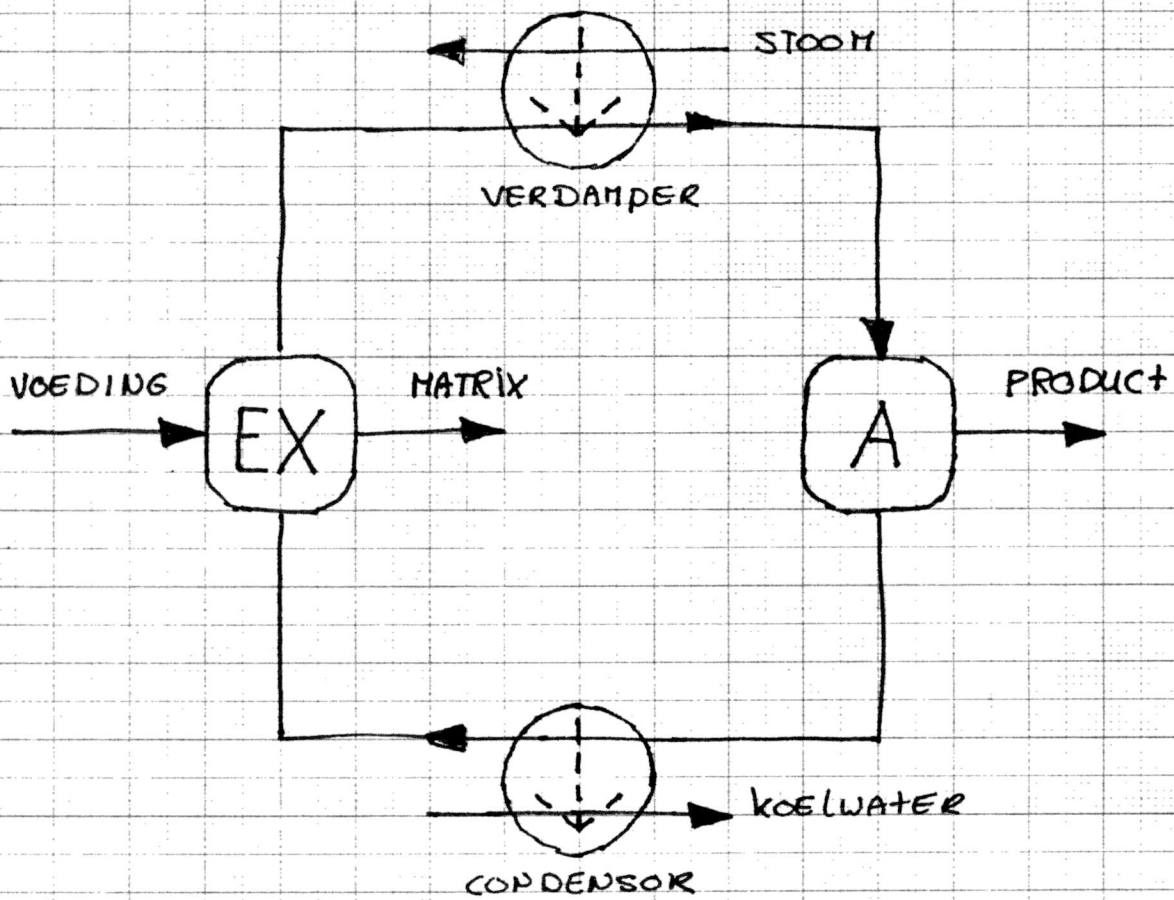
1.7.2 Het drukproces

In het drukproces gaat men uit van isotherme drukveranderingen. In figuur 8 is dit proces aangegeven met het kenmerk (a).

Het drukproces behoeft maar een variatie van enkele bar. Nadeel hiervan is dat gezien het hoge druknivo waarop het proces zich afspeelt, dit de compressieverhouding erg klein maakt.

Aangezien compressoren via maatwerk gefabriceerd worden geeft dit nogal problemen.

Verder is het zo dat compressoren nooit de overgang van damp- naar vloeistoffase kunnen bereiken. In een centrifugale compressor zou dit de schoepen beschadigen. In een reciproke compressor krijgt men problemen met het volume van de cylinder.



FIGUUR 9: MET TEMPERATUURPROCES.

Doorgaans bereikt men in compressieprocessen de fasenovergang in de koelingsstap die op de compressie volgt. Dit houdt echter in dat het proces niet meer isotherm is (compressie van een dampstroom gaat ueberhaupt met warmte-ontwikkeling gepaard).

Om bovenstaande redenen is het drukproces niet een erg waarschijnlijk proces voor de subcritische extractie van TPZ met propaan.

1.7.3 Het temperatuurproces

Het temperatuurproces kenmerkt zich door een isobare temperatuurswijziging. In figuur 8 is dit proces aangegeven met het kenmerk (b).

Een temperatuursverandering van een tiental graden is in het subcritische gebied voldoende om de fasenovergangen zonder problemen te bereiken.

Figuur 9 geeft schematisch een flowsheet van een temperatuurproces. Het proces bestaat eigenlijk alleen maar uit twee warmtewisselaars en een pomp voor de circulatie.

Deze opbouw geeft dan ook gelijk aan waarom het temperatuurproces de aantrekkelijkste manier is voor de uitvoering van de subcritische extractie: er zijn haast geen bewegende delen.

De cirkulatiepomp hoeft alleen maar de drukverliezen over de beide warmtewisselaars, de extractor en de afscheider te compenseren.

In het extreme geval zal deze hooguit een vijftal atmosfeer bedragen.

Doordat deze drukval met een pomp (vloeistoffase; incompressibel) wordt gecompenseerd, zal het benodigde vermogen niet hoog zijn.

Verder is het zo dat een pomp qua investeringen veel goedkoper is dan een compressor omdat het ontwerp er niet zo veel toe doet. Dit geldt overigens ook voor de warmtewisselaars.

Het enige probleem dat in het temperatuurproces kan optreden is verstopping van de verdamper. Echter, men kan dit veelal voorkomen door de pijpen verticaal te zetten, de temperatuur niet te laag laten worden en eventueel door het schoontrillen met geluid.

1.7.4 Het temperatuur-drukproces

In figuur 8 wordt het temperatuur-drukproces weergegeven in een PT-diagram onder het kenmerk (c).

De essentie van dit proces is dat de fasenovergang wordt bewerkstelligd door zowel een drukverandering als een temperatuurverandering. Het proces speelt zich af tussen de

twee andere (theoretische) kringlopen die gelden als limieten aan de praktische mogelijkheden.

Voor dit proces geldt in feite hetzelfde als voor het drukproces: de drukvallen zijn te klein om er een dure compressor aan te spenderen. Het proces zal daarom verder niet meer beschouwd worden.

1.8 HET VERSCHIL TUSSEN SUPER- EN SUBCRITISCHE EXTRACTIE

Het grote verschil tussen super- en subcritische extractie berust in het feit dat in het eerste proces veelal grote temperatuur- en druktrajecten moeten worden afgelegd. Dit zal onvermijdelijk met grote energieconsumpties gepaard gaan. Zeer waarschijnlijk kunnen deze door het lage temperatuurnivo niet makkelijk teruggewonnen worden.

Een tweede verschil is het soort apparatuur dat gebruikt dient te worden.

Afgezien van het pompproces is het supercritische extractie duur qua investeringskosten. Een compressor is kostbaar.

Bij het subcritische extractie volgens het temperatuurproces heeft men daarvan geen last aangezien het proces als enig bewegend deel een cirkulatiepomp kent.

Samenvattend kan men stellen dat gezien de stelregel dat bewegende delen in een proces veel duurder zijn dan statische, men liefst geen supercritische extractie wil bedrijven.

Ontkomt men echter hier niet aan dan spreekt het voor zich dat men dan een solvent neemt waarbij de extractie onder een zo laag mogelijke druk afspeelt. Ook kan voor wat betreft de investeringskosten dan beter gekozen worden voor het pompproces. De vraag hierbij is wel welk deel van de totale productiekosten wordt beslagen door de investeringskosten. Met andere woorden: het kan best zijn dat een grotere investering (een compressor) goedkoper is als daardoor de energiekosten veel lager komen te liggen.

Chapter II

DE TOEPASSING VAN DE EXERGIE-METHODE

2.1 INLEIDING

Uit de literatuur blijkt (impliciet) dat de exergiemethode eigenlijk alleen goed bruikbaar is bij energie-intensieve processen waar grote druk- en temperatuurtrajecten worden afgelegd.

Ten alle tijde moet men exergetische optimalisaties in een financieel kader plaatsen.

Ongelimiteerd optimaliseren van het exergieverbruik binnen een proces kan vaak duurder uitpakken dan de uitgangssituatie doordat veelal elke aanpassing een extra investering vergt |4|.

De afbetaling van die investering met de baten van de optimalisatie, dienen in een bepaalde periode te gebeuren. Zodra dit niet het geval is, heeft het weinig zin om de door de exergiemethode aangeduide verbeteringen, hoe significant ze ook mogen lijken, aan te brengen.

Om te bestuderen welke procesvoering nu het geschiktst is voor de extractie van TPZ met propaan is een serie simulaties gedaan voor het supercritische en het subcritische proces.

In de opzet van de simulaties van het hoge drukextractieproces werd uitgegaan van een TPZ-productie van 1 (kg/s) bij 50 wt.% belading van het solvent. Of deze productie een reële waarde heeft, is niet bekend.

Uiteraard kan een groot deel van de in de simulaties berekende parameters lineair naar een andere de productie geschaald worden.

De investeringskosten zijn echter niet helemaal lineair, er bestaat een zekere 'overhead' in de kosten. Deze parameterwaarden dienen dus met zorg bekeken te worden op wat het effect is van een overgang naar een andere productiehoeveelheid.

Doorgaans is het zo dat het aandeel van de investeringskosten in de uiteindelijke productiekosten daalt naarmate de productie grootschaliger wordt.

De opzet van de simulaties gingen er vanuit dat aan utiliteiten zeker 400 (kg/h) stoom van 130 (C) & 2.0 (bar) aanwezig was en koelwater van 25 (C) in ongelimiteerde hoeveelheden.

Ook werd verondersteld dat er voldoende electriciteit voor het aandrijven van de pompen en compressoren tot beschikking stond.

Door het niet beschikbaar zijn van de simulator ASPEN PLUS konden geen nauwkeurige dimensioneringen c.q. kostenberekeningen gedaan worden voor de verschillende proceseenheden. De simulaties zijn in plaats daarvan gedaan met PROCESS, versie 484.

Het verdient de aanbeveling om in een later stadium alsnog de simulaties te doen met ASPEN PLUS omdat dan een preciezer inzicht kan worden gekregen in de kostenaspecten van de hoge drukextracties.

De supercritische extractie van TPZ met propaan is voor verschillende procesvoeringen gesimuleerd. Het supercritische aspect aan het proces was dat er een deel van de kringloop in het supercritische gebied afspeelde. Dit hoefde niet noodzakelijk de extractie te zijn. Wel is altijd het product van de compressor, voor de aftercooler, onder supercritische condities. Hetzelfde geldt in het pompproces voor de uitlaat van de pomp.

De afscheiding vond steeds in het subcritische gebied plaats.

De kringlopen die zijn bestudeerd voor het compressieproces, gaan uit van twee extractie condities t.w.:

1. extractietemperatuur = 90 (C) (subcritisch)
2. extractietemperatuur = 100 (C) (supercritisch)

De extractiedrukken werden gesteld op 60 en 50 (bar). Dit om de invloed van de compressor op het exergieverbruik te kunnen bestuderen.

Ook is het pompproces gesimuleerd voor dezelfde extractiedrukken.

Het subcritische extractieproces is gesimuleerd voor de druknivo's 30 en 40 (bar). Naast de de enkelvoudige kringlopen bij 30 en 40 (bar) is ook een dubbele kringloop gesimuleerd waarbij de hoofdkring een druk had van 40 (bar) en de nevenkring een druk van 30 (bar).

Bij de subcritische extractie werd gebruik gemaakt van dezelfde utiliteiten als bij de supercritische extracties.

In het geval van de dubbele kringloop is uitgegaan van een productie in de hoofdkring van 1 (kg/s) aan TPZ. In de tweede kringloop wordt echter ook een bepaalde productie gedraaid. Dit zal het totale energieverbruik per kilo TPZ drukken doordat een deel van de warmte uit het stoom doorgegeven wordt aan de tweede kringloop en zo dus wordt hergebruikt.

2.2 SUPERCRITISCH

In tabel 1 en 2 zijn de vermogens weergegeven van de compressor, koeler en verdamper in het supercritische compressieproces.

Tabel 1 geldt voor een extractietemperatuur van 90 (C) en tabel 2 geldt voor een extractietemperatuur van 100 (C).

In de laatste kolom wordt het exergieverbruik van het gehele proces weergegeven. Deze waarde is verkregen door alle exergieveranderingen over de proceseenheden te sommeren.

Helaas is het zo dat, gezien de lage temperatuurnivo's en het feit dat alle warmte van het stoom afgegeven wordt aan de omgeving, dit cijfer van weinig betekenis meer is. Het enige wat men er nog aan kan zien is de reden van eventuele lagere energieverbruiken.

TABEL 1

De vermogens van compressor, koeler en verdamper
voor de productie van 1 (kg/s) aan TPZ.
Extractietemperatuur: 90 (C).
(subcritisch)

hoogste druk (bar)	laagste druk (bar)	W comp. (GJ/h)	Q cooler (GJ/h)	Q heater (GJ/h)	dE (GJ/h)
50	30	0.1057	-0.7250	0.6194	0.1657
50	40	0.0450	-0.6869	0.6119	0.1640
60	30	0.1375	-0.7912	0.6536	0.1735
60	40	0.0749	-0.7210	0.6461	0.1718

Uit de waarden in tabel 1 blijkt dat men in het supercritische extractieproces gebaat is bij een zo laag mogelijke drukval bij een zo laag mogelijke druknivo.

De procesvoering waarbij geextraheerd wordt bij 50 (bar) en afgescheiden bij 40 (bar), blijkt energetisch het laagste verbruik te kennen (het vermogen van de condensor).

Het op een na het beste proces is het proces waarbij geextraheert wordt bij 60 (bar) en afgescheiden bij 40 (bar). Wat vooral blijkt te tellen, is de drukverandering.

De waarden voor het exergieverbruik laten zien dat ook hier het proces met de laagste drukval en druknivo het minste exergie verbruikt. Echter, het op een na beste proces is nu het proces dat extraheert bij 50 (bar) en afscheidt bij (30 (bar)).

Dit is te wijten aan het feit dat dit proces lagere temperatuurnivo's kent dan het proces dat extraheert bij 60 (bar) en afscheidt bij 30 (bar). Overigens dient herhaald te worden dat de waarde van het exergieverbruik niet veel meer

zegt bij dergelijke lage temperatuurnivo's. In het geval van tabel 1 wijzen de waarden zelfs op een verkeerde volgorde!

TABEL 2

De vermogens van compressor, koeler en verdamper voor de productie van 1 (kg/s) aan TPZ.
Extractietemperatuur: 100 (C).
(supercritisch)

hoogste druk (bar)	laagste druk (bar)	W comp. (GJ/h)	Q cooler (GJ/h)	Q heater (GJ/h)	dE (GJ/h)
50	30	0.1057	-0.5224	0.4167	0.1202
50	40	0.0451	-0.4543	0.4092	0.1185
60	30	0.1375	-0.6337	0.4962	0.1380
60	40	0.0747	-0.5634	0.4887	0.1364

De waarden in tabel 2 gelden, zoals gezegd, voor een extractietemperatuur van 100 (C). De extractie- en afscheidingsdrukken zijn hetzelfde gehouden als in tabel 1.

Het blijkt nu dat over het geheel genomen, het energieverbruik lager ligt dan in tabel 1. Dit komt doordat er minder verwarmd en gekoeld dient te worden (de extractietemperatuur ligt 10 (C) hoger).

Het vermogen van de compressor blijft in alle gevallen uiteraard gelijk aan de waarden in tabel 1.

Wat opvalt, is dat nu het druknivo meer telt dan de drukverandering. Dit in tegenstelling tot de processen uit tabel 1.

Het blijkt dat weliswaar weer het proces met het laagste druknivo en drukval het beste is. Maar de op een na beste procesvoering is nu het proces waarbij geextraheerd wordt bij een druk van 50 bar en afgescheiden bij (30 (bar)).

Ook de waarden van de exergiedissipatie liggen in tabel 2 lager dan in tabel 1. De oorzaak hierachter ligt weer in het feit dat de warmte-overdracht kleiner is geworden.

In tabel 3 worden de vermogens van pomp, verdamper en condensor voor het supercritische pompproces weergegeven.

TABEL 3

De vermogens van pomp, condensor en verdamper voor de productie van 1 (kg/s) aan TPZ.

hoogste druk (bar)	laagste druk (bar)	W pump (GJ/h)	Q cooler (GJ/h)	Q heater (GJ/h)	dE (GJ/h)
50	30	0.0265	-0.8831	0.8566	0.2247
50	40	0.0172	-0.6335	0.6163	0.1707
60	30	0.0386	-0.8831	0.8845	0.2220
60	40	0.0315	-0.6335	0.6021	0.1674
80	30	0.0172	-0.8831	0.8204	0.2166

Het blijkt dat in tegenstelling tot de verwachting dat het pompproces in de alle gevallen een grotere energieconsumptie kent dan het compressieproces.

Wat verder opvalt is dat de pomp een laag energieverbruik kent in vergelijking met de compressoren van tabel 1 en 2. Dit komt uiteraard door de incompressibiliteit van de vloeistoffase die een kleinere energiedissipatie tot gevolg heeft.

Daarentegen dienen wel grotere hoeveelheden warmte overgedragen te worden in verdamper en condensor. Dit heeft weer te maken met het feit dat bij het druk afdalen over het knijpstuk niet in het tweefasengebied terecht gekomen wordt. Het pompproces volgens Lack kent veel hogere drukverhoudingen. Hierdoor komt men na het knijpstuk wel in het tweefasengebied terecht.

Samengevat kan gezegd worden dat volgens de simulaties het compressieproces toch energetisch aantrekkelijker is dan het pompproces.

Echter, de energiekosten vormen niet de enige kostenpost. Ook investeringskosten dienen in beschouwing genomen te worden. Door het niet beschikbaar zijn van ASPEN PLUS kan daarover geen uitspraak gedaan worden. Wel geldt dat een pomp in het algemeen goedkoper is dan een compressor.

In hoeverre dit uitmaakt voor de keuze van de optimale procesvoering voor de supercritische extractie kan niet gezegd worden.

2.3 SUBCRITISCH

In tabel 4 staan de simulatieresultaten voor het subcritische proces weergegeven. De eerste twee rijen in de tabel gelden voor enkelvoudige kringlopen bij 30 en 40

(bar). De derde rij in de tabel geeft de resultaten voor de dubbele kringloop waarbij de hoofdkring een druk had van 40 (bar) en de tweede kring een druk van 30 (bar).

TABEL 4						
De vermogens van pompen en warmtewisselaars voor het subcritische extractieproces.						
druk (bar)	Q heater (GJ/h)	Q1 cond. (GJ/h)	Q2 cond. (GJ/h)	W pump1 (GJ/h)	W pump2 (GJ/h)	dE (GJ/h)
30	0.8283	-0.8308	-	0.0025	-	0.1574
40	0.5512	-0.5541	-	0.0030	-	0.1373
30-40	0.3307	-0.3325	-0.3338	0.0018	0.0013	0.0771

Ook hier geldt weer dat het exergieverbruik er niet echt toe doet aangezien alle warmte die opgenomen wordt van het stoom weer afgestaan wordt aan de omgeving. Daarom kan men de keuze tussen de verschillende procesvoeringen baseren op de hoeveelheid warmte die de condensor aan de omgeving afstaat. Voor de kringloop bij 30 (bar) is dit 0.83 (GJ/h) en voor de kringloop bij 40 (bar) is dat 0.55 (GJ/h). Zou men om de een of andere reden kiezen voor een enkelvoudige kring en doet het druknivo er niet al te veel toe bij de afscheiding, dan dient men dus bij een zo hoog mogelijke druk te zitten.

Als men echter besluit tot een dubbele kringloop dan wordt het plaatje in ens veel gunstiger voor wat het energieverbruik betreft.

De tweede condensor staat nu, bij een productie van 1 (kg/s) TPZ, nog maar 0.33 (GJ/h) aan de omgeving af. Dit is een verbetering t.o.v. de enkelvoudige kringloop bij 40 (bar) van 40 %. In de gevallen dat de energiekosten overheersen in de totale productiekosten betekent dit dus dat men moet kiezen voor een dubbele kringloop.

Aan de hand van het exergieverbruik komt men tot dezelfde conclusies. Opvallend is dat het exergieverbruik van de dubbele kringloop t.o.v. de enkelvoudige kringloop bij 40 (bar) met 44 % daalt. Dit is een sterkere daling dan bij het energieverbruik. Reden hierachter is dat bij de warmtewisselingen binnen het proces kleinere temperatuursverschillen worden overbrugd. Exergetisch gezien is dit gunstiger.

Aan de subcritische extractie van TPZ met propaan kan globaal gerekend worden.

Eerst wordt de enkelvoudige kringloop bij 40 (bar) doorgerekend voor het geval dat de benodigde stoom speciaal voor het extractieproces moet worden gegenereerd. Daarna wordt bekeken hoe het beeld eruit ziet voor het geval dat de

stoom tegen een zeer lage prijs betrokken kan worden van een al bestaand utiliteitsnetwerk van een ander, grootschalig proces.

Als men uitgaat van een prijs van fl. 20.- per (GJ) dan blijkt dat bij een productietijd van 8500 uur per jaar de energiekosten c.a. fl. 100,000.- bedragen in het geval van de enkelvoudige kringloop bij 40 (bar). Voor de dubbele kringloop is dit ongeveer de helft.

Bij deze prijzen kan men stellen dat de investeringskosten 20 tot 30 % van de totale kosten zullen uitmaken bij de enkelvoudige kringloop.

Wil men op energiekosten besparen dan hangt het ervanaf hoeveel de extra investering kost om het extractieproces volgens de dubbele kringloop te laten verlopen. Waarschijnlijk is men niet meer dan fl. 100,000.- kwijt wat een 'pay back' periode inhoudt van twee jaar.

Het is dus in het geval van dure stoom altijd aantrekkelijk om de extractiekringloop dubbel uit te voeren.

Kost de stoom daarentegen hooguit fl 5.- per (GJ) dan is de 'pay back' periode vier keer zo lang en wordt de investering in een tweede kringloop daardoor niet meer interessant. In het geval van goedkope stoom zal men dus de extractiekring het beste enkelvoudig uitvoeren.

Bij bovenstaande berekeningen dient wel vermeld te worden dat ze alleen betrekking hebben op dit specifieke extractieproces. In het geval dat de hoge drukextracties toegepast worden in grootschalige processen zoals de raffinage van aardolie, wordt het financiële beeld totaal anders. Maar dan gaat het ook om zeer complexe processen waarbij veelal wel de mogelijkheid bestaat om via exergetische studies het energieverbruik, ook van de hoge druk extractiekringlopen, te optimaliseren.

Chapter III

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Lack had zeer waarschijnlijk beter een ander solvent met dezelfde extractie-eigenschappen maar met een hogere kritische temperatuur en een lagere kritische druk, kunnen toepassen in zijn doorgerekende extractieprocessen. Dit zou een koelmachine hebben gescheeld in de condensatiestappen. Verder zou de bouw van het proces wat minder robuust hoeven te zijn en zou er de mogelijkheid zijn om het extractieproces eventueel ook subcritisch uit te voeren.

Moet men onder supercritische omstandigheden het extractieproces bedrijven dan dient zeer waarschijnlijk voor het compressieproces gekozen te worden. Met zekerheid is dat echter niet te zeggen daar geen nauwkeurig inzicht bestaat in de opbouw van de productiekosten.

De exergie-methode is eigenlijk niet van toepassing op hoge drukextracties met hun lage temperatuurnivo's. Daar verwarmd wordt met lage kwaliteit stoom en veelal gekoeld dient te worden aan de omgeving, heeft het geen zin om mogelijkheden tot terugwinning van een deel van de exergie-input te bestuderen. De keuze van het optimale proces hangt af van het energieverbruik en niet zozeer van het exergieverbruik.

Het drukproces en het temperatuur-drukproces vallen in het geval van de subcritische extractie van tripalmitinezuur met propaan, af als mogelijke procesvoering. De benodigde compressor zou het proces onnodig duur maken.

Het voorgestelde drukproces gaat uit van redelijk constante temperaturen. Het is echter zo dat de overgang van damp-naar vloeistoffase niet bewerkstelligd kan worden in de compressor zelf. In de praktijk wordt deze overgang door (na-) koeling bereikt.

Verder is het zo dat in het drukproces geen expander kan worden ingezet om een deel van de compressie-arbeid terug te winnen. De drukval is daarvoor veel te laag. Bovendien is het zo dat een expander zou moeten opereren in het 'vuile' gedeelte van de kringloop. Dit houdt in dat zodra men in het tweefasengebied belandt, het tripalmitinezuur condenseert en zich afzet op de schoepen. Dichtslibben en slijtage zijn daarvan het gevolg. Ook in supercritische extractieprocessen kan een expander om die redenen niet gebruikt worden hoewel de toepassing juist daar interessant zou zijn vanwege de grote druktrajecten.

Een knijpstuk is dus de enige mogelijkheid om de druk af te laten. Dit is exergetisch gezien echter zeer dissipatief.

De subcritische extractie van TPZ met propaan lijkt alleen uitgevoerd te kunnen worden volgens het z.g.n. temperatuurproces.

Het temperatuurproces heeft als bewegend onderdeel alleen maar een kleine pomp in de schone sectie van de extractiekringloop. De rest van het proces bestaat uit warmtewisselaars naast uiteraard de afscheider en de extractor.

Algemeen is bekend dat statische onderdelen in een procesvoering goedkoper zijn en bedrijfszekerder. De investeringskosten voor het temperatuurproces zullen naar schatting maar 50 tot 70 % van die voor het drukproces bedragen.

Afhankelijk van de prijs van de stoom zal gekozen worden voor een dubbele kringloop of een enkele.

Is de stoom te betrekken van een al voor een ander proces bestaand utiliteitsnetwerk dan zal deze of 'gratis' zijn of zeer goedkoop. De investering in een tweede kringloop loont dan niet.

Moet de stoom daarentegen uitsluitend voor het extractieproces worden opgewerkt dan zal deze relatief (zeer) duur zijn, deels afhankelijk van de schaal van de productie. In dit geval zal de investering in een tweede kringloop altijd lonen.

In het algemeen kan worden gesteld dat de exergiemethode een nuttig werktuig is om te beschouwen of een proces voor optimalisatie vatbaar is. De methode kan echter niet op zichzelf staand gebruikt worden. Altijd dient er een integratie te zijn met andere kanten aan een procesontwerp, niet in de laatste plaats met de economische.

In de literatuur wordt de exergiemethode stevast toegepast op energie-intensieve processen zoals het Lindeproces. Het is de vraag of de methode ook op kleinschaliger processen goed kan worden toegepast.

Waarschijnlijk loont de methode alleen bij toepassing grootschalige en/of energieintensieve processen waar eventuele extra investeringen nauwelijks zullen bijdragen in het totale kostenplaatje.

In dit kader kan men stellen dat in elk groot proces waar druk en temperatuur lange trajecten afleggen, de exergiemethode veelal nuttig kan worden toegepast. Immers lange temperatuur- en druktrajecten betekenen grote energietransformaties en het is hierop dat de exergiemethode toegespitst is.

De exergiemethode lijkt als groot nadeel te hebben dat men goede thermodynamische modellen c.q. gegevens dient te hebben voor de beschrijving van het systeem in het bestudeerde proces.

Met name voor niet-ideale systemen/mengsels zal dit grote problemen opleveren omdat de gangbare modellen zoals UNIQUAC en NRTL de enthalpie niet goed beschrijven en de entropie in het geheel niet. Voor die systemen zal langs experimentele weg aan de grootheden gekomen moeten worden wat erg duur is. Echter voor ideale systemen kan de methode eenvoudig worden toegepast. Hiervoor staan toestandsvergelijkingen als Peng-Robinson en Soave-Redlich-Kwong tot beschikking. Een bekend grootschalig industrieel proces met een ideaal systeem is b.v. de fabricage van ethyleen. Hierin is de exergiemethode nuttig toe te passen vanwege de uitgebreide netwerken van warmtewisselaars.

Chapter IV

GEBRUIKTE LITERATUUR

1. Lack, E.A.,
Kriterien zur Auslegung van Anlagen fuer die Hochdruckextraction von Naturstoffen, 1985, dbv-Verlag, Graz.
2. Smit, J.R.K., Krammers, R.G.T.,
Heuristiek in het genereren van scheidingssequenties fabrieksvoorontwerp nr. 2631, feb. 1985 - nov. 1985, Laboratorium voor Chemische Technologie, T.U. Delft.
3. Kolbe, B., Gmehling, J.,
The thermodynamic properties of ethanol + water
Foundations of computer-aided chemical process design, vol II,
Engineering Foundation, New York, 1981.
4. Linnhoff, B.,
Entropy in practical Process Design,
Foundations of computer-aided chemical process design, vol II,
Engineering Foundation, New York, 1981.
5. Simulation Sciences Inc.,
PROCESS INPUT MANUAL
Revision 3 - September 1983, Houston.
6. Simulation Sciences Inc.,
PROCESS REFERENCE MANUAL
Revision 13 - November 1984, Houston.
7. Aspen Technology Inc.,
ASPEN PLUS INTRODUCTORY MANUAL
September 1984, Cambridge, MA.
8. Aspen Technology Inc.,
ASPEN PLUS USER MANUAL
August 1983, Cambridge, MA.
9. Kotas, T.J.,
The exergy method of thermal plant analysis
1985, Butterworths, London.
10. Kotas, T.J.,
The exergy method of thermal & chemical plant analysis
Chem Eng Res Des, Vol. 64, may 1986, pp. 212-229.

11. Handbook of Chemistry & Physics
63-e ed., 1982-1983, CRC-Press
12. Perry, R.H., Green, D.,
Perry's Chemical Engineer's Handbook
1984, Mc Graw-Hill
13. Henley, E. J., Seader, J. D.,
Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering
1981, John Wiley & Sons.
14. van Lier, J.J.C.,
Energietransformaties, deel 3, exergeitische
beschouwingen,
1973, collegediktaat TH Delft.
15. Sussmann, M.V.,
Availability (exergy) analysis
1980, Muliken House
16. Seader, J.D.
Thermodynamic Efficiency of chemical processes
1982, Industrial energy-conservation, manual 1, MIT
press cambride, MA.
17. Jones, J.B., Hawkins, G.A.,
Engineering thermodynamics
2e ed. 1986, Wiley & Sons INc., New York.