

EXERGIE-ANALYSE VAN CHEMISCHE PROCESSEN

Technische Universiteit Delft
februari 1992

L. Stougie

Voorwoord

Deze scriptie werd geschreven in het kader van de studie
Scheikundige Technologie aan de Technische Universiteit Delft.

Samenvatting

Voor veel chemische produkten zijn verschillende processen en procesroutes bekend. Als onderdeel van het project grondstoffengebruik van INTERDUCT worden hiervoor nieuwe beoordelingsmethodes ontwikkeld.

Als voorbereiding op de afstudeeropdracht, waarin de (on)mogelijkheden van exergie-analyse voor chemische processen aan de hand van het ICI lage-druk methanolproces en het nieuwe Leading Concept Methanolproces onderzocht worden, worden in deze scriptie achtergronden van exergie-analyse en beide methanolprocessen beschreven.

Het begrip exergie is gebaseerd op de eerste en tweede hoofdwet van de thermodynamica en is de kwaliteit van energie, namelijk het arbeidsvermogen van een stroom ten opzichte van een referentie-omgeving.

Met exergie-analyse wordt aangetoond waar in een proces exergieverliezen zijn en dus waar verbeteringen gewenst zijn. Behalve voor het optimaliseren van de warmtehuishouding van fabrieken kan exergie-analyse ook gebruikt worden voor het beoordelen van de chemie achter een proces.

In principe kan uit een verandering in exergie het bijbehorende exergieverlies berekend worden, zodat de referentie-omgeving geen rol speelt. Wanneer echter exergie-efficiënties van bijvoorbeeld apparaten bepaald worden, worden wel de absolute exergiewaarden t.o.v. de referentie-omgeving gebruikt.

Het is interessant te onderzoeken hoe ver men met exergie-analyse in detail moet treden om aan te kunnen tonen waar grote exergieverliezen in processen zijn en om processen te kunnen vergelijken.

Het grootste verschil tussen de methanolprocessen is de reformersectie; bij het conventionele proces wordt gebruik gemaakt van een fornuis, terwijl bij het nieuwe proces de reforming autotherm gebeurt. De warmte benodigd voor de endotherme primaire reformerreacties wordt hierbij geleverd door partiële oxidatie van het primair gereformde synthesesgas.

Inhoudsopgave

	blz
Voorwoord	3
Samenvatting	5
1. Inleiding	9
2. Achtergronden van het begrip exergie	11
3. Exergie geassocieerd met verschillende energie-overdrachten	15
3.1 Energie-overdracht door arbeidsinteractie	15
3.2 Energie-overdracht door warmte-interactie	15
3.3 Energie-overdracht geassocieerd met massastromen	17
3.3.1 Fysische exergieterm	19
3.3.2 Kinetische en potentiële exergietermen	19
3.3.3 Chemische exergieterm	21
3.3.4 Totale exergie van een massastroom	23
4. Exergie-analyse als beoordelingsmethode van een proces	27
5. Beschrijving van de methanolprocessen	37
5.1 Principes van de methanolprocessen	37
5.2 Het ICI lage-druk methanolproces	39
5.3 Het LCM-proces	43
6. Discussie en conclusie	49
Symbolenlijst	51
Literatuur	53
Bijlagen:	
1. Afleiding van de fysische exergieterm voor een massastroom	
2. Afleiding van de exergie verloren door irreversibiliteiten	
3. Flowsheetbeschrijving van het ICI lage-druk methanolproces	
4. Flowsheetbeschrijving van het LCM-proces	

1. Inleiding

Bij INTERDUCT (Delft University Clean Technology Institute), het interfacultaire instituut van de Technische Universiteit Delft voor milieu en schone technologie, wordt het project grondstoffengebruik gedaan. Het doel hiervan is het opsporen van technologische knelpunten en het vinden van technologische mogelijkheden voor een doelmatiger gebruik van grondstoffen en energie in de (Nederlandse) procesindustrie, zodat er niet alleen minder afval ontstaat maar dit ook beter geschikt is voor hergebruik.

In de petrochemische industrie zijn de procesroutes veelal sterk met elkaar verknoopt en worden voor veel producten verschillende processen en procesroutes toegepast. Zo is er bijvoorbeeld voor de produktie van methanol uit aardgas via synthesesegas, het conventionele ICI lage-druk proces alsmede het nieuwe, nog niet toegepaste Leading Concept Methanol (LCM)-proces. In dit nieuwe proces vindt bij de produktie van synthesesegas partiële oxidatie met zuivere zuurstof plaats, terwijl de reforming autotherm is.

Het doel van de afstudeeropdracht is het onderzoeken van de (on)mogelijkheden van exergie-analyse voor chemische processen aan de hand van bovenstaande processen. Met name dient onderzocht te worden hoe gedetailleerd een exergie-analyse moet zijn om op een systematische manier processen en procesroutes te kunnen vergelijken. Als voorbereiding hierop wordt in deze scriptie ingegaan op het begrip exergie en de afleiding ervan, alsmede het gebruik van exergie-analyses voor het analyseren van chemische processen. Tenslotte wordt in hoofdstuk 5 een globale beschrijving gegeven van bovenstaande processen.

2. Achtergronden van het begrip exergie

Wanneer met een energie-analyse aangetoond wordt waar in een proces de grootste verspilling van energie optreedt wordt geen rekening gehouden met de waarde (kwaliteit) van die energie. Zo wordt bij energie-analyses geen verschil gemaakt tussen energie in de vorm van elektriciteit of warmte, terwijl elektriciteit waardevoller is doordat het veel algemener gebruikt kan worden dan een warmtestroom bij een bepaalde temperatuur. Bij exergie-analyse wordt wel rekening gehouden met de kwaliteit van de energie waardoor men, beter dan met energie-analyse, aan kan tonen waar verbeteringen noodzakelijk zijn.

Behalve exergie, zijn er nog andere termen met ongeveer dezelfde betekenis, zoals o.a. 'availability' en 'available work'. In [1,2] worden verschillende overzichten gegeven van de verschillen en oorsprong van deze termen.

Maar terwijl [1,2] verschillen aangeven, is volgens [3,4] de term exergie (of 'availability' in de Verenigde Staten) nu algemeen geaccepteerd en heeft het termen als 'available energy', 'usable energy', 'work capability' etc. vervangen. In [5] staat tevens dat tijdens het 4^e internationale tweede-hoofdwet-symposium, mei 1987 in Rome, aanbevolen werd exergie te gebruiken als de enige, universele term voor de 'potentiaal om veranderingen te veroorzaken' in plaats van alle vroegere synoniemen zoals 'available energy' en 'availability'.

definitie van exergie

Exergie wordt gedefinieerd [7,8] als de maximale hoeveelheid arbeid die geproduceerd kan worden door een massa-, warmte- of arbeidsstroom wanneer die in evenwicht komt met de (referentie-)omgeving. Anders gezegd, is exergie een maatstaf voor de potentiaal van een stroom om verandering te veroorzaken, als consequentie van het niet geheel stabiel zijn t.o.v. de referentie-omgeving, ook wel 'dode' toestand. Deze maximale hoeveelheid arbeid wordt alleen verkregen in het reversibele en dus ideale geval, in werkelijkheid zal er arbeid verloren gaan door irreversibiliteiten (zie ook hoofdstuk 4.1).

De referentie-omgeving is een idealisatie van de werkelijke omgeving met als hoofdkenmerk dat die in een perfecte evenwichtstoestand is. Er zijn dus geen gradiënten of verschillen in druk, temperatuur, chemische potentiaal of kinetische of potentiële energie. Tevens wordt aangenomen dat de omgeving zo groot is dat zijn parameters (druk, temperatuur, samenstelling) niet beïnvloed worden door interactie met het te beschouwen systeem.

Voor exergie-analyse moet de toestand van de referentie-omgeving, ook wel referentietoestand genoemd, geheel gespecificeerd zijn. Dit wordt gewoonlijk gedaan door de temperatuur T_0 , druk p_0 en de chemische samenstelling van de referentie-omgeving te specificeren.

referentie-omgeving

Voor de referentie-omgeving wordt een zo natuurgetrouw mogelijke samenstelling genomen, bestaande uit stoffen die voorkomen in de atmosfeer, oceanen en de aardkorst [3,4]. De samenstelling van de natuurlijke omgeving is echter niet over de gehele aarde constant, zodat er geen eenduidige omgeving is en er verschillende modellen voor de omgeving opgesteld zijn, zoals die van Gaggioli en Petit, Riekert en Szargut [9]. Om van alle stoffen in het systeem de (chemische) exergie te kunnen berekenen moeten zoveel omgevingsstoffen aanwezig zijn dat alle stoffen die in het systeem voorkomen hieruit te synthetiseren zijn, bijv. één omgevingsstof per voorkomend chemisch element.

In [10] wordt aangetoond dat alhoewel de exergiewaarden afhankelijk van de gekozen referentie-omgeving zijn, de gevoeligheden van energie- en exergiewaarden en de resultaten van energie- en exergie-analyses t.o.v. redelijke veranderingen in omgevingseigenschappen zo klein zijn dat de resultaten, conclusies en aanbevelingen gebaseerd op zulke analyses in het algemeen niet significant beïnvloed worden door deze veranderingen.

Volgens [9] zijn de omgevingsmodellen echter niet algemeen toepasbaar. Maar omdat in [11,12] voor de exergie-analyse van de synthese van methanol uit aardgas het omgevingsmodel aanbevolen door Gaggioli en Petit [13] en later uitgebreid door Rodriguez [14] gebruikt wordt, wordt aangenomen dat dit model geschikt is voor de exergie-analyse van methanolprocessen.

Wanneer men echter de verloren exergie in een proces of apparaat wil bepalen kan dat gedaan worden uit het verschil in exergie over dat proces of apparaat, zodat de absolute exergie-waarden van de in- en uitgaande stromen niet van belang zijn. De referentie-omgeving speelt dan dus geen rol. Vanzelfsprekend mag er dan geen sprake zijn van uitwisseling van stoffen met de omgeving en dient bij chemische reacties de Gibbs reactie-energie gebruikt te worden om de verandering in samenstelling van de stromen te verdisconteren. Indien men echter absolute exergieën wil bepalen om daaruit de exergie-efficiëntie van een bepaald proces of apparaat te berekenen, wordt wel gebruik gemaakt van een referentie-omgeving.

In plaats van een referentie-omgeving die de natuurlijke omgeving zo veel mogelijk weerspiegelt wordt er ook wel gebruik gemaakt van andere referentie-omgevingen zoals de verbrandingsprodukten waarop ook de standaard verbrandingsenthalpieën gebaseerd zijn [15] of een zelf gekozen niet als waardevol beschouwde stroom uit het proces [16].

In het volgende hoofdstuk zullen de exergiewaarden voor verschillende energie-overdrachten, zoals arbeid, warmte en energie geassocieerd met massastromen gegeven worden.

3. Exergie geassocieerd met verschillende energie-overdrachten

Onder een open systeem of controle volume wordt verstaan een gedefinieerd gebied in de ruimte dat bestudeerd wordt, bijvoorbeeld een proces of apparaat. Er zijn drie verschillende energie-overdrachten door de (fictieve) begrenzings van het open systeem [4,8], nl. energie-overdracht door arbeidsinteractie (W'_x), warmte-interactie (Q') of energie-overdracht geassocieerd met massastromen (m') die het open systeem in- of uitgaan (figuur 1).

In hoofdstukken 3.1 t/m 3.3 wordt voor elk van deze energie-overdrachten de exergie-overdracht gegeven.

3.1 Energie-overdracht door arbeidsinteractie

Sinds de arbeidsequivalent van een gegeven energievorm gedefinieerd is als een maat voor zijn exergie, is de exergiestroom Ex'_w voor energie-overdracht door arbeid gelijk aan de arbeidsoverdracht zelf. Er geldt:

$$Ex'_w \equiv W'_x \quad (1)$$

waarin: Ex'_w = exergie-overdracht door arbeid
 W'_x = arbeidsoverdracht

3.2 Energie-overdracht door warmte-interactie

De exergiestroom geassocieerd met een bepaalde warmtestroom Q' , wordt de thermische exergiestroom genoemd en wordt aangeduid met het symbool Ex'_Q . De relatie tussen deze twee grootheden wordt gegeven door:

$$Ex'_Q = Q' (1 - T_0/T) \quad (2)$$

waarin: Ex'_Q = exergie-overdracht door warmte
 Q' = warmtestroom
 T = temperatuur aan het (fictieve) oppervlak waar de warmteoverdracht plaatsvindt
 T_0 = temperatuur van de omgeving

Hieruit blijkt dus dat hoe hoger de temperatuur T , des te meer arbeid er uit een warmtestroom gehaald kan worden en dus hoe waardevoller deze warmtestroom is.

3.3 Energie-overdracht geassocieerd met massastromen

De exergie van een 'steady' massastroom is gelijk aan de maximale hoeveelheid arbeid die verkregen kan worden wanneer de stroom van zijn begintoestand in evenwicht wordt gebracht met de omgeving door middel van processen waarbij de stroom alleen interacties met de omgeving mag hebben [4].

Dit evenwicht bestaat uit verschillende (deel)evenwichten.

Bij thermisch evenwicht is de temperatuur van de massastroom gelijk aan die van de omgeving, terwijl bij mechanisch evenwicht de druk gelijk is aan die van de omgeving. Wanneer zowel temperatuur als druk gelijk zijn aan die van de omgeving is er sprake van thermomechanisch (ook wel fysisch) evenwicht. Bij dit beperkte evenwicht wordt het systeem begrensd door een fysische barrière die uitwisseling van stof tussen systeem en omgeving voorkomt, zodat er in het algemeen geen chemisch evenwicht tussen systeem en omgeving bestaat. Deze evenwichtstoestand wordt de omgevingstoestand genoemd.

Wanneer systeem en omgeving in thermisch, mechanisch en chemisch evenwicht zijn is er sprake van onbeperkt evenwicht. Nu zijn dus ook de chemische potentialen van de stoffen in systeem en omgeving gelijk en kan het systeem geen toestandsveranderingen ondergaan door interactie met de omgeving. Deze evenwichtstoestand wordt de 'dode' toestand genoemd (tabel 1).

Tabel 1. Weergave van de verschillende soorten evenwicht tussen systeem en omgeving.

conditie	soort evenwicht		toestand
$T = T_0$	thermisch		
$T = T_0$ $p = p_0$	thermisch mechanisch	thermomechanisch of fysisch of beperkt	omgevingstoestand
$T = T_0$ $p = p_0$ $\mu = \mu_0$	thermisch mechanisch chemisch	onbeperkt	'dode' toestand

waarin: p = systeemdruk
 p_0 = omgevingsdruk
 μ = chemische potentiaal in systeem
 μ_0 = chemische potentiaal in omgeving

In afwezigheid van nucleaire effecten, magnetisme, elektriciteit en oppervlaktespanning bestaat de exergie van een massastroom uit vier verschillende componenten, nl. fysische, kinetische, potentiële en chemische exergie [4]. In hoofdstukken 3.3.1 t/m 3.3.4 worden de verschillende termen gegeven.

3.3.1 Fysische exergieterm

Fysische exergie [4] is gedefinieerd gelijk te zijn aan de maximale hoeveelheid arbeid die verkregen kan worden wanneer de massastroom van zijn initiële toestand naar de omgevingstoestand bij p_0 en T_0 gebracht wordt door fysische processen bestaande uit alleen thermische interactie met de omgeving.

De fysische (ook wel thermomechanische) exergie kan afgeleid worden uit de eerste en tweede hoofdwet van thermodynamica [17].

De fysische exergie van een massastroom is:

$$Ex'_{m,f} = m'[(H - H_0) - T_0(S - S_0)] \quad (3)$$

waarin: $Ex'_{m,f}$ = fysische exergie van een massastroom

H, H_0 = enthalpie per massa-eenheid in begintoestand
resp. omgevingstoestand

S, S_0 = entropie per massa-eenheid in begintoestand
resp. omgevingstoestand

De volledige afleiding van vergelijking (3) uit de eerste en tweede hoofdwet van thermodynamica staat in bijlage 1.

3.3.2 Kinetische en potentiële exergietermen

Voor de kinetische en potentiële exergietermen geldt dat ze gelijk zijn aan de kinetische en potentiële energietermen wanneer die beschouwd worden t.o.v. (de niveaus van) de referentie-omgeving [4]:

$$Ex'_{m,k} = m'C_0^2/2 \quad (4)$$

$$Ex'_{m,p} = m'gz_0 \quad (5)$$

waarin: $Ex'_{m,k}$ = kinetische exergie van een massastroom

$Ex'_{m,p}$ = potentiële exergie van een massastroom

C_0 = relatieve 'bulk'snelheid van de stroom t.o.v. het aardoppervlak per massa-eenheid

g = zwaartekrachtsversnelling

z_0 = hoogte van de stroom boven zeeniveau per massa-eenheid

3.3.3 Chemische exergieterm

Chemische exergie wordt gedefinieerd gelijk te zijn aan de maximale hoeveelheid arbeid die verkregen kan worden wanneer de beschouwde massastroom van zijn omgevingstoestand naar zijn 'dode' toestand gebracht wordt door processen die bestaan uit warmte-overdracht en uitwisseling van stoffen met alleen de omgeving [4]. Wanneer deze definitie vergeleken wordt met die voor de exergie voor een massastroom, blijkt dat de chemische exergie gelijk is aan de totale exergie van een massastroom wanneer de 'begintoestand' de omgevingstoestand is.

Een andere definitie is: Chemische exergie is gelijk aan de minimale hoeveelheid arbeid nodig om de betreffende stof te synthetiseren uit omgevingsstoffen en naar de omgevingstoestand te brengen door middel van processen die bestaan uit warmteoverdracht en uitwisseling van stoffen met alleen de omgeving.

Voor een stof die tevens in de omgeving voorkomt is de chemische exergie gelijk aan [3,7]:

$$Ex'_{m,ch} = \sum N'_i (\mu_{i0} - \mu_{i0,0}) \quad (6)$$

met: $Ex'_{m,ch}$ = chemische exergie van een massastroom

N'_i = molstroom stof i

μ_{i0} = chemische potentiaal van stof i in de omgevingstoestand

$\mu_{i0,0}$ = chemische potentiaal van stof i in de omgeving ('dode' toestand)

Wanneer de stof niet in de omgeving voorkomt, kan de chemische exergie van de stof bepaald worden uit een fictieve reactie met omgevingsstof(fen) (bijv. zuurstof) tot andere omgevingsstoffen [1,3,4]:



waarin: $C_{i,j,k}$ = resp. stof i, reactant- of produktomgevingsstof

$\nu_{j,k}$ = stoechiometrische coëfficiënt reactant- resp. produktomgevingsstof

De molaire chemische exergie is dan :

$$\epsilon_{ch,i}(p_0, T_0) = g_{r,i}(p_0, T_0) - (\sum \nu_k \mu_{k0,0} - \sum \nu_j \mu_{j0,0}) \quad (8)$$

waarin: $\epsilon_{ch,i}$ = molaire chemische exergie stof i

$g_{r,i}$ = molaire Gibbs reactie-energie stof i

$\mu_{j,k0,0}$ = chemische potentiaal van stof j resp. k in de omgeving

Voor de laatste twee termen van vergelijking (8) wordt ook wel $\mu_{i0,0}$, de chemische potentiaal van stof i alsof deze stof in de omgeving aanwezig is, geschreven. Er geldt verder:

$$\mu_{j,k,0} = g_{j,k}(p_0, T_0) + rT_0 \ln(x_{j,k,0}) \quad (9)$$

waarin: $g_{j,k}$ = molaire vrije Gibbsenergie van stof j resp. k
 r = molaire gasconstante
 $x_{j,k,0}$ = molfractie stof j resp. k in de omgeving

In het geval dat de stroom een mengsel is, wordt de molaire chemische exergie gegeven door:

$$\epsilon_{ch,m} = \sum (x_i \epsilon_{ch,i}) + rT_0 \sum (x_i \ln(\gamma_i x_i)) \quad (10)$$

waarin: $\epsilon_{ch,m}$ = molaire chemische exergie van een mengsel
 x_i = molfractie van stof i in het mengsel
 γ_i = activiteitscoëfficiënt stof i

In plaats van bovenstaande berekeningen kan ook gebruik gemaakt worden van standaard chemische exergieën, die berekend worden t.o.v. een standaardomgeving [3,9]. Aangezien er geen echte standaardomgeving bestaat wordt er aangenomen dat druk en temperatuur standaardwaarden hebben en dat de omgeving bestaat uit een aantal referentiestoffen, een voor elk element, met standaardconcentraties gebaseerd op de gemiddelde concentratie in de omgeving (hiervoor zijn verschillende modellen opgesteld, zie hoofdstuk 2). Van de elementen zijn dan standaard chemische exergieën beschikbaar waaruit met behulp van de volgende vergelijking de standaard chemische exergie van de gewenste stof bepaald kan worden:

$$\epsilon_{ch,i}^0 = g_{f,i} + \sum N_e \epsilon_{ch,e}^0 \quad (11)$$

waarin: $\epsilon_{ch,i}^0$ = standaard chemische exergie stof i
 $g_{f,i}$ = molaire Gibbs vormingsenergie stof i
 N_e = aantal molen van element e per mol i
 $\epsilon_{ch,e}^0$ = standaard chemische exergie van element e

Er wordt geclaimd [3] dat de afwijking van de werkelijke omgeving van de standaardomgeving slechts sporadisch significante fouten veroorzaakt.

3.3.4 Totale exergie van een massastroom

De kinetische en potentiële exergie kunnen meestal verwaarloosd worden t.o.v. de andere exergietermen, zodat de exergie van een massastroom wordt:

$$EX'_m = m'[(H - H_0) - T_0(S - S_0) + \sum N'_i(\mu_{i0} - \mu_{i0,0})], \quad (12)$$

waarbij indien in het geval stof i niet in de omgeving voorkomt, $\mu_{i0,0}$ de chemische potentiaal is van stof i alsof deze in de omgeving voorkomt.

Wanneer in het beschouwde systeem geen reacties plaatsvinden en er geen uitwisseling van stoffen met de omgeving is, vallen de chemische exergietermen weg in een exergiebalans en kunnen de exergiewaarden als relatieve waarden gegeven worden [4]. Terwijl wanneer alleen naar de verandering in exergie over een proces of apparaat gekeken wordt, men geen absolute exergie hoeft te bepalen en men de verandering in samenstelling door een chemische reactie kan verdisconteren met de Gibbs reactie-energie (zie ook hoofdstuk 2)

Uit vergelijking (12) kan de omgevingstoestand geëlimineerd worden door voor H en H_0 , $U + pV$ resp. $U_0 + p_0V_0$ te schrijven en voor U_0 in te vullen:

$$U_0 = T_0S_0 - p_0V_0 + \sum N_i \mu_{i0} \quad (13)$$

waarin: U_0 = interne energie in de omgevingstoestand
per massa-eenheid

dit geeft:

$$Ex'_m = m' [U + p_0V - T_0S - \sum N'_i \mu_{i0,0}] \quad (14)$$

4. Exergie-analyse als beoordelingsmethode van een proces

Exergie-analyses kunnen voor meerdere doeleinden gebruikt worden. Behalve voor het optimaliseren van de warmtehuishouding van een bestaande fabriek kan namelijk ook gekeken worden naar de chemie achter een bepaalde procesroute. Zo kan met exergie-analyse onderzocht worden of het exergetisch gezien wel verstandig is dat een produkt uit die grondstoffen bij die reactiecondities gemaakt wordt of dat het beter op een andere manier gedaan kan worden.

De toegevoegde waarde die exergie-analyse heeft boven energie-analyse is dat er rekening wordt gehouden met de kwaliteit van de (verspilde) energiestromen. Verscheidene onderzoekers hebben namelijk laten zien [7,12] dat energie-analyses niet altijd een compleet beeld van het thermodynamische gedrag van een systeem geven en dat soms verkeerde conclusies kunnen worden getrokken over waar verbeteringen noodzakelijk zijn. Dit komt doordat energie-analyse alleen gebaseerd is op de eerste hoofdwet en niet zoals exergie-analyse (ook) op de tweede hoofdwet van de thermodynamica, die tevens rekening houdt met de beperkte omzetbaarheid van energie. Hierdoor maakt het bij een energie-analyse niet uit of een energiestroom turbine-arbeid is of een stroom van lage temperatuur en de aandacht verder gelegd wordt op het reduceren van 'verliezen' (verspilde warmte, rookgassen) om de efficiëntie te verbeteren.

Deze onderzoekers hebben gesteld dat het gedrag van een energie-omzettingssysteem beter geëvalueerd kan worden wanneer de energie- evenals de exergiestromen door het systeem onderzocht worden. Deze exergie-analyses geven namelijk vaak een beter begrip van het gedrag van een proces doordat ten eerste de stromen 'gewogen' worden naar hun kwaliteit en kwantiteit en ten tweede doordat inefficiënties verdeeld worden in externe emissies en interne consumpties.

In de literatuur [18-20] is er een discussie gaande over de bruikbaarheid van exergie-analyses als voorbeeld van analyses volgens de tweede hoofdwet. Zo zouden er in plaats van exergie-analyses beter entropiebalansen opgesteld kunnen worden en zouden de bepaalde exergie-efficiënties o.a. een te positieve weergave van de werkelijkheid zijn. Desalniettemin is exergie-analyse de laatste jaren sterk in opmars en verschijnen er artikels over de positieve resultaten die met exergie-analyse behaald worden. In [21] staat bijvoorbeeld beschreven dat uit tussenrapporten blijkt dat de Linnhoff-methode en de exergie-analyse van de Nederlandse professor van Gool bij de optimalisatie van de energiehuishouding van de ethyleenamine-fabriek van Delamine in Delfzijl tot ongeveer dezelfde resultaten leiden;

beide methoden krijgen de grootste besparingsmaatregelen zonder meer boven water en komen tot ongeveer vergelijkbare besparingspercentages.

Er zijn twee verschillende grootheden die met exergie-analyse te bepalen zijn, nl. de exergie die door irreversibiliteiten verloren raakt, al dan niet als percentage van het totale exergieverlies in het proces, of ten tweede exergie-efficiënties (tweede hoofdwet-efficiënties) van een proces.

Voor de exergie die door irreversibiliteiten verloren raakt, W'_{lost} , geldt:

$$W'_{\text{lost}} = T_0 S'_{\text{total}} \quad (15)$$

waarin: S'_{total} = totale entropieproduktiesnelheid

of:

$$W_{\text{lost}} = T_0 \Delta S_{\text{total}} \quad (16)$$

waarin: ΔS_{total} = totale entropieverandering

Voor de afleiding van vgl. (15) en (16) wordt verwezen naar bijlage 2. De irreversibiliteiten waardoor deze exergie verloren raakt kunnen bestaan uit een vermijdbaar deel en/of een deel dat intrinsiek is voor het proces, dat wil zeggen dat deel dat niet verlaagd kan worden door de grenzen van fysische, technologische, economische en andere beperkingen [8]. Zodat voor de snelheid van exergieverlies, ook wel irreversibiliteitssnelheid van het proces, geldt:

$$I' = I'_{\text{intrinsiek}} + I'_{\text{vermijdbaar}} \quad (17)$$

waarin: I' = irreversibiliteitssnelheid

Bij een reëel en dus irreversibel proces zal de irreversibiliteitssnelheid gelijk zijn aan [8]:

$$I' = (Ex'_{\text{in}} + Ex'_{\text{Q}}) - (Ex'_{\text{w}} + Ex'_{\text{uit}}) \quad (18)$$

Deze irreversibiliteitssnelheid is een algemeen toepasbare maat voor de thermodynamische imperfectie van een proces.

Er geldt:

$$I'_{\text{total}} = \sum I'_i \quad (19)$$

waarin I'_{total} de irreversibiliteitssnelheid is van een systeem bestaande uit N delen en I'_i dat van de i° deel.

Een andere manier om de irreversibiliteitssnelheid van een proces te berekenen is met behulp van de Gouy-Stodola-vergelijking:

$$I' = T_0 S' \quad (20)$$

waarin: S' = entropieproduktiesnelheid in het open systeem
Deze vergelijking komt dus eigenlijk overeen met vgl. (15).

Er zijn verschillende exergie-efficiënties van een proces te bepalen. Hieruit blijkt dus al dat exergie-efficiënties niet zonder meer te vergelijken zijn en dat men er terdege rekening mee moet houden, hoe zo'n efficiëntie gedefinieerd is.

* De rationele exergie-efficiëntie volgt uit een exergiebalans. (Ter vergelijking wordt ook gegeven hoe de rationele energie-efficiëntie uit een energiebalans volgt.) In [3,7,12] worden de energie- en exergiebalansen voor een open systeem in steady-state als volgt gegeven:

$$E'_{\text{feed}} = E'_{\text{product}} + E'_{\text{waste}} \quad (21)$$

$$Ex'_{\text{feed}} = Ex'_{\text{product}} + Ex'_{\text{waste}} + Ex'_{\text{consumption}} \quad (22)$$

waarin: feed = ingaande energie- resp. exergiestroom
 product = uitgaande energie- resp. exergiestroom of
 bijv. geproduceerde elektriciteit
 waste = verspilde warmte en rookgassen naar de
 omgeving zonder dat ze gebruikt worden
 (externe emissies)
 Ex'_c = exergieconsumptie door interne
 irreversibiliteiten

Een maat voor hoe effectief de invoer wordt omgezet naar de produktstroom wordt gegeven door de rationele efficiënties:

$$\eta = E'_p/E'_f = 1 - E'_w/E'_f \quad (23)$$

$$\epsilon = Ex'_p/Ex'_f = 1 - (Ex'_w + Ex'_c)/Ex'_f \quad (24)$$

waarin: η = energie-efficiëntie
 ϵ = exergie-efficiëntie

* De verhouding in steady-state van de totale uitgaande exergie en de totale ingaande exergie.

* Taakefficiënties. Dit zijn verhoudingen van de theoretische minimale invoer volgens de eerste en tweede hoofdwet en de werkelijke invoer om een bepaalde 'taak' te volbrengen. Of in het tegengestelde geval de verhouding van de werkelijke uitvoer en de maximale theoretische uitvoer.

De absolute efficiëntie (hierboven aangeduid als taakefficiëntie) wordt bepaald aan de hand van de verkregen arbeid t.o.v. de arbeid die maximaal te verkrijgen is in het ideale geval. Maar wanneer om praktische redenen de reactie niet anders dan op een bepaalde, niet ideale, manier uitgevoerd kan worden, is het interessant om te weten wat dan de efficiëntie is waarmee dit reële proces uitgevoerd wordt rekening houdend met deze limitatie [22]. Het is daarom bruikbaar een praktische efficiëntie te berekenen naast de absolute efficiëntie. Deze praktische efficiëntie kan zo gedefinieerd worden dat hij 100 % is wanneer bepaalde delen van het proces onder voorgeschreven irreversibele condities plaatsvinden (zoals reacties), terwijl alle andere delen onder ideale reversibele condities uitgevoerd worden. In [22] wordt dit uitgewerkt voor de produktie van salpeterzuur uit ammoniak. De absolute efficiëntie werd bepaald op 6 procent,

terwijl de praktische efficiëntie (reacties irreversibel beschouwd) bijna tweemaal zo hoog was, namelijk 11 procent.

In [23] wordt aangegeven dat er meerdere manieren zijn om tweede-hoofdwet-analyses te doen. Behalve door nl. alles exact te berekenen, zou ook genoeg genomen kunnen worden met globalere en dus minder tijd kostende resultaten. Voor zover bekend, wordt een exergie-analyse tot nu toe echter gedaan door van alle stromen de exergie-waarde te berekenen.

Een voorbeeld van een exergie-analyse wordt in [12] gegeven, waar voor het ICI lage-druk methanolproces de overall energie- en exergie-efficiënties berekend worden (volgens vgl (23) en (24)) op resp. 38 en 39 procent. Deze waarden lopen niet ver uiteen, maar de belangrijkste verliezen ontstaan wel op verschillende plaatsen. Zo gaat de meeste energie 'verloren' met het koelwater en de rookgassen, terwijl de grootste exergieverliezen ontstaan door interne exergieconsumpties in het fornuis en tijdens de compressie en de methanolsynthese. In tabel 2 [12] wordt de verdeling van de uitgaande energie en uitgaande en geconsumeerde exergie nader gespecificeerd:

Tabel 2. Verdeling van de uitgaande energie en uitgaande en geconsumeerde exergie in het ICI lage-druk methanolproces.

	energie	exergie
uitvoer		
methanol	38	39
elektriciteit	2	2
rookgassen	14	6
verontreinigingen	0.5	
koelwater	45.5	
consumpties		
verbranding		22
compressie		14
syntheseloop		11
overig		6
totaal	100	100

Nadat een exergie-analyse gedaan is, weet men, als het goed is, waar in een proces (de grootste) inefficiënties optreden en waar dus verbeteringen gewenst zijn.

Men dient zich dan te realiseren waardoor deze inefficiënties veroorzaakt worden, zo kunnen irreversibiliteiten o.a. ontstaan door wrijving, spontane chemische reacties zoals verbranding, vrije expansie en temperatuurvereffening [4]. Er kunnen vervolgens echter redenen zijn waardoor deze efficiënties niet verhoogd kunnen worden.

Zo kan de gewenste verbetering praktisch niet uitvoerbaar zijn. De gewenste temperaturen zijn bijvoorbeeld zo hoog dat er geen geschikte materialen zijn of er bestaat geen katalysator voor de gewenste reactie [24,25].

Verder kan het economisch gezien onvoordelig zijn een proces zo reversibel mogelijk te laten verlopen door de benodigde hoge investeringen in de (grotere) uitrusting. (De processnelheid kan namelijk toenemen zonder de irreversibiliteitssnelheid te verhogen door de uitrusting groter te maken en dus over het algemeen de kosten te verhogen [8], hierbij kan bijvoorbeeld gedacht worden aan een warmtewisselaar). Niettemin zijn in de laatste jaren de kosten van veel soorten energie harder gestegen dan uitrustingskosten [26] en is het economisch voordelig geworden om bestaande processen te modificeren om energieverbruik te verlagen en nieuwe processen te ontwerpen op hogere thermodynamische efficiënties.

Indien het bestaande proces niet verbeterd kan worden door praktische beperkingen, kan men zich afvragen of het produkt niet beter via een andere route gemaakt kan worden. In [27,28] worden hiertoe methodes beschreven om nieuwe synthesesroutes te bepalen. Bij [27] is hiervoor een patroonherkenningsprogramma ontwikkeld dat uit hypothetische reacties de reacties herkent die gelijke chemische en economische karakteristieken hebben als de bestaande industriële reacties.

De (on)mogelijkheden van exergie-analyse voor chemische processen zullen in de afstudeeropdracht onderzocht worden aan de hand van de produktie van methanol omdat het produktieproces niet erg ingewikkeld is maar toch veel voorkomende processtappen omvat, er veel van bekend is en omdat methanol een van de belangrijkste chemische produkten is. Verder zijn er voor methanol verschillende produktiemethodes bekend waaronder het conventionele ICI lage-druk proces en het nieuwe, nog niet toegepaste [29] LCM-proces van ICI. In het nieuwe proces wordt autotherme reforming toegepast zodat verwacht wordt dat dit proces exergetisch veel gunstiger is en het zeer interessant is te onderzoeken hoe gedetailleerd een exergie-analyse moet zijn om dit aan te tonen.

Uit literatuuronderzoek is gebleken dat er van het ICI lage-druk proces al exergie-analyses gedaan zijn [11,12]. Hiervoor werd door uitbreiding van Aspen Plus een computercode ontwikkeld die van alle stromen de energie- en exergiewaarden berekent. Verder is er een fabrieksvoorontwerp [30] gemaakt waarin wel de verloren arbeid per apparaat bepaald is, maar geen verdere exergie-analyse gedaan is.

In het volgende hoofdstuk wordt een globale beschrijving gegeven van beide methanolprocessen.

5. Beschrijving van de methanolprocessen

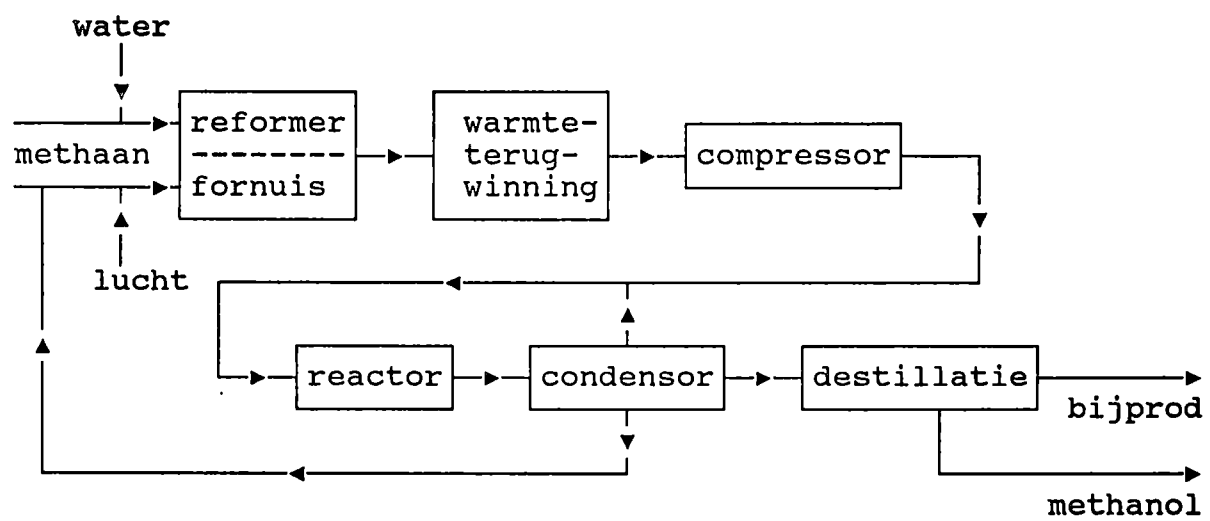
De wereldwijde produktie van methanol in 1989 was ongeveer 21 Mton [31]. Hiervan wordt ongeveer 70 procent gebruikt als grondstof in chemische syntheses zoals voor de synthese van formaldehyde (ca. 40 procent van de wereldwijde produktie in 1988), methyl-t-butylether (MTBE), azijnzuur, methylmethacrylaat en dimethyltereftalaat. Verder wordt methanol gebruikt als [32] anti-vriesmiddel, vliegtuigbrandstof, inhibitor en oplosmiddel. Ongeveer 15 procent van de methanolproduktie wordt gebruikt als energiebron, verwacht wordt dat dit zal toenemen [33], terwijl dit ook veel schoner zou zijn [34].

In hoofdstuk 5.1 worden eerst de principes van beide processen besproken, waarna in hoofdstukken 5.2 en 5.3 dieper op de beide processen in zal worden gegaan. Voor de flowsheetbeschrijvingen wordt verwezen naar bijlage 3 resp. 4.

5.1 Principes van de methanolprocessen

Methanol wordt gewoonlijk geproduceerd [35] uit synthesesgas. Dit gebeurt in een synthesesloop waarin het synthesesgas wordt omgezet in methanol, het geproduceerde methanol wordt afgescheiden en het niet-gereageerde gas naar de synthesesreactor gerecycled wordt. Een gedeelte van de synthesesloop wordt gespuid om de concentratie inerte gassen (methaan, stikstof) in de loop niet te hoog te laten worden. Deze spuistroom wordt gebruikt als een gedeelte of als de gehele hoeveelheid brandstof benodigd voor verhitting van de reformerbuizen. Vers synthesesgas (make-gas) wordt geproduceerd door primaire stoomreforming van een mengsel van stoom en methaan (aardgas). Na koeling van het gereformde gas tot beneden het dauwpunt van stoom en afscheiding van het gecondenseerde water wordt het make-gas gecomprimeerd en aan de synthesesloop toegevoerd.

In het LCM-proces [35,36] vindt de produktie van het make-gas echter plaats bij de druk in de synthesesloop, zodat er geen (make-gas)compressor meer nodig is. Make-gas wordt geproduceerd uit de voeding opgemengd met een spuistroom uit de synthesesloop, door primaire stoomreforming gevolgd door partiële oxidatie met zuurstof en secundaire reforming. Hierdoor ontstaat make-gas met bijna stoechiometrische samenstelling voor de methanolsynthese. De primaire reforming wordt uitgevoerd in de nieuwe gasverwarmde reformer (gas-heated reformer, GHR) ontwikkeld voor het LCA (Leading Concept Ammoniak)-proces, waarbij de primaire reformer direct warmte ontvangt van het procesgas dat de secundaire reformer verlaat. Er is hier dus sprake van autotherm reformen.



Figuur 2. Schema ICI lage-druk methanolproces

5.2 Het ICI lage-druk methanolproces

In 1966 werd het lage-druk methanolproces van ICI voor het eerst toegepast. De methanolsynthese bij lage druk werd mogelijk gemaakt door het gebruik van de ontwikkelde zeer actieve (koper-)katalysator met hoge selectiviteit [37]. In het begin was het proces slechts iets minder duur dan het hoge-drukproces dat het verving, maar groeiende ervaring in de technologie heeft geleid tot aanzienlijk gereduceerde kosten en een lager energieverbruik per ton produkt. Tegenwoordig wordt het proces wereldwijd gebruikt en neemt het 75 % van de methanolproduktie voor zijn rekening.

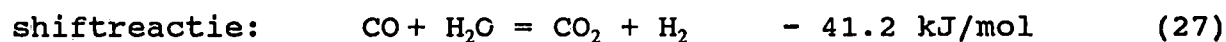
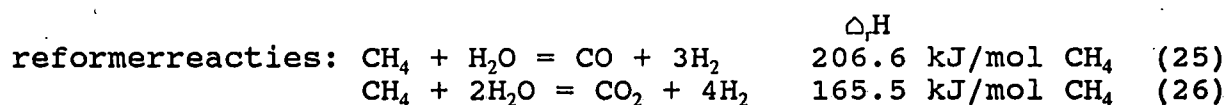
Een fabriek voor de produktie van methanol bestaat uit vier basiseenheden [31,38-40], (figuur 2):

- 1) Een eenheid voor de produktie van waterstof, koolmonoxide en kooldioxide (synthesegas).

Bij een voeding bestaande uit lichte koolwaterstoffen (methaan of nafta) is dit een stoomreformer, terwijl dit bij zware koolwaterstoffen (zware stookolie of kool) een partiële oxidatie-eenheid is.

Stoomreformen van methaan (aardgas) geeft een synthesegas dat rijk is aan waterstof. Wanneer kooldioxide vrij beschikbaar is, bijv. van een aangrenzende ammoniakfabriek, is het economisch voordelig om kooldioxide aan de syntheseeenheid toe te voegen en te laten reageren met de overmaat waterstof. Wanneer dit niet het geval is, is het goedkoper het synthesegas zo aan de syntheseeenheid toe te voeren en de overmaat waterstof te verwijderen als spui dat dan gebruikt kan worden als brandstof, dan het terugwinnen van kooldioxide uit rookgas.

Stoomreforming vindt plaats in buizen gevuld met Ni/Al₂O₃-katalysator bij ca. 20 bar en 880 °C. Deze buizen bevinden zich in een fornuis, waardoor de benodigde warmte geleverd wordt. De optredende reacties zijn:



Uit deze reactievergelijkingen blijkt dat de conversie van methaan toe zal nemen met toenemende temperatuur, toenemende partiaaldruk van stoom en afnemende absolute druk.

De vorming van koolstof volgens bijvoorbeeld de exotherme Boudouard-reactie:



kan grotendeels voorkomen worden door een overmaat stoom te gebruiken.

Dit is noodzakelijk doordat koolstofvorming zou kunnen leiden tot ongewenste koolafzetting op de katalysator of op de wanden van de reformer.

2) Een (make-gas)compressor.

De compressor wordt aangedreven door stoom gegenereerd door het koelen van het gereformde gas of door intern gegenereerde of geïmporteerde elektriciteit.

3) Een methanolsynthese-eenheid

De reactor bestaat uit meerdere katalysatorbedden met tussenkoeling. Deze tussenkoeling wordt gedaan door indirecte warmte-uitwisseling tussen voeding en reactor en/of door een gedeelte van de voeding als quench te gebruiken. De vorming van methanol uit synthesegas vindt plaats onder de katalytische werking van $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ bij 50-100 bar en 200-300 °C. De optredende reacties zijn:



Hieruit blijkt dat de vorming van methanol bevorderd wordt door toenemende druk en afnemende temperatuur. De conversie is evenwichtsgelimiteerd. Er wordt gerecycled om een voldoende hoge conversie te krijgen.

Tevens vindt de reverse shiftreactie plaats:



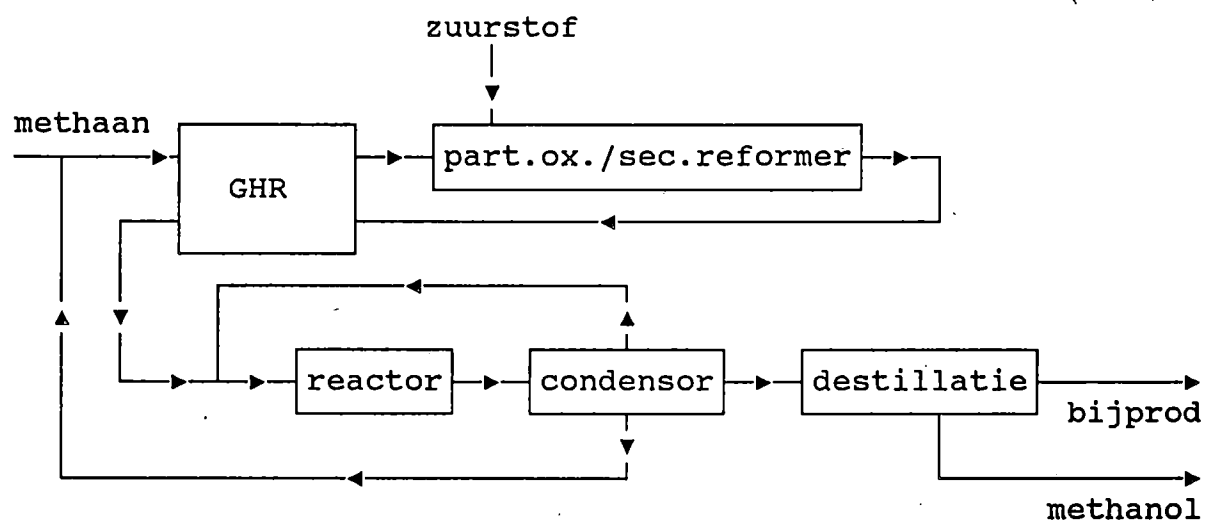
en verder enkele nevenreacties, waarvan enkele belangrijke zijn:



In het ruwe methanol bevinden zich ethers, formiaten, hogere alcoholen en koolwaterstoffen. De vorming van deze stoffen wordt kinetisch gelimiteerd en is geheel afhankelijk van de selectiviteit van de katalysator.

4) Een opwerkingseenheid

Deze eenheid bestaat uit twee destillatiekolommen: de eerste (= 'topping' kolom) verwijdert de laag-kokende verontreinigingen (opgeloste gassen, dimethylether, methylformiaat, koolwaterstoffen en carbonylverbindingen), terwijl de tweede (= 'refining' kolom) methanol scheidt van de hoger kokende fracties (water en hogere alcoholen).



Figuur 3. Schema LCM-proces

5.3 Het LCM-proces

In het LCM-proces (globaal schema in figuur 3) wordt in plaats van een fornuis gebruik gemaakt van de Gas-Heated-Reformer (GHR) ontwikkeld voor het LCA-proces [35,36]. Het voorverwarmde, met water verzadigde gas (310 °C) wordt zonder by-pass eerst naar de buitenste buizen van de GHR gevoerd, waar het door een bed met een nikkelkatalysator gaat en primair gereformeerd wordt. De reacties die plaatsvinden zijn dezelfde als in het conventionele ICI lage-druk proces. Het primair gereformde gas heeft dan een temperatuur van 750 °C en gaat door de binnenste buizen, die geïsoleerd zijn van de buitenste buizen zodat de temperatuur van het gas niet teveel daalt, weer naar buiten met een temperatuur van 710 °C en 80 bar. Dit primair gereformde gas gaat naar de brander van de secundaire reformer waaraan voorverwarmde zuurstof van 200 °C en 80.2 bar toegevoerd wordt. Tijdens de partiële oxidatie vinden de volgende reacties plaats [41]:



Hierbij is de reactiewarmte van vgl. (36) berekend uit de verbrandingswarmtes van methaan, koolmonoxide en waterstof [42].

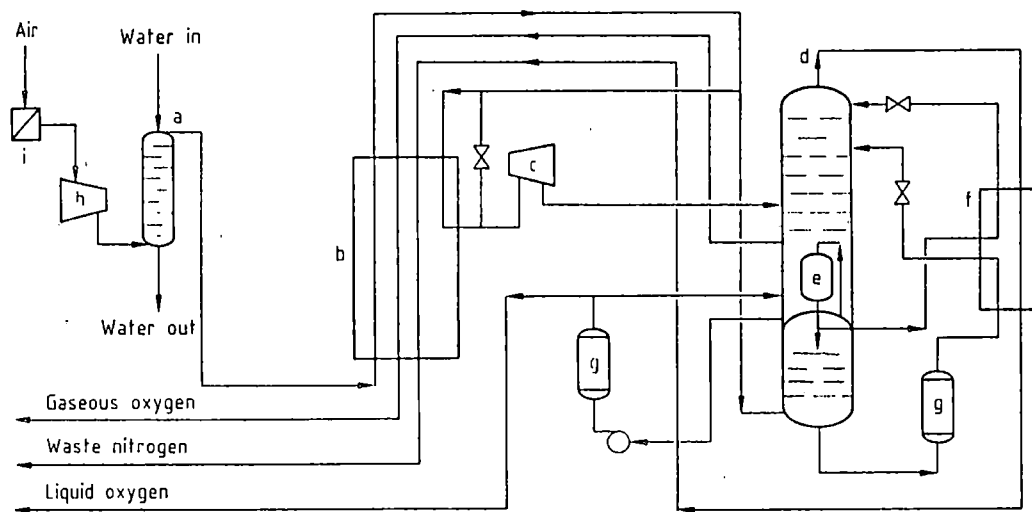
Om het reactiemengsel op evenwicht te brengen wordt het gas hierna over een secundaire-reformerkatalysator bestaande uit rhodium op alfa-alumina geleid waardoor bijna al het resterende methaan door reactie met stoom (vgl. (35)) omgezet wordt. Het hete secundaire reformergas heeft dan een temperatuur van circa 1050 °C en wordt naar de primaire reformer gevoerd waar het de buitenste buizen verhit en weer naar buiten gaat als partieel gekoeld secundair reformergas van 536 °C. De toegevoerde hoeveelheid zuurstof voor de partiële oxidatie is zodanig dat het secundair gereformde gas een R-verhouding heeft van 1.8-2.2, waarbij R gelijk is aan [43]:

$$R = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2) \quad (38)$$

(hoeveelheden in molen)

Er is bij de reforming dus geen warmte van buitenaf nodig voor de primaire reformerreacties, zodat er sprake is van autotherm reformen. Vervolgens wordt het secundair gereformde gas gekoeld tot beneden het dauwpunt van stoom om niet-gereageerde stoom te laten condenseren en af te scheiden.

Doordat het secundair gereformde gas gebruikt wordt om de (primaire-) reformerbuizen te verhitten is er een relatief klein drukverschil over de reformerbuizen, zodat deze, anders dan bij het conventionele proces, veilig bij de druk in de synthesesloop kunnen werken. Aangezien afscheiden van het gecondenseerde water ook bij verhoogde druk mogelijk is, is er nu geen (make-gas)compressor meer nodig.



Figuur 4. Schematische weergave cryogene zuurstoffabriek [46]

Er is nu ook geen hoge-druk stoom produktie door het secundair gereformde gas nodig, aangezien dit al gekoeld wordt door warmtelevering voor de reforming en door voorverwarming van de reactanten voordat deze de reformerbuizen ingaan.

Het LCM-proces maakt gebruik van zuurstof, daarom moet er om beide processen te kunnen vergelijken ook rekening gehouden worden met de produktie ervan. Zuurstof kan uit lucht geproduceerd worden op een cryogene manier, door adsorptie (pressure-swing adsorption) of door middel van membranen. Aangezien in [35] sprake is van cryogene luchtscheiding wordt deze manier beschreven, verder is volgens [44] cryogene luchtscheiding het meest economische proces voor de produktie van zuurstof, stikstof en argon.

De gebruikte zuurstof (99.5 % O_2 , 0.5 % N_2) wordt in het proces bij 80.2 bar aan de brander toegevoerd. Zuurstof bij die druk (tussen de 30 en 100 bar) wordt hoge-druk zuurstof genoemd [45]. Luchtscheidingsfabrieken produceren zuurstof echter bij lage druk, gewoonlijk atmosferisch, of iets hogere drukken (ca. 10 bar), omdat nog hogere drukken oneconomisch zouden worden. Hoge-druk zuurstof moet dus uit lage-druk zuurstof geproduceerd worden door comprimeren of door verpompen van vloeibare zuurstof.

Hiervoor zijn drie mogelijkheden nl. ten eerste comprimeren van zuurstof in een zuigercompressor of turbocompressor tot ca. 40 bar of ten tweede comprimeren in een turbocompressor tot een bepaalde tussendruk en verder comprimeren in een zuigercompressor tot de gewenste einddruk, hierdoor kunnen hogere drukken met een lager brandrisico bereikt worden. Het is echter nog veiliger (ten derde) de hoge druk te bereiken door verpompen van vloeibare zuurstof tot de vereiste druk, waarbij de (koude)energie-inhoud door een kringloopsysteem teruggewonnen moet worden (inwendige compressie). Als kringloopmedium kunnen hiervoor bij hogere drukken lucht of stikstof met beide hun voor- en nadelen gebruikt worden.

Hieronder volgt een globale beschrijving van een cryogene luchtscheidingsfabriek die gebruik maakt van het Linde dubbelkolomsysteem [46-49], zie ook figuur 4 [46].

Na filtratie (i) wordt de lucht gecomprimeerd tot 6 à 7 bar (h). Door direct contact met water wordt de lucht gekoeld en 'gescrubbed' (a), waarna in warmtewisselaar b verder gekoeld wordt en kooldioxide en water verwijderd worden doordat deze stoffen condenseren en neerslaan. Deze warmtewisselaar wordt een 'reverserende' warmtewisselaar genoemd omdat om de zoveel minuten de ingaande luchtstroom en de uitgaande stikstofstroom verwisseld worden, zodat neergeslagen kooldioxide en water door de stikstofstroom gesublimeerd en uit de warmtewisselaar verwijderd worden. De verwijdering van kooldioxide en water wordt in plaats van met de 'reverserende' warmtewisselaar ook wel gedaan door adsorptie met molzeven, waarna de ingaande luchtstroom gekoeld wordt door warmte-uitwisseling met de uitgaande stromen.

Een gedeelte van de gekoelde lucht wordt eerst nog een keer door warmtewisselaar (b) gevoerd voordat het in expansieturbine (c) geëxpandeerd wordt tot ca. 1.2 bar en verder gekoeld wordt. Vervolgens gaat het naar de bovenste (lage-druk)kolom van het dubbelkolomsysteem (d). Het andere gedeelte wordt naar de onderste (hoge druk, 5-6 bar) kolom gevoerd waar het gescheiden wordt in stikstof (top) en een met zuurstof verrijkte vloeistof over de bodem, die na expansie naar de bovenste kolom gevoerd wordt. Condensor-reboiler (e) zorgt tegelijkertijd voor de condensatie van gasvormige stikstof (onderste kolom) en verdamping van de vloeibare zuurstof (bovenste kolom). Dit is mogelijk [47,49] doordat bij de druk in de onderste kolom het kookpunt van stikstof ongeveer 94.2 K is, terwijl bij de druk in de bovenste kolom het kookpunt van zuurstof ongeveer 92.7 K is. De verkregen vloeibare stikstof dient gedeeltelijk als reflux voor de onderste kolom en gedeeltelijk na expansie als reflux voor de bovenste kolom. De refluxstromen naar de bovenste kolom worden eerst onderkoeld door warmte-uitwisseling met de stikstofstroom om de hoeveelheid vloeistof die verdampt wordt tijdens de expansie te verminderen. De bovenste kolom geeft zuivere zuurstof (99.6 %) over de bodem en een stikstofstroom met 1-2 % zuurstof over de top. De adsorbers (g) zijn gevuld met silicagel en verwijderen eventuele koolwaterstoffen. Alhoewel er hier sprake is van 'waste nitrogen' is het volgens [44,47-49] ook mogelijk met het Linde-dubbelkolomsysteem zuivere stikstof te verkrijgen.

6. Discussie en conclusie

Voor het beoordelen van het (thermodynamische) gedrag van een proces is het zinvol om behalve energie-analyse ook exergie-analyse toe te passen, omdat hierbij ook rekening gehouden wordt met de kwaliteit van de (energie-)stromen in een proces.

Men kan exergie-analyse gebruiken voor verschillende doeleinden, o.a. voor het optimaliseren van de warmtehuishouding van (bestaande) processen en voor het beoordelen van de chemie achter een proces. De verwachting is dat vooral deze laatste toepassing zal leiden tot nieuwe inzichten in chemische processen. Hierbij dient opgemerkt te worden dat exergie-analyse alleen aantoonst waar inefficiënties zijn en niet wat de oplossing daarvoor is.

In de literatuur worden verschillende modellen voor de referentie-omgeving gegeven ten opzichte waarvan de exergie bepaald wordt. Deze modellen zijn echter niet geschikt voor de exergie-analyse van alle processen. Voordat men een referentie-omgeving kiest, dient men zich echter af te vragen of de keuze van de referentie-omgeving wel van belang is. Indien men bijvoorbeeld het exergieverlies over een apparaat wil bepalen, kan deze berekend worden uit de exergieverandering over dat apparaat, zodat de referentie-omgeving geen rol speelt.

Wil men echter exergie-efficiënties van apparaten bepalen, dan zijn de absolute exergiewaarden van de stromen wel noodzakelijk. Het verdient dan ook aanbeveling een algemeen toepasbaar model voor de referentie-omgeving te ontwikkelen en tevens afspraken te maken over welke exergie-efficiëntie bepaald wordt, zodat de resultaten van verschillende exergie-analyses (beter) vergeleken kunnen worden.

Het zou zeer veelbelovend zijn voor het beoordelen van (en keuzes maken tussen) alternatieve routes voor chemische producten indien men ook onderbouwde uitspraken kan doen over de exergetische efficiëntie van (delen van) processen zonder dat een gedetailleerde exergie-analyse noodzakelijk is.

Symbolenlijst

Latijnse symbolen:

C_i = stof i [-]
 c = snelheid van een stroom per massa-eenheid [m/(kg*s)]
 $Ex_{m,ch}$ = chemische exergie van een massastroom [J]
 $Ex_{m,f}$ = fysische exergie van een massastroom [J]
 $Ex_{m,k}$ = kinetische exergie van een massastroom [J]
 $Ex_{m,p}$ = potentiële exergie van een massastroom [J]
 Ex_Q = exergie van een warmtestroom [J]
 Ex_w = exergie van een arbeidsstroom [J]
 g = zwaartekrachtsversnelling [m/s²]
 g = molaire vrije Gibbs energie [J/mol]
 g_f = molaire Gibbs vormingsenergie [J/mol]
 g_r = molaire Gibbs reactie-energie [J/mol]
 H = enthalpie per massa-eenheid [J/kg]
 $\Delta_r H$ = standaardreactiewarmte [J/mol]
 I = irreversibiliteit [-]
 m = massa [kg]
 N = aantal molen [-]
 Q = warmte [J]
 p = druk [bar]
 r = molaire gasconstante [J/(mol*K)]
 S = entropie per massa-eenheid [J/(kg*K)]
 t = tijd [s]
 T = temperatuur systeem [K]
 u = snelheid per massa-eenheid [m/(kg*s)]
 U = interne energie per massa-eenheid [J/kg]
 V = volume per massa-eenheid [m³/kg]
 W_{id} = ideale arbeid [J]
 W_{lost} = verloren arbeid [J]
 W_s = turbine-arbeid [J]
 W_x = arbeid [J]
 x = molfractie stof i [-]
 z = hoogte per massa-eenheid [m/kg]

Griekse symbolen:

ϵ = exergie-efficiëntie [-]
 ϵ_{ch} = molaire chemische exergie [J/mol]
 $\epsilon_{ch,m}$ = molaire chemische exergie van een mengsel [J/mol]
 η = energie-efficiëntie [-]
 γ = activiteitscoëfficiënt [-]
 μ_i = chemische potentiaal van stof i [J/mol]
 ν = stoechiometrische coëfficiënt [-]

superschrift: ' = per tijdseenheid [1/s]
 0 = standaard

subschrift: 0 = in omgevingstoestand
 0,0 = in de omgeving ('dode' toestand)
 e = element e
 i, j, k = stof i resp. j of k
 m = mengsel

Literatuur

- [1] W.F. Kenney, Energy conservation in the process industries, Academic Press, Inc., Orlando, 1984.
- [2] T.C. Vogler, W. Weissman, Thermodynamic availability analysis for maximizing a system's efficiency, Chem. Eng. Prog., March 1988, 35-42.
- [3] M.J. Moran, Availability analysis; a guide to efficient energy use, Corrected edition, ASME-press, New York, 1989.
- [4] T.J. Kotas, The exergy method of thermal plant analysis, Butterworths, London, 1985.
- [5] R.B. Evans, M.R. von Spakovsky, Essergy vs. exergy: four critical postulates which separate these concepts, In: Analysis and design of advanced energy systems: fundamentals, AES-Vol. 3-1, ed. M.J. Moran, R.A. Gaggioli, ASME press, New York, 1987, 51-62.
- [6] R.B. Evans, M.R. von Spakovsky, Essergy vs. exergy - some advantages and disadvantages of each, In: Second law analysis of thermal systems, ed. M.J. Moran, E. Sciubba, ASME press, New York, 1987, 141-153.
- [7] M.A. Rosen and D.S. Scott, The enhancement of a process simulator for complete energy-exergy analysis, In: Analysis of energy systems - design and operation (AES-Vol. 1), ed. R.A. Gaggioli, ASME-press, New York, 1985, 71-79.
- [8] T.J. Kotas, Exergy method of thermal and chemical plant analysis, Chem. Eng. Res. Des., Vol. 64., May 1986, 212-229.
- [9] M. Munsch, T. Mohr, E. Futterer, Exergetische Analyse und Bewertung verfahrenstechnischer Prozess mit einem Flow-Sheeting-Programm, Chem.-Ing.-Tech. 62, Nr. 12, 1990, 995-1002.
- [10] M.A. Rosen, D.S. Scott, On the sensitivities of energy and exergy to variations in dead-state properties, zie [5], 23-32.
- [11] M.A. Rosen, D.S. Scott, Energy and exergy analyses of a production process for methanol from natural gas, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 13, No. 10, 1988, 617-623.
- [12] M.A. Rosen, D.S. Scott, Y. Rotenberg, Methanol from natural gas: an evaluation of process performance, In: Advances in hydrogen energy 5, ed. T.N. Vezioglu, N. Getoff, P. Weinzierl, Hydrogen energy progress VI, Vol. 3, Pergamon press, New York, 1986, 1393-1402.

- [13] R.A. Gaggioli, P.J. Petit, Use the second law first, Chemtech, 1977, 496-506.
- [14] L.S.J. Rodriguez, Calculation of available-energy quantities, In: Thermodynamics: second law analysis, ed. R.A. Gaggioli, ACS Symp. Ser. 122, American Chemical Society, Washington, 1980, 39-60.
- [15] M.V. Sussman, Steady-flow availability and the standard chemical availability, Energy, Vol. 5, 1980(2), 793-802.
- [16] J. Houriez, P. le Goff, Bilan d'exergie dans une centrale thermique, a combustion, Centre de perfectionnement des industries chimiques, Bâtiment ENSIC, rue Déglin, 54042 Nancy Cedex, 30 juillet 1983.
- [17] J.M. Smith, H.C. van Ness, Introduction to chemical engineering thermodynamics, Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1987.
- [18] G. Alefeld, Probleme mit der Exergie, BWK Bd. 40, Nr. 3, März 1988, 72-80.
- [19] H.D. Baehr, Probleme mit der Exergie ?, BWK Bd. 40, Nr. 11, November 1988, 450-457.
- [20] G. Alefeld, Die Exergie und der II. Hauptsatz der Thermodynamik, BWK Bd. 40, Nr. 11, November 1988, 458-464.
- [21] Proces-optimalisaties blijken gelijkwaardig, Polytechnisch weekblad nr. 3, 1992.
- [22] K.G. Denbigh, The second-law efficiency of chemical processes, Chem. Eng. Sci., Vol. 6(1), October 1956, 1-9.
- [23] W.F. Kenney, Current practical applications of the second law of thermodynamics, Chem. Eng. Prog. 85(2), 1989, 57-63.
- [24] R. Shinnar, G. Fortuna, ΔG doesn't grow on trees; part 1, Chemtech, November 1990, 700-703.
- [25] R. Shinnar, G. Fortuna, ΔG doesn't grow on trees; part 2, Chemtech, December 1990, 760-763.
- [26] J.D. Seader, Thermodynamic efficiency of chemical processes, The Massachusetts Institute of Technology Press, Massachusetts, 1982.
- [27] D.S. Tow, D.F. Rudd, Pattern recognition in computer-aided synthesis of industrial chemical reactions, Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 1619-1628.

- [28] E. Rotstein, D. Resasco, G. Stephanopoulos, Studies on the synthesis of chemical reaction paths - 1, Chem. Eng. Sci., Vol. 37, No. 9, 1982, 1337-1352.
- [29] BHP methanol plant to use ICI's LCM technology ?, Eur. Chem. News, 15 April 1991.
- [30] R.A.M. Avontuur, J.C.J.M. Goossens, Methanolproduktie volgens het LCM-proces van ICI, F.V.O. Nr. 2872, Vakgroep Chemische Procestechnologie, TU Delft, 1990-1991.
- [31] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Fifth completely revised edition, Vol. A16, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990.
- [32] Applied Industrial Catalysis, Vol. 2, Academic Press, 1983, chapter 6; F. Marschner, F.W. Moeller, Methanol synthesis.
- [33] Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, Vol. 15, Third edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, 398-415.
- [34] C.L. Gray, J.A. Alson, The case for methanol, Scientific American, November 1989.
- [35] W.J. Lywood (Imperial Chemical Industries PLC), Methanol manufacture from synthesis gas, Eur. Pat. Appl. EP 329,292, 23 Aug. 1989, GB Appl. 88/3,766, 18 Feb. 1988.
- [36] ICI details advances in methanol synthesis, Eur. Chem. News, 2 April 1990, p. 27.
- [37] N.J. Macnaughton, A. Pinto, P.L. Rogerson, Development of methanol technology for future fuel and chemical markets, Energy prog., Vol. 4, No. 4, December 1984, 232-241.
- [38] R.A. Meyers, Handbook of synfuels technology, McGraw-Hill, New York, 1984, Chapter 2-2; P.L. Rogerson, The ICI low-pressure methanol process.
- [39] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A12, Fifth, completely revised edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989.
- [40] P.J. v.d. Berg, W.A. de Jong, Introduction to chemical process technology, Delft University press, Delft, 1980.
- [41] A. Fuderer (Union Carbide Corp.), Integrated process and apparatus for the primary and secondary catalytic steam reforming of hydrocarbons, U.S. US 4,650,651, 17 May 1987, Appl. 502,580, Jun. 9, 1983.
- [42] L.P.B.M. Janssen, M.M.C.G. Warmoeskerken, Transport phenomena data companion, Delftse Uitgevers Maatschappij b.v., 1987.

- [43] S.P. Goff, S.I. Wang, Syngas production by reforming, Chem. Eng. Prog., August 1987, 46-53.
- [44] H. Springmann, Cryogenics, Chem. Eng. 92(1), May 13 1985, 59-67.
- [45] H. Springmann, Die Gewinnung von Hochdruck-Sauerstoff, Linde - Ber. aus Techn. und Wiss., Heft 46, 1979, 3-7.
- [46] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A18, Fifth, completely revised edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [47] Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. B3: Unit Operation II, Fifth, completely revised edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.
- [48] Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, Vol. 7, Third edition, John Wiley & Sons, New York, 1979, 227-242.
- [49] R.H. Perry, D.W. Green, Perry's Chemical engineers' handbook, sixth edition, McGraw-Hill, 1984, 12-54.

Bijlage 1. Afleiding van de fysische exergieterm voor een massastroom

De fysische (ook wel thermomechanische) exergie kan afgeleid worden als volgt afgeleid uit de eerste en tweede hoofdwet van thermodynamica [17]:

Volgens de eerste hoofdwet van thermodynamica geldt voor een open systeem:

{ ophopingssnelheid van energie in een open systeem } +
{ netto hoeveelheid uitgevoerde energie door stromen } =
toegevoerde warmte - gedane arbeid

of in formulevorm:

$$d(mU)_{cv}/dt + \Delta[(U + \frac{1}{2}u^2 + zg)m']_{fs} = Q' - W' \quad (1-1)$$

waarin: m = massa
t = tijd
U = interne energie per massa-eenheid
u = snelheid per massa-eenheid
z = hoogte per massa-eenheid
g = zwaartekrachtsversnelling
m' = massastroom
Q' = warmtestroom
W' = arbeidsstroom of vermogen

indices: cv = controle volume
fs = geldt voor alle stromen (flowing streams)

Voor W' kan ingevuld worden:

$$W' = W'_s + \Delta[(pV)m']_{fs} \quad (1-2)$$

waarin: W'_s = turbinevermogen
p = druk
V = volume per massa-eenheid

Hierin staat W_s voor de arbeid die verricht wordt door, of op een door een apparaat stromende vloeistof en die overgedragen wordt door middel van een turbine (shaft). De term geeft dus de arbeid die door deze turbine uitgewisseld wordt tussen het systeem en zijn omgeving weer. Met de tweede term aan de rechterzijde van vgl. (1-2) wordt de netto arbeidsstroom aan alle ingangs- en uitgangsecties bedoeld.

Vergelijking (1-1) verandert nu in:

$$d(mU)_{cv}/dt + \Delta[(U + pV + \frac{1}{2}u^2 + zg)m']_{fs} = Q' - W'_s \quad (1-3)$$

Met:

$$H = U + pV \quad (1-4)$$

zodat:

$$d(mU)_{cv}/dt + \Delta[(H + \frac{1}{2}u^2 + zg)m']_{fs} = Q' - W'_s \quad (1-5)$$

waarin: H = enthalpie per massa-eenheid

Voor een steady-state stromingsproces is de totale interne energie van een open systeem constant en $d(mU)_{cv}/dt$ gelijk aan nul. Dan wordt vgl. (1-5) gelijk aan:

$$\Delta[(H + \frac{1}{2}u^2 + zg)m']_{fs} = Q' - W'_s \quad (1-6)$$

De tweede hoofdwet voor een steady-state proces voor een open systeem in een omgeving met temperatuur T_0 is [17]:

{ netto hoeveelheid uitgevoerde entropie door stromen} +
{ entropieveranderingssnelheid van de omgeving door warmteoverdracht } ≥ 0

In formulevorm:

$$\Delta(Sm')_{fs} + Q'_{surr}/T_0 \geq 0 \quad (1-7)$$

waarin: S = entropie per massa-eenheid
 Q'_{surr} = warmtestroom t.o.v. de omgeving

De vormingssnelheid van entropie, S'_{total} (ook wel σ [22]), met:

$$Q' = - Q'_{surr} \quad (1-8)$$

is gedefinieerd als:

$$S'_{total} \equiv \Delta(Sm')_{fs} - Q'/T_0 \geq 0 \quad (1-9)$$

Voor een reversibel proces volgt hieruit:

$$Q' = T_0 \Delta(Sm')_{fs} \quad (1-10)$$

Invullen in vgl. (1-6) geeft:

$$\Delta[(H + \frac{1}{2}u^2 + zg)m']_{fs} = T_0 \Delta(Sm')_{fs} - W'_s(\text{rev}) \quad (1-11)$$

waarin: $W'_s(\text{rev})$ = arbeidsstroom voor een reversibel proces

$W'_s(\text{rev})$ wordt ook wel W'_{id} (ideale arbeidsstroom) genoemd:

$$W'_{id} = T_0 \Delta(Sm')_{fs} - \Delta[(H + \frac{1}{2}u^2 + zg)m']_{fs} \quad (1-12)$$

Meestal zijn de kinetische en potentiële energietermen te verwaarlozen t.o.v. de andere, waardoor vgl. (1-12) vereenvoudigt tot:

$$W'_{id} = T_0 \Delta(Sm')_{fs} - \Delta(Hm')_{fs} \quad (1-13)$$

In het geval er slechts één stroom door het open systeem gaat wordt dit:

$$W'_{id} = m'(T_0 \Delta S - \Delta H) \quad (1-14)$$

delen door m' geeft:

$$W_{id} = T_0 \Delta S - \Delta H \quad (1-15)$$

en dit is gelijk aan de fysische exergie van een massastroom. Of volgens [7]:

$$Ex'_{m,f} = [(H - H_0) - T_0(S - S_0)]m' \quad (1-16)$$

intermezzo

Dit is dus niet hetzelfde als de vrije Gibbsenergie [1]:

$$G = H - (TS) \quad (1-17)$$

Voor een isotherm proces bij T_0 reduceert G echter tot:

$$(G)_{T_0} = H - T_0 S \quad (1-18)$$

dat wel gelijk is aan $Ex'_{m,f}/m'$. Voor het speciale geval waarbij het proces bij constante temperatuur plaatsvindt is G een maat voor de arbeid die verkregen kan worden van een isotherme toestandsverandering. De verandering van exergie is dan echter algemeen en meet de arbeid die verkregen kan worden van elke toestandsverandering.

einde intermezzo

W_{id} kan positief of negatief zijn. Wanneer W_{id} positief is, is het de maximale hoeveelheid arbeid verkrijgbaar door een gegeven verandering in de eigenschappen van de stromen en is groter dan W_s . Wanneer W_{id} negatief is, dan is $|W_{id}|$ de minimale hoeveelheid arbeid vereist om een gegeven verandering in de eigenschappen van de stromen te veroorzaken en is kleiner dan W_s .

Bijlage 2. Afleiding van de exergie verloren door irreversibiliteiten

De energie die door irreversibiliteiten verloren raakt voor arbeid, W'_{lost} , is gedefinieerd als [17]:

$$W'_{\text{lost}} \equiv W'_{\text{id}} - W'_s \quad (2-1)$$

waarin: W'_{lost} = energie verloren door irreversibiliteiten
 W'_{id} = ideale (maximaal verkrijgbare) arbeidsstroom
 W'_s = werkelijke arbeidsstroom (turbine-vermogen)

Uit vgl. (1-6): $\Delta[(H + \frac{1}{2}u^2 + zg)m']_{fs} = Q' - W'_s$

en vgl. (1-12): $W'_{\text{id}} = T_0 \Delta(Sm')_{fs} - \Delta[(H + \frac{1}{2}u^2 + zg)m']_{fs}$

volgt dat dit gelijk is aan:

$$W'_{\text{lost}} = T_0 \Delta(Sm')_{fs} - Q' \quad (2-2)$$

Bij één stroom door het open systeem wordt dit:

$$W'_{\text{lost}} = m' T_0 \Delta S - Q' \quad (2-3)$$

terwijl achtereenvolgens delen door m' het volgende oplevert:

$$W_{\text{lost}} = T_0 \Delta S - Q \quad (2-4)$$

Uit vgl. (1-9): $T_0 S'_{\text{total}} = T_0 \Delta(Sm')_{fs} - Q'$

en vgl. (2-2) volgt:

$$W'_{\text{lost}} = T_0 S'_{\text{total}} \quad (2-5)$$

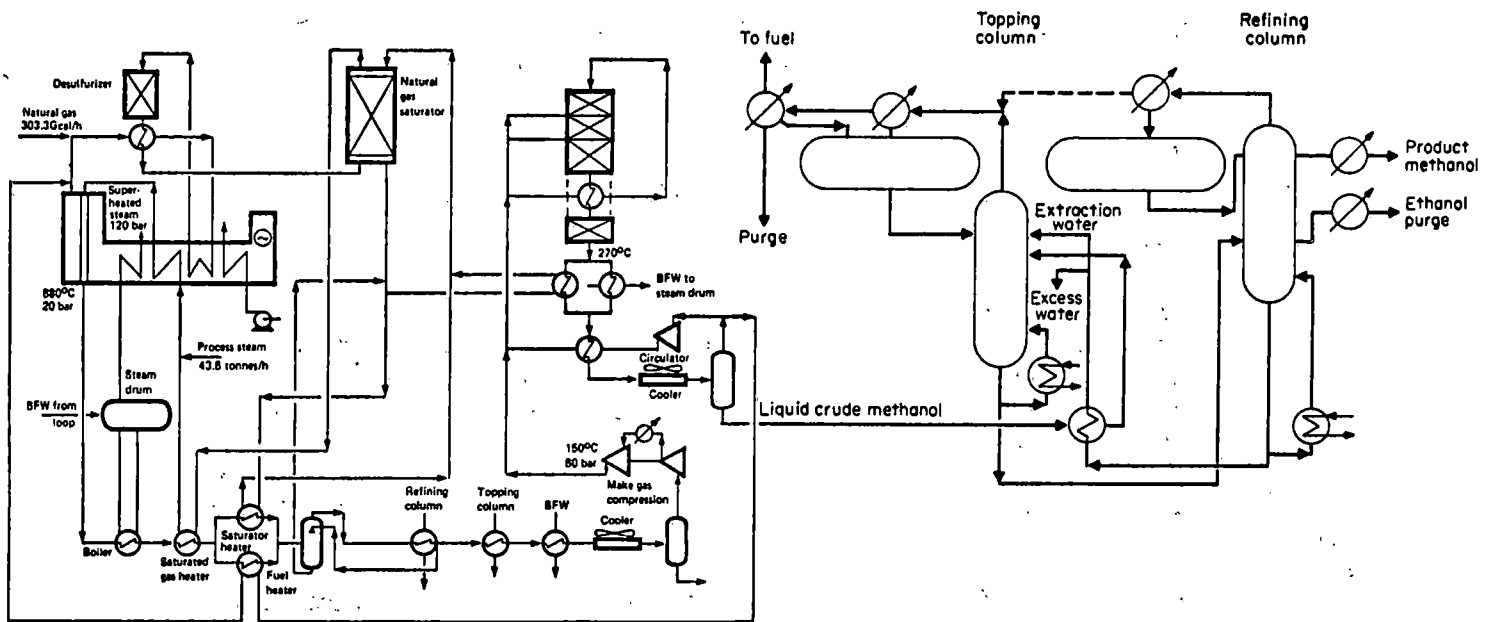
waarin: S'_{total} = totale entropieproduktiesnelheid

Analoog volgt uit vgl. (1-9) en (2-4) dat:

$$W_{\text{lost}} = T_0 \Delta S_{\text{total}} \quad (2-6)$$

waarin: ΔS_{total} = totale entropieverandering (in een proces)

Aangezien S'_{total} en ΔS_{total} volgens de tweede hoofdwet groter dan of gelijk aan nul zijn, volgt uit vgl. (2-5) en (2-6) dat dit ook zo is voor W'_{lost} en W_{lost} .



Figuur 5. Schematische weergave van het ICI lage-druk methanolproces [38]

Bijlage 3. Flowsheetbeschrijving van het ICI lage-druk methanolproces

Hieronder volgt een beschrijving van het flowsheet weergegeven in figuur 5 [12].

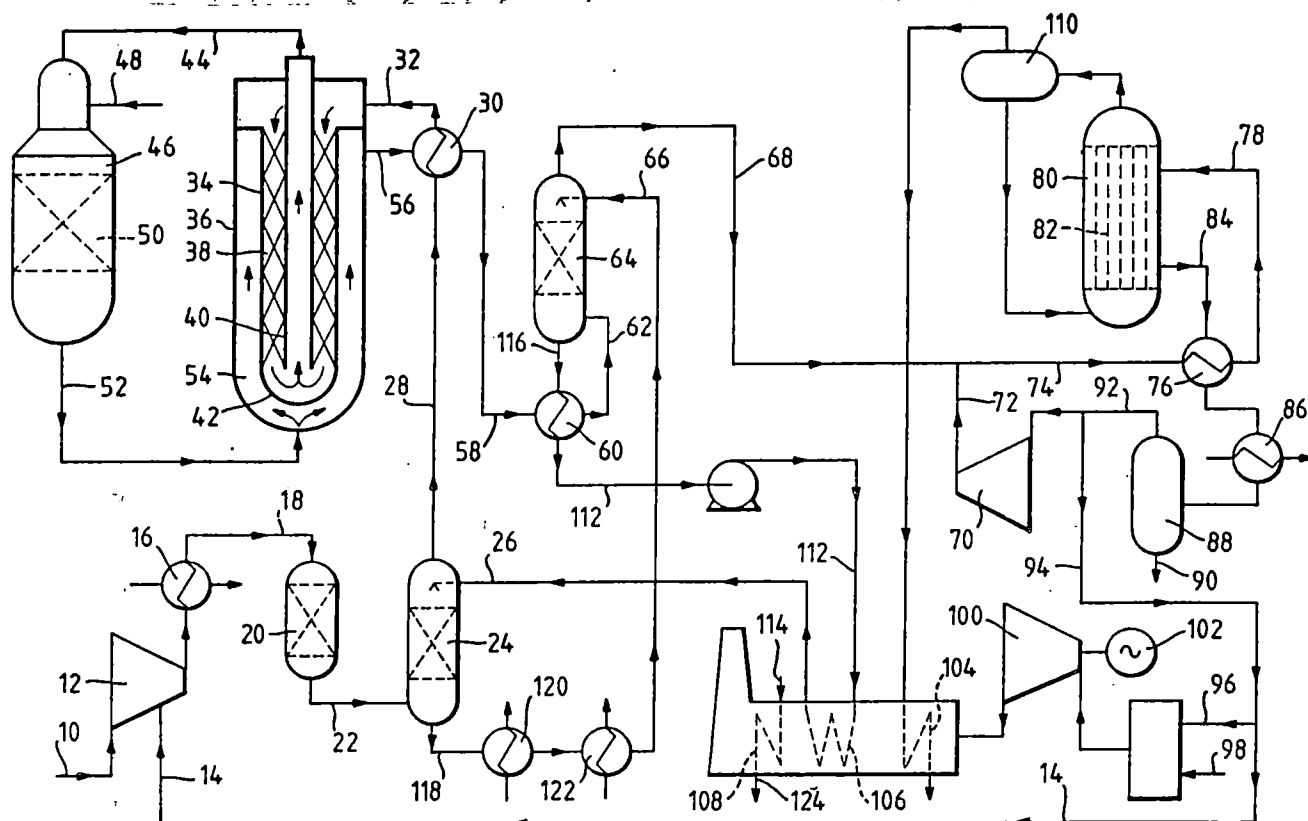
Een gedeelte van de methaanvoeding wordt gemengd met spuigas uit de methanolsyntheseloop en verbrand in de fornuissectie van de reformer. De rest van de methaanvoeding wordt ontzwaveld en gemengd met stoom en gaat naar de reformer (buizengedeelte). Het gas verlaat de reformer bij 880 °C en 20 bar en wordt gekoeld waarbij stoom gegenereerd wordt voor aandrijving van de compressoren.

Het gas wordt achtereenvolgens gekoeld tot 120 °C door het voorverwarmen van stoom, warmtelevering voor de 'refining' en 'topping' destillatiekolommen en verder gekoeld met koelwater tot 43 °C en 20 bar.

In de centrifugaalcompressor wordt het gas gecomprimeerd tot 80 bar en 150 °C.

Vervolgens wordt het gas gemengd met recyclegas uit de methanolsyntheseloop en gaat het naar de reactor. Het gas verlaat de reactor bij 270 °C en wordt gekoeld door warmteterugwinning en koelen met koelwater. Gecondenseerd ruw methanol wordt afgescheiden en naar de opwerkingssectie gevoerd. Spuigas (hoofdzakelijk waterstof) wordt afgescheiden en naar het fornuis van de reformer gevoerd terwijl het overblijvende recyclegas opnieuw gecomprimeerd wordt en gemengd wordt met het make-gas.

De opwerkingssectie bestaat uit twee destillatiekolommen. In de 'topping'-kolom worden vluchtige verontreinigingen (dime-thylether, ether, esters, ketonen en ijzercarbonyl) verwijderd en in de 'refining'-kolom water en hogere alcoholen.



Figuur 6. Flowsheet van het LCM-proces [35]

Bijlage 4. Flowsheetbeschrijving van het LCM-proces

Hieronder volgt een beschrijving van het flowsheet [36] zoals weergegeven in figuur 6.

Er wordt aardgas van 35 bara toegevoerd (stroom 10) aan de eerste trap van compressor 12. Hieraan wordt op een intermediaire trap van de compressor een spui-recyclestroom toegevoegd (stroom 14). Het resulterende mengsel (van 83.5 bara) wordt dan tot 260 °C verhit door warmtewisseling met stoom in warmtewisselaar 16 en naar vat (20) gevoerd waar het ontzwaaveld wordt.

De resulterende zwavelvrije voeding (stroom 22) gaat dan naar verzadiger 24 waar het in contact gebracht wordt met een heet-waterstroom (stroom 26). Het verzadigde gas, bestaande uit een mengsel van stoom en voeding, wordt dan naar warmtewisselaar 30 gevoerd waar het voorverwarmd wordt tot 310 °C.

Dit wordt primair en secundair gereformeerd en heeft dan een temperatuur van 536 °C (stroom 56). Na warmtewisselaar 30 (waar het zorgt voor de voorverwarming van het voeding/stroommengsel en afkoelt tot ca. 488 °C) en warmtewisselaar 60 (waar het een waterstroom verhit), wordt het naar 'desaturator' 64 gevoerd waar het gas in contact gebracht wordt met koelwater (stroom 66). Zodoende koelt het gas af tot onder het dauwpunt zodat de stoom in het secundaire reformergas condenseert. Het watervrije make-gas verlaat 64 bij 77.5 bara en 80 °C en wordt opgemengd met loop-recyclegas van 77.5 bara en 40 °C (stroom 72) tot synthesegas en in warmtewisselaar 76 opgewarmd tot 242 °C.

Dit voorverwarmde synthesegas van 77.0 bara wordt naar de methanol synthesesereactor (80) gevoerd. Deze reactor bevat één of meer bedden van een op koper gebaseerde methanolsynthese katalysator waardoor buizen met water onder druk als koelmiddel lopen en hoge-druk stoom gegenereerd wordt. Het gereageerde gas verlaat de reactor bij 265 °C en staat warmte af aan koelwater in warmtewisselaars 76 en 86 zodat de temperatuur daalt tot 40 °C. In opvangvat 88 verdwijnt vloeibare methanol via de bodem en wordt naar een destillatiekolom gevoerd (niet afgebeeld). Het resterende gas wordt naar circulator 70 gevoerd.

Voor de circulator wordt een spuistroom genomen waarvan 58 % gerecycled wordt naar voedingscompressor 12, terwijl het restant verbrand wordt met lucht (stroom 98). De verbrandingsprodukten drijven turbine 100 aan die 'alternator' 102 aandrijft. Warmte van de gasturbine-uitlaat wordt teruggewonnen door warmtewisselaars 104, 106 en 108 waarin resp. stoom uit stoomvat 110 oververhit, waterstroom 112 verwarmd en make-up waterstroom 114 voorverwarmd worden.

Het verwarmde water uit de bodem van 'desaturator' 64 wordt verder verwarmd in warmtewisselaar 60 en vormt stroom 112 die verwarmd wordt in warmtewisselaar 106. Deze resulterende heetwaterstroom wordt naar verzadiger 24 gevoerd. De overmaat water verlaat de verzadiger via de bodem (stroom 118) en wordt gebruikt als warmtebron voor de destillatietoren door middel van warmtewisselaars 120 en 122, voordat het teruggevoerd wordt naar de 'desaturator' als koelwaterstroom. Op een geschikt punt wordt de voorverwarmde make-up waterstroom (124) van warmtewisselaar 108 toegevoerd aan het verzadiger/'desaturator'-circuit. De oververhitte stoom geproduceerd in warmtewisselaar 104 kan naar een turbine (niet afgebeeld) met vermogensterugwinning gevoerd worden, waarna de resulterende lage druk stoom gebruikt wordt voor het verwarmen van de voeding in warmtewisselaar 16 en/of om warmte te leveren voor de destillatie van het methanol.