

112503 / ex 2104210

JM 1992

Onderwijs ~~2e~~ / mm. 02

Van aardgas naar methanol

Bibliotheek TU Delft
Technische Bestuurskunde
Jaffalaan 5
2628 BX Delft

Bibliotheek TU Delft



C 0003152885

8444

356

4

Van aardgas naar methanol

prof.ir. J.A. Wesselingh
dr.ir. G.H. Lameris
prof.drs. P.J. van den Berg
prof.ir. A.G. Montfoort

Delftse Uitgevers Maatschappij

© VSSD

Eerste druk 1987, 1990, 1992

Delftse Uitgevers Maatschappij b.v.

P.O. Box 2851, 2601 CW Delft, The Netherlands

Tel. 015-123725

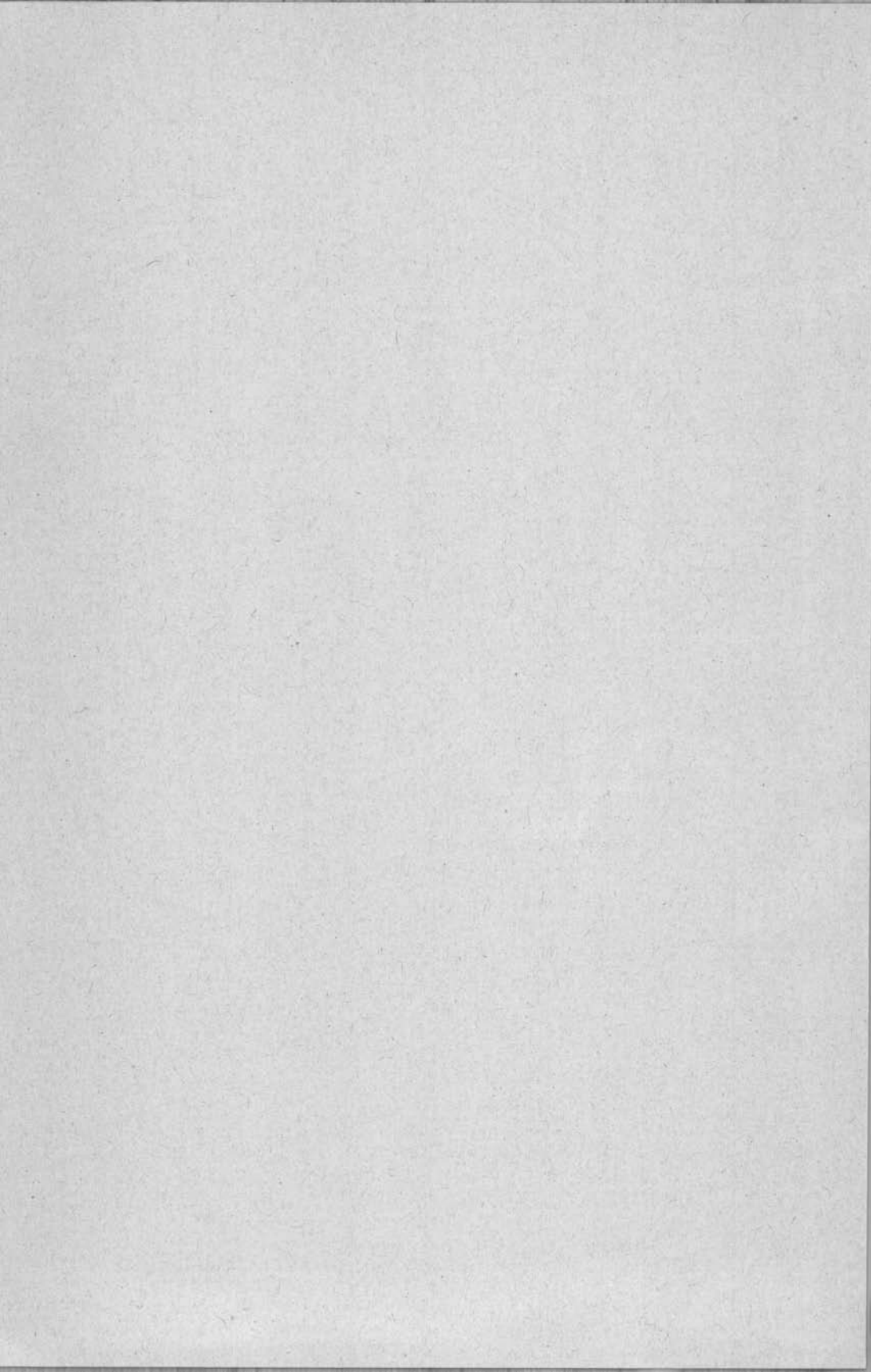
Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photo-copying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher.

ISBN 90 6562 081 8 cip

Inhoud

1. Inleiding	7
2. Methanol	9
3. Stromen in de fabriek	15
4. De energiehuishouding	27
5. Apparaten	37
6. Kosten	49
7. Samenvatting	51
Bijlagen	55
Symbolen	61

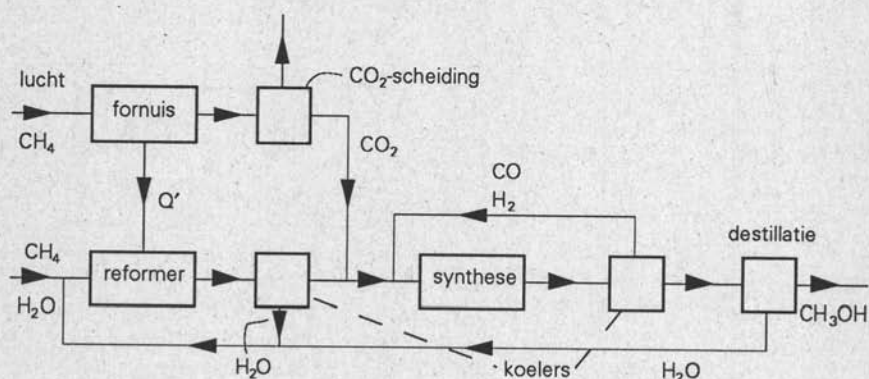


1. Inleiding

Dit boekje gaat over industriële chemie. Het vakgebied van de industriële chemie beschrijft hoe de chemie (samen met allerlei andere vakken) gebruikt wordt om op grote schaal stoffen te maken.

Wij hebben gekozen voor de beschrijving van de industriële bereiding van methanol. Dit is een aktueel en schoon proces en wij kunnen er goed de werkwijze van de ontwerper van zo'n fabriek aan laten zien.

Het processchema dat we zullen afleiden zien we in schema 1.1.



Schema 1.1. Processchema met de stromen.

Uit aardgas en een overmaat stoom worden CO en H₂ bereid volgens een evenwichtsreactie in de zogenaamde 'reformer'. De grootte van de overmaat stoom die nodig is om CH₄ volledig om te zetten zullen we berekenen.

Het mengsel van CO en H₂ dat zo wordt verkregen is niet in de juiste verhouding voor de volgende reactie, de vorming van methanol. We zullen laten zien hoe dit probleem door de toevoeging van CO₂ kan worden opgelost. Voor de 'synthese' zullen we het volume van de reactor berekenen uit de snelheid van de reactie.

In een hoofdstuk over de energiehouding zullen we laten zien hoe de hoeveelheid aardgas, die nodig is om de endotherme reactie in de 'reformer' op de juiste temperatuur te houden, kan worden verlaagd door het gebruik van warmtewisselaars.

De winning van CO_2 uit de rookgassen van het fornuis en de destillatie van het produkt van de 'synthese' worden besproken in een hoofdstuk waarin wij ook kijken hoe de apparaten eruit zien.

Tenslotte is er een hoofdstuk over de kosten van deze methanolbereiding.

2. Methanol

Eigenschappen

Methanol is de eerste van de reeks van alcoholen. Bij kamertemperatuur is het een heldere, waterige vloeistof. Het lijkt sterk op zijn broertje ethanol. De reuk en de smaak zijn hetzelfde, het is echter veel giftiger. Enkele van zijn eigenschappen staan in de tabel hieronder.

Eigenschappen van methanol

kookpunt	338 K (65 °C)
dichtheid (bij 298 K)	789 kg m ³
molaire warmtecapaciteit (l)	80 J mol ⁻¹ K ⁻¹
molaire warmtecapaciteit (g)	60 J mol ⁻¹ K ⁻¹
verdampingswarmte (bij 298 K)	38 kJ mol ⁻¹
verbrandingsenthalpie (bij 298 K)	-726 kJ mol ⁻¹
vlampunt (met een lucifer)	280 K (7 °C)
zelfontbrandingstemperatuur	743 K (470 °C)
explosiegrenzen (in lucht)	6 ... 37 mol%

De kleinere alcoholen

	$\text{CH}_3\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-H}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3$ OH
	methanol	ethanol	1-propanol	2-propanol
kookpunt	65 °C	79 °C	97 °C	82 °C

Methanol is volledig mengbaar met water. Het mengt ook met andere alcoholen en veel andere zuurstofhoudende organische verbindingen. Er zijn vrij veel zouten die goed oplossen in methanol.

Toepassingen

Het wereldverbruik van methanol bedroeg in 1991 18 Mt (megaton, ofwel miljoen ton). Dit is een enorme hoeveelheid. Het beantwoorden van de volgende vraag geeft hiervan enig idee.

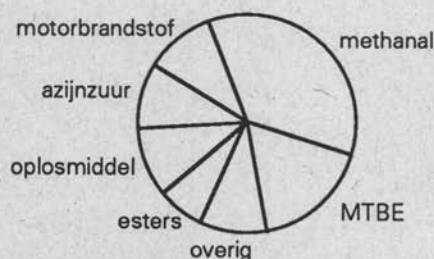
Vraag 2.1. Bereken de lengte van een trein die de jaarlijkse wereldproductie aan methanol vervoert. Neem aan dat de wagons 20 ton vervoeren en dat zij 10 m lang zijn.

Van die 18 Mt worden er 0, Mt in West-Europa geproduceerd. Dit houdt verband met de grote aardgasproductie in Groningen en Drenthe. De Nederlandse fabriek staat dan ook in Delfzijl. De methanolproductie wordt op het ogenblik flink uitgebreid in de olieproducerende landen van het Midden-Oosten. Door deze uitbreidingen is er een overschot aan methanol en zijn de prijzen laag.

De belangrijkste toepassingen van methanol zijn:

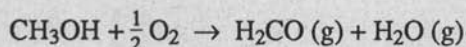
- als grondstof voor methanal,
- als tussenprodukt voor esters,
- als oplosmiddel,
- als grondstof voor azijnzuur,
- als motorbrandstof en als
- grondstof voor MTBE (methyl-tertiare-butyleter).

De verdeling over deze categorieën in 1991 is te zien in figuur 2.1.



Figuur 2.1. Verdeling van het methanolverbruik (wereld 1991).

Methanal (formaldehyde) wordt uit methanol gemaakt volgens



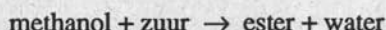
Het is een basismateriaal voor 'thermohardende' kunststoffen. De belangrijkste daarvan zijn:

- ureum-formaldehyde,
- fenolformaldehyde en
- melamine-formaldehyde

Ureum-formaldehyde is het bindmiddel in spaanplaat. Als het niet goed wordt bereid dan kan het methanal (spaanplaatgas) afgeven, dat zeer hinderlijk is. Fenol-formaldehyde (bakeliet) wordt veel gebruikt voor stekkers, schakelaars

en andere elektrische apparatuur. Melamineformaldehyde vindt toepassing in de duurdere kunststof serviezen en als 'Formica'. Het is een vrij hard, krasvast materiaal.

De tweede toepassing is het maken van esters:

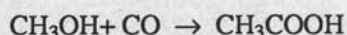


Daaruit worden weer polymeren (plastics) gemaakt. Bekende voorbeelden zijn:

- polyetheentereftalaat, dat als vezel in textiel wordt gebruikt (merknamen als Terlenka, Dacron en Trevira) en
- polymethyl-methacrylaat (merknamen Perspex en Plexiglas), dat te vinden is in de duurdere plastic linealen en driehoeken.

De toepassing van methanol als oplosmiddel spreekt voor zich; dit laten we verder buiten beschouwing.

Aziijnzuur wordt uit methanol gemaakt met:

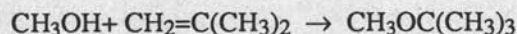


Het wordt niet alleen gebruikt als voedingsmiddel, maar ook als grondstof voor veel andere chemicaliën.

Methanol is een uitstekende motorbrandstof. Het kan tot 10% worden bijgemengd bij benzine zonder dat aanpassing van de carburator nodig is.

Met enige aanpassingen kunnen auto's ook alleen op methanol rijden.

Benzine krijgt goede ontbrandingseigenschappen (een hoog 'octaangetal') onder andere door toevoeging van tetra-ethyl-lood. Deze loodverbinding is echter een bedreiging voor de omgeving. Zijn plaats kan voor een belangrijk deel worden ingenomen door methanol, of het daarvan gemaakte MTBE:



Heet aandeel van MBTE in het gebruik van methanol groeit snel.

Bij de oliewinning komt veel aardgas vrij. Vroeger werd dat op afgelegen plaatsen gewoon verbrand ('afgefakkeld'). Door de stijging van de energieprijzen is het nu dikwijls lonend om dat aardgas te gebruiken. Voor het transport zij er drie mogelijkheden:

- per pijpleiding,

- als vloeibaar aardgas en
- als methanol.

In West-Europa gebeurt vrijwel alle transport door pijpleidingen. Voor verweg gelegen gebieden wordt dat moeilijk, vooral als er zeeën moeten worden overgestoken. Het is dan wel mogelijk om het aardgas af te koelen tot zijn kookpunt (ongeveer -160°C !) en het tot een vloeistof te condenseren. Die kan dan op zijn kookpunt in speciaal geïsoleerde tankschepen worden vervoerd. Dat gebeurt op grote schaal tussen Brunei en Japan. De derde mogelijkheid is om het aardgas om te zetten in methanol. Hoe dat gaat zien wij in de volgende hoofdstukken. Methanol is in gewone tankschepen te vervoeren. Ten opzichte van vloeibaar aardgas zijn de produktiekosten hoger, maar het vervoer en de opslag goedkoper.

Vraag 2.2. De toepassing van methanol als motorbrandstof kan het verbruik drastisch veranderen. Hoe drastisch is te zien uit de volgende vraag. Een auto rijdt 10 km op 1 kg methanol. Per jaar rijdt een auto gemiddeld 15 000 km. Hoeveel methanol zou er dan per jaar nodig zijn als het Nederlandse wagenpark (5 miljoen auto's) helemaal op die brandstof zou overgaan? Vergelijk dit getal met de wereldproduktie.

Gevaren van methanol

Problemen bij het gebruik van methanol zijn:

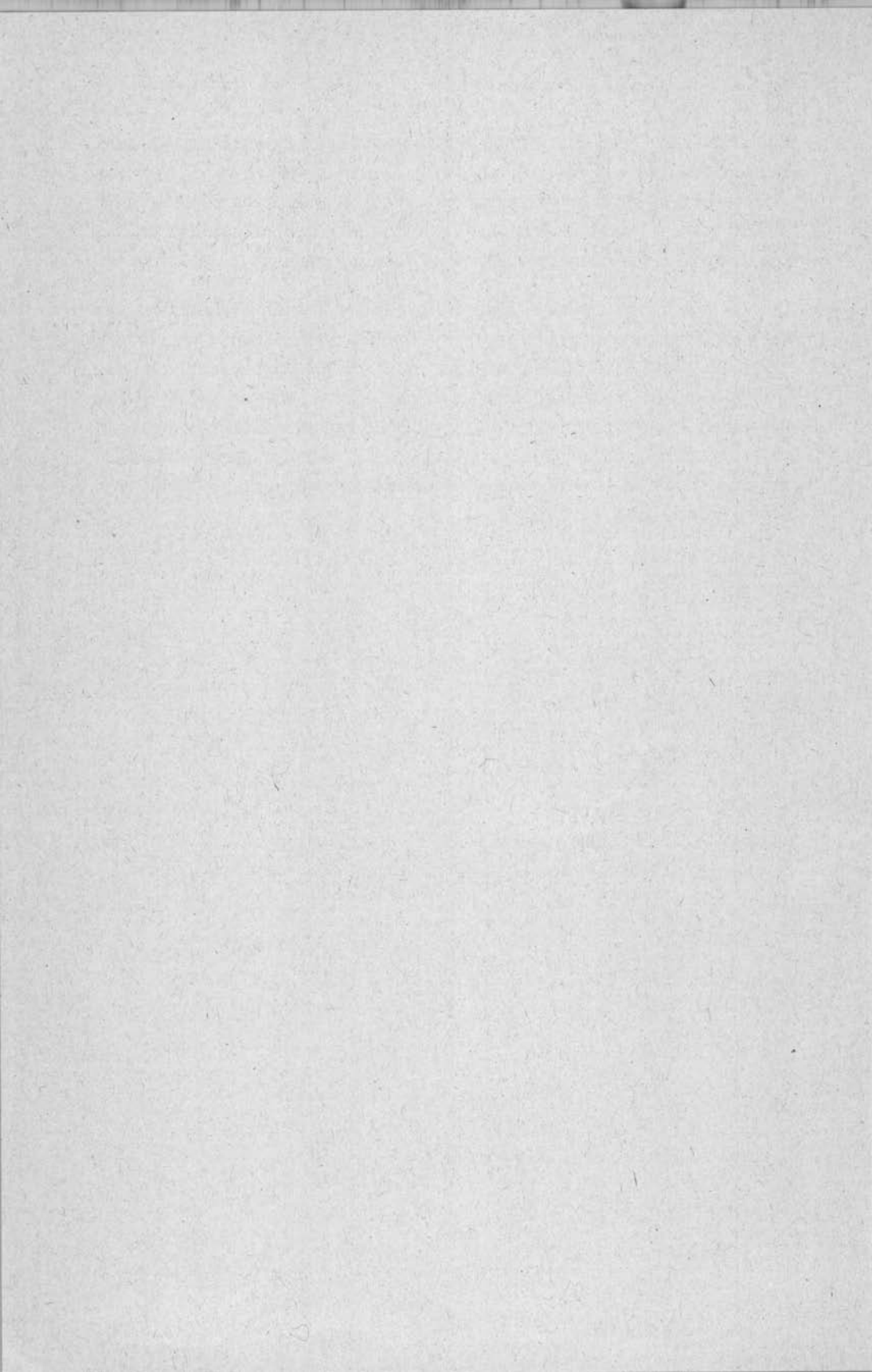
- de giftigheid,
- de brandbaarheid en
- de gevolgen voor de omgeving (het 'milieu').

Zoals gezegd lijkt methanol veel op ethanol. Het ruikt en smaakt zoals ethanol, en men kan er dronken van worden. Het is echter veel giftiger dan ethanol. Er zijn veel gevallen bekend van mensen die blind zijn geworden of zijn gestorven na het gebruik van methanol. De wettelijke grens aan het methanolgehalte van ingeademde lucht tijdens de 40-urige werkweek (de 'MAC-waarde') is 200 ppm (parts-per-million of miljoenste-deel-van-het-volume). Ter vergelijking: de MAC-waarde van ethanol is 1000 ppm.

Methanol is zeer brandbaar. Het vormt ook makkelijk explosieve mengsels met lucht. Produktie- en opslaginstallaties moeten dan ook aan zeer strenge veiligheidseisen voldoen.

Zoals wij zullen zien zijn er weinig bijprodukten bij de fabrikage van methanol. Het schoorsteengas bevat CO_2 , maar dat is weinig tegenover andere bronnen. Andere bijprodukten zijn ethers en hogere alcoholen; die kunnen echter in het proces worden verbrand. De sporen verontreiniging in het afvalwater van het proces worden verwijderd door een biologische reiniging.

Ook het gebruik van methanol als chemicalie belast het milieu weinig. Dat doet het gebruik als brandstof helaas wel. Verbranding geeft naast CO_2 ook CO (ongeveer evenveel als bij benzine). Daarnaast is er een hogere verontreiniging door methanal in de uitlaatgassen. Dit methanal is zelf hinderlijk. Het is bovendien 'fotochemisch actief'. Onder invloed van zonlicht reageert het met andere stoffen in de atmosfeer tot 'smog'. Dat is een irritant prikkelende heïgheid die bij mooi weer ontstaat in gebieden met veel verkeer of industrie. MBTE kent dit probleem niet.



3. Stromen in de fabriek

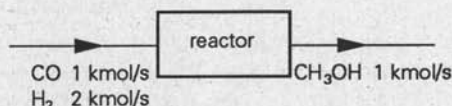
In het vorige hoofdstuk is besproken waarom er methanol gemaakt wordt, en waarom daar in Nederland aardgas als grondstof voor gebruikt wordt. Wij zullen nu nagaan hoe een methanolfabriek werkt.

Nadat het aardgas is omgezet in synthesesgas (waarover straks meer), wordt methanol gemaakt volgens de onderstaande reactie. In onze fabriek gebeurt dit in het groot: wij maken 1 kmol/s.



Vraag 3.1. Bereken hoeveel ton per jaar overeenkomt met een continue produktie van 1 kmol/s.

Uit vergelijking (3.1) kunnen wij schema 3.1 voor de methanolfabriek afleiden.



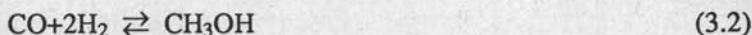
Schema 3.1. De methanolfabriek.

Dit schema is te simpel zoals wij zullen zien. Het opzetten van een fabriek is een ingewikkelde puzzel die ervaren ingenieurs jaren werk kost. Wij zullen de fabriek stap voor stap opbouwen. Daarbij zullen wij sommige zaken vereenvoudigen, zoals een echte ingenieur ook doet. We nemen echter alle belangrijke zaken in onze opbouw mee, zodat de grote trekken van het methanolproces duidelijk zullen worden.

In onze beschrijving van het proces worden temperaturen, drukken en samenstellingen gekozen. Later wordt nagegaan wat het effect is van een andere keuze. Dat is ook een van de taken van een procesontwerper: het kiezen van de beste procescondities.

De synthese: evenwicht

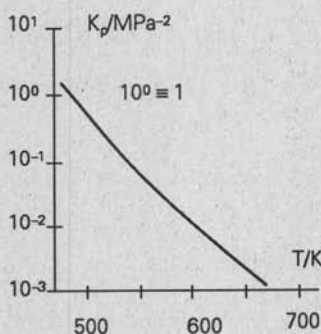
De eerste reden waarom het bovenstaande schema te simpel is, is dat reactie (3.1) niet afloopt; het is een evenwichtsreactie:



Dat betekent dat er in het evenwichtsmengsel altijd niet-omgezette hoeveelheden uitgangsstoffen zitten. Wij kunnen dit evenwicht schrijven met behulp van de evenwichtsvoorwaarde. In plaats van molariteiten gebruikt de ingenieur daar partiaaldrukken. (Als een mengsel 1 mol CO en 2 mol H₂ bevat bij een druk van 6 MPa, dan is de partiaaldruk van CO 2 MPa en van H₂ is het 4 MPa). Daarmee wordt de evenwichtsvoorwaarde:

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}$$

De evenwichtsconstante K_p is sterk afhankelijk van de temperatuur zoals te zien is in figuur 3.1. (Elk schaaldeel daar is een factor 10. Een beter afleesbare grafiek is te vinden in de bijlagen).

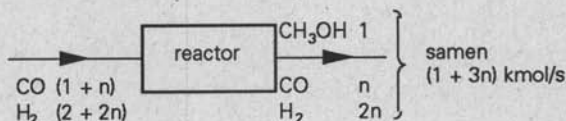


Figuur 3.1. Verband tussen de evenwichtsconstante K_p en de temperatuur.

Afhankelijk van de gekozen omstandigheden zullen er dus meer of minder grote hoeveelheden niet-omgezette uitgangsstoffen bij het reactieproduct zitten.

Vraag 3.2. Hoe kan men er voor zorgen dat er zo min mogelijk onomgezette uitgangsstoffen in het evenwichtsmengsel zitten?

Als we toch 1 kmol/s willen maken, wordt het schema zoals in schema 3.2. Daarin is n de nog onbekende CO-stroom uit de reactor. (In het vervolg laten wij de eenheid in de schema's weg; deze is steeds kmol/s).



Schema 3.2. Invloed van het evenwicht op de stofstromen.

Als de druk in de reactor p bedraagt zijn de partiëledrukken in het evenwichtsmengsel:

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1}{1+3n} p$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{n}{1+3n} p$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{2n}{1+3n} p$$

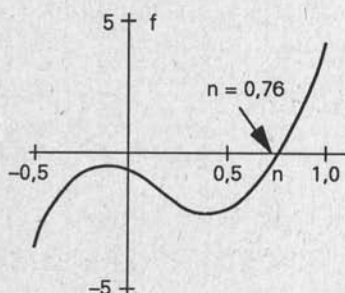
Invullen hiervan in (3.3) geeft:

$$K_p = \frac{(1+3n)^2}{4n^3} \cdot \frac{1}{p^2}$$

Wij kiezen $p = 32 \text{ MPa}$ en $T = 620 \text{ K}$ (347°C). Dit zijn willekeurige keuzes; wij zullen straks zien wat het effect van andere waarden is. Uit figuur 3.1 blijkt dan dat $K_p = 6 \times 10^{-3} \text{ MPa}^2$. Vergelijking (3.4) geeft dan na omwerken:

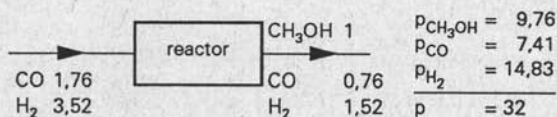
$$f(n) = 24.576n^3 - 9n^2 - 6n - 1 = 0$$

Deze derdegraadsvergelijking is grafisch op te lossen (figuur 3.2). We vinden $n = 0,76$.



Figuur 3.2. Grafische voorstelling van vergelijking (3.4).

Vraag 3.3. Schema 3.3 is het schema van de reactor op evenwicht. Reken zelf de partiëledrukken na.



Schema 3.3. De reactor op evenwicht.

De synthese: kinetiek

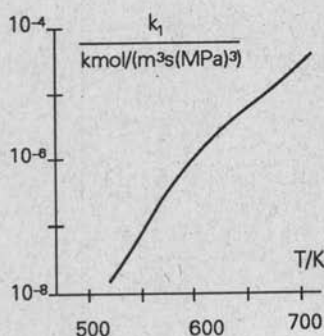
De instelling van evenwicht (3.2) gebeurt vrij langzaam. Dit kan versneld worden met een katalysator. Een katalysator voor dit proces bestaat uit een mengsel van zink- en chroomoxyden. Met deze 'Zn-Cr-kat' wordt voor de reactiesnelheid gevonden:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_1 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 - k_2 p_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (3.5)$$

Vergelijking (3.5) is op te vatten als een verschil van twee reactiesnelheden:

- van de vorming van methanol: $r_1 = k_1 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2$,
- van de afbraak van methanol: $r_2 = k_2 p_{\text{CH}_3\text{OH}}$.

Daarin zijn k_1 en k_2 reactiesnelheids'constanten'. Zij hangen wel af van de temperatuur. Waarden van k_1 zijn te vinden in figuur 3.3 (en beter afleesbaar in de bijlage).



Figuur 3.3. Waarden van k_1 .

Vraag 3.4. Bepaal zelf de waarde van k_2 bij 620 K. Maak daarvoor gebruik van het volgende. Bij evenwicht zijn de vormings- en afbraaksnelheden gelijk:

$$k_1 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 = k_2 p_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

Dus is:

$$\frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} = \frac{k_1}{k_2}$$

En dit is ook gelijk aan K_p .

Vraag 3.5. Bereken het verloop van $r_{\text{CH}_3\text{OH}}$ voor 620 K, 32 MPa en $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0; 2; 5; 8; 11$ en 14 MPa. Neem daarbij steeds $p_{\text{CO}} = 0,5 p_{\text{H}_2}$. Wanneer is de snelheid positief, wanneer nul en wanneer negatief? Wat betekent een negatieve snelheid?

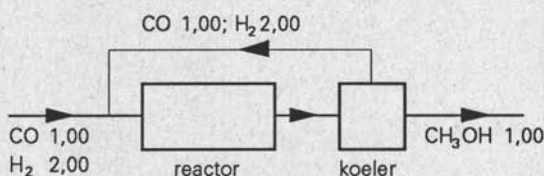
Scheiden van produkten

Dit scheiden vindt plaats door het gasmengsel te koelen. De kookpunten van de drie bestanddelen zijn zeer verschillend:

stof	kookpunt bij p_0
H ₂	20 K (-253 °C)
CO	81 K (-192 °C)
CH ₃ OH	338 K (65 °C)

Bij het afkoelen gaat methanol eerst condenseren. Bij 65 °C is de partiële druk van methanol nog maar 0,1 MPa. Dit is 0,1/8 ofwel 1/80 van zijn oorspronkelijke waarde. Bijna alle methanol is dan afgescheiden (de rest verwaarlozen wij voor het gemak).

Het schema voor de methanolfabricage wordt nu zoals in schema 3.6.



Schema 3.6. Methanolfabricage.

De reformer

De uitgangsstoffen voor de methanolbereiding, CO en H₂, worden uit aardgas gemaakt. Aardgas bestaat vooral uit methaan dat met stoom kan worden omgezet in de gewenste stoffen:

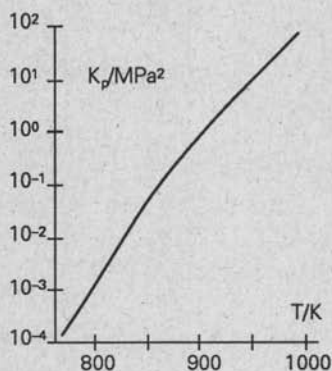


Ook dit is een evenwichtsreactie. De evenwichtsvoorwaarde luidt:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^1 P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.7)$$

De evenwichtsconstante is te vinden in figuur 3.5 en (groter) in de bijlagen. Deze is weer sterk afhankelijk van de temperatuur.

Vraag 3.8. Hoe zorgt men voor een zo groot mogelijke omzetting van methaan in CO en H₂?



Figuur 3.5. De evenwichtsconstante.

Wij kiezen een temperatuur van 1200 K (927 °C). (Voorwerpen met deze temperatuur zijn roodgloeiend). Daarbij is $K_p = 24 \text{ MPa}^2$. Voor de druk nemen we 1 MPa, zodat

$$p = p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2} = 1 \text{ MPa} \quad (3.8)$$

De reformerreactie is zeer snel. Daarom is — in tegenstelling tot bij de synthesesreactie — de afwijking van evenwicht zo klein dat die verwaarloosd wordt. De doelstelling van de ingenieur is in dit geval zo weinig mogelijk van het kostbare methaan over te houden in het evenwichtsmengsel. Bijvoorbeeld een partiaaldruk van slechts 0,001 MPa. Wij kunnen (3.8) dan schrijven als:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2} = (1 - 0,001) \text{ MPa} \approx 1 \text{ MPa}$$

Verder is

$$p_{\text{H}_2} = 3p_{\text{CO}}$$

Vraag 3.9. Ga dit na.

Wij kunnen nu alle partiaaldrukken behalve die van CO elimineren uit de evenwichtsvoorwaarde (3.7):

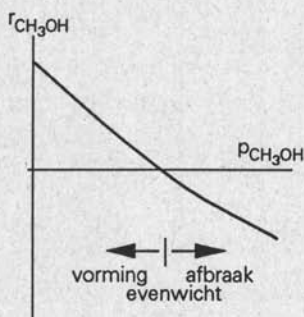
$$24 = \frac{p_{\text{CO}}(3p_{\text{CO}})^3}{(0,001 \text{ MPa})(1 \text{ MPa} - 4p_{\text{CO}})}$$

of na uitschrijven:

$$1125p_{\text{CO}}^4 + 4p_{\text{CO}} - 1 = 0$$

Deze vierdegraadsvergelijking is weer grafisch op te lossen. Daaruit volgt:

Er moet iets uitkomen als in figuur 3.4.



Figuur 3.4. Het verloop van $r_{\text{CH}_3\text{OH}}$ als functie van $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$.

Voor een positieve reactiesnelheid moet de methanoldruk kleiner zijn dan de evenwichtswaarde (hier 9,76 MPa — zie vraag 3.3). Wij kiezen als voorbeeld 8 MPa. Daarmee is

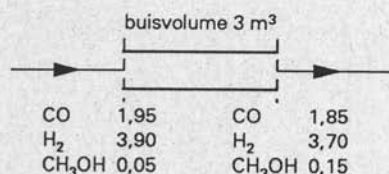
$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3/\text{s}$$

Stel dat de snelheid in de reactor overal deze waarde heeft. Voor 1 kmol/s productie is dan een volume nodig:

$$\begin{aligned} (\text{volume}) &= \frac{(\text{produktie})}{(\text{snelheid})} \\ &= \frac{1}{9 \cdot 10^{-4}} = 1120 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Dat is de inhoud van twee huizen en het lijkt erg groot. Voor een procesinstallatie is zoiets echter wel denkbaar.

Vraag 3.6. De methanolreactie wordt dikwijls uitgevoerd in buizen. In het stuk buis van schema 3.4 zijn de in- en uitgaande stromen gegeven. Ze veranderen niet in de tijd; we noemen dit een stationair proces. De buis heeft een volume van 3 m³.



Schema 3.4. De methanolreactie als stationair proces.

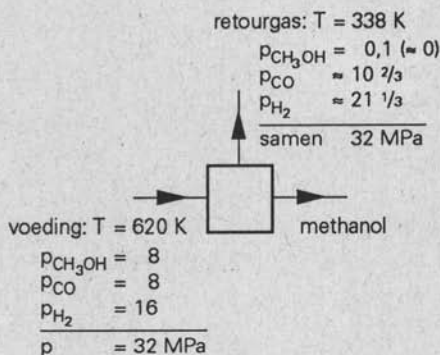
- a. Hoe groot is de gemiddelde reactiesnelheid in de buis?
- b. Op elke plaats in de buis is de samenstelling constant in de tijd. Toch vindt er een reactie plaats. Hoe kan dat?

Vraag 3.7. De samenstelling van het gasmengsel verandert terwijl het door de buis stroomt. Dus ook de reactiesnelheid verandert met de plaats. Wij kiezen de volgende condities:

	inlaat		uitlaat
p_{CO}	10,67 MPa	p_{CH_3OH}	8 MPa
p_{H_1}	21,33 MPa	p_{CO}	8 MPa
		p_{H_2}	16 MPa

De temperatuur blijft 620 K. Noem de snelheid bij de inlaat r_{in} en bij de uitlaat r_{uit} . Neem dan aan dat de snelheid in de reactor overal gelijk is aan $(r_{in} + r_{uit})/2$ en bereken opnieuw het volume. Dit is een betere schatting dan de 1120 m³ die wij eerder vonden.

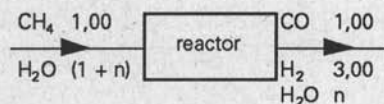
De gekozen uitlaatsamenstelling is die van de voeding in schema 3.5. Men begrijpt wat er moet gebeuren: de niet omgezette uitgangsstoffen moeten we van het methanol scheiden en weer in de reactor terugleiden.



Schema 3.5. Het scheiden van methanol en retourgas.

$$\begin{aligned}
 p_{\text{CO}} &= 0,140 \text{ MPa} \\
 p_{\text{H}_1} &= 0,420 \text{ MPa} \\
 p_{\text{H}_2\text{O}} &= 0,440 \text{ MPa} \\
 &\hline
 &1,000 \text{ MPa}
 \end{aligned}$$

(De partiële druk van CH_4 , $p_{\text{CH}_4} = 0,001 \text{ MPa}$ wordt weer verwaarloosd). Het schema voor de reformer wordt nu:

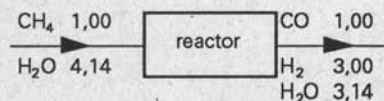


Schema 3.7 De reformer.

De grootte van de H_2O -voeding vinden wij uit de zuurstofbalans

$$\text{H}_2\text{O}_{\text{in}} = (\text{CO} + \text{H}_2\text{O})_{\text{uit}}$$

Deze bedraagt hier $(1 + 0,440/0,140) = 4,14 \text{ kmol/s}$.



Schema 3.8. De reformer.

Het gas dat uit de reformer komt is niet direct geschikt voor de voeding van de synthese:

- de temperatuur is te hoog,
- de druk te laag,
- het bevat veel stoom en
- de CO/H_2 verhouding is niet goed.

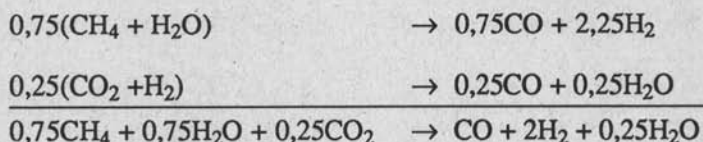
Daarom wordt het gas gekoeld en door een compressor (gaspomp) gestuurd. Bij het koelen condenseert de stoom; het wordt afgescheiden als water. Het laatste probleem is ernstiger. Het gas bevat CO en H_2 in de verhouding 1:3. Wij hebben 1:2 nodig.

Gebruik van de stookgassen

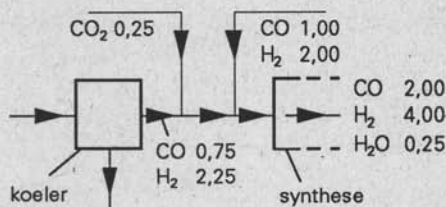
CO kan ook worden gemaakt uit CO_2 en H_2 :



De CO_2 kunnen wij halen uit de rookgassen van het fornuis dat de reformer warm moet stoken. Het overschot aan H_2 wordt precies weggewerkt met:



De CO_2 wordt snel omgezet naar CO bij de condities in de synthesereactor. Er is dus geen apart apparaat nodig. De enige complicatie is de $0,25 \text{ H}_2\text{O}$. De partiële druk daarvan moet worden opgeteld bij de eerder aangegeven druk (32 MPa) in de reactor. De andere partiële drukken blijven gelijk. Het schema van de voeding van de synthesereactor wordt hiermee:



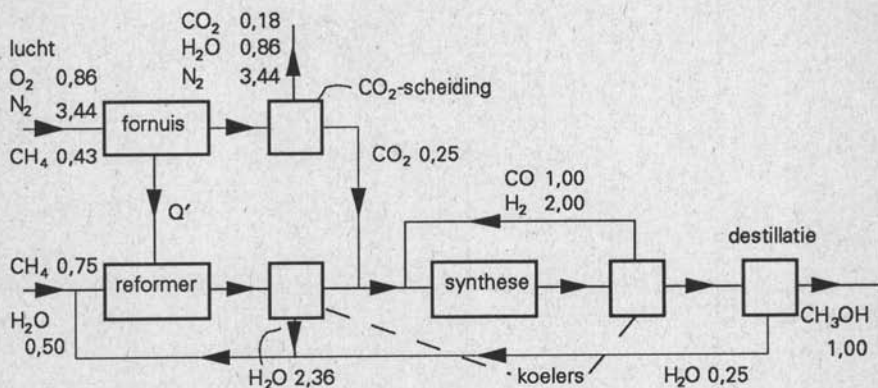
Schema 3.9. De voeding van de synthese-reactor.

Alle stromen

In schema 3.10 staan alle stromen die wij hebben berekend. Ook zijn vast de stromen naar en van het fornuis ingetekend. Die bepalen wij in het volgende hoofdstuk. Achter de synthesereactor is een stap toegevoegd voor de scheiding van water en methanol. De waterstromen uit het proces kunnen terug naar de voeding van de reformer.

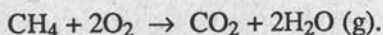
Vraag 3.10. Kijk nog even terug op bladzijde 15 hoe we begonnen. Beantwoord dan:

- Waarvoor dient de scheiding achter de synthesereactor? En de terugvoer?
- Er is nog een scheiding achter de synthesereactor bijgekomen. Waar is deze voor nodig?
- Waarom is maar $0,75 \text{ kmol CH}_4$ nodig in de reformervoeding voor $1 \text{ kmol CH}_3\text{OH/s}$?
- Waarom wordt er CO_2 bij de voeding van de synthesereactor gevoegd?
- Waarom wordt er maar $0,5 \text{ kmol H}_2\text{O/s}$ gevoegd bij de $0,75 \text{ kmol CH}_4/\text{s}$ in de reformer?



Schema 3.10. Het processchema met de stromen.

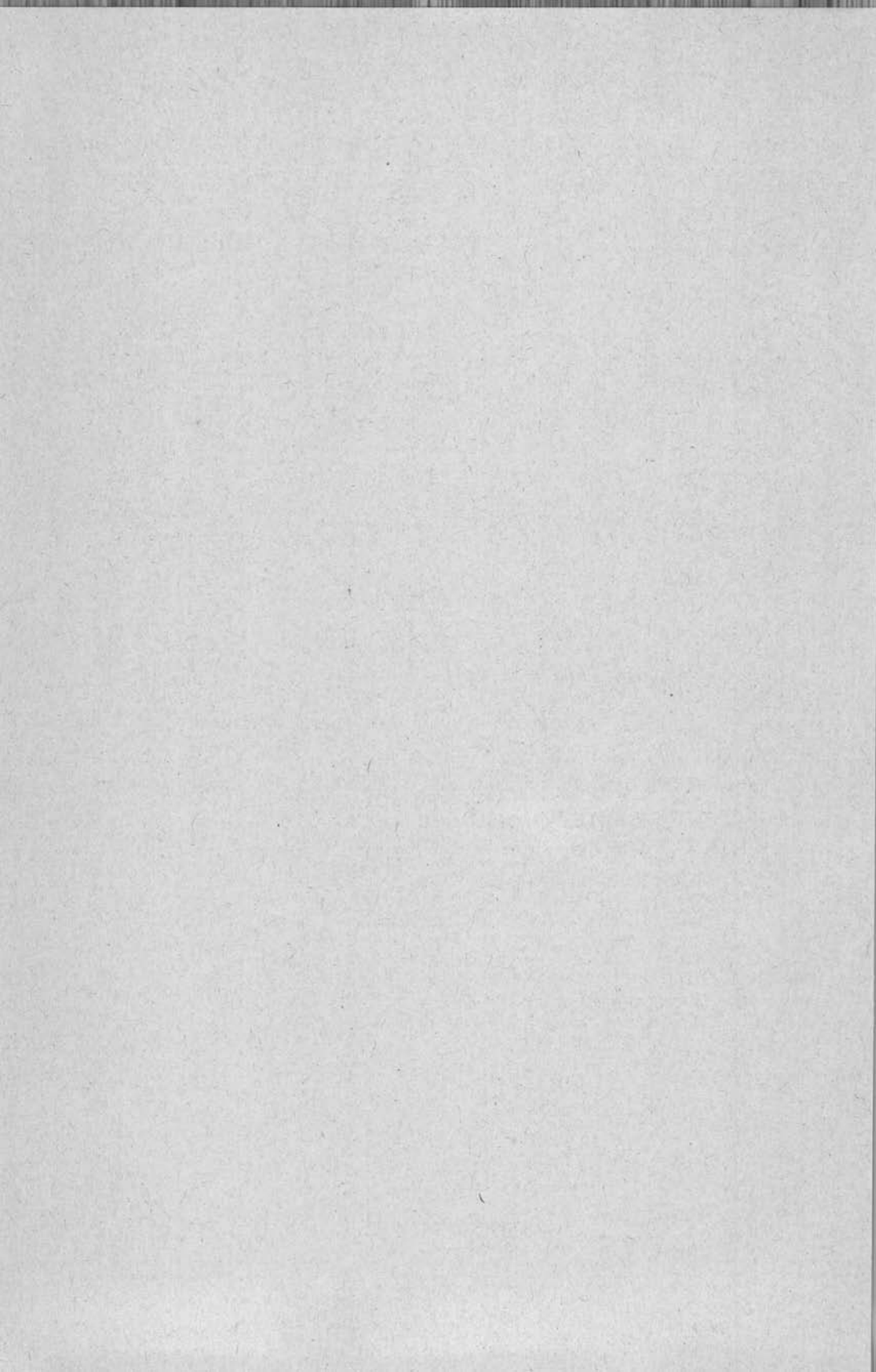
f. Het fornuis zou ook gestookt kunnen worden met CH₄ en zuiver O₂. Dat levert:



Dit zou direct aan de methanolreactor kunnen worden toegevoegd, zonder scheiding. Waarom wordt dit niet gedaan?

Het geheel is sinds het begin wel ingewikkelder geworden. Maar wij hebben nu de volgende zaken voor elkaar:

- de grondstoffen die wij gebruiken zijn gemakkelijker te krijgen; we gebruiken aardgas, water en lucht,
- er zijn geen bijproducten (behalve CO₂, dat zo de lucht in kan, en sporen hogere koolwaterstoffen).

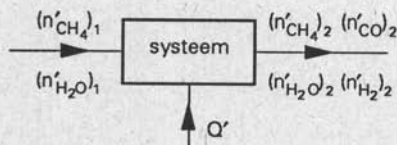


4. De energiehuishouding

Het doel van ons proces is het omzetten van een brandstof (CH_4) in een andere brandstof (CH_3OH). Wij willen zo weinig mogelijk aardgas gebruiken voor een gegeven hoeveelheid methanol. Een van de bijdragen aan het CH_4 -verbruik is al bekend: de stroom door de reactoren. Er is echter in de reactoren veel energie nodig voor het opwarmen en verplaatsen van de stromen. Dat kost ook brandstof. In dit hoofdstuk gaan wij na hoeveel brandstof nodig is en op welke manieren het brandstofverbruik te beperken is.

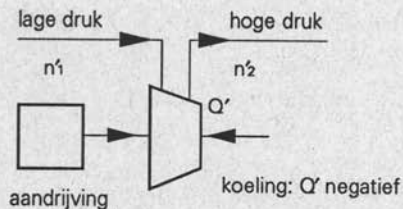
Systemen

In het vorige hoofdstuk hebben wij al kennis gemaakt met een aantal systemen. Een systeem is bijvoorbeeld een reformerreactor (het zou ook een hele fabriek kunnen zijn). Bij het systeem moet aangegeven kunnen worden wat de grenzen zijn en wat er in en uit gaat.



Schema 4.1. Voorbeeld van een systeem: de reformer.

In de reactor vinden omzettingen plaats (zie schema 4.1). De stromen in (bijvoorbeeld $(n'_{\text{H}_2\text{O}})_1$) en uit (bijvoorbeeld $(n'_{\text{H}_2\text{O}})_2$) zijn niet gelijk. Maar zij veranderen niet in de tijd; de reactor is stationair. Wij voeren een warmtestroom Q' toe; deze toegevoegde stroom wordt positief gerekend.



Schema 4.2. Een compressor.

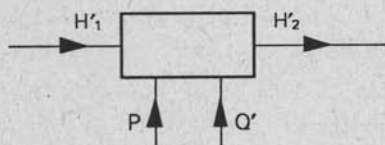
Als tweede voorbeeld een compressor (schema 4.2). Een compressor is een gaspomp; hij brengt gas van een lage naar een hoge druk. In de compressor zijn er geen chemische omzettingen. Ook dit systeem is stationair. Daarom zijn n'_1

en n_2' gelijk. Aan de compressor voeren wij een aandrijfvermogen P toe. Omdat hij wordt toegevoerd rekenen wij hem positief.

Een compressor kan zeer heet worden. Dan kan het nodig zijn om hem te koelen. De 'toegevoegde' warmtestroom Q is dan negatief.

Beide systemen zijn open: er stromen stoffen in en uit. Dit is in tegenstelling tot veel systemen in het laboratorium. Daar wordt dikwijls wel warmte of roervermogen toegevoerd aan 'potjes', maar na het vullen geen stoffen meer.

De wet van behoud van energie



Schema 4.3. Een open stationair systeem.

Voor een open stationair systeem luidt de wet van behoud van energie:

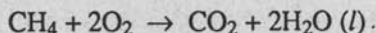
$$H'_2 - H'_1 = P + Q' \quad (4.1)$$

In woorden: er is een verschil tussen de uitgaande (H'_2) en ingaande (H'_1) enthalpiestromen. Dat verschil is gelijk aan de som van het toegevoerde vermogen en de warmtestroom naar het systeem. In deze wet zijn de kinetische en potentiële energie van de in- en uitgaande stromen verwaarloosd. In installaties als een methanolfabriek zijn die zeer klein.

Deze wet wordt hier niet afgeleid. Dat zou te veel tijd kosten. Wij gaan hem gewoon gebruiken. Daarvoor is wel nodig dat wij overweg kunnen met enthalpieën. Daarom eerst iets daarover.

Reactie- en chemische enthalpie

Beschouw de reactie



Wij laten deze plaats vinden in een gesloten cylinder met een zuiger. Vooraf is de temperatuur 298 K en de druk p_0 . Na afloop van de reactie koelen wij de cylinder tot 298 K en brengen de druk weer op p_0 met de zuiger.

De warmte die wij moeten toevoeren aan dit gesloten systeem bij constante druk is de enthalpieverandering. Omdat wij warmte afvoeren is de enthalpieverandering van het systeem hier negatief.

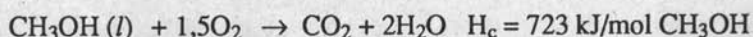
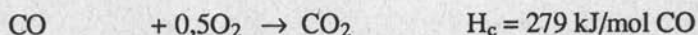
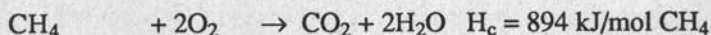
$$\Delta H_r = -894 \text{ kJ/mol CH}_4$$

Deze enthalpieverandering bij constante temperatuur staat bekend als de reactie-enthalpie.

De enthalpie van de reactanten (CH_4 en 2O_2) is dus hoger dan die van de produkten en wel met $+894 \text{ kJ/mol CH}_4$. Verderop hebben wij enthalpieverschillen nodig. De absolute waarde van de enthalpie is niet interessant. Daarom is het gebruikelijk de enthalpie van zo'n verbrandingsreactie toe te kennen aan de brandstof (hier CH_4). Wij zeggen hier dat methaan een chemische enthalpie heeft:

$$H_c = +894 \text{ kJ/mol CH}_4.$$

De chemische enthalpieën die wij in onze methanolfabriek nodig hebben zijn:



Temperatuur- en verdampingsenthalpie

Neem een mol water bij $T_0 = 298 \text{ K}$. Als wij die opwarmen bij de omgevingsdruk p_0 dan moeten wij een hoeveelheid warmte toevoeren:

$$Q = c_p(T - T_0) \quad (4.2)$$

Daarin is

Q de hoeveelheid warmte (J)

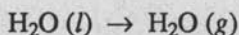
c_p de molaire warmtecapaciteit (J/mol/K)

T de temperatuur (K)

Voor vloeibaar water is de molaire warmtecapaciteit 75 J/mol/K . Voor de meeste gassen ligt deze rond 40 J/mol/K . Deze warmtetoevoer betekent een enthalpietoeename van het water. Deze wordt de voelbare- of temperatuur-enthalpie genoemd:

$$H_T = c_p(T - T_0) \quad (4.3)$$

Bij 373 K zal het water gaan verdampen:



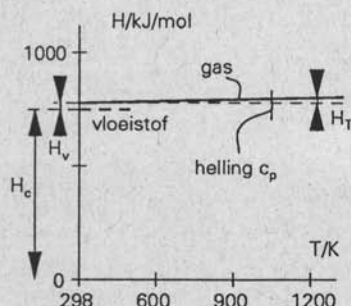
Ook daar is warmte voor nodig. De enthalpieverandering ofwel de verdampingswarmte heeft hier het symbool H_v . Voor water bij 373 K is deze 40 kJ/mol. Bij 273 K is deze 44 kJ/mol.

De enthalpie van een stof is de som van de chemische-, de temperatuur- en de verdampingsenthalpie:

$$H = H_c + H_T + H_v \quad (4.4)$$

Voor de stoffen waar wij hier mee te maken hebben staan deze waarden in tabel 1, in de bijlagen.

Vraag 4.1. In figuur 4.1 staat de enthalpie van methanol als functie van de temperatuur. Te zien is dat de chemische enthalpie groot is tegenover de verdampings- en temperatuurenthalpie. Deze figuur is samengesteld met behulp van tabel 1. Maak ook zo'n figuur voor CH_4 en H_2O .



Figuur 4.1. De enthalpie van methanol.

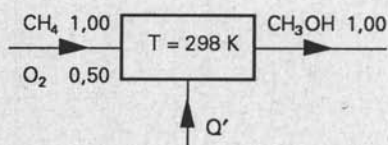
Ideale processen

Bij de verdere beschouwingen hier zijn de stromen in kmol/s en de energiestromen in MJ/s of MW (megawatt). Bedenk daarbij dat

$$1 \text{ J/mol} = 1 \text{ kJ/kmol}$$

$$1 \text{ kJ/mol} = 1 \text{ MJ/kmol}$$

In ons eerste voorbeeld bekijken we een denkbeeldig, ideaal proces voor methanol. Zowel de in- als de uitlaatstromen zijn op 298 K. Welke warmtestroom zou dit proces nodig hebben?



Schema 4.4. Ideaal methanolproces.

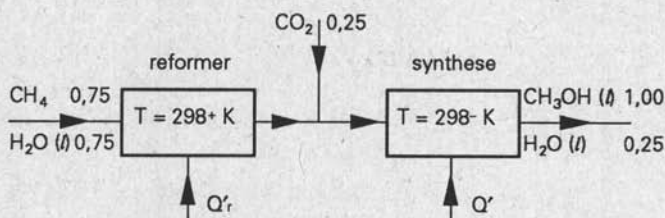
De enthalpiestromen zijn in een tabel onder te brengen:

	stof	n'	$\times H_c$	$\times H_T$	$\times H_v$
in	CH ₄	1,00	894	—	—
	O ₂	0,50	—	—	—
uit	CH ₃ OH	1,00	723	—	—

Er is geen toegevoerd vermogen; $P = 0$. Dan levert vergelijking (4.1):

$$Q' = 723 - 894 = -171$$

Het proces levert niet alleen methanol, maar ook warmte. Helaas is geen enkele manier bekend om dit ideaal te benaderen. Bij echte processen moet zelfs warmte worden toegevoerd. De hoofdreden is te vinden in het volgende (nog steeds denkbeeldige) proces.



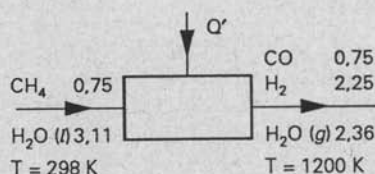
Schema 4.5. Een denkbeeldig methanolproces.

Vraag 4.2.

- Bereken de warmtestromen naar de reformer en de synthese.
- Beide reactoren werken vlak bij 298 K. De reformer er net boven, de synthese er net onder. Zou de warmteproductie van de ene reactor gebruikt kunnen worden in de andere?

De reformer

Nu de warmtetoevoer aan een echte reformer.

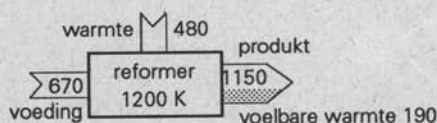


Schema 4.6. Warmtetoevoer aan een reformer.

	stof	n'	$\times H_c$	$\times H_T$	$\times H_v$
in	CH ₄	0,75	670,5	—	—
	H ₂ O (l)	3,11	—	—	—
uit	CO	0,75	209,25	27,06	—
	H ₂	2,25	639	81,18	—
	H ₂ O (g)	2,36	—	85,15	103,84

Dus $Q' = 1145,48 - 670,5 = 474,98$ MW.

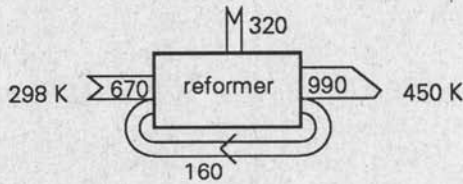
De energiestromen kunnen zichtbaar gemaakt worden in een 'Sankey-diagram'. Zij worden daarbij weergegeven met pijlen waarvan de breedte evenredig is met de stroom. (In het vervolg ronden wij de cijfers in de schema's af op tientallen, onze beschouwingen zijn geen grotere nauwkeurigheid waard).



Schema 4.7 Sankey-diagram van de reformer.

Vraag 4.3. Het produkt heeft de hoge temperatuur van 1200 K. Men kan daarmee de voeding voorwarmen, en warmte besparen. Dat gebeurt in een warmtewisselaar, waarover later meer. Bereken welke warmtestroom nodig is als het produkt de reformer verlaat op 500 K in plaats van op 1200 K. (Er veranderen maar drie termen in de tabel van enthalpiestromen).

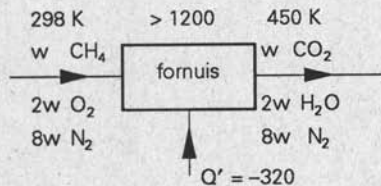
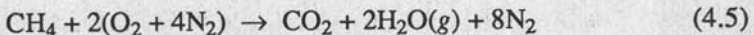
Wij rekenen verder met een uitlaattemperatuur van 450 K. De vereiste warmtestroom is dan 320 MW (schema 4.8). Een vergelijking met schema 4.7 laat zien dat wij 160 MW hebben teruggevoerd van het produkt naar de voeding.



Schema 4.8. Terugvoer via warmtewisselaar.

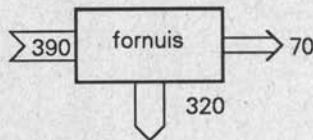
Het fornuis

De reformer wordt verwarmd met een fornuis. Daarin verbranden wij aardgas:



Schema 4.9. Het fornuis.

Ook hier worden de rookgassen afgekoeld tot 450 K. De warmtestroom $Q' = 320$ MW is bekend; de methaanstroom w nog niet. De wet van behoud van energie levert hier (na enig cijferen): $w = 0,433$. Het Sankey-diagram wordt:



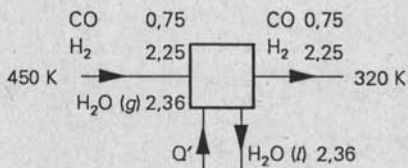
Schema 4.10. Sankey-diagram van het fornuis.

De compressor

De gasstromen uit de reformer staan in schema 4.11. De druk is 1 MPa en de temperatuur 450 K. Hiervan moet het CO en H₂ (samen met 0,25 CO₂) naar de synthesesreactor op 32 MPa. Deze grote drukverhoging wordt verzorgd door een compressor. Voor het gas de compressor ingaat zullen wij het eerst koelen tot 320 K (47 °C). Het water condenseert dan.

Vraag 4.4. Hoe groot is de warmtestroom naar de koeler?

Een druk van 32 MPa (316 atmosfeer!) is een zeer hoge druk. Er is een groot vermogen nodig om het gas op deze druk te brengen:



Schema 4.11. Koeling van de gasstromen uit de reformer.

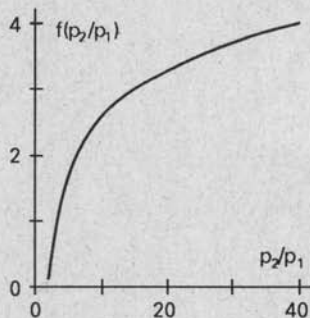
$$P = n'RT f(p_2/p_1) \quad (4.6)$$

Het vermogen P (kW) is evenredig met

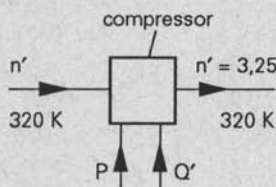
- de stroom n' (kmol/s),
- de gasconstante $R = 8,314$ kJ/kmol K,
- de temperatuur T (K),
- een functie van de verhouding van de uitlaat- (p_2) en inlaatdruk (p_1). Die functie staat in figuur 4.2.

Vraag 4.5.

- a. Bereken het vermogen nodig voor de aandrijfas van de compressor.
- b. Om de gasstroom op 320 K te houden moet de compressor gekoeld worden. Bereken de warmtestroom Q' .
- c. Noem redenen waarom wij de gasstroom in de compressor koud willen houden.



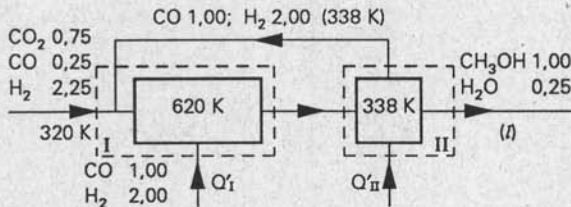
Figuur 4.2. De verhouding van de uitlaat- en de inlaatdruk.



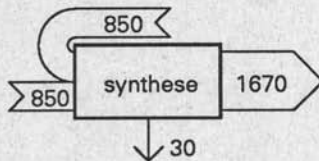
Schema 4.12. De compressor.

De synthese

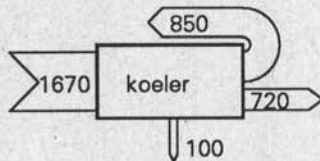
De stromen in de synthesesreactor en de koeler daarachter staan in schema 4.13. De Sankey-diagrammen zijn uitgewerkt in de schema's 4.14 en 4.15. Beide apparaten blijken gekoeld te moeten worden. Let op de enorme energie-inhoud van de gasterugvoer.



Schema 4.13. De stromen in de synthesesreactor en koeling.



Schema 4.14. Sankey-diagram van de synthese.



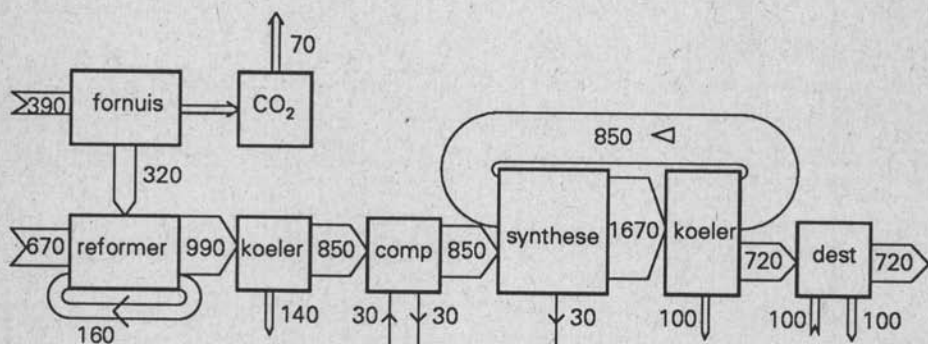
Schema 4.15. Sankey-diagram van de koeler.

Nevenapparatuur

Het warmteverbruik van de CO_2 -scheiding en de destillatie is goed te halen uit de verschillende koelstromen. Wij hebben ze verder niet meegenomen.

Alle energiestromen

Het totale plaatje staat in schema 4.16. Wij zien dat van de $(670 + 390)$ MW in de methaanvoeding er 720 terecht komen in chemische enthalpie van methanol. Dat betekent een rendement van $720/1060$ ofwel 68%. Met een beetje meer moeite is boven de 70% te komen.



Schema 4.16. Alle energiestromen.

5. Apparaten

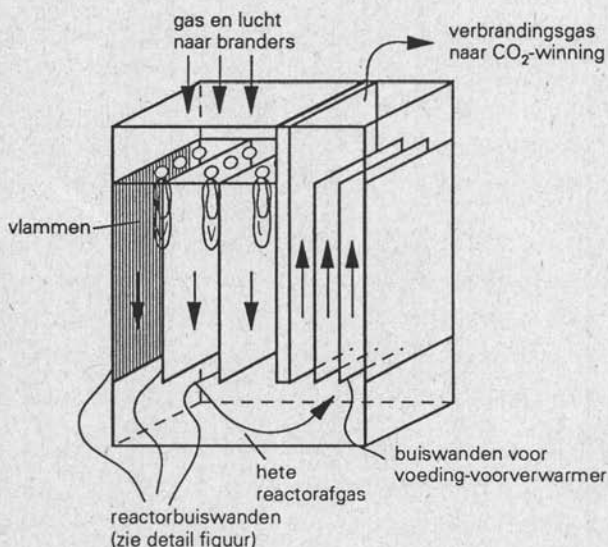
De stof- en de energiestromen zijn bekend. Nu worden de apparaten uit de fabriek bekeken:

- hoe ze werken,
- hoe ze eruit zien,
- hoe groot ze zijn.

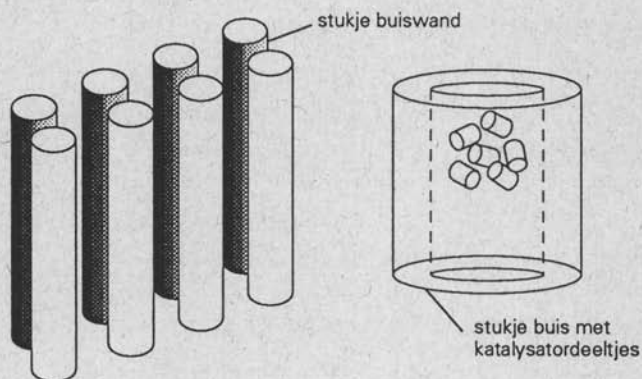
Wij beperken ons tot de grote trekken van de belangrijkste apparaten.

De reformer

De reformer is een combinatie van fornuis en een reactor. Het fornuis moet zorgen dat de reactor wordt opgewarmd tot 1200 K. Een veel toegepaste constructie is te zien in de figuren 5.1 en 5.2. Er moet daarbij gedacht worden aan een apparaat van de grootte van een flink flatgebouw (bijvoorbeeld $10 \times 20 \times 20$ m). Dat gebouw is opgedeeld door verticale schotten die bestaan uit rijen pijpen.



Figuur 5.1. Het reformerfornuis.



Figuur 5.2. De buiswand van de reformer.

In de kamers aan de linkerkant branden reusachtige vlammen. In de constructie zoals die is getekend branden de vlammen omlaag. Bij de vrij hoge gassnelheden in het apparaat is dat geen probleem.

De eigenlijke reactor wordt gevormd door de pijpwallen van de vlamkamers. Die pijpen zijn vrij dik (zeg 10 cm) en bevatten losgestorte katalysatordeeltjes. Methaan en waterdamp stromen daar met een grote snelheid doorheen en worden gedeeltelijk omgezet naar koolmonoxyde en waterstof. Deze reactorpijpen behoren tot de moeilijkste delen van de fabriek. Het is niet makkelijk om materialen en constructies te vinden die de druk, reactieomstandigheden en vooral de hoge temperatuur veilig kunnen weerstaan.

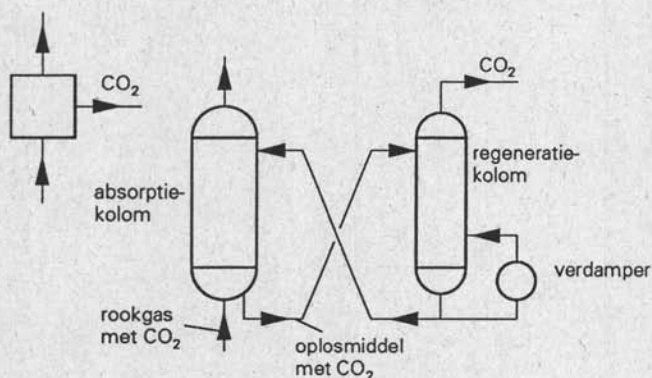
De verbrandingsgassen geven een belangrijk deel van hun warmte af aan de reactorpijpen. Toch zijn ze nog heel heet als ze de vlamkamers verlaten. Hun restwarmte is goed te gebruiken om de voeding van de reactor voor te warmen. Dit gebeurt in de pijpwallen van de kamers aan de rechterkant van het fornuis. De verbrandingsgassen stromen daar omhoog en koelen aanzienlijk af. Zij gaan door naar de kooldioxyde-winning (waarover straks meer).

Buiten het buizensysteem zijn wanden van vuurvaste steen, en de ophangconstructie van het fornuis. Voor de eenvoud zijn deze niet getekend, evenmin als de toe- en afvoerbuizen.

Vraag 5.1. De reactorpijpen zijn 10 m lang. Hun lineaire uitzettingscoëfficiënt bedraagt $20 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Hoeveel zetten zij uit bij het opstarten?

De CO₂-winning

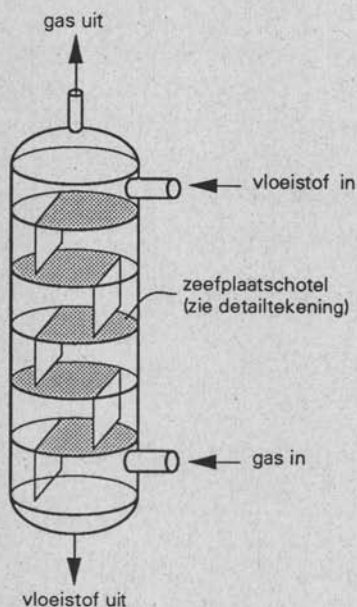
De schakeling van de CO₂-winning staat in schema 5.1. Na afkoelen gaan de verbrandingsgassen door een absorptie-'kolom'. Daar lost het CO₂ op in een waterige oplossing van een base. Deze oplossing wordt teruggepompt naar een tweede kolom voor regeneratie. Daar wordt het oplosmiddel verhit zodat het kooldioxyde eruit damp. Het CO₂-vrije oplosmiddel gaat — na koeling — terug naar de absorptiekolom. Het CO₂ gaat naar de voeding van de synthese-reactor.



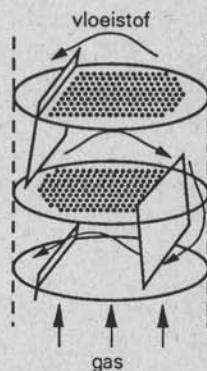
Schema 5.1. Schakeling van de CO₂-winning.

De constructie van de schotelkolommen voor de CO₂-winning staat in de figuren 5.3 en 5.4. Het zijn verticale cylindervan enkele meters diameter en een hoogte van bijvoorbeeld 20 meter. In de kolom zijn 'schotels' — horizontale platen met een groot aantal kleine gaten. Gas komt onderin de kolom binnen. Het spuit met een vrij grote snelheid door de gaten van de schotels omhoog. Het oplosmiddel wordt boven in de kolom gevoerd. Het stroomt over de schotel naar een valgoet die het omlaagvoert naar de volgende schotel.

Het gas blaast door de vloeistof. Dat geeft een wild spattend en schuimend mengsel waarin de twee stromen goed met elkaar in contact komen. Daar gaat CO₂ van het gas naar de vloeistof en omgekeerd. Door de schotels worden gas en vloeistof een aantal keren met elkaar in contact gebracht. Dat gebeurt in tegenstroom: het gas stroomt omhoog, de vloeistof omlaag. Daarmee is een hele goede scheiding te bereiken. In vraag 5.2 moet de werking hiervan uitgezocht worden. Daarvoor zijn een paar nieuwe begrippen nodig.



Figuur 5.3. Een schotelkom.



Figuur 5.4. Een zeefplaatshotel.

Wordt een gas met CO_2 erin in contact gebracht met een oplosmiddel dan gaat een deel van het CO_2 de vloeistof in. Tussen de concentraties in de vloeistof (c_l) en het gas (c_g) is er dan een verband:

$$c_g = Kc_l$$

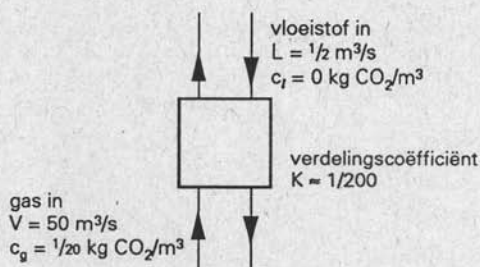
In een goed oplosmiddel is de verdelingscoëfficiënt K klein; er blijft dan weinig CO_2 in het gas. Is K groot dan blijft er juist weinig CO_2 in de vloeistof.

Door een schotel loopt een stroom V (m^3/s) aan gas en L (m^3/s) aan vloeistof. CO_2 dat met de twee stromen binnenkomt verdeelt zich over de uitgaande stromen ($c_g = Kc_l$). De uitgaande CO_2 -stromen verhouden zich dan als:

$$\frac{\text{CO}_2 \text{ in vloeistof}}{\text{CO}_2 \text{ in gas}} = \frac{Lc_l}{Vc_g} = \frac{L}{KV} = A \quad (5.2)$$

Deze verhouding heet de absorptiefactor.

Vraag 5.2. Wij bekijken eerst een scheiding waarbij gas en oplosmiddel één keer in contact worden gebracht (schema 5.2).

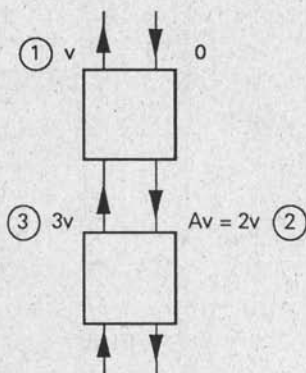


Schema 5.2. De scheiding.

Hoe groot is de verhouding van de CO_2 -stromen die de trap uitgaan? En hoe groot zijn de CO_2 -concentraties in de uitgaande stromen?

Vraag 5.3. De verhouding van de stromen was gelijk aan de absorptiefactor. Hier is $A = L/(KV) = 2$. Dus twee derde van het CO_2 wordt door het oplosmiddel meegenomen, één derde gaat met het gas mee. Dat verlies kan sterk verkleind worden door meer contacten tussen de stromen. In het volgende 'twee-traps'-systeem is het CO_2 -verlies v genoemd. De andere CO_2 -stromen van de bovenste trap zijn duidelijk (schema 5.3).

Bereken nu zelf de laatste twee stromen. Welk deel van het CO_2 wordt nu weggenomen?



Schema 5.3. De stromen van de bovenste twee trappen.

Het zal duidelijk zijn dat een kolom met veel trappen zoals in figuur 5.3 heel effectief kan absorberen.

In de regeneratiekolom moet juist CO_2 uit de vloeistof het gas in. Daarvoor is nodig dat de absorptiefactor A kleiner is dan 1. Dat wordt vooral bereikt door

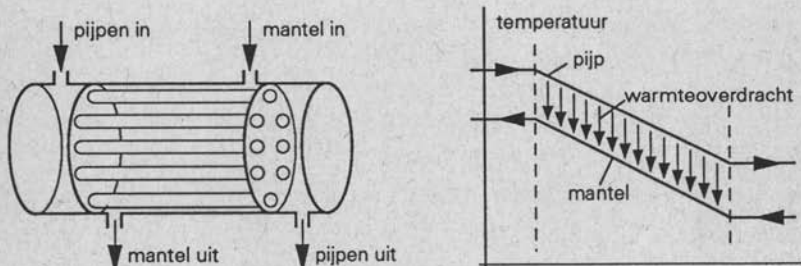
een hogere temperatuur. Het CO_2 wil dan liever het gas in en de verdelingscoëfficiënt is dan veel groter.

Warmtewisselaars

Op veel plaatsen in de fabriek moeten stromen worden

- opgewarmd of afgekoeld,
- gecondenseerd of verdampt.

Behalve in het fornuis gebeurt dat vooral in warmtewisselaars (figuur 5.5).

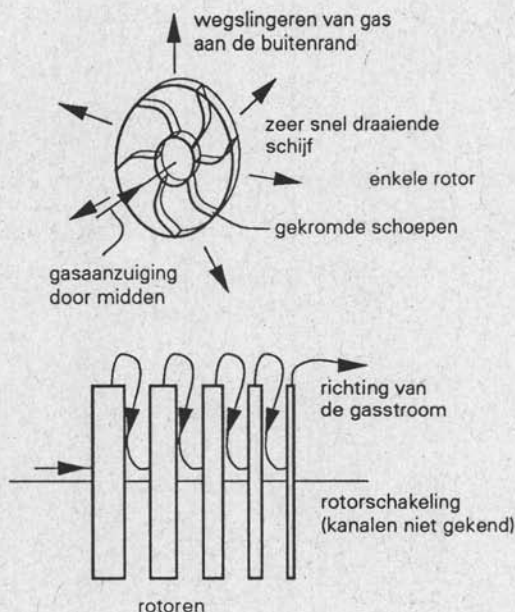


Figuur 5.5. Een warmtewisselaar.

Door een warmtewisselaar lopen twee stromen. Een wordt opgewarmd, de andere afgekoeld. De wisselaar bestaat uit een bundel pijpen en een buitenmantel. Eén stroom gaat door de pijpen, de andere door de mantel. Ze lopen meestal in tegenstroom — dat geeft een goede warmtewisseling. De werking lijkt op dat van de tegenstroomscheidingskolommen van de vorige paragraaf. Alleen wordt warmte overgedragen in plaats van CO_2 .

De compressor

De voeding van de synthesesereactor moet op een zeer hoge druk worden ingevoerd. Dat gebeurt met een centrifugaal compressor (figuur 5.6). In de compressor zijn rotoren die ronddraaien met een zeer hoge snelheid. Aan de omtrek is die 300 tot 400 m/s — in de buurt van de geluidssnelheid. (Een kleine en minder snelle uitgave van zo'n compressor is te vinden in elke stofzuiger.) De rotor zuigt gas aan door een opening langs de as. Hij slingert gas met een hoge druk weg aan zijn buitenrand.



Figuur 5.6. Een compressor (gaspomp).

Natuurlijk moeten de in- en uitlaat van de rotor gescheiden zijn. Het huis met de toe- en afvoerkanalen die daarvoor nodig zijn is niet getekend in de figuur. Een enkele rotor geeft maar een beperkte drukverhouding (minder dan een factor 2). Daarom moeten er meerdere achter elkaar geschakeld worden. Omdat de volumestromen bij hoge drukken kleiner worden zijn de laatste rotoren dunner dan de eerste.

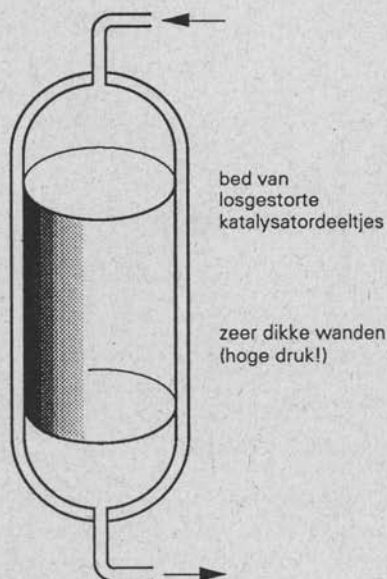
Een compressor is geen bijzonder groot apparaat. Wel moet hij stevig en zeer nauwkeurig worden gebouwd. De bouw van een goede compressor is een werktuigkundig hoogstandje, en het is een zeer duur apparaat.

Vraag 5.4. Hoeveel rotoren zijn er nodig om de druk van 1 op 32 MPa te brengen? Elke rotor geeft een drukverhoging van $1,4 (\sqrt{2})$ maal.

De aandrijving van de compressor gebeurt door een stoomturbine. Dat is het omgekeerde van een centrifugaalcompressor. De as draait door stoom door de rotoren te persen van een hoge naar een lage druk.

De synthesesereactor

Deze reactor kan vrij eenvoudig zijn. Een mogelijke constructie staat in figuur 5.7. De katalysator is in de vorm van losgestorte deeltjes in een cilindrisch vat. Het gas stroomt van boven naar beneden door het bed. De belangrijkste constructieve problemen liggen in de grootte van het vat en de zeer hoge druk. Daardoor zijn zeer zware wanden nodig.



Figuur 5.7. De synthesesereactor.

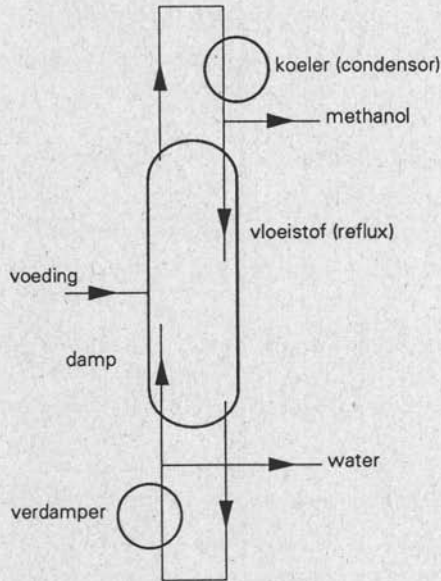
Het gas stroomt recht omlaag door de reactor. Daarbij worden CO en H_2 omgezet en neemt de temperatuur toe. Om de temperatuur in de hand te houden kan het katalysatorbed met een paar horizontale roosters worden opgedeeld. Tussen de bedden kan het gas dan weer naar buiten worden gebracht en daar gekoeld worden. Daarna gaat het weer door het volgende bed.

De methanol/waterscheiding

De laatste scheiding in onze fabriek is die van water en methanol. Dat doen wij door destillatie in een schotelkom (figuur 5.3).

Bij destillatie vormt zich een damp en een vloeistofstroom door verdampen en condenseren (schema 5.4). Vloeistof onderuit de kolom gaat een warmtewisselaar in (de verdamper) waar het wordt opgewarmd en gedeeltelijk verdampt.

Het gas stroomt door de schotels in de kolom omhoog. Gas uit de bovenste schotel wordt gekoeld zodat het condenseert. Een deel van deze vloeistof gaat terug de kolom in ('reflux').



Schema 5.4. Methanol-waterdestillatie.

Er is dus overal in de kolom een gasstroom omhoog en een vloeistofstroom omlaag. Methanol is vluchtiger dan water; het heeft een grotere verdelingscoëfficiënt. Nu zijn de omstandigheden in de kolom zo dat de absorptiefactor A van methanol kleiner is dan 1. Die van water is juist groter dan 1. Daarom wordt water in de vloeistofstroom geabsorbeerd en onderin de kolom geconcentreerd. Methanol wordt door de gasstroom meegenomen en bovenin geconcentreerd. Men kan bovenaan vrijwel zuivere methanol aftappen en onderaan het water. De voeding wordt ergens in het midden van de kolom ingevoerd.

Een belangrijke kostenpost bij destillatie is het energieverbruik. Een grote warmtestroom wordt toegevoerd aan de verdamer. Diezelfde stroom verlaat de koeler op een lagere temperatuur en is dan meestal nauwelijks nog bruikbaar.

Vraag 5.5. Op de bovenste schotel van de kolom bestaan vloeistof en damp vrijwel alleen uit methanol. Op de onderste schotel vrijwel alleen uit water. Als de druk in de kolom 1 atmosfeer is, wat zijn dan de temperaturen op deze schotels?

De fabriek

Voor een fabriek van deze omvang is een flink stuk terrein nodig (meerdere hectaren). Bij het opstellen van de apparaten moet aan een aantal zaken gedacht worden:

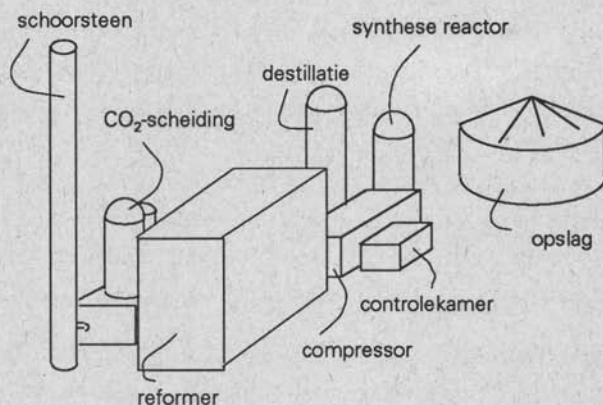
- de apparatuur moet toegankelijk zijn voor onderhoud,
- de verbindingen tussen de delen moeten niet te lang zijn,
- alles moet zo overzichtelijk mogelijk blijven.

Als er brand in zo'n installatie uitbreekt dan kan dat heel ernstig zijn. Daarom moeten alle installaties zo zijn dat:

- brandbare stoffen niet in de lucht vrij kunnen komen,
- nergens open vuur of vonken kunnen voorkomen (behalve in het fornuis natuurlijk),
- als er ooit brand mocht komen dat men er dan goed bij kan om te blussen.

In dit soort installaties zijn de veiligheidsmaatregelen zeer streng. Daarom komen grote ongelukken zelden voor.

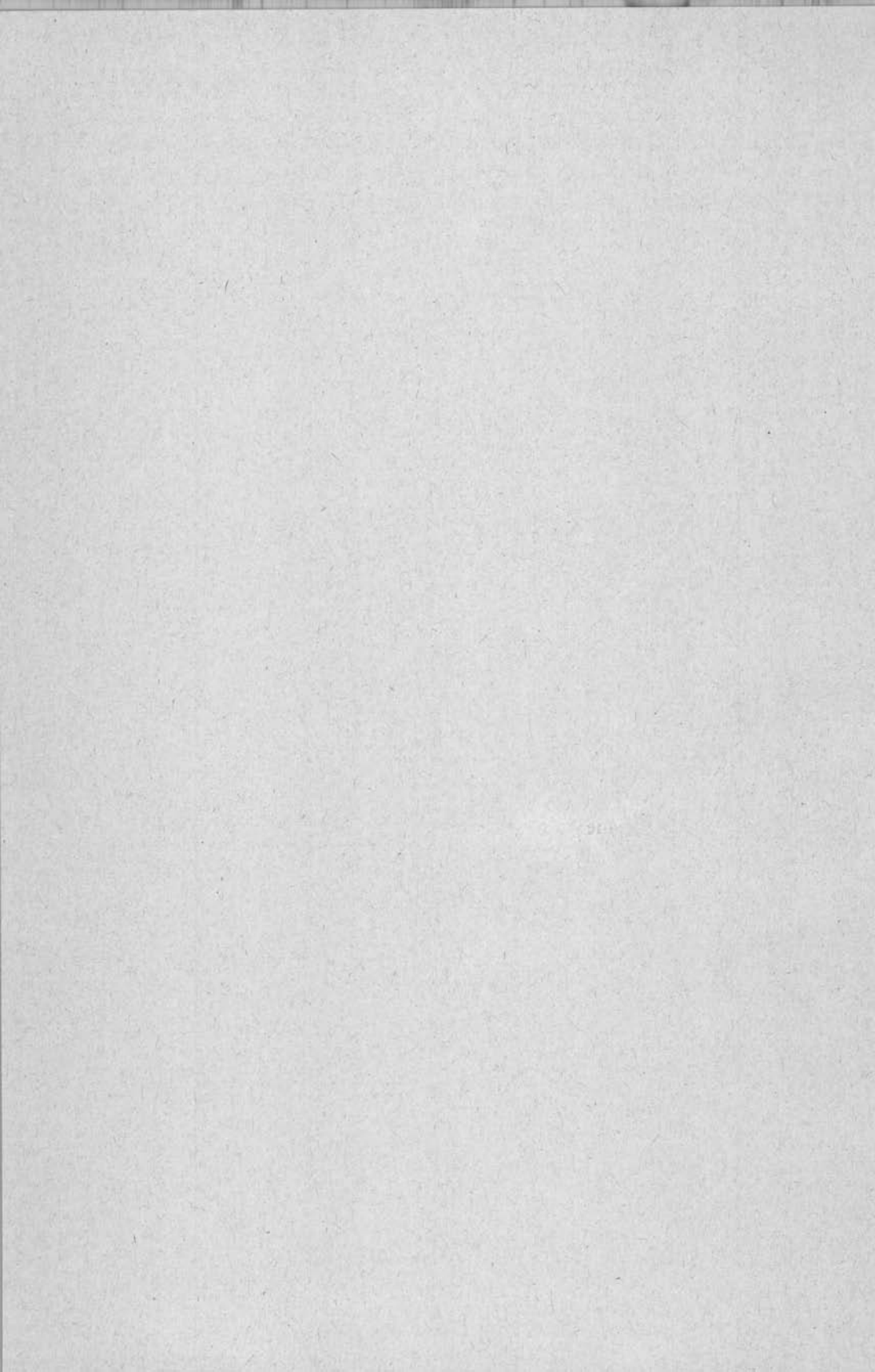
De fabriek zou er dan uit kunnen zien als in figuur 5.8. Hopelijk zijn inmiddels de verschillende installaties te herkennen. De enige installaties die niet besproken zijn, zijn de controlekamer en andere ruimtes voor het personeel, en de opslagvaten. Die laatste kunnen overigens enorme afmetingen hebben.



Figuur 5.8. De fabriek.

Voor het bouwen van zo'n fabriek zijn enkele jaren nodig. Bij de bouw zijn honderden mensen betrokken. Daarna komt het opstarten. Een spannende tijd, die weken, maar ook wel maanden kan duren. Alle apparaten moeten gepro-

beerd worden en op de juiste condities gebracht. Daarna komt de voeding erbij te staan — als het goed is voor een jaar of meer achter elkaar. Dan is het rustig — voor het bedrijven van de installaties zijn maar weinig mensen nodig. De fabriek loopt bijna uit zichzelf.



6. Kosten

De stof- en energiestromen in de fabriek zijn nu bekend, en ook welke apparaten nodig zijn en hoe groot zij worden. Nu kunnen wij de kosten van methanol bepalen.

Die kosten zijn in drie groepen te verdelen:

- die voor de fabriek zelf,
- die voor de grondstoffen,
- die voor het bedrijven van de fabriek.

De kosten van de fabriek hangen af van de grootte. Ze zijn daar echter niet mee evenredig. Voor een fabriek van 800 000 ton/jaar (de grootste die er is) bedraagt de investering 200 miljoen gulden. Voor een kleine fabriek van 100 000 ton/jaar is dat 50 miljoen gulden. (Zo'n voordeel van schaalvergroten is overal te zien: een groot pak wasmiddel is ook goedkoper per kilo). Van die investeringen moet elk jaar een bepaald percentage aan rente naar de geldschietters. Ook wordt een bepaald percentage 'afgeschreven': opzij gelegd om een nieuwe fabriek te kunnen bouwen als de oude versleten is.

De belangrijkste grondstofprijs bij een methanolfabriek is die van aardgas. De aardgasprijs is circa f 6,- per GJ (gigajoule = 10^9 J), ofwel 20 cent per m^3 .

Voor het bedrijven van de fabriek zijn belangrijke posten die van personeel, onderhoud, chemicalieën en vervanging van de katalysatoren. De personeelskosten zijn vrijwel onafhankelijk van de grootte van de fabriek. Voor een kleine fabriek zijn even veel mensen nodig als voor een grote. Onderhoud is een bepaald percentage van de investering. Chemicalieënverbruik en katalysatorvervanging zijn evenredig met de produktie.

Tenslotte moet een fabriek ook een zeker percentage winst op de investering maken, anders nam niemand de moeite om hem te bouwen.

Voor een fabriek van 100 000 ton/jaar zijn de kosten per ton methanol:

post	kosten (f)
aardgas	174,—
rente en afschrijving	25,—
loon	16,—
onderhoud	20,—
katalysatoren en chemicaliën	7,—
winst	<u>28,—</u>
totaal	242,—

De handelsprijs van methanol bedraagt ongeveer f 240,— per ton.

Vraag 6.1. Bepaal de kosten per ton methanol van een fabriek van 800 000 ton/jaar.

Vraag 6.2. Hoeveel procent duurder wordt methanol als aardgas tien procent in prijs stijgt?

7. Samenvatting

Dit boekje ging over industriële chemie. Dat omvat technieken voor het maken van grote hoeveelheden stoffen voor gebruik door iedereen. Industriële chemie is vooral een bezigheid van ingenieurs.

Als voorbeeld hebben wij de produktie van methanol genomen. Methanol is een vrij gewone vloeistof. Jaarlijks wordt er 18 Mt van gemaakt.

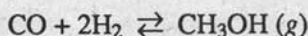
De belangrijkste toepassingen van methanol zijn:

- in de bereiding van thermohardende kunststoffen,
- in de bereiding van thermoplastische kunststoffen,
- in de bereiding van azijnzuur,
- als oplosmiddel,
- als brandstof.

Methanol kent ook zijn gevaren:

- het is giftig (MAC-waarde 200 ppm),
- het is zeer brandbaar,
- bij toepassing als brandstof ontstaan sporen van methanal. Die zijn hinderlijk en schadelijk.

Methanol wordt uit synthesesegas bereid met de reactie:



Het evenwicht ligt naar rechts bij lage temperaturen en hoge drukken.

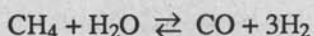
De methanolsynthese bestaat uit een vormings- en een afbraakreactie. Beide gaan sneller bij toenemende temperatuur, maar de snelheidstoename is het grootst bij de afbraak.

Om redelijke reactiesnelheden te krijgen zijn nodig:

- een katalysator,
- een hoge druk (30 MPa),
- een vrij hoge temperatuur (600 K).

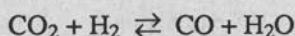
Belangrijke delen van het CO en H₂ worden dan niet omgezet. Methanol wordt gecondenseerd uit het produktgas; de CO en H₂ gaan terug naar de reactor.

De voeding van de methanolsynthese wordt gemaakt in een 'reformer' uit aardgas en stoom:



Dit evenwicht ligt naar rechts bij hoge temperaturen (1200 K) en lage drukken (1 MPa). De reactie is dan ook snel. Hij wordt uitgevoerd met veel stoom om een goede omzetting van het aardgas te krijgen. Stoom wordt dan uit het produktmengsel gecondenseerd.

De overmaat waterstof in het synthesesgas wordt gebruikt via de reactie:



Het CO_2 komt bijvoorbeeld uit het rookgas van het fornuis dat de reformer warm stookt.

Het energieverbruik bekijken we met de wet van behoud van energie. Voor een stationair systeem luidt die:

$$H'_2 - H'_1 = Q' + P$$

De enthalpiestromen daarin bevatten bijdragen van elke stof. Die zijn weer te splitsen in chemische-, temperatuur- en verdampingsenthalpie.

De reformerreactie heeft warmte nodig en vindt plaats bij een hoge temperatuur. De synthese levert warmte. Die is echter van een lage temperatuur en kan dus niet gebruikt worden in de reformer. Daarom wordt de reformer met een fornuis gestookt, daarin aardgas wordt verbrand.

Sommige warmtestromen kunnen gebruikt worden om voedingen op te warmen of hulpapparaten te laten werken. Daarmee wordt energie bespaard. Bij een goed ontworpen fabriek komt meer dan 70% van de chemische enthalpie van het aardgas in het methanol terecht.

Een mechanisch vermogen van enige omvang is alleen nodig voor de compressor. Die brengt het synthesesgas op de hoge druk die nodig is voor de methanol-synthese.

De belangrijkste apparaten in de fabriek zijn:

- reformer/fornuis,
- warmtewisselaars,

- CO₂-scheiding,
- compressor,
- synthesesereactor,
- destillatie.

De reformer bestaat uit buizen met katalysator die zijn opgehangen naast de vlammen van het fornuis.

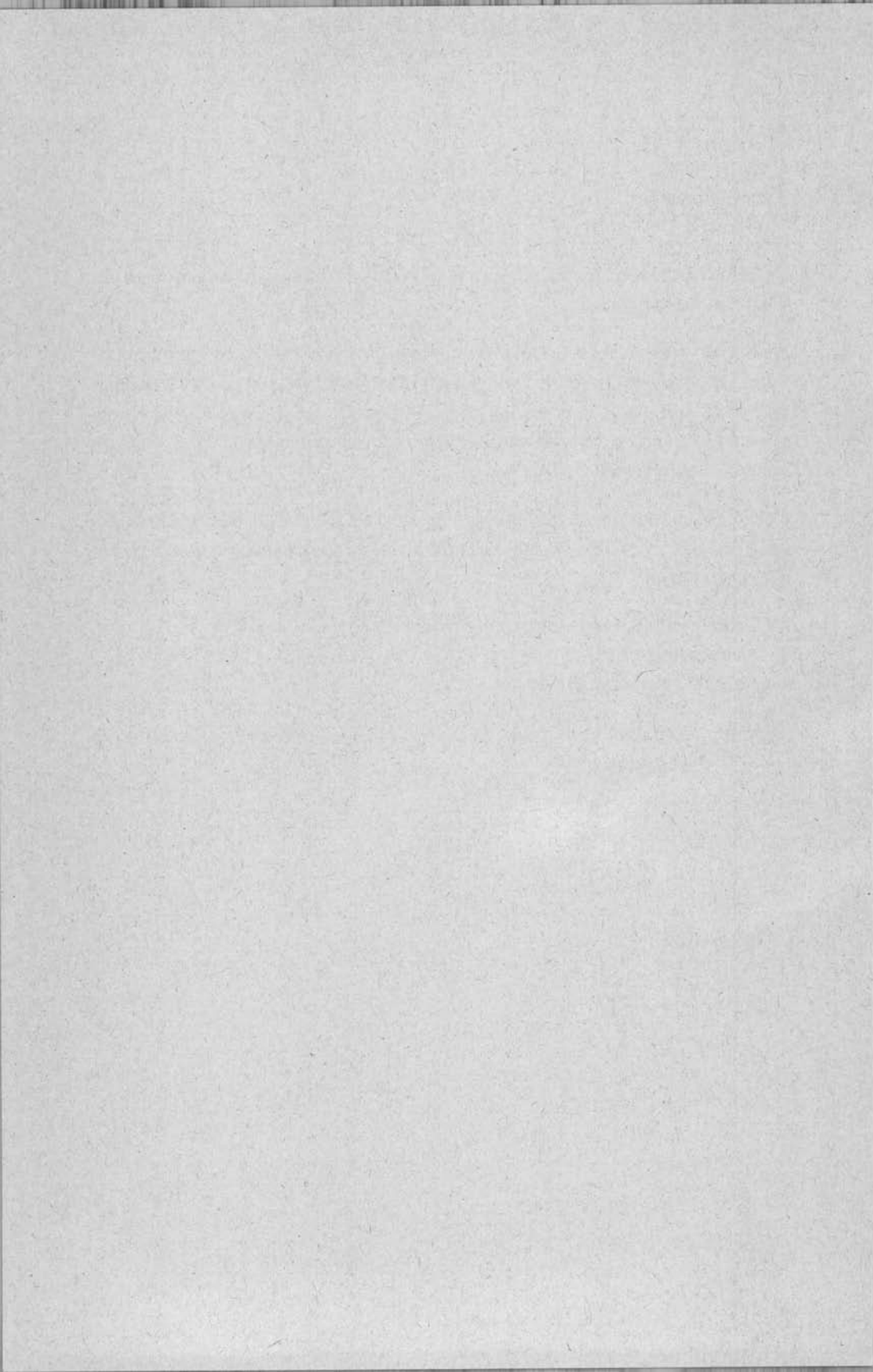
Zowel de CO₂-scheiding als de methanol/water-scheiding gebeurt in schotelkolommen. Daarin stroomt een gas omhoog (V) en een vloeistof omlaag (L). Elke stof heeft een verdelingscoëfficiënt K tussen gas en vloeistof. Afhankelijk van de waarde van KV/L wordt die stof onder- of bovenin de kolom geconcentreerd.

De apparaten moeten zo worden opgesteld dat de fabriek goed toegankelijk is voor onderhoud en (eventueel) brandbestrijding. Daarnaast moet de fabriek overzichtelijk zijn.

De kosten van methanol worden vooral bepaald door:

- de aardgasprijzen
- de kosten van de installatie.

De kosten voor het bedrijven van de fabriek (waaronder die van het personeel) zijn wat minder belangrijk.

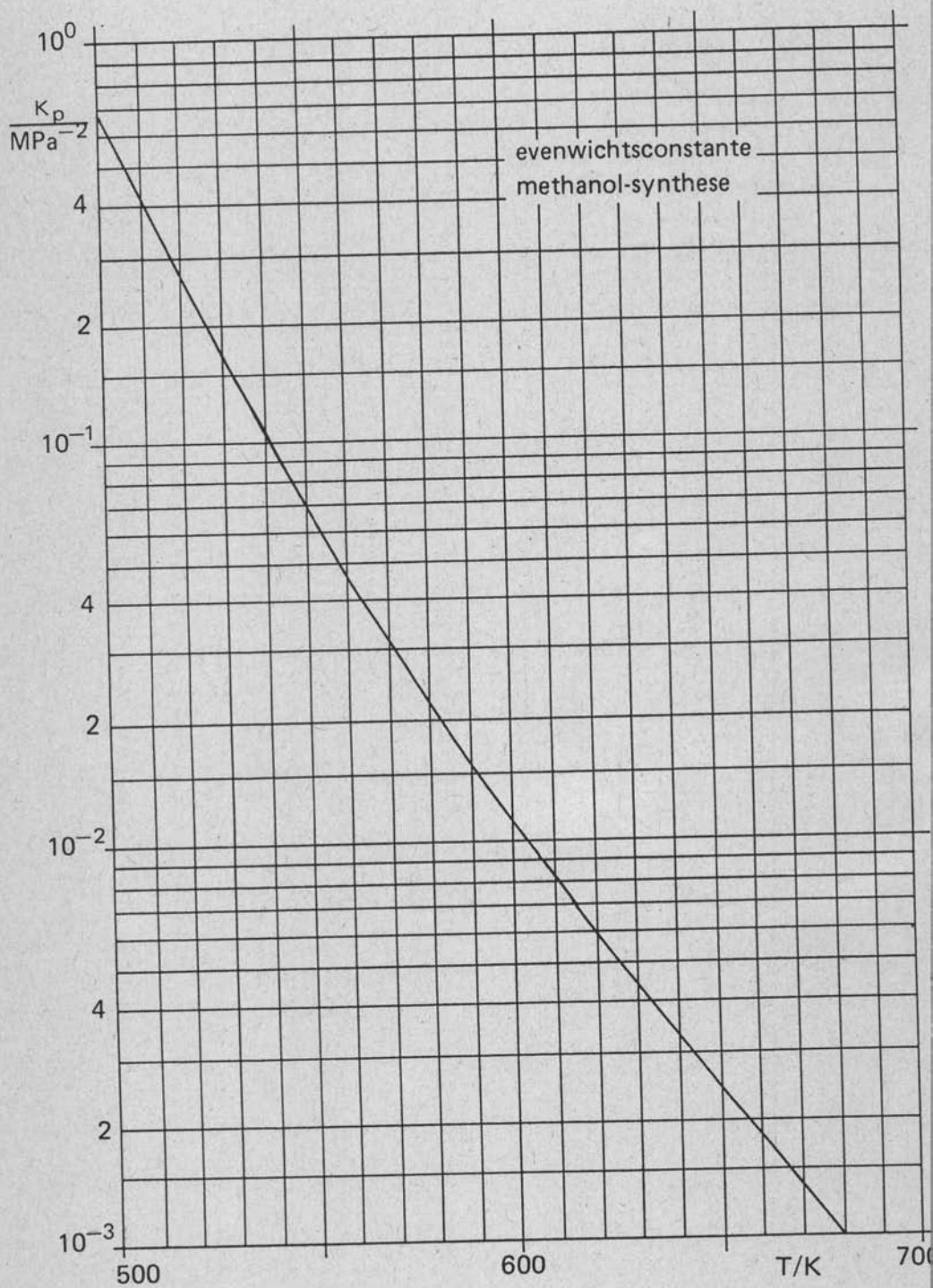


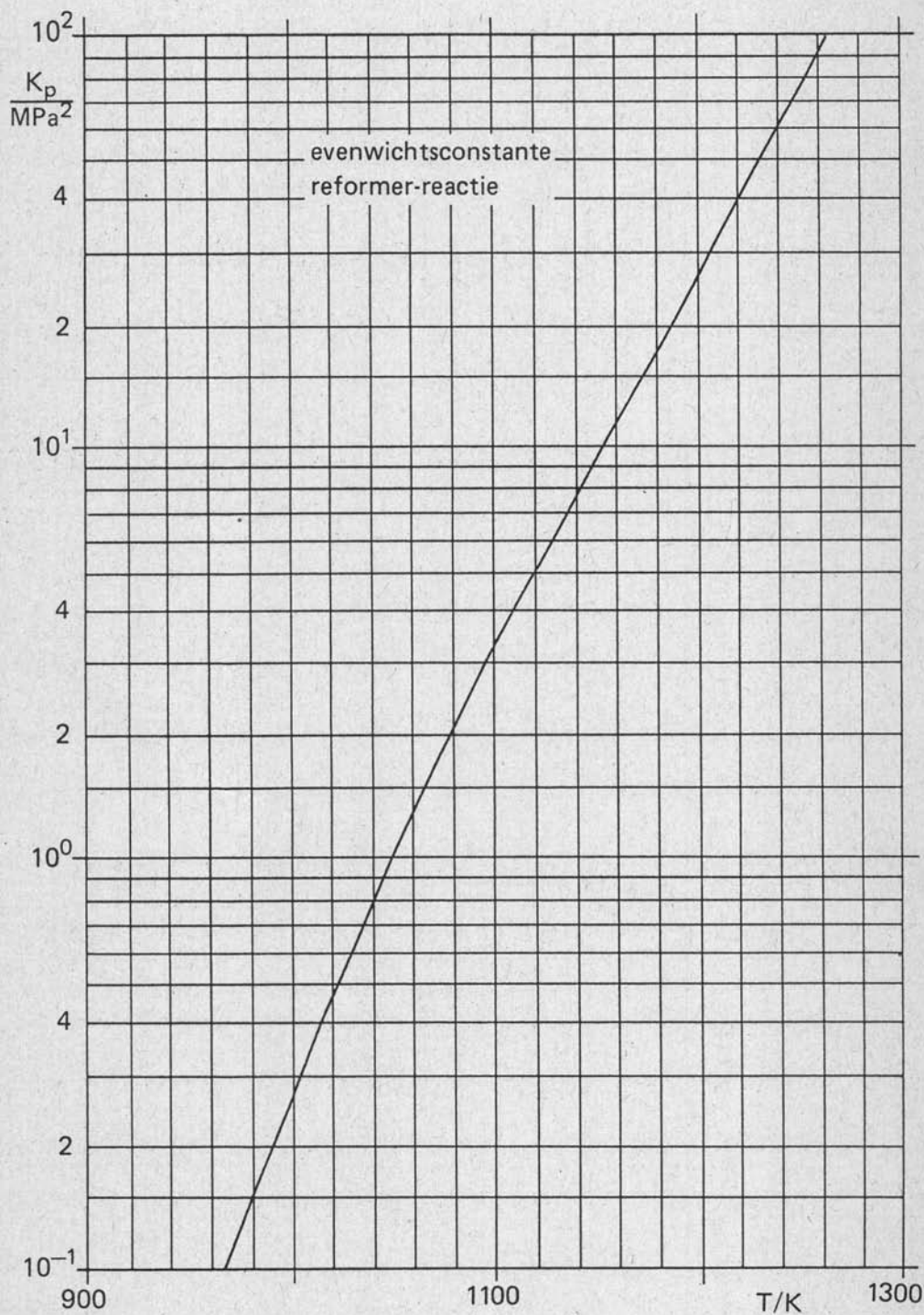
Bijlagen

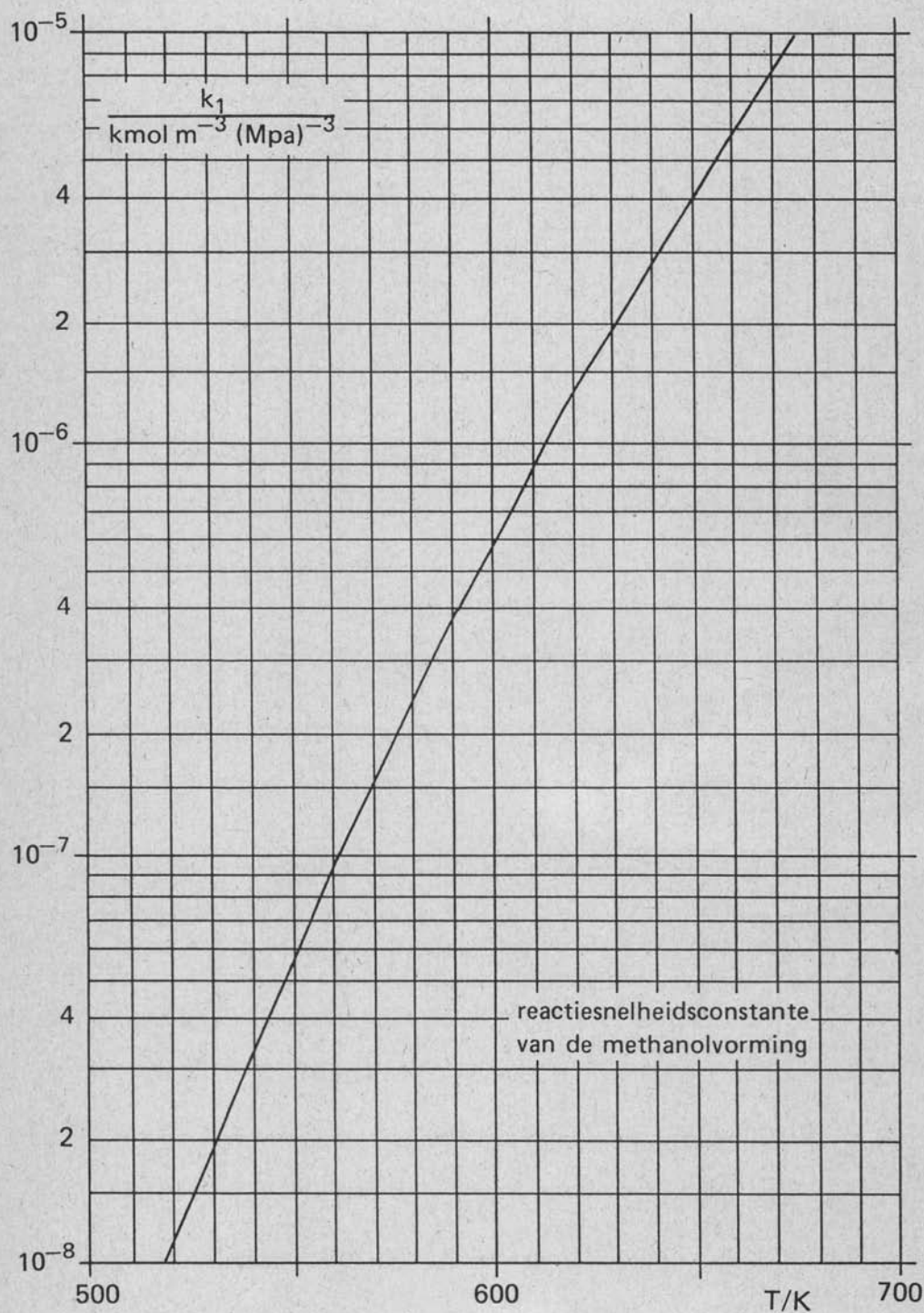
Deze bijlagen bevatten de bij de opdrachten benodigde gegevens:

- figuren met evenwichtsconstanten,
- de reactiesnelheidsconstante k_1 ,
- tabel 1 (enthalpieën).

De nauwkeurigheid van de gegevens is voldoende voor gebruik in dit boekje, voor andere doeleinden zijn de gegevens misschien minder goed te gebruiken.







Tabel 1. Enthalpieën van de stoffen in het methanolproces

T in K, H in kJ/mol (of MJ/kmol)

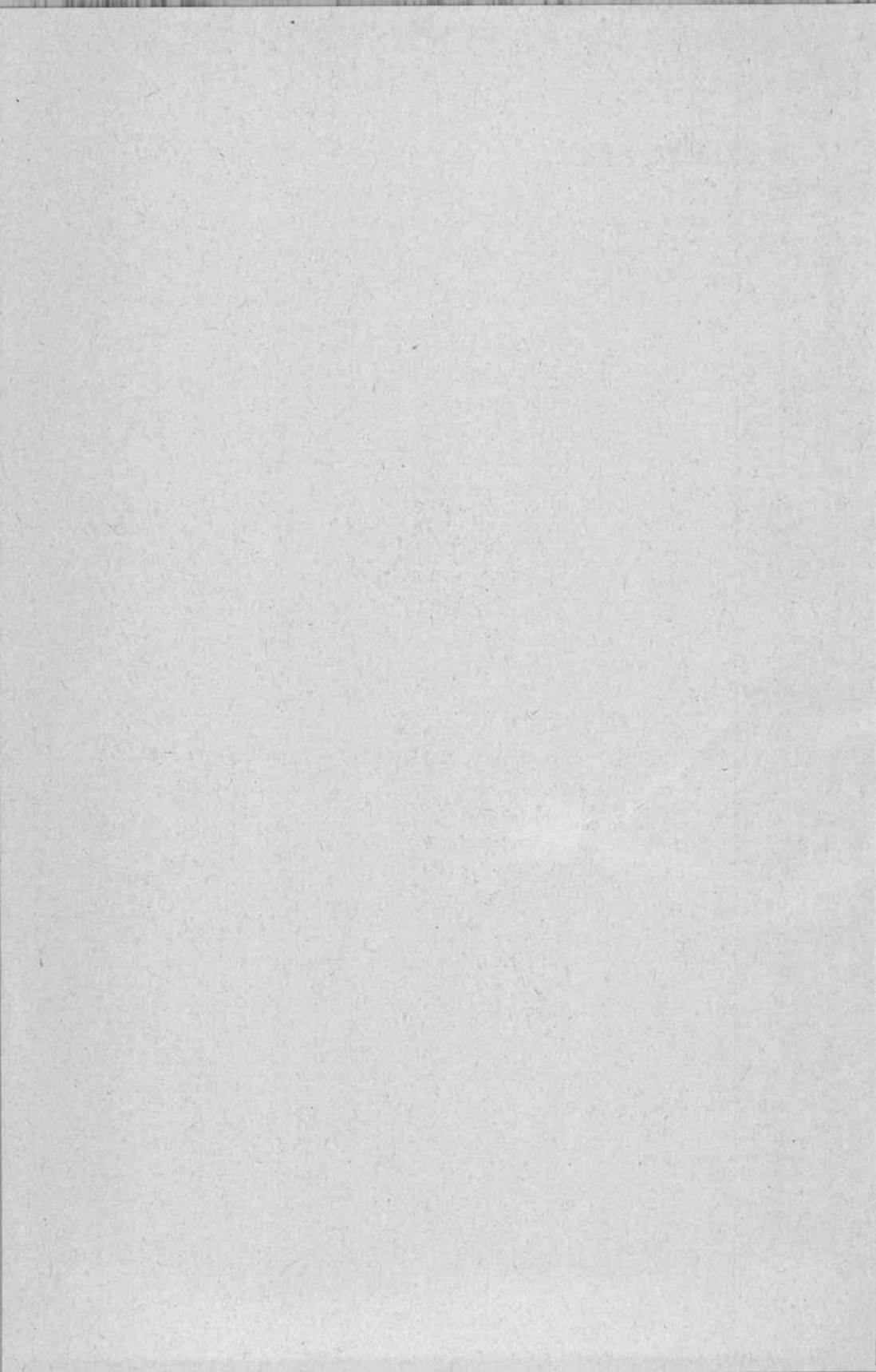
stof	H _c	H _T	H _v
CH ₃ OH (g)	723	0,04(T - 298)	37
CH ₃ OH (l)	723	0,04(T - 298)	—
CH ₄	894	0,04(T - 298)	—
CO	279	0,04(T - 298)	—
CO ₂	—	0,04(T - 298)	—
H ₂	284	0,04(T - 298)	—
H ₂ O (g)	—	0,04(T - 298)	44
H ₂ O (l)	—	0,04(T - 298)	—
N ₂	—	0,04(T - 298)	—
O ₂	—	0,04(T - 298)	—



Symbolen

Deze lijst bevat alleen die symbolen die op meerdere plaatsen worden gebruikt. Bij elk symbool staat een paginanummer waar meer informatie te vinden is.

symbool	betekenis	eenheid	pagina
A	absorptiefactor (KV/L)	—	43
c_p	molaire warmtecapaciteit	J/(mol·K)	30
H	molaire enthalpie	J/mol	30
H_c	chemische enthalpie	J/mol	30
H_T	temperatuur enthalpie	J/mol	30
H_v	verdampingsenthalpie	J/mol	30
H'	enthalpiestroom	J/s	28
K	verdelingscoëfficiënt	—	42
k	reactiesnelheidsconstante	verschillend	18
K_p	evenwichtsconstante	Pa ² of Pa ⁻²	16
L	vloeistofstroom	m ³ /s	43
n'	molstroom	mol/s	27
p	druk	Pa	16
p_i	partiaaldruk van stof i	Pa	16
p_0	omgevingsdruk (0,103 MPa)	Pa	
P	vermogen	J/s	27
Q	warmtestroom	J/s	27
r	reactiesnelheid	mol/m ³ /s	18
T	temperatuur	K	30
T_0	referentietemperatuur (298 K)	K	30
V	gasstroom	m ³ /s	43



REACTIEKINETIEK

samengesteld door dr.ir. G. Hakvoort,
dr.ir. M. Peereboom, prof.dr. J.J.F. Scholten
en dr.ir. J. Schram

De chemische reactiekinetiek is een zeer uitgebreid onderdeel van de chemie. Dit boek moet gezien worden als een inleiding in dat vak.

Het bevat de volgende hoofdstukken: wiskundige beschrijving van chemische reacties; kinetisch onderzoek naar de kengetallen van een reactie; theoretische berekening van de snelheid van een elementaire reactie; reacties in oplossing; radicaalreacties; heterogene katalyse (fotochemische reacties; polymerisatie reacties); algemene katalysetheorie en homogene katalyse; moderne experimentele methoden voor de bestudering van snelle reacties in oplossing; het ontwikkelen van reactiemodellen door middel van wiskundige modellen; statistische verwerking van de bij reactiekinetische metingen verkregen resultaten.

Verder bevat het boek een inleidend hoofdstuk, een appendix over enkele statistisch-thermodynamische begrippen, vele vraagstukken (met antwoorden) en een trefwoordenlijst.

255 pag., ISBN 90-6562-037-0 (1991)

SCHEIDINGSPROCESSEN

door prof.ir. J.A. Wesselingh en
ir. H.H. Kleizen

In dit boek wordt de aankomende ingenieur in de chemische technologie, de werktuigkunde of mijnbouwkunde geconfronteerd met scheidingstechnieken. Daarbij wordt enige kennis van de thermodynamica en de stromingsleer bekend verondersteld.

Aan de hand van concrete voorbeelden uit de scheidingsindustrie (absorptie, destillatie, extractie, zeewaterontzilting) wordt uiteengezet hoe aan dergelijke processen met een hulpfase kan worden gerekend en hoe de apparatuur in grote lijnen kan worden gedimensioneerd.

230 pag., ISBN 90-6562-099-0 (1992)

FYSISCHE TRANSPORTVERSCHIJNSELEN I

door dr.ir. L.P.B.M. Janssen,
prof. J.M. Smith MSc en dr.ir. E. Stammers

In deze handleiding zijn de volgende hoofdstukken opgenomen:

- inleiding tot de fysische transportverschijnselen en tot de beschrijving daarvan met drie behoudswetten;
- inwendige wrijving en elementen van technische stromingsleer;
- warmtegeleiding en elementen van technische warmteoverdracht;
- diffusie en elementen van technische stof-

overdracht.

176 pag., ISBN 90-6562-050-8 (1991)

FYSISCHE TRANSPORTVERSCHIJNSELEN

150 vraagstukken

verzameld door dr. R.F. Mudde en
dr.ir. E. Stammers

Dit boekje bevat oefenmateriaal bij het bestuderen van de basisstof Fysische Transportverschijnselen. Vooral door de vraagstukken in meerdere onderdelen te splitsen, wordt geprobeerd aan te geven dat een stapsgewijze aanpak, veelal gebaseerd op één of meer balansen, een bruikbaar recept is voor het oplossen.

72 pag., ISBN 90-6562-120-2 (1990)

FYSISCHE TRANSPORTVERSCHIJNSELEN II

door prof.ir. C.J. Hoogendoorn en
dr.ir. T.H. van der Meer

Warmte- en stoftransport worden in dit boek vooral wiskundig benaderd.

Aparte hoofdstukken worden gewijd aan de wiskundige methoden; daarna worden de fysische problemen besproken: transportproblemen in rustende media, impulstransport en diffusie en geleiding in stromende media.

214 pag., ISBN 90-6562-059-1 (1991)

TRANSPORT PHENOMENA DATA

COMPANION

door prof.dr.ir. L.P.B.M. Janssen en
dr.ir. M.M.C.G. Warmoeskerken

In dit boek is ernaar gestreefd een zodanige selectie van formules en tabellen op het terrein van de fysische technologie te presenteren, dat men hieruit voor het dagelijks gebruik kan putten.

Het boek bestaat uit vier delen. In het eerste, algemene, deel zijn gegevens ondergebracht variërend van het Griekse alfabet tot thermokoppels. Het tweede deel bevat veel gebruikte wiskunde. Algemene balansvergelijkingen, differentiëren in vector- en tensornotatie, Besselfuncties, Laplace transformaties, elementaire differentiaalvergelijkingen en nog vele andere behoren hiertoe.

Het derde deel is een compendium over fysische transportverschijnselen en bevat veel gegevens die in de vorm van grafieken zijn opgenomen. In het vierde deel wordt een keuze geboden uit de stoffeïenschappen, uiteenlopend van die van water en lucht tot die van een aantal voedingsstoffen.

Een uitvoerige index sluit het (Engelstalige) boek af.

168 pag., ISBN 90-6562-074-5 (gebonden)(1991)

VRAAGSTUKKEN CHEMISCHE REACTORKUNDE

door ir. C.M. van den Bleek en
dr.ir. A.W. Gerritsen

Deze verzameling vraagstukken is bedoeld als

ondersteuning en oefening bij het bestuderen van de beginselen der chemische reactor-kunde.

Ze is ontleend aan de tentamens die sinds maart 1977 aan de afdeling der Scheikundige Technologie door de auteurs zijn afgenomen. De vraagstukken zijn verdeeld over een aantal onderwerpen. Er is gepoogd een min of meer opklimmende moeilijkheidsgraad aan te houden.

De antwoorden op de vraagstukken zijn achterin het boekje opgenomen. Bovendien is van elk van de onderwerpen een karakteristiek vraagstuk nader, doch summier, uitgewerkt.

92 pag., ISBN 90-6562-022-2 (1989)

VAN AARDGAS NAAR METHANOL

door prof.ir. J.A. Wesselingh,
dr.ir. G.H. Lameris,
prof. drs. P.J. van den Berg en
prof.ir. A.G. Montfoort

Aan de hand van het voorbeeld van de methanolproductie laten de auteurs de chemicus in opleiding iets zien van de chemische- of procestechnologie. De hoofdstukjes gaan over methanol, stromen in de fabriek, de energiehuishouding, apparaten en kosten. De tekst is doorregen met veel illustraties en opgaven.

62 pag., ISBN 90-6562-081-8 (1992)

CAHIERS VOOR FYSISCHE CHEMIE

onder redactie van prof.dr. G. Frens

In een reeks van vijf beknopte cahiers over fysische chemie wordt de kennis samengevat die de student en de ingenieur in de praktijk (tijdens een onderzoek, of in een productieproces) bij de hand moet hebben. Intussen zijn verschenen:

Cahier no.1: Oplossingen, met hoofdstukken over: Een ideaal gas • Oplossingen • Elektrolyt-oplossingen • Sterke elektrolyten.

24 pag., ISBN 90-6562-100-8 (1991)

Cahier no. 2: Colloïden, met hoofdstukken over: Oppervlaktetension • Disperse systemen • De D.L.V.O. theorie • Colloidchemie.

28 pag., ISBN 90-6562-101-6 (1991)

Cahier no. 3: Polymeren, met hoofdstukken over: Ketenmodellen • Kluwenmoleculen • Lichtverstrooiing • Niet-idealiteit • De Flory-Hugginstheorie • Polymeerkunde.

28 pag., ISBN 90-6562-102-4 (1991)

Cahier no. 4: Reactiekinetiek, met hoofdstukken over: Chemische reacties • Formele kinetiek • Thermochemische kinetiek • Theoretische snelheid van een reactie • "Transition state theory" • Oplossingen van reactanten •

Reactienetwerken • Katalyse en katalysatoren

44 pag., ISBN 90-6562-102-4 (1992)

RRGRAPH

Stichting Reactor Research

RRGRAPH is een speciaal voor gebruik in een wetenschappelijke omgeving ontwikkeld programma voor het verwerken van meetgegevens in grafieken en tabellen. Het uitzetten van punten x, y in een grafiek, de verzameling punten te 'smoothen' en het trekken van een (al dan niet ge-smooth-de lijn) door de verzameling, het weergeven van de grenzen van het 95%-betrouwbaarheidsgebied, is met dit menugestuurde pakket eenvoudig mogelijk. Men kan bovendien met RRGRAPH een functie $y = f(x)$ interactief inlezen en tekenen.

De mogelijkheden die het pakket verder biedt zijn het 'rescalen' van de puntenverzameling, het gebruiken van lineaire of logaritmische assen, het bepalen van de eerste en tweede afgeleiden aan en het oppervlak onder de 'ge-spline-de' curve, het interpoleren in 'beide richtingen', het inlezen van SYMPHONY- en LOTUS.PRN-files, het voorzien van de grafieken van tekst, symbolen e.d. en het 'over elkaar heen leggen' van meer grafieken.

Het programma werkt op IBM-PC compatieles en kan gebruik maken van CGA-kaart, Herculeskaart, AT&T-kaart, EGA-kaart en VGA-kaart; uitvoer vindt plaats via Epson- of HPLaserjet-compatibele printer.

ISBN 90-6562-104-0 (1991)

DELFTSE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ, Postbus
2851, 2601 CW Delft, telefoon/telefax 015-
123725.