

**FVO Nr.**

**3110**

**Fabrieksvoorontwerp**  
**Vakgroep Chemische Procestechologie**

---

***Onderwerp***

Ontwerp van een methanolfabriek  
met behulp van een  
Bead String Reactor

***Auteurs***

***Telefoon***

V. van Asperen	071-762223
A. Chin Joe	015-145067
R.A. Hornstra	015-563932
Z. Xu	015-569765

***Keywords***

Bead String Reactor, Methanol Synthese, Reforming,  
Partiële Oxidatie

**Datum opdracht** : 06-09-1994

**Datum verslag** : 16-01-1995

## **FVO Nr. 3110**

Ontwerp van een methanolfabriek met behulp van een bead string reactor

Auteurs:

Victor van Asperen  
Ajiet Chin Joe  
Ritsaert A. Hornstra  
Zhuo Xu

Begeleiders:

Ir. H.P. Calis  
K. Takács  
Prof.ir. C.M. van den Bleek

## Samenvatting

In dit fabrieksvoorontwerp is een fabriek ontworpen voor de produktie van methanol met behulp van de kort geleden ontworpen reactor, de bead string reactor, als reformer. Deze reactor is een lage drukval reactor en wordt elektrisch opgewarmd. Het is de bedoeling de economische rentabiliteit van dit methanolproduktieproces met de bead string reactor te bepalen en te vergelijken met een bestaand methanolproduktieproces, die de conventionele reformer (met fornuis) gebruikt. De conventionele reformer heeft ten opzichte van de bead string reactor een veel hogere drukval en een minder efficiënte energieoverdracht.

De fabriek bestaat uit drie stappen, namelijk de reforming, waar synthesegas uit aardgas wordt geproduceerd, de methanolsynthese die plaatsvindt in een buizenreactor en de zuivering van de ruwe methanol. Voor de modellering van de methanolsynthesestap is een lage druk proces gebruikt. Voor de reforming is daarentegen een relatief hoge druk gebruikt, waardoor tenslotte het hele proces rond dezelfde druk wordt bedreven, namelijk 40 bar. Hierdoor is er geen grote compressie nodig tussen de twee stappen in tegenstelling tot de bestaande fabrieken. Ook is er een partiële oxidatie stap gemodelleerd na de reforming in de bead string reactor, voor een meer zuivere synthesegasstroom en een lagere elektriciteitsconsumptie in de bead string reactor. Voor de zuivering is een flashvat en een destillatiekolom toegevoegd. Voor de modellering en simulatie is gebruik gemaakt van een zelfgeschreven programma in Borland C++ en van Chemcad III.]

Er zijn drie voedingsstromen, namelijk aardgas uit de bron bij West Sole, hoge druk stoom en zuurstof. Deze worden geleverd op de benodigde druk en temperatuur. De produkten zijn, naast methanol, waterstofgas (89.6 mol%) en lage druk stoom en worden verkocht. De overall koolstofconversie bedraagt 88.7 %, waarbij er 416 kton methanol per jaar wordt geproduceerd van de zuiverheid AA. Het streven om 400 kton per jaar te produceren is hiermee bereikt.

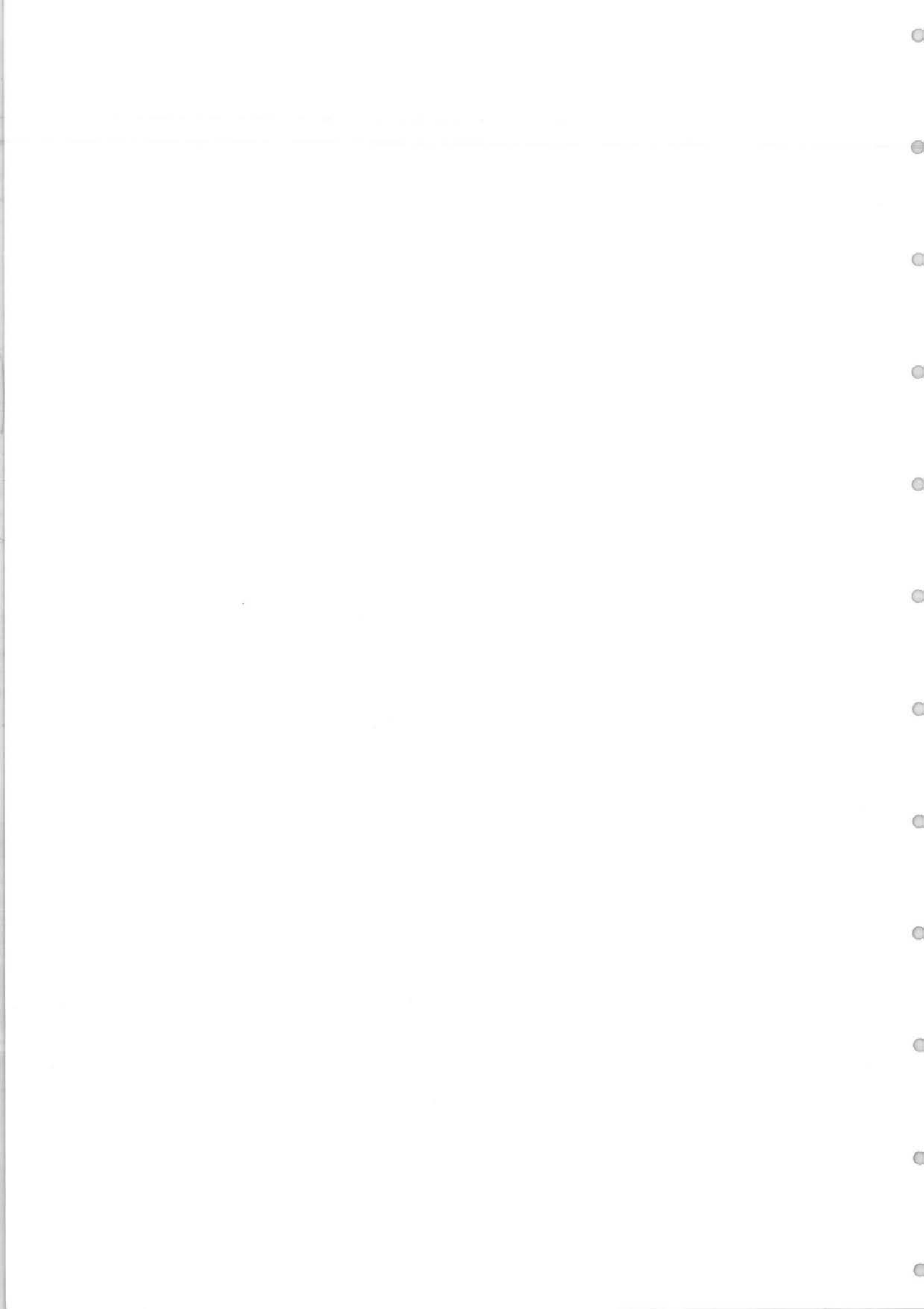
De warmtehuishouding van het proces is geïntegreerd en er wordt van de resterende laagwaardige warmte lage druk stoom gemaakt. Er is één extra externe warmtebron nodig voor de reboiler van de destillatiekolom.

De verschillende apparaten zijn standaard verkrijgbaar, met uitzondering van de reformer. De procescondities, de stromen en specificatie van het produkt methanol worden geregeld met behulp van eenvoudige, overzichtelijke en degelijke regelingen. De veiligheid van het proces is geanalyseerd; in bepaalde noodgevallen kan een shutdown nodig zijn.

---

De investeringen van het ontworpen proces zijn berekend met behulp van de methode van Taylor en die van Wilson en de produktkosten met een vereenvoudigd model uit de literatuur. Hieruit kan de economische rentabiliteit van het proces bepaald worden, welke minimaal is. De rentabiliteitsberekeningen zijn voor twee categorieën van de katalysatorprijs uitgevoerd, een hoge en een lage. De return of investment (ROI) bedraagt 7.25 % voor de hoge categorie en 10.3 % voor de lage bij de methanolmarktprijs van 270.48 hfl/ton. Er is uitgegaan van een bouwtijd van één en van twee jaar. De looptijd van de fabriek is 10 jaar en de rente bedraagt 8 %. De rentabiliteit is erg afhankelijk van de elektriciteitsprijs en bereikt het criterium (ROI = 10 %) al bij een prijsdaling van 6 % als de hoge prijs categorie wordt gehanteerd.

Het ontwerp voor methanolproductie met een bead string reactor als reformer is dus wel rendabel als er een goedkope elektrische energiebron beschikbaar is.



## Inhoudsopgave

1. Inleiding .....	1
2. Uitgangspunten .....	3
3. Processtructuur en flowsheet .....	8
3.1. De synthesegas productie .....	8
3.2. De methanolsynthese .....	9
3.3. De zuivering van de ruwe methanolstroom .....	10
3.4. Warmteïntegratie van het hele proces .....	10
4. Reactorontwerp .....	13
4.1. De H <sub>2</sub> S adsorptiekolom .....	13
4.2. De bead string reactor .....	15
4.3. De partiële oxidator .....	19
4.4. De synthesesreactor .....	23
5. Apparatenberekeningen en -specificaties .....	28
5.1. De warmtewisselaars .....	28
5.2. De destillatiekolom .....	29
5.3. De flashvaten .....	29
5.4. Het buffervat .....	29
5.5. De pompen .....	29
5.6. De compressor .....	29
6. Procesbeheersing .....	31
7. Procesveiligheid .....	33
8. Economie .....	35
8.1. Bepaling van de investeringskosten .....	35
8.2. Berekening van de produktkosten .....	37
8.3. Bepaling van de economische criteria .....	39
8.4. Evaluatie en een gevoeligheidsanalyse .....	41
9. Conclusies en Aanbevelingen .....	43
Dankwoord .....	45
Lijst van symbolen .....	46
Literatuurlijst .....	50
Bijlage I	Originele opdracht fabrieksvoorontwerp
Bijlage II	Flowsheet
Bijlage III	Massa- en warmtebalansen
Bijlage IV	Componentenbalansen
Bijlage V	Reactorberekeningen en -specificaties
Bijlage VI	Apparatenberekeningen en -specificaties
Bijlage VII	Economie

---

Tabel 1.1. Eigenschappen van methanol

Eigenschap	Waarde [eenheid]
Molmassa	32.042 [g/mol]
Kookpunt	338 [K], 65 [°C]
Dichtheid (bij 298 K)	789 [kg/m <sup>3</sup> ]
Vlampunt	280 [K], 7 [°C]
Zelfontbrandingstemperatuur	743 [K], 470 [°C]

## 1. Inleiding

Methanol is een belangrijke basischemicalie. Huidige processen gebruiken synthese gas als tussenprodukt voor de vorming van methanol. Er wordt momenteel veel onderzoek gedaan naar directe oxidatie van methaan naar methanol (Wolf et al., 1992) en in mindere mate productie van methanol via biosynthetische routes. De capaciteit van de bestaande fabrieken varieert tussen 100 en 800 kton methanol per jaar met een totale wereldmarkt van 17 Mton per jaar in 1990. Meestal wordt methanol in de chemische industrie toegepast als een oplosmiddel, als een motorbrandstof of als een tussenprodukt (Mansfield, 1989). Onder andere kan methanol gebruikt worden voor de synthese van formaldehyde, azijnzuur, esters en methyl tert-butyl ether (MTBE).

Bij kamertemperatuur is methanol een heldere, waterige vloeistof. Het lijkt veel op ethanol qua reuk en smaak. Het is echter veel giftiger. De MAC-waarde van methanol is daarom ook veel kleiner dan die van ethanol. Bovendien is methanol zeer brandbaar en vormt gemakkelijk explosieve mengsels met lucht. Een aantal eigenschappen van methanol staat vermeld in tabel 1.1 (Calis et al., 1991).

Een methanolfabriek bestaat in principe uit drie delen:

- Productie van synthese gas
- Synthese van methanol
- Zuivering van de ruwe methanolstroom

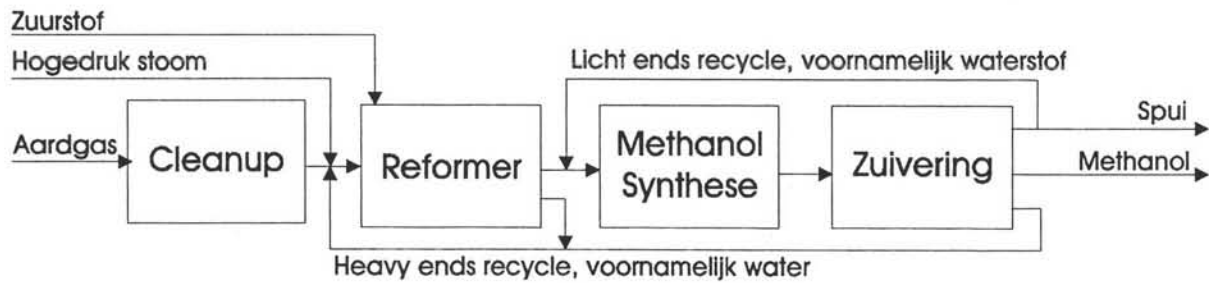
In het verleden werd het methanolproces op hoge druk bedreven (Cornils et al., 1981), voornamelijk vanwege de evenwichtsligging. De katalysator die toen gebruikt werd, was niet erg selectief. De nadelen van deze processen zijn de hoge investeringskosten vanwege de hoge druk (boven 300 bar), de hoge energiekosten vanwege de compressie en de vorming van veel bijproducten (ethers, hogere alcoholen, enz.) vanwege de lage selectiviteit van de katalysator.

In de moderne processen wordt de methanolsynthese uitgevoerd bij een lagere druk (30-100 bar) (Cornils et al., 1981 en Moulijn et al., 1994). Voor de productie van synthese gas kan reforming van aardgas of een andere grondstof (bijvoorbeeld olie of kolen) gebruikt worden. Reforming kan met of zonder partiële oxidatie worden toegepast. Reforming is een endotherm proces waardoor veel warmte aan de reactor moet kunnen worden toegevoegd. Bij de synthese van methanol uit synthese gas komt veel warmte vrij waardoor hier de warmte in de reactor moet worden afgevoerd om tot redelijke conversies te komen.

Het doel van dit fabrieksvoorontwerp is het ontwerpen van een methanolproducerende fabriek, met een bead string reactor als reformer. Hierbij wordt er uitgegaan van de specificaties van een of meerdere bestaande methanolfabrieken, bijvoorbeeld de Methanor in Delfzijl.



Bij huidige methanolprocessen wordt een recyclestroom om de synthesesreactor toegepast. Om te voorkomen dat inerte bestanddelen en overtollige reactanten zich in het systeem ophopen, is een spuisroom nodig. Deze stroom bevat koolstofdioxide, welke kan leiden tot opwarming van de atmosfeer (het broeikaseffect). De CO<sub>2</sub>-emissie wordt zo veel mogelijk beperkt, hoewel deze slechts klein is vergeleken met andere bronnen.



Figuur 3.1. Procesblokschema van ontworpen fabriek

Tabel 2.1. Zuiverheid AA van methanol

Eigenschap	Voorwaarde
Methanol inhoud	> 99.85 [wt %]
bijproduct	< 90 [ppm]
Water inhoud	< 1000 [ppm]
Geur	karacteristiek
Kooktraject	1 [°C], traject moet 64.6 [°C] bevatten.
Uiterlijk	heldere kleurloze vloeistof
Residue na verdamping	< 10 [mg/l]

Tabel 2.2. Samenstelling van het aardgas uit het aardgasveld 'West Sole' in de Noordzee

Componenten [-]	volume % [-]
CH <sub>4</sub>	94.4
C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	4.0
N <sub>2</sub>	1.1
CO <sub>2</sub>	0.5
H <sub>2</sub> S	-

## 2. Uitgangspunten

Bij dit fabrieksvoorontwerp is een van de doelstellingen 400 kton methanol van de zuiverheid AA (zie tabel 2.1) (Kine, Novak, 1981) te produceren. Het proces wordt bedreven met een bead string reactor (BSR) als de reformer, gevolgd door een partiële oxidatiestap en een buizenreactor, met de katalysatordeeltjes in de buizen en koeling met behulp van kokend water om de buizen heen, als de synthesesreactor. De zuivering van de ruwe methanolstroom geschiedt met behulp van een flashvat gevolgd door een destillatiekolom. Bij de procescondities wordt uitgegaan van de bestaande fabriek waarna de economische aspecten van de originele reformer (verwarming door een fornuis) en de BSR (verwarming door elektriciteit) vergeleken kunnen worden. Bij het ontwerp wordt nadruk gelegd op het ontwerp van de BSR en in mindere mate de synthesesreactor. Voor het procesblokschema zie figuur 2.1.

In een conventionele reformer, zoals wordt toegepast bij Methanor (Calis et al., 1991), vindt het reformen plaats in buizen met katalysator. De warmte, die benodigd is voor de endotherme reactie, wordt toegevoerd door om de buizen aardgas te verbranden. Warmteoverdracht vindt dus plaats door middel van straling. Bij de BSR is de katalysator om metaaldraden geregen, die in de reactor worden gehangen. Door een elektrische stroom door de draden te laten lopen wordt warmte gegenereerd. De warmte wordt dus van 'binnenuit' de katalysator toegevoerd. De warmtetoevoer in de BSR is dus efficiënter dan in een conventionele reformer. Hiertegenover staat dat stroom weer duurder is dan aardgas. De BSR heeft verder het voordeel van een veel lagere drukval dan de gepakte buizen van de conventionele reformer. In dit ontwerp zal een BSR gebruikt worden als primaire reformer. Deze kan dan later vergeleken worden met de conventionele reformer.

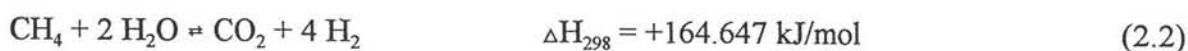
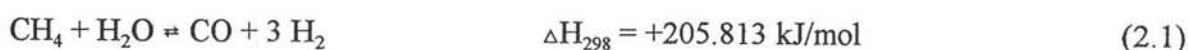
Bij het opstellen van het processchema is geprobeerd de compressiekosten te beperken door de reformingsectie op een relatief hoge druk te ontwerpen. Indien de druk in de reformingsectie iets hoger is dan in de synthesesectie, hoeft er tussenin niet gecomprimeerd te worden. Op deze manier wordt ook het voordeel van de BSR (de lage drukval) optimaal benut. De enige processtromen die dan nog (weinig) in druk hoeven worden verhoogd, zijn de recyclestromen.

Er zijn vier stromen die de fabriek ingaan, namelijk methaan (64 bar), hogedruk stoom (40 bar), proceswater (7 bar) (voor stoomgeneratie) en zuivere zuurstof (40 bar). Het aardgas is afkomstig van het aardgasveld 'West Sole' in de Noordzee. De samenstelling van het aardgas staat vermeld in tabel 2.2. (Moulijn et al., 1994). De locatie moet zo gekozen worden dat de stoom, het proceswater en de zuurstof door een of meerdere leveranciers aangeleverd kunnen worden. Ook moet het aardgas (makkelijk) aangevoerd kunnen worden. Eventueel kan gekeken worden naar mogelijke afnemers van de waterstof-bevattende spuiroom (bijv. bedrijven die hydrotreating toepassen).

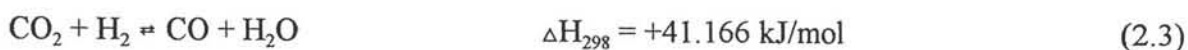
Voordat de aardgasstroom de BSR ingaat, moeten eerst de zwavelverbindingen uit deze stroom verwijderd worden. Deze verbindingen komen in zeer lage concentraties (enkele ppm'en) voor, maar zijn in staat de katalysator van de BSR en de synthesereactor te vergiften. De belangrijkste verbinding is waterstofsulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Deze kan bijvoorbeeld geadsorbeerd worden in een gepakt bed van mangaanoxide. Het bed moet dan na enige jaren vervangen worden. De hoeveelheid stikstof uit de aardgasstroom en zuurstofstroom en eventueel argon uit de zuurstofstroom lopen door het hele proces heen en gedragen zich als een inerte component. Ze kunnen het systeem alleen via de spui verlaten.

Voor het reformen van aardgas worden gewoonlijk metaalkatalysatoren op een drager gebruikt (bijv.  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ ). Bij het katalytisch reformen van aardgas kan een model van elf mogelijke reacties opgesteld worden (Xu, Froment, 1989), dat het systeem in de praktijk goed beschrijft. Bij vijf van deze reacties treedt reforming op. Bij de overige zes is er sprake van koolstofdepositie. Dit laatste heeft tot gevolg dat de activiteit van de katalysator afneemt, hetgeen ongewenst is. Koolstofdepositie kan tegen worden gegaan door in de voeding van de reactor een  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  ratio van 1.5 tot 5 te gebruiken (Trimm, Wainwright, 1990). Het gevolg hiervan is dat  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CH}_4$  niet in stoichiometrische verhoudingen in de reactor gebracht worden ( $\text{H}_2\text{O}$  in overvloed). Dit leidt tot een synthesegasstroom waarin een aanzienlijk percentage  $\text{H}_2\text{O}$  aanwezig is. Het evenwicht van de methanolsynthese wordt echter nadelig beïnvloed door de aanwezigheid van  $\text{H}_2\text{O}$ . Het water moet dus afgescheiden worden van de synthesegasstroom. Omdat het afgescheiden water niet helemaal schoon is (er zitten wat reformproducten in) wordt het in de praktijk meestal gerecycled.

Het reactiesysteem is terug te brengen tot drie snelheidsbepalende reacties (Xu, Froment, 1989).



De ontstane CO en  $\text{CO}_2$  kunnen in elkaar omgezet worden via de omgekeerde water-gas-shift reactie:



De reacties (2.1) en (2.2) zijn sterk endotherme evenwichtsreacties. De evenwichtsvoorwaarde van deze reacties luidt respectievelijk:

$$K_{P1} = \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{P_{CH_4} P_{H_2O}} \quad (2.4)$$

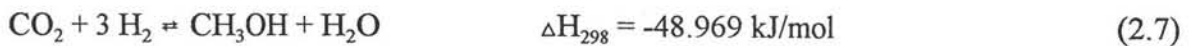
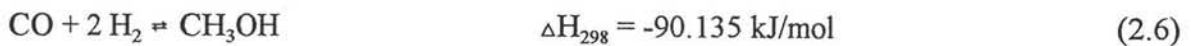
$$K_{P2} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{P_{CH_4} P_{H_2O}^2} \quad (2.5)$$

De vergelijkingen voor de evenwichtsvoorwaarde zijn uitgedrukt in partiaaldrukken. Een uitdrukking voor de reactiesnelheden is weergegeven door Xu en Froment (Xu, Froment, 1989).

Na de reformingsectie ontstaat een synthesesgasstroom met een overmaat waterstof voor de methanolproductie. Tevens zit er in het reformaat nog methaan dat niet gereageerd heeft tijdens de reformstap, welke kan leiden tot de vorming van bijproducten in de synthesesreactor. Een partiële oxidatiestap vlak na de reformer is vanwege deze twee redenen nuttig: het levert een betere koolstof over waterstof verhouding en met behulp van een katalysator kan tevens selectief de overgebleven methaan worden omgezet in koolmonoxide.

Partiële oxidatie wordt meestal bij hoge temperaturen over Pt of Rh katalysatoren uitgevoerd (Hickman, Schmidt, 1993). De hoge temperatuur is nog een reden om de partiële oxidatie vlak na de BSR te plaatsen. In deze reactiesystemen zijn, met reactoren van beperkte volume, zeer hoge conversies (> 99%) van CH<sub>4</sub> te halen. De selectiviteit, in het bijzonder van de Rh katalysatoren is bijzonder hoog.

Methanol wordt gesynthetiseerd uit respectievelijk CO en CO<sub>2</sub> volgens de onderstaande reactievergelijkingen:



De bovenstaande twee methanolvormingsreacties kunnen ook gekoppeld worden door de water-gas-shift reactie.

De reacties (2.6) en (2.7) zijn exotherme evenwichtsreacties. De evenwichtsvoorwaarde van deze reacties luidt respectievelijk:

$$K_{P3} = \frac{P_{MeOH}}{P_{CO} P_{H_2}^2} \quad (2.8)$$

$$K_{P4} = \frac{P_{MeOH} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}^3} \quad (2.9)$$

Voor het modelleren van de synthesesreactor wordt de kinetiek van Klier gebruikt (Klier et al., 1982). Hierin wordt een overall reactiesnelheid voor reacties (2.6) en (2.7) weergegeven. Voor de reactieenthalpie en evenwichtsligging wordt aangenomen dat deze afhankelijk zijn van de temperatuur (Smith, van Ness, 1987).

De synthesesreactor wordt bedreven op relatief lage druk. Bij de synthese van methanol komt veel warmte vrij waardoor de reactor gekoeld moet worden. De volgende reactoren (Mansfield, 1989 en Cornils et al., 1981) kunnen worden toegepast: een quenchreactor waarbij koude voeding op verschillende hoogtes in het bed wordt geïnjecteerd. Analooq hieraan kunnen warmtewisselaars op verschillende hoogtes in het bed geplaatst worden (Topsøe). Andere mogelijkheden zijn buizenreactoren. Hierbij kan de katalysator zich in de buizen bevinden waaromheen koelmedium stroomt, eventueel kokend. Ook kan dit de nog koude voeding zijn die hierdoor wordt voorverwarmd. De katalysator kan zich ook in de buizenreactor bevinden met de koelmedium in de buizen. Het grootste nadeel van een quenchreactor is dat het een slechte temperatuurprofiel in de reactor heeft, omdat de stroom om een bepaalde afstand weer afgekoeld wordt door een koude voedingsstroom. Daarentegen heeft een buizenreactor een veel beter temperatuurprofiel, maar is wel duurder en ingewikkelder. Een reactor met externe warmtewisselaars zit er meestal tussen in. De overall conversie van de synthesesreactor zit rond 50%.

De katalysator, die voor de synthese van methanol gebruikt wordt, bevat altijd twee componenten, namelijk CuO en ZnO. De twee componenten kunnen in verschillende hoeveelheden in een katalysator aanwezig zijn. Een derde component is meestal toegevoegd om de katalysator compleet te maken. Het meest voorkomend derde component is Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Andere derde componenten kunnen Cr, Mn, V of Ag zijn (Marschner, Möller, 1990). De diverse hoeveelheden van een bepaalde component in een katalysator bepalen de verschillende activiteiten en de condities (zoals temperatuur en druk) waarop de reactoren bedreven kunnen worden (Chinchen et al., 1988).

De stroom uit de synthesesreactor gaat altijd eerst in een flashvat voordat deze verder gezuiverd kan worden. Door het flashvat te plaatsen worden alle gasen zoals H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> en eventueel

Tabel 2.3. Fysische eigenschappen van de voorkomende stoffen

Stof [-]	Molmassa [g/mol]	Dichtheid [kg/m <sup>3</sup> ]	Kookpunt [°C]	Brandbaarheid/Explosiegevaar
CH <sub>4</sub>	16.043	0.657	-161.48	zeer brandgevaarlijk, gas met lucht explosief
CO	28.010	1.15	-191.50	zeer brandgevaarlijk, gas met lucht explosief
H <sub>2</sub>	2.0158	0.082	-252.87	zeer brandgevaarlijk, gas met lucht explosief
CH <sub>3</sub> OH	32.042	792	64.60	zeer brandgevaarlijk, damp met lucht explosief
CO <sub>2</sub>	44.010	1.81	sub (-78.5)	niet brandbaar
H <sub>2</sub> O	18.015	998	100.0	-
Inert (N <sub>2</sub> )	28.014	1.15	-151.74	niet brandbaar

Tabel 2.4 MAC-waarden voor de voorkomende stoffen

Stof [-]	MAC-waarde [ppm], [mg/m <sup>3</sup> ]
CH <sub>4</sub>	-
CO	50, 55
H <sub>2</sub>	-
CH <sub>3</sub> OH	200, 260
CO <sub>2</sub>	5000, 9000
H <sub>2</sub> O	-
Inert (N <sub>2</sub> )	-

ook inerte componenten verwijderd. De gasstroom die uit het flashvat komt, wordt gerecycled (om niet omgezet CO en CO<sub>2</sub> weer de reactor in te sturen) en gaat de synthesesreactor in samen met de synthesesgasstroom uit de BSR. Een gedeelte van deze recyclestroom wordt gespuid om ophoping van waterstofgas en inerte componenten in het systeem te voorkomen. Deze spui-stroom bestaat voor een groot deel uit waterstofgas. Dit komt doordat bij reforming ten opzichte van CO en CO<sub>2</sub> teveel H<sub>2</sub> gevormd wordt. Deze spui zou verkocht kunnen worden. De vloeistofstroom uit het flashvat kan verder gezuiverd worden door één of meerdere destilla-tiekolommen te plaatsen. Afhankelijk van de hoeveelheid bijprodukten wordt het aantal destil-latiekolommen bepaald. Op deze manier kan er methanol geproduceerd worden met de ge-vraagde zuiverheid.

In tabel 2.3 zijn er een aantal fysische eigenschappen van de in het systeem voorkomende stoffen weergegeven (Tjeenk Willink, 1993, Lide, Frederikse, 1994 en Janssen, Warmoesker-ken, 1991). De dichtheid van een vloeistof (methanol en water) is gegeven bij 20 °C en 1 bar, terwijl die van een gas (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>) gegeven is bij 25 °C en 1 bar. In tabel 2.4 zijn de MAC-waarden van de in het systeem voorkomende stoffen weergegeven (Tjeenk Willink, 1993, Lide, Frederikse, 1994).

Voor de benodigde utilities wordt van de volgende gegevens uitgegaan:

- Hoge druk stoom wordt geleverd bij 40 bar en 410 °C (683 K). Het heeft een condensatie-temperatuur van 250 °C (523 K).
- Aardgas als brandstof wordt geleverd bij 64 bar en 25 °C (298 K).
- Proceswater wordt geleverd bij 7 bar en 25 °C (298 K).
- Lucht heeft een temperatuur van 25 °C (298 K).
- Elektriciteit kan op drie manieren aangeleverd worden, namelijk 220 V (wisselstroom), 380 V (driefasendraaistroom) en 10 kV (driefasendraaistroom voor grotere vermogen). Voor de pompen wordt 220 V-stroom gebruikt en voor de BSR 10 kV-stroom.

Voor de utilities van de uitgaande stromen wordt van de volgende gegevens uitgegaan:

- Lage druk stoom wordt gegenereerd bij 3 bar en 133.5 °C (406.7 K).



### 3. Processtructuur en flowsheet

De flowsheet van het ontworpen methanolproces bestaat uit drie onderdelen, namelijk de synthese gas productie, de methanolsynthese en de zuivering van de ruwe methanolstroom. Als slot wordt de warmteïntegratie van deze drie onderdelen belicht. Voor de flowsheet zie bijlage II. Voor de berekeningen in Chemcad is (op advies van het programma zelf) de Soave-Redlich-Kwong (SRK) methode gebruikt (Chemcad III).

#### 3.1. De synthese gas productie

Er zijn drie voedingsstromen, namelijk aardgas (25.0 °C, 298.2 K, 64 bar), hoge druk stoom (409.9 °C, 683.0 K, 40 bar) en zuurstof (25.0 °C, 298.2 K, 40 bar). Er is aangenomen dat alle drie voedingsstromen aangeleverd worden door de leverancier op de gewenste specificaties.

Voordat het aardgas (stroom 1) de H<sub>2</sub>S adsorptie kolom (apparaat R1) in gaat, wordt het eerst geëxpandeerd (apparaat M1) tot 40.1 bar en vervolgens opgewarmd (apparaat H1) tot 400.0 °C (673.2 K). De druk is zo gekozen dat na de ontzwaveling de druk op 40 bar is, wat tevens de gemiddelde procesdruk is. De temperatuur van dit bed is gekozen voor een goede adsorptie. De H<sub>2</sub>S adsorptie kolom is een gepakt bed met mangaan(II)oxide op alumina-dragers.

De stroom die de adsorptie kolom verlaat (stroom 4) wordt eerst gemengd (apparaat M2) met hoge druk stoom (stroom 33) tot stroom 5 en vervolgens opgewarmd (apparaat H2) tot de BSR-voedingsstroom (stroom 6) die de BSR van boven in gaat. De temperatuur van deze stroom is 826.9 °C (1100.0 K) en de druk is 40 bar. Deze temperatuur moet zo hoog zijn vanwege de endotherme reforming en ligging van het evenwicht in de bead string reactor.

De reformingsreactor (apparaat R2) bestaat uit twee delen: de BSR en de partiële oxidator. De BSR is een nieuw type lage drukval reactor waarvan de integratie in een methanolfabriek in dit ontwerp nader onderzocht wordt. In tegenstelling tot de conventionele reformer gebruikt deze reactor elektriciteit om warmte toe te voeren. In totaal wordt er 74.06 MW aan elektriciteit toegevoerd. De stroom die de BSR verlaat bij de bodem en de zuurstofvoedingsstroom (stroom 7) gaan samen de partiële oxidator in. Dit deel van de reformingsreactor is een reactor met een schuimmonolietbed. Door de exotherme reactie komt de stroom eruit met een temperatuur van 895.5 °C (1168.6 K) (stroom 8). De druk van deze uitgaande stroom is 40 bar net als de ingaande stroom, omdat zowel de BSR als het schuimmonolietbed een lage drukval hebben, welke verwaarloosbaar is in dit geval.

Met behulp van acht warmtewisselaars (apparaat H1 tot en met H8) wordt deze stroom afgekoeld tot 86.9 °C (360.0 K) waarbij de druk op 40 bar blijft (stroom 22). Hierbij condenseert voornamelijk het water (> 99 %) waardoor een gas-vloeistofmengsel het flashvat (appa-

raat V1) ingaat. In het flashvat wordt deze stroom gescheiden in een vloeistofstroom (stroom 23) en een gasstroom (stroom 34): het synthese gas voor de methanolsynthese.

De vloeistofstroom (stroom 24) wordt na de pomp (apparaat P1), die voor de waterrecirculatie nodig is, opgesplitst (apparaat M7). Een gedeelte wordt gebruikt als koelmedium voor de synthesereactor (stroom 28) en een ander gedeelte (stroom 25) wordt, na omgezet te zijn in stoom (apparaat H3 en H4), direct gerecycled (stroom 27). Deze waterrecyclestroom wordt gemengd (apparaat M9) met hoge druk stoom (stroom 30) uit het koelcircuit van de synthesereactor tot stroom 31. De laatstgenoemde stroom wordt met de hoge druk voedingsstoom (stroom 32) gemengd (apparaat M10) tot stroom 33 die samen met stroom 4 weer de reformingsectie ingaat.

### 3.2. De methanolsynthese

De gasstroom uit het flashvat (stroom 34) wordt gemengd (apparaat M11) met de gasrecyclestroom (stroom 44) tot stroom 35. Deze moet worden opgewarmd (apparaat H6) tot  $189.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $463.0\text{ K}$ ), die vervolgens tot de voeding van de synthesereactor kan dienen. Deze temperatuur is een goede ingangstemperatuur voor een hoge conversie in de synthesereactor.

De synthesereactor (apparaat R3) bestaat uit buizen waarin de katalysator zich bevindt waaromheen het koelmedium kookt. De synthese gasstroom gaat de reactor van boven in en stroomt door de buizen naar de bodem van de synthesereactor. De drukval in de reactor bedraagt  $0.6\text{ bar}$ .

Het koelmedium van de synthesereactor bestaat uit twee stromen: een gedeelte van de vloeistofstroom uit het flashvat (stroom 28) en stroom uit de bodem van de destillatiekolom (stroom 50). Deze twee stromen worden gemengd (apparaat M8) tot stroom 29. Deze wordt van onderen in de synthesereactor als vloeistof ingevoerd en als stoom afgevoerd naar de stoomrecycle (stroom 30). Dit komt door de methanolsynthesereacties waarbij voldoende warmte vrijkomt. Dit koelcircuit wordt mogelijk gemaakt door het plaatsen van twee pompen (apparaat P1 en P2).

De produktstroom uit de synthesereactor (stroom 37) heeft een temperatuur van  $286.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $559.3\text{ K}$ ) en een druk van  $39.4\text{ bar}$ . Deze stroom wordt gekoeld door drie warmtewisselaars (apparaat H9, H10 en H11) tot  $61.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $335.0\text{ K}$ ), waarbij er condensatie van voornamelijk methanol en water plaatsvindt. Deze stroom (stroom 40) gaat in een flashvat (apparaat V2), waarin fasenscheiding plaatsvindt.

De gasstroom (stroom 41) die het flashvat verlaat wordt gedeeltelijk gespuid ( $35\%$ ) (stroom 43) (apparaat M12) om ophoping van voornamelijk waterstofgas en inerte bestanddelen te voorkomen en de rest wordt gerecycled (stroom 42) om de onomgezette CO en  $\text{CO}_2$  weer de

reactor in te kunnen voeren. De gasrecyclestroom wordt eerst gecomprimeerd (apparaat C1) tot de ingangsdruk van de reactor, 40 bar, en daarna gemengd (apparaat M11) met de synthegasstroom (stroom 34). De vloeistofstroom (stroom 45) gaat naar de destillatiekolom.

### 3.3. De zuivering van de ruwe methanolstroom

Het flashvat (apparaat V2) opereert isotherm en heeft een drukval van 0.4 bar. Deze drukval is nodig om de gewenste zuiverheid van methanol te kunnen halen. De vloeistofstroom uit het flashvat (stroom 45) wordt eerst opgewarmd (apparaat H12) tot 155.8 °C (429.0 K) (stroom 46) zodat het fornuis (apparaat F1) minder energie verbruikt.

In de destillatiekolom (apparaat T1) wordt methanol van water gescheiden. Bij het modelleren van de ontworpen fabriek is er aangenomen dat er geen bijproducten ontstaan. Eventueel gaan zware bijproducten bij deze kolom over de bodem en terug naar de reformingsectie met de waterrecyclestroom. De druk in de top van de kolom bedraagt 20 bar en het drukverschil tussen de top en de bodem is 0.5 bar. Methanol heeft een lager kookpunt dan water en gaat dus als topstroom uit de destillatiekolom (166.0 °C, 439.2 K, 20 bar). De topstroom wordt eerst gekoeld in twee warmtewisselaars (apparaat H12 en H13) tot 165.0 °C (438.2 K) waarbij de stroom is gecondenseerd. De vloeistofstroom wordt opgevangen in een vat (apparaat V3). Een gedeelte van de stroom die gecondenseerd is, wordt teruggevoerd naar de destillatiekolom met behulp van een pomp (apparaat P3) en de rest (stroom 47) wordt verder gekoeld (apparaat H14) tot de uiteindelijke methanolproductstroom met een temperatuur van 107.9 °C (381.0 K) (stroom 48). Deze produktstroom bedraagt 416 kton per jaar met een zuiverheid van 99.94 % en 183 ppm water.

De bodemstroom van de destillatiekolom bestaat voor een groot gedeelte uit water (99.6 %) en heeft een temperatuur van 212.7 °C (485.9 K). Het wordt gerecycled (stroom 49) met behulp van een pomp (apparaat P2) en gebruikt als een deel van het koelmedium voor de synthesesector. Een gedeelte van de bodemstroom wordt via twee warmtewisselaars (apparaat H5 en H9) en een fornuis (apparaat F1) verdampt en teruggevoerd in de kolom.

### 3.4. Warmteïntegratie van het hele proces

Voor de warmteïntegratie is eerst gebruik gemaakt van de beschikbare energie van de processtromen. Hierna wordt de resterende warmte zoveel mogelijk gebruikt voor de generatie van lage druk stoom uit proceswater en wat hierna nog overblijft is gekoeld met lucht. Aangezien de reboiler veel energie op hoge temperatuur nodig heeft en deze niet geleverd kan worden door de processtromen moet een externe warmtebron gebruikt worden.

De opwarming van de stroom die de BSR ingaat (stroom 6) vereist het grootste warmteëffect. Bovendien heeft het een zeer hoge temperatuur nodig (826.9 °C, 1100.0 K). Daarom wordt

deze stroom opgewarmd door de uitgaande stroom van BSR (stroom 8), omdat deze stroom de hoogste temperatuur (895.5 °C, 1168.6 K) heeft in dit ontwerp. Dit geschiedt in een warmtewisselaar (apparaat H2), waaruit stroom 9 komt (427.7 °C, 700.8 K).

Deze stroom (stroom 9) wordt gesplitst (apparaat M3) in twee stromen, respectievelijk 10 en 12, om de relatief hoge temperatuur te behouden en te gebruiken. Stroom 10 is 13 % van stroom 9 en wordt afgekoeld in een warmtewisselaar (apparaat H1), waaruit stroom 11 (87.0°C, 360.1 K) komt. Tegelijkertijd wordt stroom 2 (-8.1 °C, 265.0 K) dan opgewarmd naar 400.0 °C (673.2 K) (stroom 3). Stroom 12 is 87 % van stroom 9. Deze stroom wordt gesplitst (apparaat M4) in twee stromen, respectievelijk 13 en 15.

Stroom 13 is 8.5 % van stroom 12 en wordt gekoeld met stroom 25 (apparaat H3). De temperatuur gaat van 427.7 °C (700.8 K) naar 107.0 °C (380.2 K) (stroom 14). Hierbij wordt stroom 25 (86.9 °C, 360 K) opgewarmd naar 249.9 °C (523 K) (stroom 26).

Stroom 15 wordt gekoeld door vier warmtewisselaars in serie. De eerste koeling is van stroom 15 naar 16 met stroom 26 (apparaat H4). De temperatuur gaat van 427.7 °C (700.8 K) naar 279.9 °C (553 K). Tegelijkertijd wordt stroom 26 opgewarmd en verdampt naar 250.9 °C (524 K) (stroom 27). De tweede koeling is van stroom 16 naar 17 met de eerste warmtewisselaar bij de bodem van de destillatiekolom (apparaat H5). De temperatuur gaat van 279.9 °C (553 K) naar 227.8 °C (501.0 K). De derde koeling is van stroom 17 naar 18 met stroom 35 (80.2 °C, 353.3 K) (apparaat H6). De temperatuur gaat van 227.8 °C (501.0 K) naar 183.0 °C (456.2 K). Tegelijkertijd wordt stroom 35 opgewarmd naar 189.9 °C (463.0 K) (stroom 36), voor de synthesesreactor. De vierde koeling is van stroom 18 naar 19 met proceswater (specificaties zie vorige hoofdstuk bij utilities) (apparaat H7), waarbij lage druk stoom (133.5 °C, 406.7 K, 3 bar) wordt gegenereerd. De temperatuur gaat van 183.0 °C (456.2 K) naar 128.2 °C (401.4 K).

Stroom 14 en 19 worden vervolgens gemengd (apparaat M5) tot stroom 20 (126.6 °C, 399.8 K). Hierna wordt deze stroom afgekoeld met lucht (specificaties zie vorige hoofdstuk bij utilities) (apparaat H8). De stroom die hier uit komt (stroom 21, 86.9 °C, 360 K) wordt gemengd met stroom 11 (apparaat M6) tot stroom 22 (86.9 °C, 360 K).

De produktstroom uit de synthesesreactor (stroom 37) wordt afgekoeld (apparaat H9) met de tweede warmtewisselaar bij de bodem van de destillatiekolom. De temperatuur gaat van 286.2 °C (559.3 K) naar 228.5 °C (501.7 K). De stroom die uit deze warmtewisselaar komt (stroom 38) wordt weer afgekoeld (apparaat H10) met proceswater, terwijl lage druk stoom gegenereerd wordt. De temperatuur wordt dan 139.3 °C (412.5 K). Vervolgens gaat deze stroom (stroom 39) door een luchtkoeler (apparaat H11) waarbij de temperatuur 61.9 °C (335.0 K) (stroom 40) wordt.

De voeding voor de destillatiekolom wordt eerst opgewarmd (apparaat H12) waarbij de temperatuur van 61.9 °C (335.0 K) (stroom 45) naar 155.8 °C (429.0 K) (stroom 46). Tegelijkertijd wordt de topstroom van de destillatiekolom afgekoeld waarbij condensatie optreedt. Deze stroom wordt verder afgekoeld (apparaat H13) met verwarmd proceswater uit een andere warmtewisselaar (apparaat H14) waardoor lage druk stoom ontstaat. In de laatstgenoemde warmtewisselaar gaat proceswater, waarmee de methanolstroom (stroom 47) verder wordt afgekoeld.

Voor de warmte op hoge temperatuur die de reboiler nog nodig heeft wordt een fornuis gebruikt (apparaat F1). In dit fornuis wordt aardgas verbrand om deze warmte te leveren. De keuze voor het aardgas is, omdat er voor de reforming al aardgas geleverd wordt. Bovendien is dit schoner dan stookolie of kolen. )

## 4. Reactorontwerp

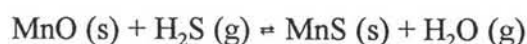
In dit ontwerp komen vier modellen van reactoren voor, namelijk:

- de H<sub>2</sub>S adsorptiekolom
- de BSR
- de partiale oxidator
- de synthesereactor

In dit hoofdstuk zal het ontwerp van de reactoren één voor één uitgelegd worden.

### 4.1. De H<sub>2</sub>S adsorptiekolom

Het verwijderen van H<sub>2</sub>S uit het geleverde aardgas wordt uitgevoerd met behulp van MnO (s). De reactievergelijking is als volgt:



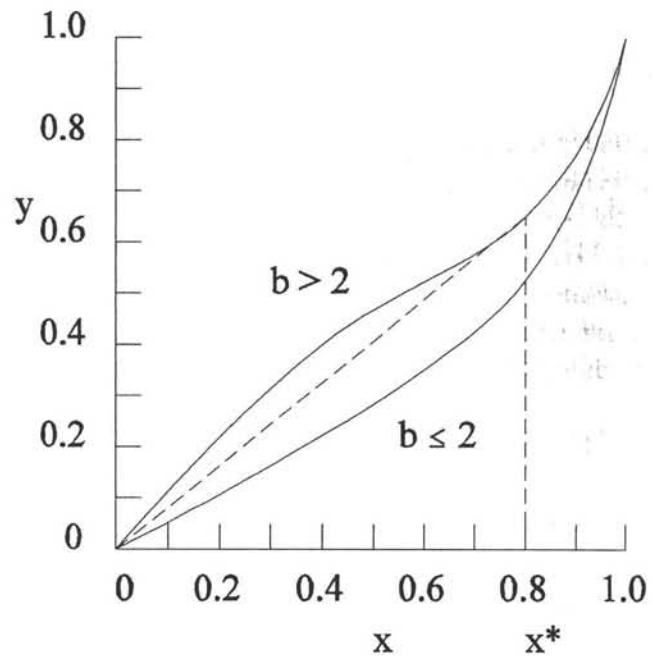
Deze reactie wordt uitgevoerd bij 400°C. De reactor is een gepakt bed, gevuld met bolletjes acceptor. Deze acceptor bestaat uit MnO op Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( 8.1 gew% Mn). Aangezien de H<sub>2</sub>S concentratie in de voeding slechts ca. 0.4 ppm bedraagt, kan een goed ontworpen gepakt bed enkele jaren functioneren zonder dat de acceptor vervangen hoeft te worden. Verder kan in de processtroom de massa- en energieinhoudverandering verwaarloosd worden.

De doorbraakcurve van het gepakte bed kan geschat worden, door aan te nemen dat overal in het bed de reactie op evenwicht is ( van den Bleek et al., 1994 en Soerawidjaja, 1985). Indien er geen H<sub>2</sub>O in de voeding aanwezig is, kan het evenwicht als volgt beschreven worden:

$$y = \frac{1}{b} \left( (b + 2p) - \sqrt{4p(b + p)} \right) \quad (4.1)$$

Hierin is:

- b = 16 · K · Q
- p = 1/x - 1



*Figuur 4.1. Vorm van de adsorptie-isotherm voor  $b > 2$  en  $b \leq 2$ .*

De betekenis van de symbolen is:

- $x (= c/c_0)$  Dimensieloze concentratie gasfase [-]
- $y (= q^*/Q)$  Dimensieloze concentratie vaste fase [-]
- $c$  Concentratie  $H_2S$  in de gasfase [ $mol/m^3$ ]
- $c_0$  Concentratie  $H_2S$  in de voeding [ $mol/m^3$ ]
- $q^*$  Evenwichtsconcentratie  $H_2S$  in de vaste fase [ $mol/m^3$ ]
- $Q$  Capaciteit van de acceptor [ $mol/m^3$ ]
- $K$  Evenwichtsconstante [-]

De vorm van de isotherm is geschetst in figuur 4.1.

Door vergelijking 4.1 te differentiëren wordt verkregen:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(p+1)^2}{b(1+y)} \left( \sqrt{\frac{b+p}{p}} + \sqrt{\frac{p}{b+p}} - 2 \right) \quad (4.2)$$

De vorm van de doorbraakcurve kan berekend worden met:

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_c = v_c = \frac{v}{1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \cdot \frac{Q}{c_0} \cdot \frac{dy}{dx}} \quad (4.3)$$

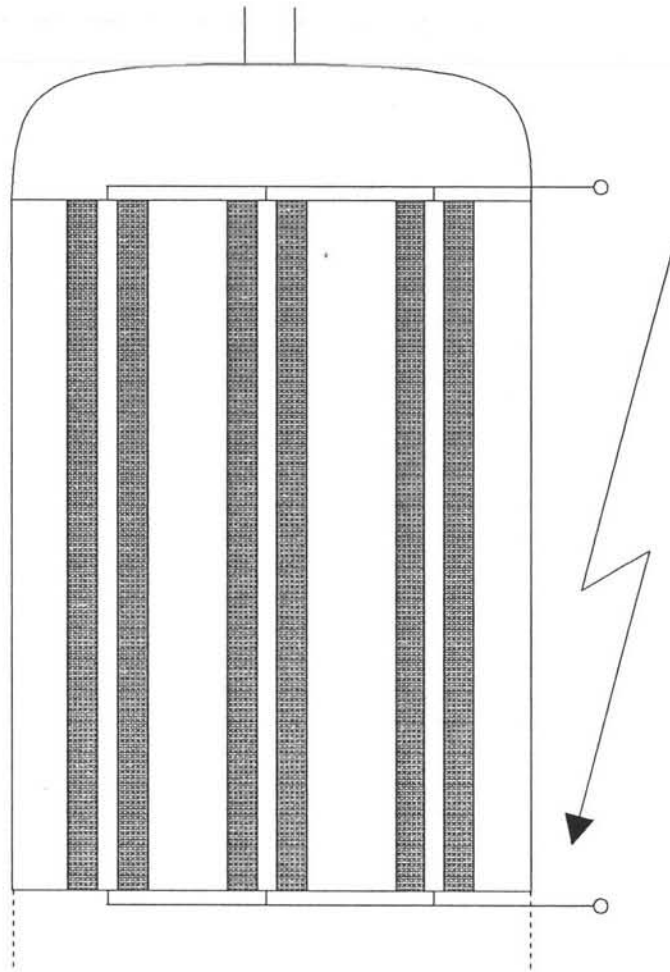
Met:

- $v_c$  'Snelheid van een concentratie' [m/s]
- $v$  Superficiële gassnelheid [m/s]
- $\epsilon$  Porositeit [-]

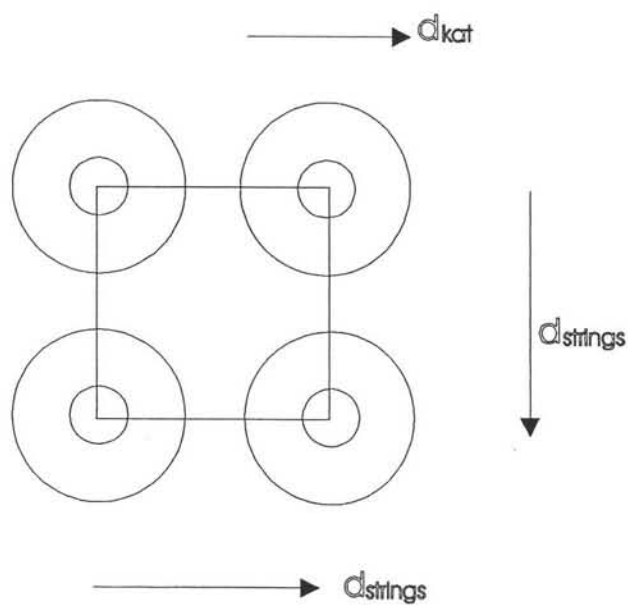
Een gepakt bed wordt ontworpen met een porositeit van 0.4 en acceptorbolletjes met een diameter van 5 mm. Om vier jaar mee te gaan moet het bed  $60 m^3$  groot zijn. De drukval wordt geschat met de Ergun-vergelijking (van den Bleek et al., 1994):

$$\frac{\Delta P}{H} = 150 \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \cdot \frac{\eta v_0}{d_p^2} + 1.75 \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \cdot \frac{\rho v_0^2}{d_p} \quad (4.4)$$





Figuur 4.2. Schematische weergave van de BSR



Figuur 4.3. Vierkante ophanging, bovenaanzicht

Met:

- $\Delta P$  Drukval over het gepakte bed [Pa]
- H Hoogte van het gepakte bed [m]
- $\eta$  Viscositeit van het gas [Pa·s]
- $v_0$  Superficiële gassnelheid [m/s]
- $d_p$  Deeltjes diameter [m]
- $\rho$  Dichtheid van het gas [kg/m<sup>3</sup>]

Er volgt:  $\Delta P = 0.086$  bar.

#### 4.2. De bead string reactor

Voor de primaire reforming is een BSR aangewezen. De operatietemperatuur ligt rond de 1100 K. De ringvormige katalysator is aan geleidende draden geregen, die verticaal in de reactor zijn opgehangen. Op deze manier kan de warmte aan de reactor door middel van elektrische stroom worden toegevoerd. Door de gekozen 'ophanging' van de katalysator is de drukval zeer laag. Als katalysator werd Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gekozen, omdat dit een van de meest gebruikte en actiefste katalysatoren is (Xu, Froment, 1989). Een schematische schets van de BSR staat in figuur 4.2. De katalysatordraden kunnen in driehoekige of vierkante ophanging worden geplaatst (Zie figuur 4.3). Er is gekozen voor een vierkante ophanging, hoewel dit verder niets uitmaakt.

Voor het model zijn de volgende aannamen gedaan:

- Geen drukval
- Ideaal gas
- Constante  $c_p$
- Propstroom
- Alleen reactie via katalysator
- Geen energieverlies naar de omgeving.
- De temperatuur van de katalysator is gelijk aan die van het gasmengsel.

Voor de schatting van de drukval wordt er vanuitgegaan, dat de drukval over de reactor vergeleken kan worden met die van een aantal buizen in parallel, waarbij het doorstroomd oppervlak in de buizen gelijk moet zijn aan het doorstroomd oppervlak tussen de katalysatordraden. Het doorstroomd oppervlak van een buis wordt gerelateerd aan dat tussen vier katalysatordraden (vierkante ophanging). Met behulp van een relatie voor de drukval in een buis bij laminaire stroming (Janssen, Warmoeskerken, 1991) wordt de drukval in de reactor geschat. Deze blijkt te verwaarlozen.

De soortelijke warmte  $c_p$  wordt in de reactor als constant beschouwd om het model niet te ingewikkeld te maken. Aangezien de penetratiediepte in de katalysator zeer gering is ( $\eta_j$  is van de orde 0.01 [-]), vindt de reactie alleen in het buitenste schil plaats. De katalysator- en gastemperatuur zijn derhalve gelijk.

Het model is uiteindelijk op de volgende manier dimensieloos te schrijven:

Dimensieloze buislengte:

$$z = \frac{x}{l} \quad (4.5)$$

Een totaal massabalans:

$$\gamma = \frac{\phi_{mol}}{\phi_{mol,0}} \quad \frac{d\gamma}{dz} = R \quad (4.6)$$

Component balansen voor elke component i:

$$y_i = \frac{\phi_{mol,i}}{\phi_{mol}} \quad \frac{dy_i}{dz} = \frac{R_i - y_i R}{\gamma} \quad (4.7)$$

Energiebalans:

$$\theta = \frac{T}{T_0} \quad \frac{d\theta}{dz} = \frac{K_T - R_H - \theta R}{\gamma} \quad (4.8)$$

Met de volgende dimensieloze groepen:

$$R = K \cdot \sum_j r_j \sum_i v_{ij} \quad (4.9)$$

$$R_i = K \cdot \sum_j r_j v_{ij} \quad (4.10)$$

$$R_H = \frac{K}{c_p T_0} \sum_j r_j \Delta H_j \quad (4.11)$$

$$K_T = \frac{\dot{Q}}{c_p \phi_{mol,0} T_0} \quad (4.12)$$

Met  $K$  is:

$$K = \frac{V(1 - \epsilon)}{\phi_{mol,0}} \quad (4.13)$$

Met:

- $l$  Lengte reactor [m]
- $x$  Lengtecoördinaat [m]
- $z$  Dimensieloze lengtecoördinaat [-]
- $i$  Component index [-]
- $j$  Reactie index [-]
- $\phi_{mol}$  Totale molenstroom [mol/s]
- $\phi_{mol,0}$  Totale molenstroom bij reactoringang [mol/s]
- $\gamma$  Dimensieloze totale molenstroom [-]
- $\phi_{mol,i}$  Molenstroom component  $i$  [mol/s]
- $y_i$  Molfractie component  $i$  [-]
- $T$  Temperatuur [K]
- $T_0$  Referentietemperatuur [K]
- $\theta$  Dimensieloze temperatuur [-]
- $R$  Dimensieloze molenproductie [-]
- $R_i$  Dimensieloze molenproductie component  $i$  [-]
- $R_H$  Dimensieloze energieproductie door reactie [-]
- $K_T$  Dimensieloze energietoever van buitenaf [-]
- $K$  Constante [kg·s/mol]
- $\dot{Q}$  Energietoever [J/s]
- $V$  Volume [m<sup>3</sup>]

Voor de reactie- en adsorptietermen wordt het model en de experimentele waarden uit de literatuur (Xu, Froment, 1989) gebruikt:

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.14)$$

$$k_{i,ads} = k_{ads0,i} \exp\left(\frac{-E_{ads}}{RT}\right) \quad (4.15)$$

Met:

- $k_j$  Reactiesnelheidsconstante reactie j [ $\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]
- $k_{0,j}$  Preëxponentiële factor [ $\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]
- $E_{a,j}$  Activeringsenergie [ $\text{J/mol}$ ]
- $k_{i,\text{ads}}$  Adsorptiesnelheidsconstante component i [ $\text{Pa}^{-1}$ ]
- $E_{\text{ads},i}$  Adsorptieenergie [ $\text{J/mol}$ ]
- $R$  Gasconstante [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]

De reactiesnelheden voor reacties 2.1, 2.2 en 2.3 worden beschreven met:

$$r_1 = \eta_1 k_1 \frac{\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{2.5}} - \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}}{K_{\text{eq}1}}}{\text{den}^2} \quad (4.16)$$

$$r_2 = \eta_2 k_2 \frac{\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} - \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_{\text{eq}2}}}{\text{den}^2} \quad (4.17)$$

$$r_3 = \eta_3 k_3 \frac{\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^{3.5}} - \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}}{K_{\text{eq}3}}}{\text{den}^2} \quad (4.18)$$

Met den is:

$$\text{den} = 1 + k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + k_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + k_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} \quad (4.19)$$

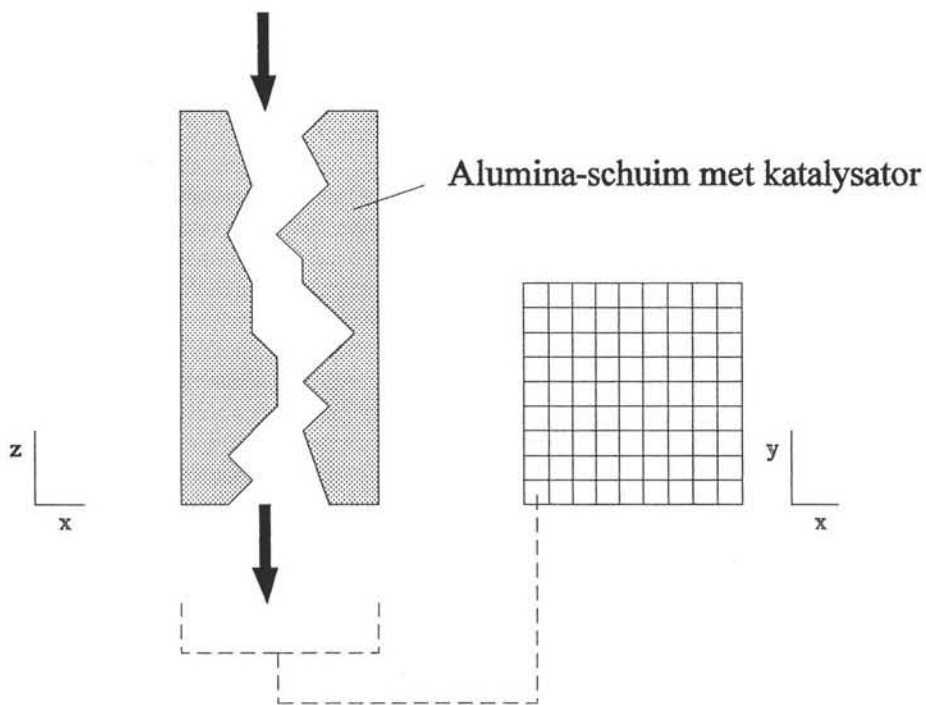
Met:

- $r_j$  Reactiesnelheid reactie j [ $\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]
- $p_i$  Partiaalspanning component i [ $\text{Pa}$ ]
- $K_{\text{eq},i}$  Evenwichtsconstante reactie i [-]
- $\eta_j$  Effectiviteit voor reactie j [-]

Hierin worden de evenwichtsconstanten als functie van de temperatuur berekend met behulp van  $\Delta G$  waarden (Smith, Van Ness, 1987). De effectiviteiten worden geschat, omdat de

Tabel 4.1. Reactorgegevens bead string reactor

Parameter	Omschrijving	Waarde [eenheid]
H	Hoogte reactor	5.66 [m]
D	Diameter reactor	3 [m]
V	Volume reactor	40 [m <sup>3</sup> ]
$D_{kat}$	Diameter katalysatordeeltjes	1.5 [cm]
$d_{strings}$	Afstand tussen draden	2.1 [cm]
$n_{strings}$	Aantal draden	16000 [-]
$\epsilon$	Porositeit reactor	0.4 [-]



Figuur 4.4. Schematische weergave van een schuimmonoliet

berekeningsmethode (Xu, Froment, 1989 en Elnashaie et al., 1992) niet met het oplossen van de differentiaalvergelijkingen te combineren is.

Uiteindelijk wordt op grond van conversieoverwegingen gekozen voor een volume van 40 m<sup>3</sup> en een energietoevoer van 74 MW. Enkele gegevens over de reactor staan in tabel 4.1.

#### 4.3. De partiële oxidator

Als reactor voor de partiële oxidatie wordt een reactor gekozen, waarin de katalysator op alumina-schuimmonolieten is aangebracht (Zie figuur 4.4). Het voordeel van de schuimmonolietreactor is dat het drukval veel lager is dan voor een gepakt bed. In vergelijking met een normale monolietreactor zal de drukval in onze reactor ongeveer een factor 2 hoger liggen. Als katalysator wordt voor Rh (50 ppi) gekozen. Rh krijgt de voorkeur over Pt, omdat de reactiesnelheid en de selectiviteit van de Rh katalysator hoger zijn (Hickmann, Schmidt, 1993). De partiële oxidatie werd direct na de BSR geplaatst om van de hoge temperatuur te profiteren. De overall reactievergelijking luidt:



Alhoewel het hier een oxidatie (dus exotherme) reactie betreft, zal waarschijnlijk toch niet gekoeld hoeven worden. Ten eerste zal de reactiewarmte over het gehele productie-mengsel van de BSR verdeeld worden en ten tweede komt bij de oxidatie naar H<sub>2</sub> niet zoveel warmte vrij als bij de oxidatie naar CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O.

De adsorptie en desorptie aan het oppervlak van de katalysator kunnen als volgt beschreven worden (Hickmann, Schmidt, 1993) :



(4.21)



Met :

- $k_{ai}$  Adsorptiesnelheidsconstante van vergelijking  $i$  [  $\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$  ]
- $k_{di}$  Desorptiesnelheidsconstante van vergelijking  $i$  [  $\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$  ]

Voor de oppervlaktereacties kan geschreven worden:



(4.22)

Met:

- $k_i$  Reactiesnelheidsconstante van reactie  $i$  [  $\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$  ]

Als aangenomen wordt, dat de bezetting van alle componenten op de katalysator in stationaire toestand is, kunnen de volgende vergelijkingen afgeleid worden:



$$\frac{d\theta_H}{dt} = 0 = k_{-1} \theta_{OH} \theta_{v, NC} - k_1 \theta_H \theta_O - k_2 \theta_H \theta_{OH} + k_{-2} \theta_{H2O} \theta_v + k_{aH} P_{H2} \theta_v - k_{dH} \theta_H + 4 k_{aM} P_{CH4} \theta_v \quad (4.23)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = 0 = k_{-1} \theta_{OH} \theta_{v, NC} - k_1 \theta_H \theta_O + k_3 \theta_{OH}^2 \theta_{v, NC} - k_{-3} \theta_{H2O} \theta_O \theta_v + k_{aO} P_{O2} \theta_{v, NC} - k_{dO} \theta_O - k_4 \theta_C \theta_O + k_{-4} \theta_{CO} \theta_{v, NC} + k_{aCD} P_{CO2} \theta_{v, NC} - k_{dCD} \theta_{CO} \theta_O \quad (4.24)$$

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = 0 = k_1 \theta_H \theta_O - k_{-1} \theta_{OH} \theta_{v, NC} - k_2 \theta_H \theta_{OH} + k_{-2} \theta_{H2O} \theta_v - 2 k_3 \theta_{OH}^2 \theta_{v, NC} + 2 k_{-3} \theta_{H2O} \theta_O \theta_v \quad (4.25)$$

$$\frac{d\theta_C}{dt} = 0 = k_{-4} \theta_{CO} \theta_{v, NC} - k_4 \theta_C \theta_O + k_{aM} P_{CH4} \theta_v \quad (4.26)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = 0 = k_4 \theta_{CO} \theta_O - k_{-4} \theta_{CO} \theta_{v, NC} + k_{aCM} P_{CO} \theta_v - k_{dCM} \theta_{CO} + k_{aCD} P_{CO2} \theta_{v, NC} - k_{dCD} \theta_{CO} \theta_O \quad (4.27)$$

$$\frac{d\theta_{H2O}}{dt} = 0 = k_2 \theta_H \theta_{OH} - k_{-2} \theta_{H2O} \theta_v + k_3 \theta_{OH}^2 \theta_{v, NC} - k_{-3} \theta_{H2O} \theta_O \theta_v + k_{aW} P_{H2O} \theta_v - k_{dW} \theta_{H2O} \quad (4.28)$$

$$\theta_v = 1 - \theta_H - \theta_{OH} - \theta_C - \theta_{CO} - \theta_{H2O} \quad (4.29)$$

en

$$\theta_{v, NC} = 1 - \theta_O \quad (4.30)$$

Met:

- $\theta_i$  Fractie van het beschikbare oppervlak dat bezet is door component i [-]
- $P_i$  Partiaalspanning van component i [Pa]
- $\theta_v$  Fractie van het beschikbare oppervlak dat vrij is [-]
- $\theta_{v,NC}$  Fractie van het beschikbare oppervlak voor  $O_2$  dat vrij is [-]

Er wordt aangenomen dat  $O_2$  op andere sites gebonden wordt dan de rest van de componenten.

Met behulp van het bovenstaande model kan aan de reactor gerekend worden, door het Propstream Reactor model op te stellen. Indien we massaoverdrachtsweerstand verwaarlozen en aannemen dat het mengsel zich als een ideaal gas gedraagt, geldt voor de totale molendebiet:

$$\frac{d\phi_{mol}}{dV} = \frac{\sigma}{N_{av}} \sum_i v_i r_i \quad (4.31)$$

Met:

- $\phi_{mol}$  Totale molenstroom [mol/s]
- $V$  Volume [m<sup>3</sup>]
- $\sigma$  Oppervlak per eenheid volume [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]
- $N_{av}$  Getal van Avogadro
- $v_i$  Verandering van het aantal molen bij reactie i [-]
- $r_i$  Reactiesnelheid van reactie i [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]

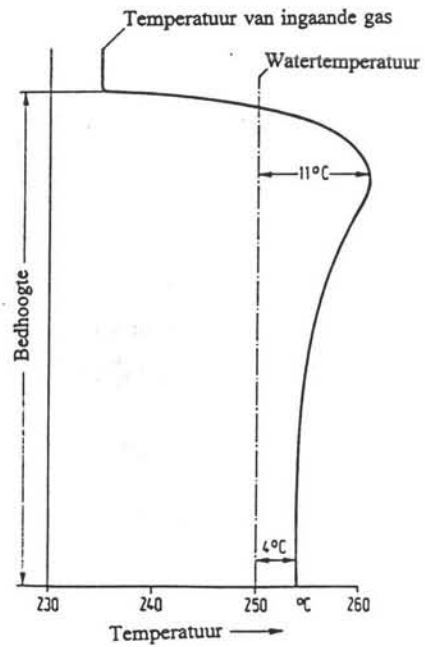
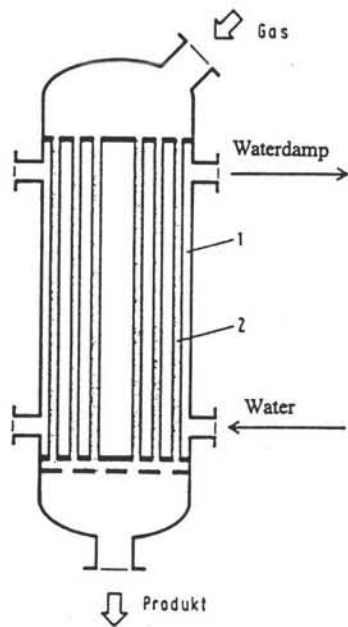
Voor ieder component kan een balans opgesteld worden:

$$\frac{dx_i}{dV} = \frac{\sum v_j r_j}{N_{av} \phi_{mol}} - \frac{x_i}{\phi_{mol}} \frac{d\phi_{mol}}{dV}$$

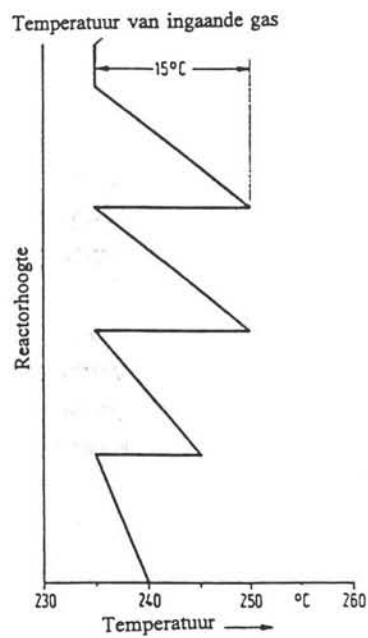
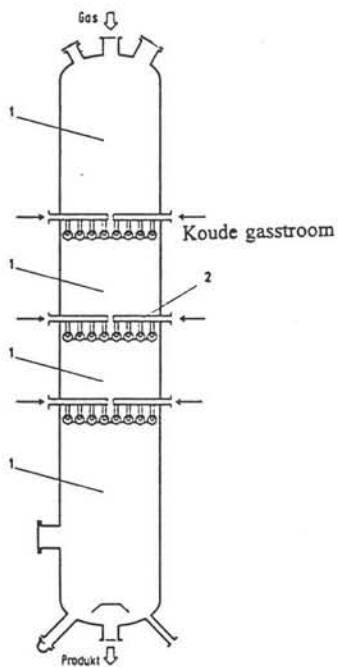
Met:

- $x_i$  Molfractie component i [-]

Verder wordt de energiebalans opgesteld (geen warmteverlies naar de omgeving):



*Figuur 4.5. Buizenreactor en temperatuurprofiel*  
 1. Koelmediumruimte, 2. Katalysator



*Figuur 4.6. Quenchreactor en temperatuurprofiel*  
 1. Katalysator, 2. Koude gasstroom verdeler

$$\frac{dT}{dV} = \sum_i \Delta H_i r_i \frac{\sigma}{c_p \phi_{mol} N_{av}} \quad (4.33)$$

Met:

- T           Temperatuur [K]
- $\Delta H_i$     Reactieënthalpie van reactie i [J/mol]
- $c_p$         Gemiddelde soortelijke warmte van het reactiemengsel [J/(mol K)]

Er wordt aangenomen dat de druk constant blijft, omdat de schuimmonolietreactor een zeer lage drukval heeft.

Om het volume van de reactor te bepalen, moet het stelsel differentiaalvergelijkingen geïntegreerd worden van  $V = 0 \text{ m}^3$  tot een  $V$  waar een gewenste conversie van methaan is bereikt. Tegelijkertijd moet op iedere integratiestap aan de vergelijkingen (4.23) t/m (4.30) worden voldaan.

✓ Een monolietsysteem met vierkante kanaaltjes wordt gekozen, waarvan de ribben 1 cm lang zijn. Met een volume van  $7 \text{ m}^3$  blijkt een conversie van 99.98 % gehaald te kunnen worden. De warmte die geproduceerd wordt door de reactie blijkt zoals verwacht laag te zijn. Het totale gasmengsel wordt ongeveer 76 K opgewarmd. De drukval over de reactor wordt verwaarloosd.

#### 4.4. De synthesereactor

Een buizenreactor, met de katalysator in de buizen en kokend koelmedium om de buizen heen, is gekozen als de synthesereactor (figuur 4.5). De reden hiervoor is dat deze type reactor het beste temperatuurprofiel in de reactor levert (Cornils et al., 1981). De kosten van dit type reactor zijn weliswaar hoger dan die van bijvoorbeeld een quenchreactor (met zaagtandprofiel) (Topsøe) (figuur 4.6), maar gezien de hogere conversie in de buizenreactor is de keuze hierop gevallen. Omdat de druk in het systeem zo gekozen is dat er weinig compressiekosten nodig zijn (wat in een normaal proces een heel grote kostenpost is,  $\pm 24 \%$ ) (Mansfield, 1989) is de keuze van een duurdere synthesereactor gerechtvaardigd.

Voor het modelleren van de synthesereactor worden de volgende aannamen gedaan:

- De ideale gas wet is gebruikt.
- Constante  $c_p$  en gemiddeld over alle stoffen
- Propstroommodel voor de gasfase
- Alleen reactie via katalysator

- Geen energieverlies naar de omgeving.
- De temperatuur van de katalysator is gelijk aan die van het gasmengsel.
- Constante  $\Delta H$ 's
- Geen bijproducten
- $N_2$  als de enige inerte component gemodelleerd

Het dimensieloos model voor de synthesesreactor is in principe hetzelfde als die van de BSR (zie paragraaf 4.2) met de volgende verschillen:

$$\dot{Q} = N L \pi D_2 U (T_k - T) \quad (4.34)$$

$$V = \frac{\pi}{4} (D_2)^2 N L \quad (4.35)$$

Met:

- $\dot{Q}$  Warmtestroom [W]
- N Het aantal buizen in de reactor [-]
- L Buislengte [m]
- $D_2$  Buisdiameter [m]
- U Warmteoverdrachtscoëfficiënt [W/(m<sup>2</sup>.K)]
- $T_k$  Koelmediumtemperatuur [K]
- T Temperatuur in de reactor [K]
- V Totale buisenvolume [m<sup>3</sup>]

Voor de reactiesnelheden wordt het model van Klier (Klier et al., 1982) toegepast. Bij dit model is de water-gas-shift reactie en de efficiëntie van de katalysator in het model verwerkt. De relatie voor de reactiesnelheid ziet er als volgt uit:

$$r = k (A_0)^3 \frac{K'^3 \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)^3 \cdot K_{CO} K_{H_2}^2 (P_{CO} P_{H_2}^2 - \frac{P_{MeOH}}{K_{P3}})}{[1 + K' \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}\right)]^3 (1 + K_{CO} P_{CO} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2})^3} + k' (P_{CO_2} - \frac{1}{K_{P4}} \frac{P_{MeOH} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3}) \quad (4.36)$$

Met:

- r Overall reactiesnelheid [mol/(kg·s)]
- $P_i$  Partiaalspanning van component i [bar]
- i Component index [-]
- $K_{Pj}$  Evenwichtsvoorwaarde voor reactie j

In de bovenstaande formule zijn  $k$ ,  $k'$ ,  $A_0$ ,  $K'$ ,  $K_{CO}$ ,  $K_{H_2}$  en  $K_{CO_2}$  berekend met behulp van de experimentele gegevens die in de literatuur staan (Klier et al., 1982). Ze hebben allemaal dezelfde vorm:

$$\lambda = \exp(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{\beta}{T}\right) \quad (4.37)$$

Met:

- $\lambda$             Respectievelijk  $k$ ,  $k'$ ,  $A_0$ ,  $K'$ ,  $K_{CO}$ ,  $K_{H_2}$  en  $K_{CO_2}$
- $\alpha, \beta$         Constanten [-], [K]
- $T$             Temperatuur in de reactor [K]

Voor de evenwichtsvoorwaarden zie (2.8) en (2.9). Deze zijn berekend volgens de thermodynamica en zijn functies van de temperatuur in de reactor.

De katalysator voor de methanolsynthese bevat meestal het component Cu. In een groot deel van de methanolfabrieken in de wereld ( $\pm 75\%$ ) wordt er gebruik gemaakt van het ICI lage druk proces met Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als katalysator (Chinchen et al., 1988). Deze katalysator is zeer selectief voor de methanolsynthese (> 99 % gebaseerd op koolstof). De verontreinigingen bestaan uit een kleine hoeveelheid van koolwaterstoffen (bijvoorbeeld n-paraffines), hogere alcoholen (in principe ethanol, propanol en butanol), esters (voornamelijk methylformaat en methylacetaat), ethers (onder andere dimethylether) en ketonen (zoals aceton en methylethylketon). Andere katalysatoren die steeds interessanter en belangrijker worden zijn onder andere ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- en palladium-katalysator. Het grootste voordeel van de ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-katalysator is zijn relatief grote thermostabiliteit. Het grootste voordeel van de palladium-katalysator is zijn grote selectiviteit.

Jarenlang onderzoek van Haldor Topsøe naar een betere katalysator (gebaseerd op Cu, Zn en Al) voor lage temperatuur en lage druk methanolsyntheseprocessen levert de Topsøe MK-101-katalysator (Topsøe). Deze katalysator heeft de voordelen dat hij een hoge activiteit, een hoge selectiviteit, een hoge thermostabiliteit en hoge mechanische sterkte heeft bij de procescondities van de moderne methanolprocessen. Er zijn een aantal aspecten waardoor de selectiviteit in een methanolsynthese doen toenemen:

- lage druk
- lage temperatuur
- lage CO/H<sub>2</sub>-ratio
- lage CO/CO<sub>2</sub>-ratio
- hoge verblijftijd

Tabel 4.2 Algemene informatie over de Topsøe MK-101-katalysator

Omschrijving		Waarde [eenheid]
Samenstelling		bevat CuO, ZnO en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fysische eigenschappen	vorm en afmetingen	4.5*4 [mm] cilinders
	bulkdichtheid	1200 [kg/m <sup>3</sup> ]
	verlies aan slijtage	2 %
	axiale samenpersingssterkte vóór activering	600 [kg/cm <sup>2</sup> ]
	axiale samenpersingssterkte na activering	300 [kg/cm <sup>2</sup> ]
Activiteit	voedinggassamenstelling	5% CO, 5% CO <sub>2</sub> , 90% H <sub>2</sub>
	uitgaand gassamenstelling	4.5% CH <sub>3</sub> OH
	druk	68 [kg/(cm <sup>2</sup> g)]
	temperatuur	221 [°C], 494.2 [K] (isothermal)
	activiteit	1.03 [kg methanol/(l kat.h)]
Procescondities	minimum temperatuur	200.0 [°C], 473.2 [K]
	maximum temperatuur	310.0 [°C], 583.2 [K]
	druk	20-150 [kg/(cm <sup>2</sup> g)]

Met behulp van de MK-101-katalysator kunnen de procescondities zo gekozen worden dat er veel minder verontreinigingen (vooral hogere alcoholen, in enkele ppm'en) geproduceerd kunnen worden. Enige eigenschappen van de MK-101-katalysator staan vermeld in tabel 4.2. (Dybkjær, 1981 en Topsøe). Vanwege de vele voordelen die deze katalysator heeft, wordt deze katalysator gekozen voor de synthesereactor.

De synthesereactie van methanol is sterk exotherm en conversies zijn gelimiteerd door een evenwichtsligging die naar methanol schuift bij lage temperaturen. Hierdoor is koeling van de reactor noodzakelijk, wat gebeurt met kokend water. Het koelmedium is zo gemodelleerd dat het in de reactor een uniforme temperatuur heeft, dus als een ideaal geroerde tank met kokend vloeistof en kritische damp. Uit deze tank kan alleen de damp ontsnappen waardoor de reactor beschouwd kan worden als een stoomgenerator. Het koelmedium wordt onderaan de synthesereactor toegevoerd en bovenaan wordt de stoom afgetapt. Er is aangenomen dat de temperatuur van het water en de warmteoverdrachtscoëfficiënt  $U$  over de hele reactor gelijk zijn. De temperatuur van het water kan alleen geregeld worden met de druk van het koelmedium, wat gezien het optimale synthesetemperatuurprofiel in de buurt van de 40 bar ligt. Dit is ook de druk in de buizen met katalysator waardoor dunne buisdiktes gebruikt kunnen worden. De stoom die de reactor op 40 bar verlaat kan goed gebruikt worden in de reformingsectie waar stoom van 40 bar nodig is voor de reforming. Het koelmedium bestaat deels uit de bodemstroom van de destillatiekolom en voor de rest uit een deel van de waterstroom uit het flashvat na de partiële oxidator, waardoor dit water, dat lichte vervuilingen heeft van onder andere grondstoffen en methanol zelf, gerecycled wordt. Het moldebiet van het koelmedium is 778 mol/s.

De condities van de synthesereactor zijn gesteld voor een optimale conversie. De temperatuur van de synthesesgasstroom die de reactor ingaat is 189.9 °C (463.0 K). Deze temperatuur is iets lager ingesteld dan de minimale temperatuur van MK-101-katalysator die in tabel 4.2 staat. Dit is niet erg, omdat de eigenschappen van deze katalysator getest zijn in een andere reactorconfiguratie, namelijk drie adiabatiscche reactoren met indirect koeling door warmtewisselaars tussen de reactoren. Aangezien de buizenreactor die voor dit ontwerp gekozen is een veel betere temperatuurprofiel heeft, geeft een lagere ingangstemperatuur geen nadelige effecten. Bovendien verschillen de ingangssamenstelling van de voedingsstroom en de druk in de reactor met die, die in tabel 4.2 staan. De temperatuur van de reactorgasstroom gaat via een maximum ( $\pm 327$  °C/600 K) naar 286.2 °C (559.3 K) bij de uitgang. De maximale temperatuur in de reactor is hier iets hoger dan die in tabel 4.2 staat. Deze hoge temperatuur zorgt ervoor dat de levensduur van de katalysator iets korter wordt. Aangezien bij dit temperatuurprofiel een goede conversie te verkrijgen is, wordt deze hogere temperatuur gekozen boven een iets langere levensduur van de katalysator. De druk van de synthesereactor is gesteld op 40 bar bij de ingang. De drukval in deze reactor is berekend met de vergelijking van Ergun voor een gepakt bed (oftewel de uitgebreide Carman-Kozeny vergelijking) (zie vergelijking 4.4). De drukval blijkt 0.6 bar te bedragen. De uitgaande gasstroom heeft dan een druk van 39.4 bar.



De druk van het koelmedium is gesteld op 40 bar, zodat het drukverschil door de wanden van de buizen verwaarloosbaar is. Het moldebiet van de ingaande gasstroom is 2874 mol/s en die van de uitgaande stroom is 1953 mol/s. Een groot deel van deze stroom bestaat uit  $H_2$ , welke ook grotendeels gerecycled wordt.

Vanwege conversieoverwegingen is het volume van de synthesesreactor 88 m<sup>3</sup>. Hierbij is de diameter gesteld op 4 m en de lengte 7 m. In totaal zijn er 1500 buizen met een diameter van 0.1 m in de reactor geplaatst, waarbij de porositeit van het katalysatorbed 0.5 bedraagt. Het totale uitwisselingsoppervlak bedraagt dan 3298.7 m<sup>2</sup>. De warmteoverdrachtscoëfficiënt is geschat op 160 W/(m<sup>2</sup>K) (Coulson, Richardson, 1983).

## 5. Apparatenberekeningen en -specificaties

### 5.1. De warmtewisselaars

Het procesontwerp bevat veertien warmtewisselaars. Bij het ontwerp van de warmtewisselaars is gebruik gemaakt van 'Chemical Engineering Volume 6' (Coulson, Richardson, 1991). Het soort warmtewisselaar dat gekozen wordt, is afhankelijk van het grootst optredende temperatuurverschil binnen de warmtewisselaar. Indien dit groter is dan 80 °C, is gekozen voor een 'floating head'. De reboilers zijn van het thermosyphon type. Bij H3 is voor 'finned tubes' gekozen, omdat het gas aan de buitenkant naar verwachting een veel lagere warmteoverdrachtscoëfficiënt heeft. Bij de luchtkoelers is dit natuurlijk standaard. Behalve bij luchtkoelers en reboilers, wordt de grootste stroom in de buizen geplaatst. H2 moet vanwege de hoge temperatuur van SS geconstrueerd worden.

De grootte van het warmteuitwisselend oppervlak is te schatten met:

$$Q = U A \Delta T_m \quad (5.1)$$

Met:

- Q Over te dragen warmte per tijdseenheid [W]
- U Warmteoverdrachtscoëfficiënt [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ]
- A Warmteuitwisselend oppervlak [ $\text{m}^2$ ]
- $\Delta T_m$  Gemiddeld temperatuurverschil [K]

En (bij tegenstroom):

$$\Delta T_m = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{(T_1 - t_2)}{(T_2 - t_1)}} \quad (5.2)$$

Met:

- T1 Ingaande temperatuur mantelzijde [K]
- T2 Uitgaande temperatuur mantelzijde [K]
- t1 Ingaande temperatuur buizenzijde [K]
- t2 Uitgaande temperatuur buizenzijde [K]

Voor de schattingen van de uitwisselende oppervlakken zijn de geschatte U's (Coulson, Richardson, 1991) gebruikt. Voor een overzicht van de warmtewisselaars zie bijlage VI.

## 5.2. De destillatiekolom

De destillatiekolom is gesimuleerd met Chemcad III. De kolom heeft 33 schotels met een geschatte schotelhoogte van 0.5 m. De toren heeft een diameter van 1.5 m en is 15 meter hoog.

## 5.3. De flashvaten

De flashvaten zijn gesimuleerd met het SRK model (Chemcad III). De maten zijn bepaald met behulp van Chemcad III (zie bijlage VI). V1 heeft een volume van 10.6 m<sup>3</sup> en V2 74.1 m<sup>3</sup>.

## 5.4. Het buffervat

De grootte van het buffervat is geschat door aan te nemen dat het vat een 10 vol% verandering in de stroom gedurende 5 minuten moet kunnen corrigeren. Het vat moet hiervoor een inhoud van ongeveer 3 m<sup>3</sup> hebben.

## 5.5. De pompen

De benodigde energie voor de pompen is berekend met:

$$W = \phi_{mol} V_m \Delta P E \quad (5.3)$$

Met:

- W            Arbeid [W]
- $\phi_{mol}$         Molenstroom [mol/s]
- $V_m$            Molair volume [m<sup>3</sup>/mol]
- $\Delta P$           Drukverschil [Pa]
- E             Effectiviteit van de pomp [-]

P2 heeft theoretisch 6.9 kW nodig.

Aan de hand van Pompen en Compressoren (Touber, De Graauw, 1993) is voor centrifugaalpompen gekozen.

## 5.6. De compressor

De compressor draait op één as met de expander van het aardgas. Het berekenen van het benodigde vermogen is uitgevoerd met behulp van de adiabatische compressie in Chemcad III. en bedraagt 62.3 kW. Het geleverde vermogen door M1 is 0.50 MW. Als beide effectiviteiten

op 0.75 geschat worden, blijkt dit nog (ruim) te werken.

Aan de hand van Pompen en Compressoren (Touber, De Graauw, 1993) is voor een centrifugaal compressor gekozen.

## 6. Procesbeheersing

Bij het regelen van de fabriek zijn de volgende zaken belangrijk:

- Produktie van kwalitatief goed synthesegas
- Produktie van kwalitatief goede methanol
- Operatiecondities op de gewenste (en veilige) waarden houden

De aardgas, zuurstof en hoge druk stoom moeten in de juiste verhouding aan apparaat R2 toegevoerd worden. Om ook de doorvoer van de fabriek te regelen, kan dit gedaan worden door stroom 1 te regelen met een klep die reageert op een F.C. Via een ratiocontrol, ten opzichte van de aardgasstroom, op de hoge druk stoom stroom en een op de zuurstofstroom kunnen die verhoudingen geregeld worden. Hiervoor moet er op deze twee stromen ook een klep zitten die geregeld wordt door een F.C. Aangezien er ook een stoomrecirculatie is, wordt de stroomdebiet gemeten in stroom 33 en geregeld met een klep in stroom 32. Voordat het aardgas de reformingsectie kan worden ingeleid, moet deze eerst ontdaan worden van  $H_2S$  en andere zwavelhoudende componenten. Hiervoor moet de temperatuur hoog genoeg zijn. Om de temperatuur te kunnen regelen, wordt de grootte van de tegenstroom in H1 geregeld (T.C. vlak voor het bed) met een klep in stroom 11.

De druk in de reformingsectie moet geregeld kunnen worden. Om dit te bereiken wordt de druk vlak voor de reformer gemeten. Hiermee wordt een klep aangestuurd in stroom 34, de enige gasuitgang van de reformingsectie. Om een goede conversie in de BSR te garanderen, wordt de temperatuur gemeten tussen het reform- en oxidatiegedeelte van R2. Hiermee wordt de toegevoerde stroom geregeld. Na het oxidatiebed wordt de temperatuur gemeten om zodoende de zuurstofstroom te kunnen afsnijden als de temperatuur te hoog wordt. De opwarming van stroom 25 vindt plaats met behulp van een deel van stroom 8. Om het water op de juiste temperatuur te krijgen, wordt stroom 14 geregeld met een klep (T.C. na H3 in stroom 26).

Met de warmte van een deel van het reformprodukt wordt stoom gegenereerd. Hierdoor koelt stroom 19 af tot een vrijwel constante temperatuur en behoeft de externe proceswaterstroom alleen geregeld te worden met een simpele L.C. met een klep. Om te voorkomen dat flashvat V1 droog valt, wordt de pomp P1 aangestuurd door een L.C. in vat V1.

De ingangstemperatuur van R3 moet goed geregeld kunnen worden. Dit wordt gedaan door met een T.C. de klep in de bypass om H6 aan te sturen. Via een L.C. in het koelgedeelte van R3 wordt de klep in stroom 28 aangestuurd. Doordat aan de koelzijde een kokende vloeistof staat, is het temperatuurprofiel in de reactor goed vast te houden. Ter voorkoming van een runaway is een T.C. in R3 aangebracht. Hiermee wordt de druk in stroom 30 bij alarmerende temperaturen afgelaten. Hierdoor neemt de druk af in de koelsectie van R3, waardoor ex-

treem snel veel warmte uit de reactor afgevoerd wordt. Met de warmte die overblijft na H9 wordt stoom gegenereerd. Stroom 39 wordt hierdoor afgekoeld tot een redelijk constante temperatuur en de externe proceswaterstroom heeft alleen geregeld te worden met een simpele L.C. met een klep. Het vloeistofniveau van V2 wordt geregeld met een L.C. op stroom 45. De druk in de syntheseslus wordt gewaarborgd met een P.C. en klep op stroom 41. De spui-factor wordt door een F.C. op stroom 41 en 43 in ratio geregeld met een klep op stroom 43. Om de drukopbouw in de recyclestroom bij C1 te regelen wordt de klep in de compressor bypass aangestuurd met een P.C. op stroom 44. C1 zit op een vaste as met M1, waardoor deze altijd teveel compressievermogen levert.

Bij de bodem van de destillatiekolom T1 wordt het vloeistofniveau geregeld met P2 door middel van een L.C.. Om de temperatuur onderin de kolom te regelen, wordt de reboilerpomp aangestuurd met een T.C.. Warmtewisselaars H5 en H9 leveren wat ze kunnen. Om dit aan te vullen wordt de aardgasstroom naar F1 via een klep aangestuurd met een T.C.. H5 en H9 worden ieder geregeld met L.C.'s die ingrijpen op de kleppen in hun toevoer.

De refluxstroom wordt geregeld met een F.C. op de topstroom en een F.C. op zichzelf in ratio, waarmee de klep in de refluxstroom wordt aangestuurd. Het niveau in het buffervat wordt geregeld met een L.C. op de klep van de methanolproductstroom.

Tabel 7.1. HAZOP-analyse

Guide Word	Afleiding	Mogelijke oorzaken	Gevolgen	Benodigde handeling
NO	NO stroom	Geen NG stroom	Geen syn(these)gas	Leveranciër bel- len. Shutdown.
		Geen O <sub>2</sub> stroom	CH <sub>4</sub> in syngas, dus bijproducten	idem
		Geen HP steam stroom	idem	idem
	NO koeling	Geen luchtkoeling (H8)	Meer water in syng- as; lagere conversie naar methanol	Shutdown
		Geen luchtkoeling (H11)	Minder produkt naar T1	idem
		Geen koeling T1	Gasvormig toppro- dukt; geen grade AA methanol	idem
	NO verwarming	Falen F1	Minder produkt	Shutdown
	NO power	Geen elektrische power R2-BSR	Minder reforming; lage temperatuur; CH <sub>4</sub> in syngas	CH <sub>4</sub> oxideren met meer zuurstof
	NO expansie	Falen expander M1	Geen compressie; hogere druk; geen recycle	Shutdown en re- pareren
	NO compressie	Falen expander, com- pressor.	Geen recycle	idem
MORE	MORE warmte R3	Grotere reactant stroom, niet selectie- ve katalysator	Meer stoom genera- tie (H10)	Druk verlagen (stoom in koelsec- tie R3), emergency
	idem	Andere reactant ver- houdingen	Meer stoom genera- tie (H10)	idem
	MORE warmte H8	Warmere lucht, niet genoeg water in H7	Meer water naar synthese sectie, dus lagere conversie	RPM verhogen
	MORE warmte H11	Warmere lucht, niet genoeg water in H10	MeOH in recycle, dus minder produkt	RPM verhogen, eventueel shut- down

## 7. Procesveiligheid

Tijdens de procesvoering kunnen er zich situaties voordoen die mogelijk gevaarlijk zijn voor de omgeving. Mogelijkheden zijn lekkende leidingen met giftige en/of brandgevaarlijke gassen of vloeistoffen, runaways van reactoren enzovoort. Vaak leidt een defect apparaat in de fabriek tot een emissie en/of explosie.

Eén van de methoden om mogelijke ongelukken te identificeren is het maken van een HAZOP (Bibo et al., 1993). Hierbij wordt ook aan een mogelijk ongeluk een actie gekoppeld om zo de gevolgen te kunnen minimaliseren. Voor onze fabriek is een zeer beknopte HAZOP gemaakt en het resultaat staat in tabel 7.1.

Voor een verdere analyse van de procesveiligheid volgt hier voor een aantal defecten de gevolgen:

- Als de temperatuur in stroom 3 te laag blijft (apparaat H1 werkt niet naar behoren) zal de ontzwaveling in reactor R1 falen. Hierdoor zal in de voeding van de reformer (apparaat R2) zich nog zwavelhoudende componenten bevinden. Deze kunnen daar de katalysator vergiften en eventueel zelfs de katalysator verderop in de synthesesreactor (apparaat R3). Een fabriek shutdown wordt dan ook aanbevolen vanwege de hoge kosten van de katalysator.
- De reformer (apparaat R2) wordt verwarmd met behulp van elektrische stroom. Indien deze uitvalt zou de stoomreforming nog maar voor een klein gedeelte plaatsvinden. Dit zou opgevangen kunnen worden door de rest van de nog onomgezette methaan te verbranden met behulp van zuurstof (oxidatiesectie van R2). Het gevolg is wel dat in de syntheseselus zich veel minder waterstof zal gaan bevinden waardoor er minder conversie zal zijn naar methanol en tevens minder waterstof als bijproduct wordt gevormd. Verder zou de temperatuur in de oxidatiesectie hoog op kunnen lopen, wat kan leiden tot schade aan de katalysator en eventueel ook aan de reactor.
- In de oxidatiesectie van de reformer (apparaat R2) wordt geoxideerd met zuivere zuurstof. Aangezien er ook veel waterstof aanwezig is als produkt van de stoomreforming zou een niet selectief katalytisch proces makkelijk kunnen leiden tot een runaway. Het is dan ook logisch dat bij een alarmerend hoge temperatuur bij de uitgang van de oxidatiesectie de zuurstoftoevoer wordt afgeknepen. Hierdoor wordt een runaway voorkomen, maar blijft er wel onomgezet methaan in het synthesegas achter. Dit kan, als het aankomt in de synthesesreactor (apparaat R3) aanleiding geven tot de vorming van bijprodukten zoals dimethylether. Zolang deze niet met de methanolstroom (stroom 48) meekomen is er nog geen reden tot shutdown.
- Om een goede scheiding te krijgen van het synthesegas en het water in flashvat V1 moet de temperatuur van de ingaande stroom op zijn minst gelijk of onder de aangegeven temperatuur zijn. Dit is niet meer het geval als de luchtkoeler (apparaat H8) niet meer naar behoren werkt. In dit geval blijft teveel water gasvormig, wat uiteindelijk het evenwicht in de synthe-



Guide Word	Afleiding	Mogelijke oorzaken	Gevolgen	Benodigde handeling
LESS	LESS water/stoom	Minder voedingsstroom	C-depositie/ minder-geen produkt	Shutdown
	LESS temperatuur R1	Minder power	H <sub>2</sub> S vergiftiging	Shutdown
	LESS temperatuur R2-BSR	Minder power	Minder reactie	(Zie NO power)
	LESS koelmedium R3	Geen HP steam stroom	Meer warmte R3	(zie MORE warmte R3)
	LESS warmte H8	Geen power/ koudere lucht	Syngas in water recycle	RPM verlagen
	LESS warmte H11	Koudere lucht	Onzuivere crude MeOH	RPM verlagen
	LESS warmte T1	Geen verbrandingsgasstroom	MeOH over de bodem	leverancier aardgas bellen. Shutdown

sereactor nadelig beïnvloed. De koeling zou voor een gedeelte kunnen worden opgevangen door in H7 de proceswaterstroom te vergroten en niet alleen stoom meer te genereren, maar dan kan deze (ook een waardevol produkt) niet meer verkocht worden. Zolang er nog genoeg water is voor de koeling van de synthesereactor (apparaat R3) zou de fabriek door kunnen draaien.

- De conversie van de synthesereactor is zeer gevoelig voor de temperatuur van de binnenkomende stroom synthese gas. Een te lage temperatuur zorgt ervoor dat er nauwelijks meer een reactie kan optreden en derhalve zal er niet genoeg stoom gegenereerd worden. Zolang apparaat H3 en H4 de daaruit volgende grotere stroom aankunnen kan de reformingsectie blijven werken.
- Indien er in de synthesereactor teveel warmte wordt geproduceerd zodat mogelijk een runaway ontstaat en de warmteoverdracht niet meer voldoende is, kan dit de katalysator beschadigen, of nog erger, leiden tot schade aan de hele reactor. In dit geval kan de druk in stroom 30 afgelaten worden waardoor in een keer de druk in de koelsectie van de synthesereactor wordt verlaagd, wat resulteert in een bijna momentane afkoeling van de reactor. De stoom, die gegenereerd wordt, is dan niet meer bruikbaar als hoge druk stoom en voor de reformingsectie moet er dus meer hoge druk stoom ingekocht worden.
- Als de luchtkoeler H11 het begeeft, zal er nauwelijks produkt worden afgescheiden in flashvat V2. Dit betekent dat bijna al de waardevolle methanol het systeem zal verlaten via de spui, wat niet gewenst is. Een shutdown van de fabriek wordt dan ook aanbevolen in dit geval.
- Indien er in de destillatiekolom T1 iets misgaat met de reboiler kan al het geproduceerde methanol met de bodemstroom meegaan om weer in de reformer te gaan. Dit is zeer ongewenst maar niet direct gevaarlijk. Gevaarlijker is het als de koeler aan de top van de kolom niet meer goed functioneert, waardoor de geproduceerde methanol (dan ook niet meer van de juiste kwaliteit) zich ook in gasvorm naar de opslag kan bewegen.

Doordat er zich in de fabriek grote stromen zijn van giftige stoffen en mengsels, die tevens vaak zeer explosief zijn, zal er zo en zo een goede controle moeten zijn van alle pijpleidingen in het systeem. Zeker omdat naast deze brandbare componenten er ook met zuivere zuurstof gewerkt wordt. Bij de keuze van de locatie zal derhalve ook rekening gehouden moeten worden met de mogelijke emissies van giftige gassen.

## 8. Economie

Voor de berekeningen van de economie van het proces is aangenomen dat een jaar 8000 productie uren bevat.

### 8.1. Bepaling van de investeringskosten

De totale investeringskosten (100 %) bestaan uit de volgende deelinvesteringen:

- De investering in de proceseenheden (de bouw)  $I_B$  (64 %)
- De investering in hulpapparatuur  $I_H$  (16 %)
- De investering in niet tastbare zaken  $I_L$  (14 %)
- Het werkkapitaal (6 %)

De investeringskosten worden op twee manieren bepaald, namelijk met behulp van de methode van Taylor en die van Wilson. Er is bij de berekeningen in dit hoofdstuk zoveel mogelijk van het jaar 1990 uitgegaan voor prijzen, indices en getallen.

De methode van Taylor is gebaseerd op de volgende vergelijking:

$$I_B = 93 \cdot f \cdot P^{0.39} \cdot \frac{C_I}{310} \quad (8.1)$$

Met:

- $I_B$  Investering in proceseenheden [k\$]
- $f$  Costliness factor [-]
- $P$  Capaciteit [kton/jr]
- $C_I$  Kostindex (310 in 1978; 790 in 1990) [-]

De costliness factor  $f$  kan als volgt berekend worden:

$$f = \sum_{n=1}^N 1.3^{S_i} \quad (8.2)$$

Met:

- $S_i$  Totale complexiteit score van processtap  $i$  [-]
- $N$  Aantal processtappen inclusief opslag en bewerking [-]

De score kan bepaald worden met behulp van een tabel (Montfoort, 1991, III-22).

De totale investeringen worden berekend door:

$$I = \left(\frac{100}{64}\right) \cdot I_B \quad (8.3)$$

De investeringen  $I_B$  bedragen in 1990 50.2 M\$ oftewel 91.4 Mhfl (wisselkoers in 1990 is 1.82) (DACE, 1992) en de totale investeringen  $I$  143 Mhfl. De berekening is te zien in bijlage VII.

Wilson berekent de investeringen met behulp van:

$$I_B = f \cdot N \cdot (AUC) \cdot F_p \cdot F_t \cdot F_m \quad (8.4)$$

Met:

- $I_B$  Investering in de proceseenheden [£]
- $f$  Investeringsfactor voor de fase van de stromen in het proces en afhankelijk van AUC [-]
- $N$  Aantal apparaten exclusief pompen [-]
- AUC Average Unit Cost in 1971 [£]
- $F_p$  Drukfactor [-]
- $F_t$  Temperatuurfactor [-]
- $F_m$  Constructie materiaalfactor [-]

De factoren  $f$ ,  $F_p$ ,  $F_t$  en  $F_m$  kunnen bepaald worden uit een aantal figuren die het verband aangeven met respectievelijk soort proces, druk, temperatuur en materiaal (Montfoort, 1991, respectievelijk figuur III-28, III-26, III-26 en III-27).

De AUC wordt berekend met de volgende formule:

$$AUC = 21 \cdot P^{0.675} \quad (8.5)$$

Tabel 8.1 De onderverdeling van  $K_p$

Omschrijving	Stroom [eenheid/jr]	Eenheid	Prijs [hfl/eenheid]	Kosten [Mhfl/jr]
Aardgas	357*10 <sup>6</sup>	Nm <sup>3</sup>	0.23	82.650
Zuurstof	76100	ton	70	5.327
HP steam	185352	ton	35	6.487
Grondstof totaal				94.464
Proceswater	628975.1	m <sup>3</sup>	2.50	1.572
Aardgas	444326	GJ	7.31	3.249
LP steam	56903	ton	30	1.707
Elektriciteit	0.6*10 <sup>9</sup>	kWh	0.13	78.091
Katalysator	-	-	-	5.750
Totaal $K_p$				184.833

Met:

- P Capaciteit [ton/jr] ✓

Met gebruik van de wisselkoers in 1971 (8.64) en de index van 1971 naar 1990 (154/60) volgt dat de investeringen  $I_b$  in 1990 volgens Wilson 152 Mhfl bedragen. De totale investeringen  $I$  zijn dan 237 Mhfl. De berekening is te zien in bijlage VII.

De investeringen die berekend zijn met de methode van Taylor zijn veel kleiner dan die berekend met de methode van Wilson. Er is geen duidelijke verklaring ervoor, maar het kan te maken hebben met de vereenvoudigingen die deze schattingsmethoden gebruiken, waardoor onnauwkeurigheden ontstaan. De methode van Wilson gebruikt bijvoorbeeld een gemiddelde prijs voor de apparaten. Bovendien is het berekende aantal apparaten voor het proces erg hoog, wat de grote investeringskosten volgens Wilson kan verklaren. De methode van Taylor bevat in het algemeen een kleinere fout dan die van Wilson, maar doordat het onbekend is welke methode bij dit fabrieksvoorontwerp een berekening met een kleinere fout oplevert, is het normale gemiddelde van de investeringen gebruikt. Deze bedraagt 190 Mhfl ( $\pm 44\%$ ). Voor verdere berekeningen wordt met dit bedrag gewerkt als de totale investeringen.

## 8.2. Berekening van de produktkosten

Voor de berekening van de produktkosten wordt gebruik gemaakt van een vereenvoudigd model (Montfoort, 1991), namelijk:

$$K_T = 1.13 \cdot K_P + 2.6 \cdot K_L + K_I \quad (8.6)$$

Met:

- $K_T$  Totale produktkosten [hfl]
- $K_P$  Produktievolume afhankelijke kosten [hfl]
- $K_L$  Loonkosten [hfl]
- $K_I$  Investeringsafhankelijke kosten [hfl]

De produktievolume afhankelijke kosten  $K_P$  worden bepaald door de grondstofkosten (namelijk aardgas, hoge druk stoom (HP steam) en zuurstof), de utilitieskosten (namelijk proceswater, aardgas als verbrandingsstof, lage druk stoom (LP steam) en elektriciteit) en de katalysatorkosten. Deze staan vermeld in tabel 8.1. De produktievolume afhankelijke kosten  $K_P$  bedragen in totaal 184.833 Mhfl/jr.

Tabel 8.2 De bijdragen voor de totale kosten

Omschrijving	Kosten [Mhfl/jr]	Weegfactor	[Mhfl/jr]	% van $K_T$
$K_p$	184.833	1.13	208.861	79.4
$K_L$	0.408	2.6	1.061	0.4
$K_I$	53.010	1	53.010	20.2
$K_T$	-	-	262.948	100.0

De prijzen van aardgas en zuurstof komen uit de literatuur (Montfoort, 1991, tabel II-22 en II-21). De prijs van methanol is gecorrigeerd voor 1990 met behulp van een index van 1991 naar 1990, namelijk 122/137 (DACE, 1992). Evenzo komen de prijzen van HP steam, proceswater, LP steam en elektriciteit ook uit de literatuur (DACE, 1992).

De katalysatorkosten zijn geschat door enkele gesprekken bij de vakgroep CPT. Er is een hoge en een lage prijs aangenomen om de produktkosten en de rentabiliteit van het proces te bepalen, omdat de exacte prijs van de katalysatoren niet bekend is. De uitgebreide berekeningen zijn voor de hoge prijs gedaan, terwijl uitkomsten voor de lage prijs in paragraaf 8.4 (de evaluatie) worden genoemd, zodat niet telkens met twee modellen wordt gewerkt.

De kosten voor loon  $K_L$  worden berekend met behulp van de relatie van Wessel:

$$K_L = 32 \cdot N \cdot P^{0.24} \quad (8.7)$$

Met:

- $K_L$  Loonkosten [khfl/jr]
- $N$  Aantal processtappen, namelijk reforming, synthese en destillatie [-]
- $P$  Capaciteit [kton/jr]

Deze relatie is gebaseerd op een loon van 350 khfl/jr per functieplaats in 1986 (Montfoort, 1991). De loonkosten bedragen 0.408 Mhfl/jr.

De investeringsafhankelijke kosten  $K_I$  worden bepaald met de volgende vergelijking:

$$K_I = (c+f) \cdot I \quad (8.8)$$

Met:

- $c$  Constante (= 0.13) [-]
- $f$  Capital charge (jaarlijkse annuïteit voor rente en afschrijvingen; deze bedraagt 0.149 als de rente 8 % bedraagt en de afschrijving in 10 jaar geschiedt) [-]
- $I$  Totale investeringen [hfl]

De waarde van  $K_I$  wordt 53.010 Mhfl/jr.

De totale kosten bedragen dan 262.948 Mhfl/jr. Zie tabel 8.2. De uitgebreide berekeningen staan in bijlage VII.



Er wordt aangenomen voor de berekening van de opbrengst dat er afzet is voor de bijprodukten, namelijk waterstofgas uit de spuistroom (stroom 43) en LP steam geproduceerd door warmtewisselaars (apparaat H7, H10, H13 en H14).

Als methanol verkocht wordt voor de marktprijs van 270.48 hfl/ton, de waterstof voor 1800 hfl/ton en de geproduceerde LP steam voor 30 hfl/ton, dan is er een opbrengst van 274.794 Mhfl/jr. Er wordt dan een winst gemaakt van 11.846 Mhfl/jr.

Deze marktprijs van methanol komt uit de literatuur (Montfoort, 1991, tabel II-21A) en de wisselkoers bedraagt 1.127 (DACE, 1992). De prijs van waterstof staat in de literatuur (Montfoort, 1991, tabel II-21). Er is aangenomen dat deze prijs ook geldt voor de geproduceerde 89.6 mol% waterstofgasstroom.

### 8.3. Bepaling van de economische criteria

Er worden drie economische criteria gehanteerd, namelijk de Return Of Investment (ROI), de Pay-Out Time (POT) en de Internal Rate of Return (IRR). Deze criteria worden voor twee opties berekend, namelijk:

- optie 1, waarbij er van een ROI van 10% wordt uitgegaan
- optie 2, waarbij er van bovengenoemde marktprijs van methanol (270.48 hfl/ton) wordt uitgegaan

Het eerste criterium, de ROI, geeft aan welk percentage van het geïnvesteerde vermogen per jaar wordt terugverdiend. Het wordt berekend met de volgende formule:

$$ROI = \left( \frac{W_n}{I_F + I_W} \right) \cdot 100\% \quad (8.9)$$

Met:

- $W_n$  Jaarlijks netto winst (= V -  $K_T$ ) [Mhfl/jr]
- $K_T$  Totale produktkosten [Mhfl/jr]
- V Opbrengst [Mhfl/jr]
- $I_F$  Investering in de vaste kosten of het vaste kapitaal [Mhfl]
- $I_W$  Investering in het werkkapitaal [Mhfl]

Het minimale percentage voor de ROI is 10 % (Montfoort, 1991). Dit geldt voor optie 1. De opbrengst bedraagt dan 279.293 Mhfl/jr, wat een verkoopprijs hoger dan de marktprijs oplevert, namelijk 281.58 hfl/ton. De ROI voor optie 2, waarbij de marktprijs van methanol 270.48

hfl/ton en de opbrengst 274.794 Mhfl/jr is, bedraagt 7.25 %. Zie bijlage VII voor de berekeningen.

De POT is het minimum aantal jaren voordat de oorspronkelijke investeringen terugbetaald zijn. De POT wordt berekend door het vast kapitaal te delen door het exploitatie overschot  $E_o$ . Het exploitatie overschot wordt bepaald door de volgende vergelijking:

$$E_o = V - K_P - 2.6 \cdot K_L \quad (8.10)$$

De POT bedraagt voor een ROI van 10 % (optie 1) 1,6 jaar. Voor optie 2 bedraagt de POT 1.7 jaar. Deze waarden van de POT zijn redelijke waarden (Montfoort, 1991). Zie bijlage VII voor de berekeningen.

De IRR geeft net als de ROI aan welk percentage van de investeringen terugverdiend wordt per jaar, maar de IRR houdt in tegenstelling tot de ROI wel rekening met de invloed van tijd op de waarde van het geld. De IRR is dus afhankelijk van de loop- en bouwtijd van de fabriek en de rente. De looptijd voor de methanol fabriek is op 10 jaar gesteld, zoals voor vele bulkchemie fabrieken geldt en de rente op 8 %. Voor de bouwtijd zijn er twee situaties bekeken, namelijk:

- Situatie 1, voor een bouwtijd van één jaar
- Situatie 2, voor een bouwtijd van twee jaar

Voor de berekening van de IRR wordt gebruikt:

$$\sum_{i=0}^n C_f \cdot D_i - 0 \quad (8.11)$$

Met:

- $C_f$  Cash flow [Mhfl/jr]
- $D_i$  Discount factor in het jaar  $i$  [-]
- DCF Verdisconteerde cash flow in het jaar  $i$  ( $= C_f \cdot D_i$ ) [Mhfl/jr]
- $n$  Looptijd van het project [jr]

De cash flow kan bepaald worden met:

$$C_f = W_b - V - K_T + R \quad (8.12)$$

Tabel 8.3 De vergelijking van de lage en hoge prijs voor de katalysator voor optie 1

Om- schrij- ving	Kat prijs [hfl/kg] *)		K <sub>T</sub> [Mhfl/jr]		ROI [%]		POT [jr]		IRR [%] situatie 1	
	h	l	h	l	h	l	h	l	h	l
R1	45	10	-	-	-	-	-	-	-	-
R2-BSR	185	50	-	-	-	-	-	-	-	-
R2- part.ox	352	350	-	-	-	-	-	-	-	-
R3	168	15	-	-	-	-	-	-	-	-
Totaal	5.6	1.4	263	258	7.3	10	1.7	1.6	7.0	11

h = hoge katalysator prijs

l = lage katalysator prijs

\*)Totaal kat prijs in Mhfl/jr

Met:

- $W_b$  Jaarlijks bruto winst [Mhfl/jr]
- $R$  Afschrijvingen = 10 % van  $I_F$  [Mhfl/jr]

Voor de discount factor van het jaar  $i$  geldt:

$$D_i = \left(1 + \frac{IRR}{100\%}\right)^{-i} \quad (8.13)$$

De IRR kan dus op een iteratieve manier bepaald worden uit vergelijkingen (8.11), (8.12) en (8.13) of door te schatten met behulp van een figuur uit de literatuur (Montfoort, 1991, tabel V-7). De eerste methode is toegepast. Als de IRR gebaseerd wordt op een ROI van 10 % (optie 1), dan bedraagt bij een bouwtijd van één jaar de IRR 10.24 % en bij een bouwtijd van twee jaar 6.96 %. Als de IRR gebaseerd wordt op een methanol prijs van 270.48 hfl/ton (optie 2), dan bedraagt bij een bouwtijd van één jaar de IRR 6.98 % en bij een bouwtijd van twee jaar 4.29 %. Zie voor een overzicht tabel 8.4 ('huidig') en voor de berekeningen van de IRR's bijlage VII.

#### 8.4. Evaluatie en een gevoeligheidsanalyse

De rentabiliteit van het methanolproces met een bead string reactor als reformer is niet optimaal, hoewel er wel winst wordt gemaakt bij een marktprijs van 270.48 hfl/ton methanol.

Optie 2 (die uit gaat van een marktprijs van methanol van 270.48 hfl/ton) is minder voordelig dan optie 1 (die uit gaat van een ROI van 10 %), daar er een kleiner percentage (7.25 ten opzichte van 10 %) van de oorspronkelijke investeringen teruggekregen wordt per jaar en het dus langer duurt voordat de investeringen terugbetaald zijn (1.7 ten opzichte van 1.6 jaar). Maar optie 1 adviseert een hogere methanolprijs (281.58 hfl/ton), waarmee niet geconcurrereerd kan worden op de markt. Optie 2 zal dus waarschijnlijk toch geprefereerd worden boven optie 1.

Een bouwtijd van langer dan één jaar, waarbij gewerkt wordt met een methanolprijs van 270.48 hfl/ton, is niet gewenst, omdat er maar een klein percentage van de investeringen terugverdiend wordt per jaar.

De katalysatorkosten zijn ook doorgerekend met een lage prijs (zie ook paragraaf 8.2). De enkele resultaten zijn vermeldt in tabel 8.3 samen met de waarden voor de katalysator kosten op basis van de hoge prijs. In bijlage VII zijn de berekeningen te zien. De rentabiliteit van het proces is nu redelijk.

Tabel 8.4 De ROI's en IRR's van het 'huidige' en het 'nieuwe' proces

Omschrijving	Methanol-prijs [hfl/ton]	ROI [%]	IRR [%]			
		Optie 2	Optie 1		Optie 2	
			Situatie 1	Situatie 2	Situatie 1	Situatie 2
'Huidig'	281.58	7.25	10.24	6.96	6.98	4.29
'Nieuw'	268.84	10.49	10.24	6.96	10.80	7.41

Ten opzichte van de bestaande fabriek, Methanor (jaarproductie van 100 kton methanol), is dit fabrieksvoorontwerp van een methanolproducerende fabriek minder rendabel. Methanor heeft een kostprijs van methanol van 242 hfl/ton (Calis et al., 1991). Deze prijs is minder dan de methanolprijs voor dit ontwerp, wat gesteld is op 270.48 hfl/ton (bij een ROI van 7.25 %). Toch wordt een even grote winst per ton methanol gemaakt. Methanor maakt een winst van 28 hfl/ton methanol. Bij dit ontwerp is de winst 11.846 Mhfl/jr bij een methanolproductie van 416 kton/jr, wat overeenkomt met 28.48 hfl/ton methanol. Dit komt doordat bij het ontwerp, in tegenstelling tot Methanor, de spuistroom wordt verkocht.

De produktkosten bestaan voornamelijk uit de term met de produktievolume afhankelijke kosten,  $1.13 \cdot K_p$ . Deze term is 79.4 % van de totale kosten. De  $K_p$  bevat voor het merendeel de kosten voor aardgas en elektriciteit, namelijk 44.7 en 42.2 %. De rentabiliteit van het proces is dus zeer gevoelig voor de prijs van aardgas en elektriciteit. Als de elektriciteitsprijs, door een goedkope bron in de buurt, 6 % lager zou zijn, is de ROI van 10 % al wel haalbaar. De IRR's zijn ook hoger en vermeldt in tabel 8.4. In deze tabel staat 'huidig' voor het proces met een elektriciteitsprijs van 0.13 hfl/kWh en 'nieuw' voor het proces met een elektriciteitsprijs van 0.12 (= 94 % van 0.13) hfl/kWh. Zie ook bijlage VII.

Nu zijn alle opties rendabel, als er maar in één jaar wordt gebouwd, want het criterium ROI van 10 % kan worden gehaald. Het advies voor het rendabel kunnen werken van de methanol-fabriek met behulp van een bead string reactor als reformer is dus dat er een goedkope elektriciteitsvoorziening in de buurt is.

## 9. Conclusies en Aanbevelingen

Er wordt 416 kton methanol per jaar geproduceerd van de zuiverheid AA. De produkten zijn, naast methanol, 89.6 mol% waterstofgas (80 kton/jr) en lage druk stoom (629 kton/jr) en worden verkocht. De overall koolstofconversie bedraagt 88.7 %.

Voor de warmtehuishouding van het proces zijn de verschillende processtromen geïntegreerd en van de resterende laagwaardige warmte wordt lage druk stoom gemaakt. Een uitzondering is de reboiler van de destillatiekolom, die wordt gevoed met de verbrandingswarmte uit een fornuis dat werkt op aardgas.

De verschillende apparaten zijn standaard verkrijgbaar, met uitzondering van de reformer en de voeding/produkt warmtewisselaar van de reformer. Er zijn eenvoudige, overzichtelijke en degelijke regelingen voor de regeling van de procescondities, de stromen en specificatie van het produkt methanol. De veiligheid van het proces is geanalyseerd; in enkele noodgevallen zal een shutdown van de fabriek noodzakelijk zijn.

De investeringen van het ontworpen proces bedragen gemiddeld 190 Mhfl en de produktkosten 263 Mhfl/jr. De economische rentabiliteit van het ontwerp is minimaal. De looptijd van de fabriek is 10 jaar en de rente bedraagt 8 %. De rentabiliteitsberekeningen zijn voor twee categorieën van de katalysatorprijs uitgevoerd, een hoge en een lage. Voor de hoge categorie bedraagt de return of investment (ROI) 7.25 % bij de methanolmarktprijs van 270.48 hfl/ton, de pay-out time is 1.7 jaar en de internal rate of return is 6.98 %. Voor deze waarden geldt een bouwtijd van één jaar. Voor een bouwtijd van twee jaar zijn de berekeningen ook uitgevoerd en is de rentabiliteit lager. De rentabiliteit is erg afhankelijk van de elektriciteitsprijs en bereikt het criterium (ROI = 10 %) al bij een prijsdaling van 6 % als de hoge katalysatorprijs categorie wordt gehanteerd. Voor de lage katalysatorprijs categorie gelden iets betere percentages. Het ontwerp voor methanolproductie met een bead string reactor als reformer is dus wel rendabel als er een goedkope elektrische energiebron beschikbaar is.

Voor verder onderzoek aan methanolproductie met een bead string reactor is het verstandig om te overwegen of er elektriciteit op locatie geproduceerd kan worden. Ook zou onderzocht kunnen worden of de reformer autothermisch bedreven kan worden. Verder kan gekeken worden of het rendabel is de 89.6 mol% waterstofgasstroom die gespuid wordt eerst door een zuiveringsunit (bijvoorbeeld met behulp van een membraanscheider) te sturen, zodat een stroom van hogere kwaliteit kan worden verkocht. Energetisch gezien ligt een groot verlies in het methanolproces bij de scheider van het water en het synthesegas. De processtroom moet eerst ver afgekoeld worden voor de scheiding, waarna deze weer opgewarmd moet worden. Als de waterafscheiding van het synthesegas bij hogere temperatuur (zonder faseovergang) kan plaatsvinden scheelt dit een hoop energie. Een ander veelbelovend alternatief voor de methanolsynthese via synthesegas is de directe oxidatie van methaan naar methanol. Oppervlakkige

onderzoeken op dit gebied voorspellen dat zo'n proces een besparing van 20 tot 30 % op de energiekosten kan opbrengen (Wolf et al., 1992).



## Dankwoord

Het maken van een fabrieksvoorontwerp levert vaak vragen op over onderwerpen, die in de studie niet of nauwelijks worden belicht. Toch moeten die vragen beantwoord worden. Sommige mensen hebben ons geholpen met het tot stand komen van dit fabrieksvoorontwerp en die mensen willen we daarom bedanken:

M.N. Boers, voor het uitlenen van zijn fabrieksvoorontwerpverslag, dr. ir. A.W. Gerritsen, voor zijn uitleg over variabele stap integratoren en prof. dr. J.J.F. Scholten, voor algemene informatie over en uitleg van het reactiemechanisme en de katalysator over het methanolsyntheseproces.

## Lijst van symbolen

Symbool:	Omschrijving:	Eenheid:
A	Warmteuitwisselend oppervlak	[m <sup>2</sup> ]
AUC	Average Unit Cost in 1971	[£]
c	Concentratie H <sub>2</sub> S in de gasfase	[mol/m <sup>3</sup> ]
c	Constante (= 0.13)	[-]
c <sub>0</sub>	Concentratie H <sub>2</sub> S in de voeding	[mol/m <sup>3</sup> ]
c <sub>p</sub>	Gemiddelde soortelijke warmte van het reactiemengsel	[J/(mol K)]
C <sub>f</sub>	Cash flow	[Mhfl/jr]
C <sub>1</sub>	Kostindex (= 310 in 1978; = 790 in 1990)	[-]
d <sub>p</sub>	Deeltjesdiameter	[m]
D <sub>2</sub>	Buisdiameter	[m]
D <sub>i</sub>	Discount factor in het jaar i	[-]
DCF	Verdisconteerde cash flow in het jaar i (= C <sub>f</sub> *D <sub>i</sub> )	[Mhfl/jr]
E	Effectiviteit van de pomp	[-]
E <sub>a,j</sub>	Activeringsenergie	[J/mol]
E <sub>ads,i</sub>	Adsorptieënergie	[J/mol]
f	Costliness factor	[-]
f	Investeringsfactor voor de fase van de stromen in het proces en afhankelijk van AUC	[-]
f	Capital charge (jaarlijkse annuïteit voor rente en afschrijvingen)	[-]
F <sub>m</sub>	Constructie materiaalfactor	[-]
F <sub>p</sub>	Drukfactor	[-]
F <sub>t</sub>	Temperatuurfactor	[-]
H	Hoogte van het gepakte bed	[m]
I	Totale investeringen	[hfl]
I <sub>B</sub>	Investering in proceseenheden	[k\$]/[£]
I <sub>F</sub>	Investering in de vaste kosten of het vaste kapitaal	[Mhfl]
I <sub>w</sub>	Investering in het werkkapitaal	[Mhfl]
k <sub>ai</sub>	Adsorptiesnelheidsconstante van vergelijking i	[Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
k <sub>di</sub>	Desorptiesnelheidsconstante van vergelijking i	[Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]

Symbol:	Omschrijving:	Eenheid:
$k_i$	Reactiesnelheidsconstante van reactie i	$[\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}]$
$k_{i,ads}$	Adsorptiesnelheidsconstante component i	$[\text{Pa}^{-1}]$
$k_j$	Reactiesnelheidsconstante reactie j	$[\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$
$k_{0,j}$	Preëxponentiële factor	$[\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$
$K$	Evenwichtsconstante	$[-]$
$K$	Constante	$[\text{kg}\cdot\text{s}/\text{mol}]$
$K_{eq,i}$	Evenwichtsconstante reactie i	$[-]$
$K_I$	Investeringsafhankelijke kosten	$[\text{hfl}]$
$K_L$	Loonkosten	$[\text{hfl}]/[\text{khfl}/\text{jr}]$
$K_P$	Productievolume afhankelijke kosten	$[\text{hfl}]$
$K_{Pj}$	Evenwichtsvoorwaarde voor reactie j	variabel
$K_T$	Totale produktkosten	$[\text{hfl}]/[\text{Mhfl}/\text{jr}]$
$K_T$	Dimensieloze energietoevoer van buitenaf	$[-]$
$l$	Lengte reactor	$[\text{m}]$
$L$	Buislengte	$[\text{m}]$
$n$	Looptijd van het project	$[\text{jr}]$
$N$	Het aantal buizen in de reactor	$[-]$
$N$	Aantal processtappen inclusief opslag en bewerking	$[-]$
$N$	Aantal apparaten exclusief pompen	$[-]$
$N_{av}$	Getal van Avogadro	$[\text{mol}^{-1}]$
$p_i$	Partiaalspanning component i	$[\text{Pa}]$
$P$	Capaciteit	$[\text{kton}/\text{jr}]/[\text{ton}/\text{jr}]$
$P_i$	Partiaalspanning van component i	$[\text{bar}]/[\text{Pa}]$
$q^*$	Evenwichtsconcentratie $\text{H}_2\text{S}$ in de vaste fase	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
$Q$	Capaciteit van de acceptor	$[\text{mol}/\text{m}^3]$
$Q$	Over te dragen warmte per tijdseenheid	$[\text{W}]$
$\dot{Q}$	Energietoevoer	$[\text{J}/\text{s}]$
$\dot{Q}$	Warmtestroom	$[\text{W}]$
$r$	Overall reactiesnelheid	$[\text{mol}/(\text{kg}\cdot\text{s})]$
$r_i$	Reactiesnelheid van reactie i	$[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$
$r_j$	Reactiesnelheid reactie j	$[\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}]$
$R$	Dimensieloze molenproductie	$[-]$
$R$	Gasconstante	$[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
$R$	Afschrijvingen (= 10% van $I_F$ )	$[\text{Mhfl}/\text{jr}]$

Symbol:	Omschrijving:	Eenheid:
$R_i$	Dimensieloze molenproductie component i	[-]
$R_H$	Dimensieloze energieproductie door reactie	[-]
$S_i$	Totale complexiteit score van processtap i	[-]
$t_1$	Ingaande temperatuur buizenzijde	[K]
$t_2$	Uitgaande temperatuur buizenzijde	[K]
$T$	Temperatuur in de reactor	[K]
$T_1$	Ingaande temperatuur mantelzijde	[K]
$T_2$	Uitgaande temperatuur mantelzijde	[K]
$T_k$	Koelmediumtemperatuur	[K]
$T_0$	Referentietemperatuur	[K]
$U$	Warmteoverdrachtscoëfficiënt	[W/(m <sup>2</sup> .K)]
$v$	Superficiële gassnelheid	[m/s]
$v_c$	'Snelheid van een concentratie'	[m/s]
$v_0$	Superficiële gassnelheid	[m/s]
$V$	Totale buisenvolume	[m <sup>3</sup> ]
$V$	Opbrengst	[Mhfl/jr]
$V_m$	Molair volume	[m <sup>3</sup> /mol]
$W$	Arbeid	[W]
$W_b$	Jaarlijks bruto winst	[Mhfl/jr]
$W_n$	Jaarlijks netto winst (= $V - K_T$ )	[Mhfl/jr]
$x$	Lengtecoördinaat	[m]
$x (= c/c_0)$	Dimensieloze concentratie gasfase	[-]
$x_i$	Molfractie component i	[-]
$y (= q^*/Q)$	Dimensieloze concentratie vaste fase	[-]
$y_i$	Molfractie component i	[-]
$z$	Dimensieloze lengtecoördinaat	[-]

Grieks Symbool:	Omschrijving:	Eenheid:
$\alpha$	Constante	[-]
$\beta$	Constante	[K]
$\gamma$	Dimensieloze totale molenstroom	[-]
$\Delta H_i$	Reactieënthalpie van reactie i	[J/mol]
$\Delta P$	Drukval over het gepakte bed	[Pa]
$\Delta T_m$	Gemiddeld temperatuurverschil	[K]
$\epsilon$	Porositeit	[-]
$\eta$	Viscositeit van het gas	[Pa s]
$\eta_j$	Effectiviteit voor reactie j	[-]
$\theta$	Dimensieloze temperatuur	[-]
$\theta_i$	Fractie van het beschikbare oppervlak dat bezet is door component i	[-]
$\theta_v$	Fractie van het beschikbare oppervlak dat vrij is	[-]
$\theta_{v,NC}$	Fractie van het beschikbare oppervlak voor O <sub>2</sub> dat vrij is	[-]
$\lambda$	Respectievelijk k, k', A <sub>o</sub> , K', K <sub>CO</sub> , K <sub>H<sub>2</sub></sub> en K <sub>CO<sub>2</sub></sub>	
$\rho$	Dichtheid van het gas	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Oppervlak per eenheid volume	[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\sigma_i$	Verandering van het aantal molen bij reactie i	[-]
$\phi_{mol}$	Totale molenstroom	[mol/s]
$\phi_{mol,0}$	Totale molenstroom bij reactoringang	[mol/s]
$\phi_{mol,i}$	Molenstroom component i	[mol/s]
Indices:	Omschrijving:	
i	Component index	
j	Reactie index	

## Literatuurlijst

- Atkins, P.W., Physical Chemistry 1990.
- Bibo, B.H., Bos, P., Lemkowitz, S.M., Risicobeheersing 1993.
- Bleek, C.M. van den, Gerritsen, A.W., Schouten, J.C., Reactorkunde I 1993.
- Bleek, C.M. van den, Gerritsen, A.W., Schouten, J.C., Reactorkunde II 1994.
- Calis, H.P., Gerritsen, A.W., Van den Bleek, C.M., NPT Procestechnologie 1994, 33-39.
- Calis, H.P., Leeuw, E.T. de, Wesselingh, J.A., Chemie en Technologie: Van Aardgas Naar Methanol 1991.
- Chemcad III, Process Flowsheet Simulator Versie 3.0.
- Chinchin, G.C., Denny, P.J., Jennings, J.R., Spencer, M.S., Waugh, K.C., Applied Catalysis 1988, 36, 1-65.
- Cornils, B., Falbe, J., Frohning, C.D., Höver, H., Teggers, H., Winnacker-Küchler 'Chemische Technologie' 1981, 5, 502-518.
- Coulson, J.M., Richardson, J.F., Chemical Engineering 1983.
- Dutch Association Of Cost Engineers (DACE), Prijzenboekje 1992.
- Dybkjær, I., Chem. Econ. Eng. Rev. 1981, 13 (6), 17-25.
- Elnashaie, S.S.E.H., Adris, A.M., Soliman, M.A., Al-Ubaid, A.S., The Canadian Journal of Chemical Engineering 1992, 70, 786-793.
- Glass, J., Chem. Eng. NY 1978, 120-124.
- Hickman, D.A., Schmidt, L.D., AIChE Journal 1993, 39 (7), 1164-1177.
- Janssen, L.P.B.M., Warmoeskerken, M.M.C.G., Transport Phenomena Data Companion 1991.
- Kay, D.C., Levine, J.R., Graphics File Formats 1994.
- Kine, B.B., Novak, R.W., Kirk-Othmer 1981, 15, 398-415.
- Klier, K., Advances in Catalysis 1982, 243-313.
- Klier, K., Chatikavani, V., Herman, R.G., Simmons, G.W., J.Catal. 1982, 74, 343-360.
- Kobayashi, K., Chem. Econ. Eng. Rev. 1985, 17 (5), 7-17.
- Leonov, V.E., Karabaev, M.M., Tsybina, E.N., Petrishcheva, G.S., Kinet. Katal. 1973, 14, 848-852.
- Lide, D.R., Frederikse, H.P.R., Handbook of Chemistry and Physics 1994.
- Mansfield, K., folder van ICI 1989, afdeling ICI Chemicals and Polymers.
- Mansfield, K., Abbott, P.E.J., Conduit, M.R., folder van ICI 1988, afdeling Catalysts, The ICI LCM Methanol Process.
- Marchner, F., Möller, F.W., Ullmann encyclopedie 1990, 16, 465-486.
- Methanor folder, Methanor v.o.f.
- Montfoort, A.G., De Chemische Fabriek 1989, 1A.
- Montfoort, A.G., De Chemische Fabriek 1990, 1B.
- Montfoort, A.G., De Chemische Fabriek 1991, 2.
- Moulijn, J.A., Makkee, M., Van Diepen, A.E., Proceskunde 1994.
- Ohsaki, K., Shoji, K., Okuda, O., Kobayashi, Y., Koshimizu, H., Chem. Econ. Eng. Rev.

- 1985, 17 (5), 31-38.
- Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Numerical Recipes In C 1992.
  - Schack, C.J., McNeil, M.A., Rinker, R.G., Applied Catalysis 1989, 50, 247-263.
  - Smith, J.M., Van Ness, H.C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics 1987.
  - Soerawidjaja, T.H., proefschrift, Steam Regenerative Removal of H<sub>2</sub>S at High Temperatures using Metal Oxide on Alumina Acceptors 1985, 106-107 & 114.
  - Supp, E., Hildebrand, W., Chem. Econ. Eng. Rev. 1985, 17 (5), 18-23.
  - Takase, I., Niwa, K., Chem. Econ. Eng. Rev. 1985, 17 (5), 24-30.
  - Tjeenk Willink, S.H.D., NIA, VNCI, Chemiekaarten 1993.
  - Topsøe folder, Methanol Process.
  - Topsøe folder, Topsøe Methanol Synthesis Catalyst and Process, 1-15.
  - Topsøe folder, Topsøe Methanol from Coal Technology.
  - Touber, S., Graauw, J. de, Pompen en Compressoren 1993.
  - Trimm, D.L., Wainwright, M.S., Catalysts in petroleum refining 1989 (proceedings of the Conference on Catalysts in Petroleum Refining, Kuwait) 1990, 261-278.
  - Twigg, M.V., Catalyst Handbook 1989.
  - Villa, P., Forzatti, P., Buzzi-Ferraris, G., Garone, G., Pasquon, I., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, 24, 12-19.
  - Wesselingh, J.A., Kleizen, H.H., Scheidingsprocessen 1992.
  - Wett, T., Chemical Business 1989, 29-31.
  - Wolf, Methane Conversion By Oxidative Processes, 1992.
  - Xu, J.G., Froment, G.F., AIChE Journal 1989, 35, 88-103.

## Bijlage I

Originele opdracht van fabrieksvoorontwerp

---



# FVO Opdrachtbeschrijving

Onderwerp FVO: Methanolsynthese met behulp van een bead string reactor

Uitvoerende studenten: Victor van Asperen (071-762223)  
Ajiet Chin Joe (015-145067)  
Ritsaert Hornstra (015-563932)  
Zhuo Xu (015-569765)

Professor: Prof. C.M. v.d. Bleek

Begeleider: Ir. H.P. Calis

Periode: September 1994 - December 1994

## Beschrijving:

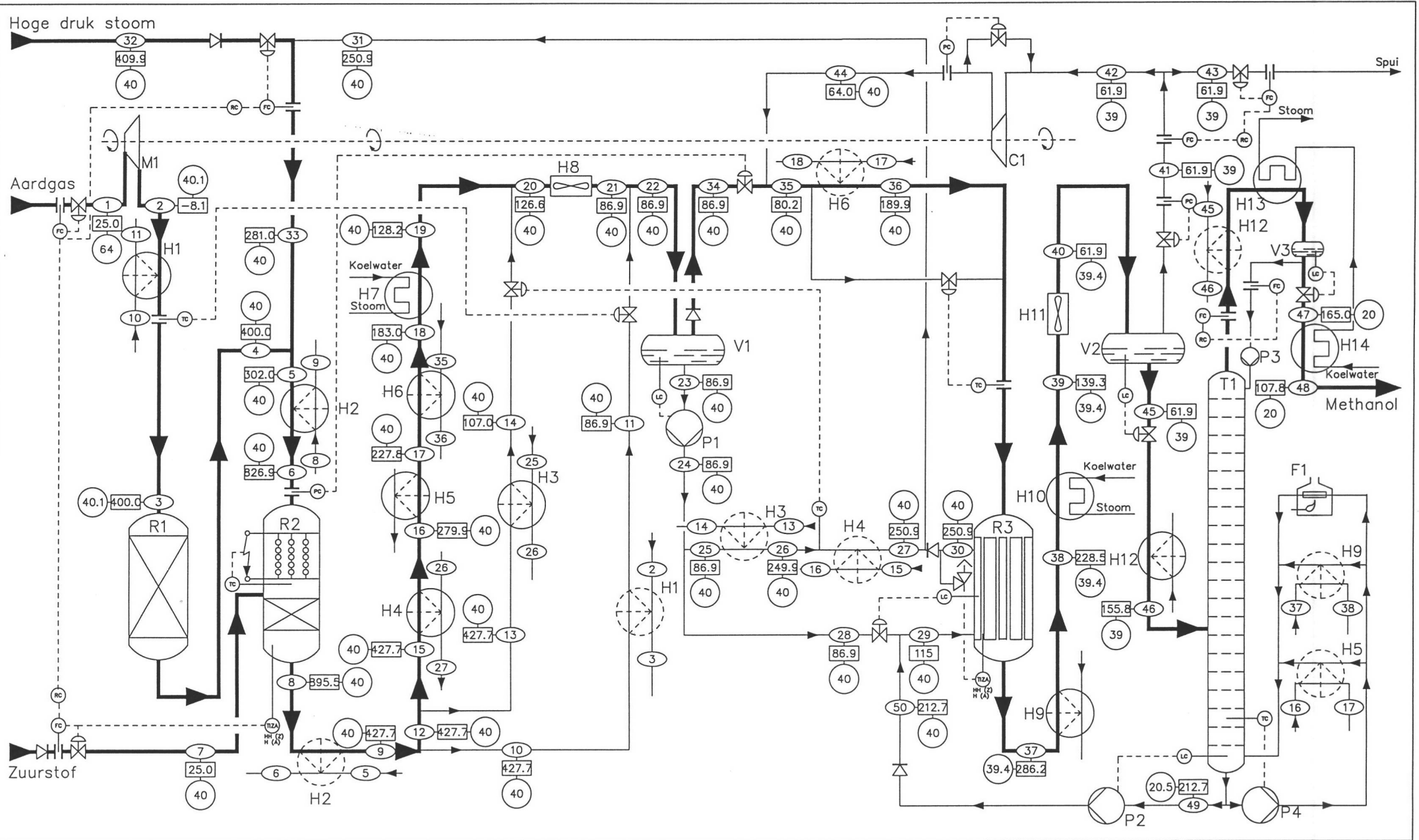
Fabrieksontwerp uitgaande van de specificaties van een of meerdere bestaande methanolfabrieken en bijvoorbeeld de Methanor in Delfzijl. Hierbij wordt een conventionele reformer vervangen door een bead string reactor (BSR). Bij de procescondities wordt uitgegaan van de bestaande fabriek waarna de economische en energetische aspecten van de originele reformer en de BSR vergeleken kunnen worden. Bij het ontwerp wordt nadruk gelegd op het ontwerp van de BSR.

Delft, 05-09-1994

Bijlage II

Flowsheet





C1	COMPRESSOR	H6	WARMTEWISSELAAR	H12	WARMTEWISSELAAR
H1	WARMTEWISSELAAR	H7	KOELER	H13	KOELER
H2	WARMTEWISSELAAR	H8	LUCHTKOELER	H14	KOELER
H3	WARMTEWISSELAAR	H9	WARMTEWISSELAAR	M1	EXPANDER
H4	WARMTEWISSELAAR	H10	KOELER	P1	POMP
H5	WARMTEWISSELAAR	H11	LUCHTKOELER	P2	POMP
				P3	POMP
				P4	POMP
				R1	H <sub>2</sub> S ADSORPTIEKOLOM
				R2	BSR en PARTIELE OXIDATOR
				R3	SYNTHESEREACTOR
				T1	DESTILLATIEKOLOM

**METHANOLFABRIEK MET BEHULP VAN EEN BEAD STRING REACTOR**  
 Victor van Asperen      Ritsaert A. Hornstra      FVO nr.: 3110  
 Ajiet Chin Joe      Zhuo Xu      januari 1995

Stroomnummer     
  Temperatuur in °C     
  Absolute druk in bar

## Bijlage III

### Massa- en warmtebalansen

---





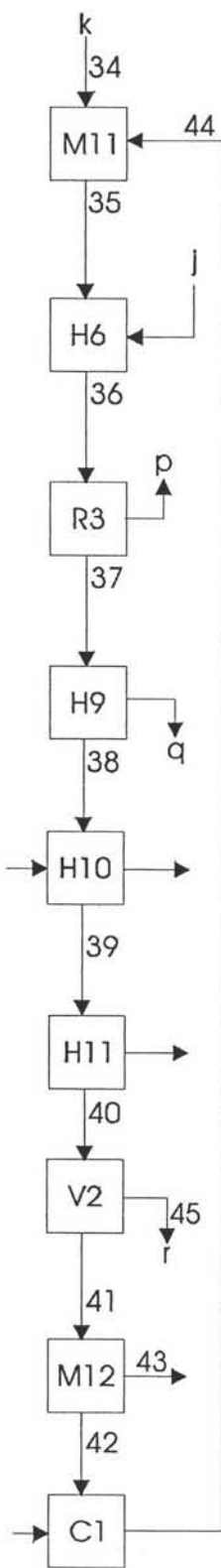






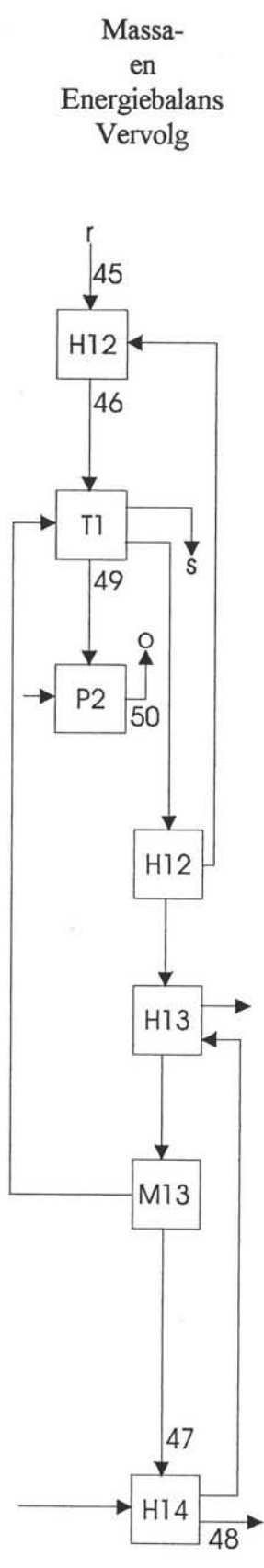
In		Voorwaarts
M [kg s <sup>-1</sup> ]	Q [MW]	M [kg s <sup>-1</sup> ] Q [MW]
		25.34 <sub>35</sub>
		-132.84
		9.75 <sub>j</sub>
		25.34 <sub>36</sub>
		-123.09
		25.34 <sub>37</sub>
		-155.59
		4.52
		25.34 <sub>38</sub>
		-160.11
5.12	-81.29	25.34 <sub>39</sub>
		-173.50
		25.34 <sub>40</sub>
		-195.59
		17.44 <sub>45</sub>
		-153.92
		7.90 <sub>41</sub>
		-41.67
	0.06	5.14 <sub>42</sub>
		-27.09

Massa-  
en  
Energiebalans  
Vervolg



Retour	Uit	
M [kg s <sup>-1</sup> ] Q [MW]	M [kg s <sup>-1</sup> ]	Q [MW]
32.50		
	5.12	-67.90
		22.08
	2.77 <sub>43</sub>	-14.58
5.14 <sub>44</sub>		
-27.02		

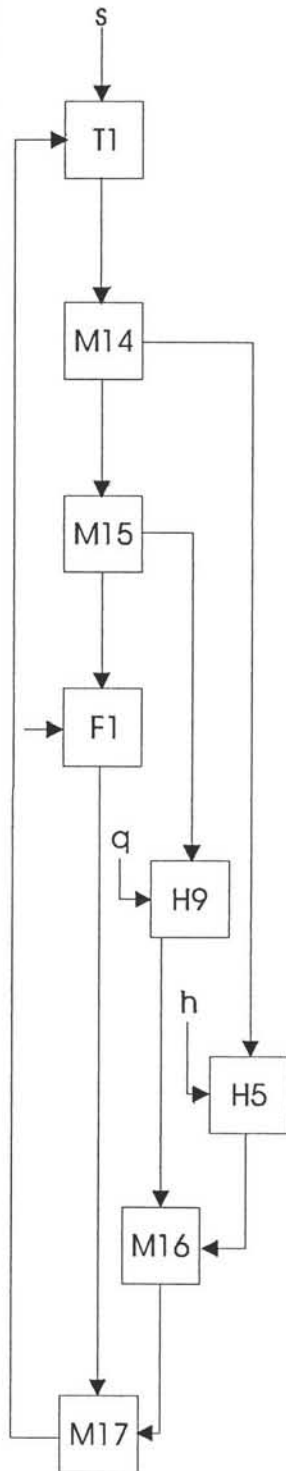
In		Voorwaarts
M [kg s <sup>-1</sup> ]	Q [MW]	M [kg s <sup>-1</sup> ]
		Q [MW]
		17.44 <sub>46</sub>
		-147.26
		2.99 <sub>49</sub>
		-44.85
	0.01	
		14.45 <sub>47</sub>
		-101.08
7.49	-118.92	



Retour	Uit	
M [kg s <sup>-1</sup> ]	M [kg s <sup>-1</sup> ]	Q [MW]
Q [MW]		
2.99 <sub>50</sub>		
-44.84		
6.66		
	7.49	-99.13
7.49		
-115.36		
	14.45 <sub>48</sub>	-104.64

In		Voorwaarts
M [kg s <sup>-1</sup> ]	Q [MW]	M [kg s <sup>-1</sup> ] Q [MW]
	15.42	
39.07	-377.5	Totaal

Massa-  
en  
Energiebalans  
Vervolg



Retour	Uit	
M [kg s <sup>-1</sup> ] Q [MW]	M [kg s <sup>-1</sup> ]	Q [MW]
Totaal	39.07	-377.5

## Bijlage IV

### Componentenbalansen

---

Stroom nummer :	1	2	3	4	5	6
Componenten	M	M	M	M	M	M
CH <sub>4</sub>	7.89	7.89	7.89	7.89	7.89	7.89
H <sub>2</sub> O					27.01	27.01
H <sub>2</sub>						
CO						
CO <sub>2</sub>	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12
MeOH					0.02	0.02
O <sub>2</sub>						
inert	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
M totaal:	8.15	8.15	8.15	8.15	35.19	35.19
Q totaal:	-38.26	-38.76	-29.24	-29.24	-381.61	-332.20

Stroom nummer :	7	8	9	10	11	12
Componenten	M	M	M	M	M	M
CH <sub>4</sub>						
H <sub>2</sub> O		18.27	18.27	2.38	2.38	15.90
H <sub>2</sub>		2.96	2.96	0.39	0.39	2.58
CO		9.30	9.30	1.21	1.21	8.09
CO <sub>2</sub>		7.12	7.12	0.93	0.93	6.19
MeOH						
O <sub>2</sub>	2.64					
inert		0.15	0.15	0.02	0.02	0.13
M totaal:	2.64	37.81	37.81	4.92	4.92	32.89
Q totaal:	-0.02	-258.16	-307.58	-39.99	-49.51	-267.59

Stroom/componentenstaat

M-debiet: kg/s

Q-debiet: MW

Stroom nummer	13	14	15	16	17	18
Componenten	M	M	M	M	M	M
CH <sub>4</sub>						
H <sub>2</sub> O	1.35	1.35	14.54	14.54	14.54	14.54
H <sub>2</sub>	0.22	0.22	2.36	2.36	2.36	2.36
CO	0.69	0.69	7.40	7.40	7.40	7.40
CO <sub>2</sub>	0.53	0.53	5.67	5.67	5.67	5.67
MeOH						
O <sub>2</sub>						
inert	0.01	0.01	0.12	0.12	0.12	0.12
M totaal:	2.80	2.80	30.09	30.09	30.09	30.09
Q totaal:	-22.76	-27.87	-244.83	-256.73	-261.00	-270.76

Stroom nummer	19	20	21	22	23	24
Componenten	M	M	M	M	M	M
CH <sub>4</sub>						
H <sub>2</sub> O	14.54	15.90	15.90	18.27	17.60	17.60
H <sub>2</sub>	2.36	2.58	2.58	2.96		
CO	7.40	8.09	8.09	9.30		
CO <sub>2</sub>	5.67	6.19	6.19	7.12	0.01	0.01
MeOH						
O <sub>2</sub>						
inert	0.12	0.13	0.13	0.15		
M totaal:	30.09	32.89	32.89	37.81	17.61	17.61
Q totaal:	-295.15	-323.02	-331.31	-380.82	-275.01	-275.01

Stroom/componentenstaat

M-debiet: kg/s

Q-debiet: MW

Stroom nummer :	25	26	27	28	29	30
Componenten	M	M	M	M	M	M
CH <sub>4</sub>						
H <sub>2</sub> O	6.57	6.57	6.57	11.04	14.00	14.00
H <sub>2</sub>						
CO						
CO <sub>2</sub>				0.01	0.01	0.01
MeOH					0.02	0.02
O <sub>2</sub>						
inert						
M totaal:	6.57	6.57	6.57	11.04	14.03	14.03
Q totaal:	-102.58	-97.47	-85.58	-172.43	-217.27	-184.77

Stroom nummer :	31	32	33	34	35	36
Componenten	M	M	M	M	M	M
CH <sub>4</sub>						
H <sub>2</sub> O	20.57	6.44	27.01	0.67	0.70	3.02
H <sub>2</sub>				2.96	4.53	2.41
CO				9.30	9.31	
CO <sub>2</sub>	0.01		0.01	7.11	9.80	4.14
MeOH	0.02		0.02		0.56	15.33
O <sub>2</sub>						
inert				0.15	0.44	0.44
M totaal:	20.60	6.44	27.04	20.20	25.34	25.34
Q totaal:	-270.35	-82.02	-352.37	-105.81	-132.84	-123.09

Stroom/componentenstaat

M-debiet: kg/s

Q-debiet: MW

Stroom nummer :	37	38	39	40	41	42
Componenten	M	M	M	M	M	M
CH <sub>4</sub>						
H <sub>2</sub> O	3.02	3.02	3.02	3.02	0.05	0.03
H <sub>2</sub>	2.41	2.41	2.41	2.41	2.41	1.57
CO						
CO <sub>2</sub>	4.14	4.14	4.14	4.14	4.13	2.68
MeOH	15.33	15.33	15.33	15.33	0.87	0.56
O <sub>2</sub>						
inert	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.27
M totaal:	25.34	25.34	25.34	25.34	7.90	5.14
Q totaal:	-155.59	-160.11	-173.50	-195.59	-4167	-27.09

Stroom nummer :	43	44	45	46	47	48
Componenten	M	M	M	M	M	M
CH <sub>4</sub>						
H <sub>2</sub> O	0.02	0.03	2.97	2.97		
H <sub>2</sub>	0.84	1.57				
CO						
CO <sub>2</sub>	1.45	2.68	0.01	0.01	0.01	0.01
MeOH	0.30	0.56	14.46	14.46	14.44	14.44
O <sub>2</sub>						
inert	0.15	0.29				
M totaal:	2.77	5.14	17.44	17.44	14.45	14.45
Q totaal:	-14.58	-27.02	-153.92	-147.26	-101.08	-104.64

Stroom/componentenstaat

M-debiet: kg/s

Q-debiet: MW



Stroom nummer :	49	50
Componenten	M	M
CH <sub>4</sub>		
H <sub>2</sub> O	2.97	2.97
H <sub>2</sub>		
CO		
CO <sub>2</sub>		
MeOH	0.02	0.02
O <sub>2</sub>		
inert		
M totaal:	2.99	2.99
Q totaal:	-44.85	-44.84

Stroom/componentenstaat

M-debiet: kg/s

Q-debiet: MW

## Bijlage V

### Reactorberekeningen en -specificaties

---

## Berekeningen van het H<sub>2</sub>S adsorptie bed

De reactor is een normaal gepakt bed met  $\epsilon = 0.4$  (gasfractie). De voeding (500 mol/s) bevat 4 ppm H<sub>2</sub>S. Dit komt overeen met  $2 \cdot 10^{-4}$  mol H<sub>2</sub>S /s. Bij 673 K kan de voedingsstroom m.b.v. de ideale gaswet omgerekend worden naar een volumestroom:

$$V/n = R \cdot T / P = 8.314 \cdot 673 / 40 \cdot 10^5 = 1.399 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}.$$

Hieruit kan de totale volumestroom berekend worden:

$$\phi_v = 1.399 \cdot 10^{-3} \cdot 500 = 0.6994 \text{ m}^3/\text{s}.$$

In de evenwichtsrelatie 4.1 worden de volgende waarden ingevuld:

$$K = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}.$$

$$Q = 490 \text{ mol}/\text{m}^3.$$

(Soerawidjaja, 1985)

Uit formule 4.2 is af te leiden dat op het raakpunt geldt:

$$\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x^*} = \frac{b}{1}$$

$$b = 16 \cdot K \cdot Q = 2.11; \text{ Dit levert: } y'(x^*) = 0.53.$$

Omdat de doorbraakcurve de vorm van de figuur heeft kan 0.53 voor alle dy/dx in vergelijking 4.3 ingevuld worden.

C<sub>H<sub>2</sub>S</sub> kan berekend worden:

$$2 \cdot 10^{-4} / 0.6994 = 2.860 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{S} / \text{m}^3.$$

Invullen van vergelijking 4.3 levert:  $v_{\text{front}} = v_s / 1362256$ .

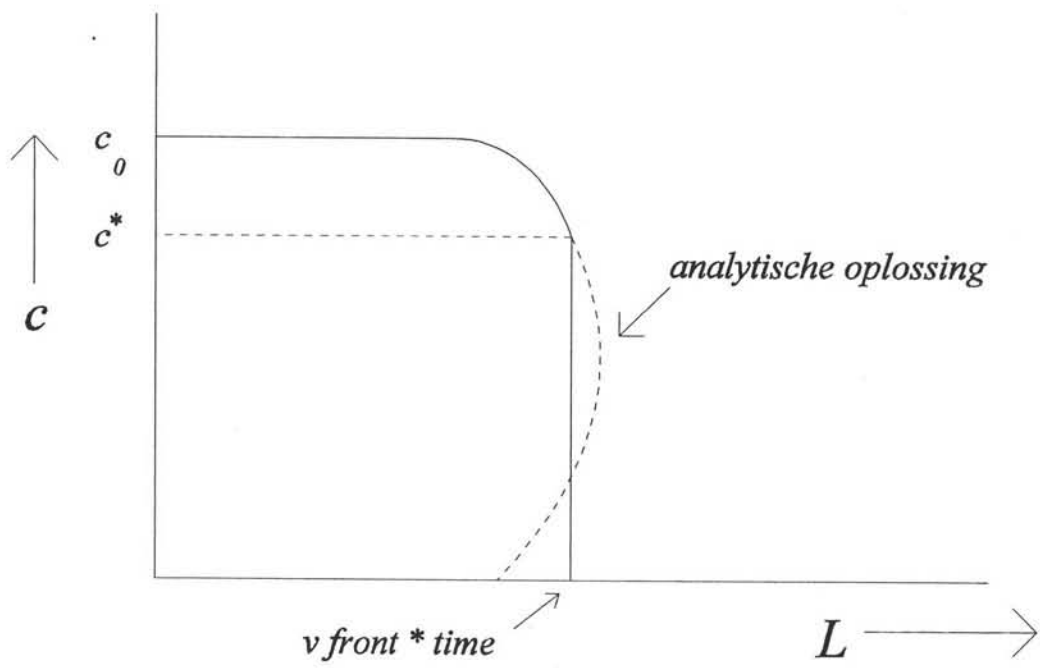
Dit is met een constante reactordiameter om te schrijven naar:  $\phi_{v,\text{front}} = \phi_v / 1362256$ .

Dus:  $\phi_{v,\text{front}} = 5.134 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Om 4 jaar (3600\*8000 s) mee te gaan moet het volume dus:

$$5.134 \cdot 10^{-7} \cdot 3600 \cdot 8000 = 59.1 \text{ m}^3 \text{ zijn.}$$

Het drukval is berekend met vergelijking 4.4. Gerekend werd met bolvormige deeltjes met een diameter van 5mm. Verder werd gebruikt:  $\rho_1 = 26.28 \text{ kg}/\text{m}^3$  en  $\eta_1 = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ Ns}$ . (Janssen, Warmoeskerken, 1991).



*Figuur. Doorbraak curve voor het gepakte bed.*

## Berekeningen van de BSR

De porositeit en afstand tussen de kralenkettingen bij een vierkante ophanging zijn aan elkaar te relateren (zie ook figuur 4.3):

$$\epsilon = \left[ d_{strings}^2 - \frac{\pi}{4} d_{kat}^2 \right]$$

Voor een porositeit van 0.4 en een  $d_{kat}$  is dus een  $d_{strings}$  van 2.1 cm nodig.  
Het aantal kralenkettingen volgt uit de gelijkheid van doorsnede van reactor:

$$n d_{strings}^2 = \frac{\pi}{4} D^2$$

Er volgt:  $n = 16 \cdot 10^3$ .

De drukval werd geschat met drukval in buis met laminaire stroming ( $Re < 2000$ ) (Janssen, Warmoeskerken, 1991):

$$\Delta P = \frac{\eta L \langle v \rangle 32}{d^2}$$

Hierin werd ingevuld:

$$d = \frac{4 d_{strings}^2}{\pi d_{kat}} - d_{kat}$$

gelijkheid van doorstroomd oppervlak en wandoppervlak, alleen kat.opp.

Dit levert:  $d = 2.24$  cm

samen met  $\eta \approx 10^{-3}$  Ns,  $L \approx 5.7$ ,  $\langle v \rangle \approx 0.37$  levert dit een drukval van ongeveer 135 Pa. Dit is verwaarloosbaar klein t.o.v. 40 bar. Controle van Reynolds:  $Re \approx 42 < 2000$ .

Het model beschreven in hoofdstuk 4.2 wordt nu:  
(Listing uitdraai van het model)

---

// pressure and temperature and others:

```
pres=40;           // bar
T0=1000;          // K
F0=2000;          // mol/s
T=dep[6]*T0;      // K
Cp=42.24;         // J/mol.K
Rhub=960;         // kg/m3
V=40;             // m3
Q=1.0e8;          // W
```

// partial pressures:

```
pch4=pres*dep[0]
pco2=pres*dep[1]
pco =pres*dep[2]
ph2o=pres*dep[3]
ph2 =pres*dep[4])
```

```
// K-values: Evenwichten
```

```
kt= 8.314413*T;
t2= T*T;
keq1= exp(-2.490059e1-2.278367e4/T+4.85e3/(t2)-4.354e-3*T+
3.606667e-7*t2+7.951*log(T));
keq2= exp(-1.801309e1+5.872134e3/T-5.82e4/(t2)-2.7e-4*T+1.86*log(T));
keq3= exp(-4.291368e1-1.691153e4/T-5.335e4/
(t2)-4.624e-3*T+3.606667e-7*t2+9.811*log(T));
```

```
// K-values: Reactiesnelheidsconstanten
```

```
k1= 4.225e15*exp(-240.1e3/kt)/3.6;
k2= 1.955e6*exp(-67.13e3/kt)/3.6;
k3= 1.020e15*exp(-243.9e3/kt)/3.6;
```

```
// K-values: Adsorption reaction terms
```

```
kco= 8.23e-5*exp(70.65e3/kt);
kh2= 6.12e-9*exp(82.9e3/kt);
kch4= 6.65e-4*exp(38.28e3/kt);
kh2o= 1.77e5*exp(-88.68e3/kt);
```

```
// Reaktion rates
```

```
den= 1+kco*pco+kh2*ph2+kch4*pch4+kh2o*ph2o/ph2;
den^2= den;
r1= 0.02*k1*((pch4*ph2o/(ph2*ph2*sqrt(ph2)))-(sqrt(ph2)*pco/keq1))/den;
r2= 0.02*k2*((pco*ph2o/ph2)-(pco2/keq2))/den;
r3= 0.02*k3*((pch4*ph2o*ph2o/(ph2*ph2*ph2*sqrt(ph2)))-(sqrt(ph2)*pco/keq3))/den;
```

```
// Reaction heats
```

```
h1= 1.894325e5+6.610780e1*T-3.62009e-2*t2+5.997454e-6*t2*T-8.064968e4/T;
h2=- 4.882327e4+1.546478e1*T-2.244888e-3*t2+9.677962e5/T;
h3= h1+h2;
```

```
// Dimensieloze groepen & K
```

```
K = Rhob * V / F0; // V * rho_bulk / F_mol_0
Kt = Q / ( Cp * F0 * T0); // Q / ( Cp.F_mol_0.T_0 )
R = K * 2 * ( r1 + r3 );
R0 = -K * ( r1 + r3 );
R1 = K * ( r2 + r3 );
R2 = K * ( r1 - r2 );
R3 = -K * ( r1 + r2 + 2 * r3 );
R4 = K * ( 3 * r1 + r2 + 4 * r3 );
Rh = K * ( r1*h1 + r2*h2 + r3*h3 ) / ( Cp * T0 );
```

```

// Balansen
ddep[0]=(R0-R*dep[0])/dep[5];           // CH4
ddep[1]=(R1-R*dep[1])/dep[5];           // CO2
ddep[2]=(R2-R*dep[2])/dep[5];           // CO
ddep[3]=(R3-R*dep[3])/dep[5];           // H2O
ddep[4]=(R4-R*dep[4])/dep[5];           // H2
ddep[5]=R;                               // Molflux
ddep[6]=(Kt-Rh-dep[6]*R)/dep[5];        // T

```

---

De druk werd constant verondersteld:  $P=40$  bar.

De gemiddelde  $c_p$  werd geschat  $c_p = 42.24$  J/(mol K).

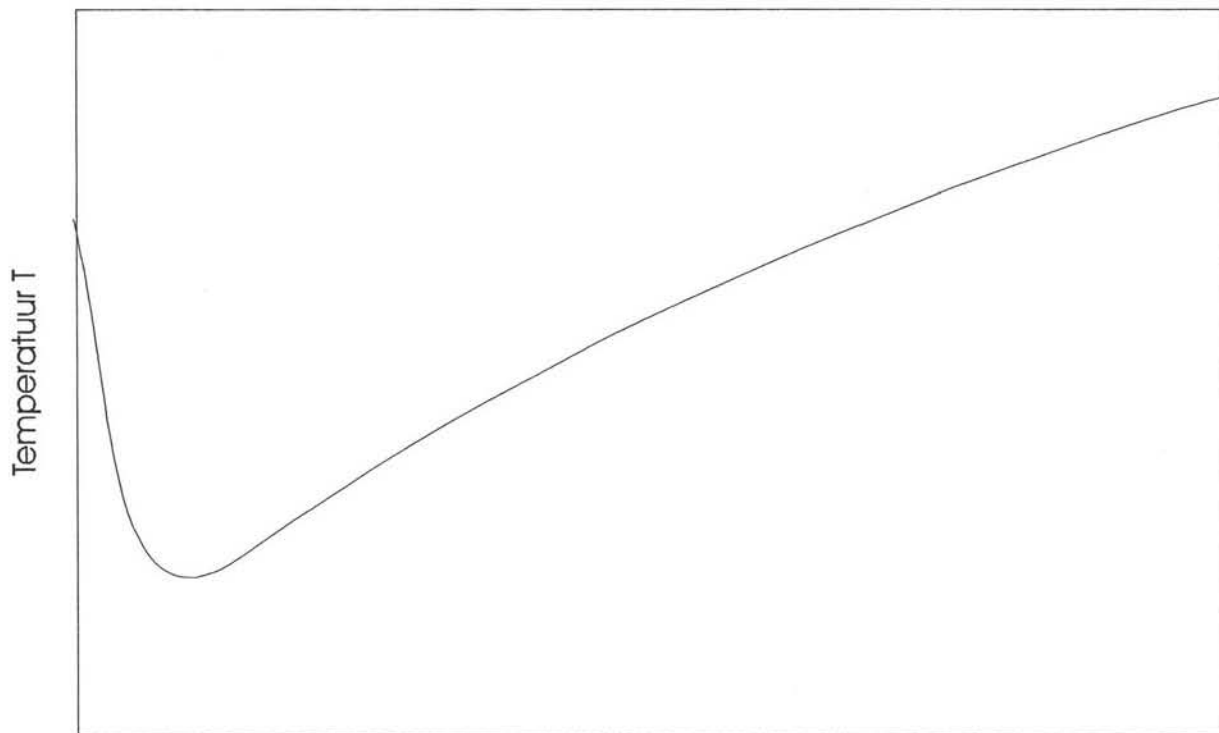
$\rho_{\text{bulk}} = 0.4 * 2355.2 = 960$  kg/m<sup>3</sup>

Het volume werd op 40 bar gesteld.

Q werd op 100 MW gesteld.

De effectiviteit van alle drie de reacties werd geschat aan de hand van de literatuur (Xu, Froment, 1989).  $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3 = \text{constant} = 0.02$ .

Dit model werd in de rekenlus van de fabriek opgenomen. Het temperatuurverschil over de reactor zag er in het algemeen als volgt uit:



Dimensieloze reactorcoördinaat  $z$

Berekeningen van de partiële oxidator.

Bij de berekening van het volume van de partiële oxidator zijn enkele aannames gedaan:

- Geen drukval over de reactor.
- Geen energieverlies naar de omgeving.
- Geen massaoverdrachtsweerstand.
- Constante  $c_p$  voor het (veranderende reactiemengsel) over het gehele temperatuursbereik.
- De omzetting vindt 100% selectief plaats.
- De adsorptie van zuurstof aan het katalysatoroppervlak is de snelheidsbepalende stap.
- Een constante bezettingsgraad van zuurstof 'sites' van 0.5.

De eerste aanname is te verantwoorden, omdat het hier over een (schuim) monoliet reactor gaat. De drukval zal zo laag zijn, dat deze te verwaarlozen is.

Als massaoverdrachtsweerstand in de betreffende katalysator worden te verwaarloosd, kan nog steeds een adequate simulatie worden gedaan (Hickmann, Schmidt, 1993).

Voor een constante  $c_p$  werd gekozen om het model nog enigszins makkelijk op te kunnen lossen. Als voor een temperatuurs- en gassamestellings-afhankelijke  $c_p$  zou zijn gekozen, zou de energiebalans een stuk ingewikkelder worden. Bovendien verandert het grootste deel van het gas niet van samenstelling (De reactanten samen zijn nog geen 10 mol% van het mengsel). Hierbij komt ook nog dat het temperatuurverschil tussen het begin en het eind van de reactor niet zo groot zal zijn.

100% selectiviteit werd aangenomen om het model te kunnen vereenvoudigen. Gezien de Rh katalysator bijna geheel selectief is in de gewenste reactie (Hickmann, Schmidt, 1993), is deze vereenvoudiging geoorloofd.

Na inspectie van de reactie, adsorptie en desorptie constanten (tabel in bijlage) (Hickmann, Schmidt, 1993) werd aan de hand van een karakteristieke tijden analyse ( $t \approx 1/k$ ) geconcludeerd, dat de adsorptie van zuurstof aan het oppervlak de langzaamste en dus snelheidsbepalende stap is.

De bezetting van het aantal zuurstof 'sites' is meestal van de orde 0.1 tot 1. Omdat we niet over de juiste software beschikten om de differentiaalvergelijkingen (4.31 t/m 4.33) gecombineerd met de algebraïsche vergelijkingen (4.23 t/m 4.30) op te lossen werd besloten om de bezetting van de zuurstof 'sites' op 0.5 te schatten.

Op deze manier zijn de conversie van methaan, de verandering van de molenstroom en de vrijgekomen energie te relateren aan de molfractie van zuurstof. Het model werd zo vereenvoudigd tot het volgende stelsel differentiaalvergelijkingen:

$$\frac{dx_{O_2}}{dV} = (-r_{O_2} - 3 x_{O_2} r_{O_2}) \frac{\sigma}{N_{av} \phi_{mol}}$$

$$\frac{d\phi_{mol}}{dV} = 3 r_{O_2} \frac{\sigma}{N_{av}}$$

$$\frac{dT}{dV} = 2 \Delta H_r r_{O_2} \frac{\sigma}{N_{av} \phi_{mol} c_p}$$



De 3 in de balansen komt voor uit het feit dat bij de reactie van 1 mol zuurstof 3 moleculen ontstaan. De 2 in de balans is om de reactie enthalpie te verrekenen die gebaseerd is op de conversie van 1 mol methaan.

$r_{O_2}$  (mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) luid volgens het beschreven model:

$$r_{O_2} = P x_{O_2} k_{aO} N_v \theta_{v, NC} s$$

Met:

$$P = 40 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$k_{aO} = 26.3 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$N_c = 1.04 \cdot 10^{17}$$

$$\theta_{v, NC} = 0.5$$

$$s = \text{stickinessfactor} = 0.01$$

Verder werd gebruikt:

$$N_{av} = 6.02 \cdot 10^{23}$$

$$c_p = 35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

De reactie enthalpie werd geschat met het thermodynamisch model van (Smith, van Ness 1987).

$$\Delta H_{1150} = -44.5 \text{ kJ/mol.}$$

Voor vierkante kanalen geldt:

$$\sigma = \frac{A}{V} = \frac{4 L H}{L L H} = \frac{4}{L}$$

Met:

A Oppervlak kanaal [m<sup>2</sup>].

V Volume kanaal [m<sup>3</sup>].

L Lengte ribbe kanaal [m].

H Lengte kanaal [m].

Met ribben van 1 cm wordt dus  $\sigma = 400 \text{ m}^{-1}$ .

De differentiaalvergelijkingen werden geïntegreerd van (m.b.v. Rrstuff) :

$V = 0 \text{ m}^3$ ,  $x_{O_2} = 3.065 \cdot 10^{-2}$ ,  $\phi_{mol} = 2737.9 \text{ mol/s}$  en  $T = 1092 \text{ K}$  tot een conversie die als volleding beschouwd kon worden:  $V = 7 \text{ m}^3$ ,  $x_{O_2} = 7.200 \cdot 10^{-6}$ ,  $\phi_{mol} = 2989.62 \text{ mol/s}$  en  $T = 1169 \text{ K}$ .

Tabel . Reactie, adsorptie en desorptie snelheidsconstanten.

Reaction	k (Pa <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Ea (J/mol)
1	5.263E+10	83800
-1	7.519E+10	20950
2	2.256E+15	33520
-2	3.759E+12	155030
3	3.008E+13	62850
-3	0	263970
aH	1691.7293	0
dH	3.759E+10	75420
aO	26.315789	0
dO	3.759E+10	293300
aW	556.39098	0
dW	7.519E+10	45252
dOH	6.09E+09	142460
4	3.759E+11	62850
-4	75187970	167600
aM	225.56391	20950
aCD	0	108940
dCD	7.519E+09	104750
aCM	1436.0902	0
dCM	3.008E+11	132404

## Berekeningen aan de synthesereactor

De drukval in de reactor wordt bepaald met behulp van vergelijking (4.4). Hierbij worden de volgende symbolen en hun waarden gebruikt:

$$\begin{aligned}\epsilon &= 0.5 \text{ [-]} \\ H &= 7 \text{ [m]} \\ \eta &= 1 \cdot 10^{-3} \text{ [Pas]} \\ v_0 &= 0.25 \text{ [m]} \\ d_p &= 4 \cdot 10^{-3} \text{ [m]} \\ \rho &= 35 \text{ [kg/m}^3\text{]}\end{aligned}$$

Er volgt:  $\Delta P = 0.6 \text{ bar}$ .

Voor het modelleren van de synthesereactor worden de vergelijkingen (4.5) tot en met (4.13) toegepast. Het model, de overall reactiesnelheidsvergelijking (4.36) en de constanten worden als volgt weergegeven:

---

```
// Model Synthesis reactor
pid4=3.14159265/4;
// Dimensie reactor
D1=4.0, D2=0.1, N=1500.0, L=7.0;
// Constanten voor K (-),(kg/m3),(mol/s)
por=0.5, rhokat=1200.0, phimol0=2874.3;
// Constanten voor warmtebalans. (J/mol/K),(K)
Cp=35.0, T0=463.0;
// (J/mol),(J/mol),(W/m2/K)
dHI=-90.135e3, dHII=-48.969e3, U=160.0;
// Overige constanten: (Bar),(Bar)
Ptot0=40.0, deltaP=0.6;

// Bepaal constante K:
V =pid4*N*D2*D2*L; // V: m3 Volume kat in buisjes
K =V*(1-por)*rhokat/phimol0; // K: kgs/mol Constante!!

// Warmteuitwisseling: bepaal Kt en Ktk:
UAu =L*N*pid4*4.0*D2*U; // UAu: W/K U*A warmteuitw. term.
T =T0*G[6]; // T: K Reactortemperatuur
Tk =524.0; // Tk: K Koelmediumtemperatuur
Q =-UAu*(T-Tk); // Q: J/s Energie-koelingsstroom
Kt =Q/(Cp*T0*phimol0); // Kt: (-) Dimensieloze uitwis. I

// Bepaal de druk en de partiaaldrukken:
Ptot =Ptot0-z*deltaP; // Ptot:bar Druk in reactor
P1 =Ptot*G[0]; // P1: bar Part.druk CO
P2 =Ptot*G[1]; // P2: bar Part.druk H2
P3 =Ptot*G[2]; // P3: bar Part.druk MeOH
P4 =Ptot*G[3]; // P4: bar Part.druk CO2
P5 =Ptot*G[4]; // P5: bar Part.druk H2O
```

// Reactietermen: (Klier), bepaal termI en termII:

// Alles met r\_? in eenheden van lit. van Klier

$$r\_A0 = \exp(-1.6675e1) * \exp(9.5628e3/T); \quad // \text{mol/g/h} = kI * (A0^3)$$

$$r\_kII = \exp(2.9360) * \exp(-5.6626e3/T);$$

$$r\_K1 = \exp(-1.6675e1) * \exp(9.5628e3/T);$$

$$r\_K2 = \exp(-1.1375e1) * \exp(5.9493e3/T);$$

$$r\_K4 = \exp(-2.8018e1) * \exp(1.5440e4/T);$$

$$r\_KI = \exp(-7.4291) * \exp(5.8763e3/T);$$

$$r\_Kp3 = \exp(21.81693 + (9.051599e3)/T - (6.75e3)/(T*T) + (5.4075e-3)*T - (5.75e-7)*T*T - (7.663)) + T;$$

$$r\_Kp4 = \exp(39.83002 + (3.179464e3)/T + (5.145e4)/(T*T) + (5.6775e-3)*T - (5.75e-7)*T*T - (9.523)) + T;$$

termI

$$= (r\_A0 * \text{pow}(P4/P1, 3.0) * (P1 * (P2 * P2) - P3 / r\_Kp3) * r\_K1 * (r\_K2 * r\_K2) * (r\_KI * r\_KI * r\_KI)) / ((\text{pow}(1 + r\_KI * P4 / P1, 3.0) * (\text{pow}(1 + r\_K2 * P2 + r\_K1 * P1 + r\_K4 * P4, 3.0))) * 3.6);$$

$$\text{termII} = r\_kII * (P4 - P3 * P5 / (r\_Kp4 * (P2 * P2 * P2))) / 3.6; \quad // \text{mol/(kg.s) beide.}$$

// Bepaal alle overige dimensieloze getallen:

$$R = -K * (2.0 * \text{termI} + 2.0 * \text{termII}); \quad // R: (-) \quad d(\text{overall-molentoeename})$$

$$R1 = -K * \text{termI}; \quad // R1: (-)$$

$$R2 = -K * (2.0 * \text{termI} + 3.0 * \text{termII}); \quad // R2: (-)$$

$$R3 = K * (\text{termI} + \text{termII}); \quad // R3: (-)$$

$$R4 = -K * \text{termII}; \quad // R4: (-)$$

$$R5 = K * \text{termII}; \quad // R5: (-)$$

$$Rh = K * (\text{termI} * dHI + \text{termII} * dHII) / (Cp * T0); \quad // Rh: (-)$$

// Bepaal nu de afgeleiden:

$$dG[0] = (R1 - G[0] * R) / G[5];$$

$$dG[1] = (R2 - G[1] * R) / G[5];$$

$$dG[2] = (R3 - G[2] * R) / G[5];$$

$$dG[3] = (R4 - G[3] * R) / G[5];$$

$$dG[4] = (R5 - G[4] * R) / G[5];$$

$$dG[5] = R;$$

$$dG[6] = (Kt - Rh - G[6] * R) / G[5];$$

---

Tabel. Apparatenlijst voor reactoren

Apparaatnummer	R1	R2 <sub>a</sub>	R2 <sub>b</sub>	R3
Benaming Type	H <sub>2</sub> S adsorptie- bed gepakt bed	reformer BSR	partiële oxida- tor schuimmono- liet reactor	methanol synthe- sereactor buizenreactor
Abs. Druk [bar]	40.1	40	40	40/39.4
Temp. [°C]	400	827	877	277
Inhoud [m <sup>3</sup> ] Diameter [m] L of H [m]	60 3 8.5	40 3 5.7	7 3 1.0	88 4 7
Vulling  Schotels: Vaste pakking: Kat. type: Kat vorm:	MnO cilinders	Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> kralen	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> schuim- monolieten	CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cilinders
Speciale construc- tiematerialen:		SS	Chromium	
Aantal in -serie: -parallel:				
Overig:				

## Bijlage VI

### Apparatenberekeningen en -specificaties

---

## Berekening van apparaten

Voor het schatten van de uitwisselende oppervlakken van de warmtewisselaars zijn de volgende schattingen van  $U$  gebruikt (Coulson, Richardson, 1991):

*Tabel. Schattingen voor  $U$*

$U$ [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ]	50	300	500	650	1250
$H$ [#]	2	8,11,12	13,14	1,3,4,6,7,9,10	5

De berekeningen werden uitgevoerd volgens vergelijkingen 5.1 en 5.2.

---

Het buffervat V3 moet gedurende 5 minuten  $9 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$  kunnen corrigeren. Het volume is dus:  $5 \cdot 60 \cdot 9 \cdot 10^{-3} = 2.7 \text{ m}^3$ .

---

Voor de praktische effectiviteiten van de pompen en compressoren is 0.75 genomen.

Tabel. Apparatenlijst voor pompen en compressoren

Apparaat nummer	P1	P2	C1
Benaming Type	recyclepomp 1 centrifugaal	recyclepomp 2 centrifugaal	recyclecomp. centrifugaal
Te verpompen medium	water	water	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>
Capaciteit [kg/s]	17.61	2.99	5.14
Dichtheid [kg/m <sup>3</sup> ]	967	~900	8.5
Zuig-/persdruk, abs. [bar]	40	20.5/40	39/40
Temp. in/uit [°C]	86.9	212.8/213.4	61.9/64.3
Vermogen theorie [kW] praktijk [kW]	- -	6.9 9.2	62.3 83.1
Aantal in serie in parallel			
Speciale constructiematerialen	-	-	-
Overig	Alleen om re- cycle 'op gang te houden'		Op een as met expander (M1)



Tabel. Apparatenlijst voor kolommen en vaten

Apparaatnummer	T1	V1	V2	V3
Benaming	destillatietoren	flashvat re-	flashvat me-	vat bij T1
Type	schotelkolom	formsectie	thanolsectie	buffervat
		flashvat	flashvat	
Abs. Druk [bar]	20	40	39	20
Temp. [°C]	177	87	62	165
Inhoud [m <sup>3</sup> ]	26.5	10.6	74.1	3
Diameter [m]	1.5	1.5	3	1.2
L of H [m]	15	6.0	9.1	2.7
Vulling				
Schotels:	33			
Vaste pakking:				
Kat. type:				
Kat vorm:				
Speciale construc- tiematerialen				
Aantal in -serie:				
-parallel:				
Overig:				

Tabel. Apparatenlijst voor warmtewisselaars en fornuizen I

Apparaat nummer	H1	H2	H3	H4	H5
Benaming Type	methaan op-warmer floating head	feed/product BSR floating head	water op-warmer floating head (finned tubes)	water ver-damper floating head	water reboi-ler thermosyp-hon boiler
Medium -pijpen -mantel	aardgas syngas	syngas CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	water syngas	syngas water	syngas water
Capaciteit uitgewissel-de warmte [MW]	9.52	49.42	5.11	11.90	4.27
Warmtewis-selend op-pervlak [m <sup>2</sup> ]	268	10455	109	222	99
Aantal -serie -parallel					
Druk abs. -pijpen -mantel [bar]	40.1 40	40 40	40 40	40 40	40 20.5
Temp. in/uit [°C] -pijpen -mantel	-8/400 427.7/87	896/427.7 302/827	87/250 427.7/107	427.7/279.8 250/251	279.8/227.8 213
Speciale constructie-materialen		SS			
Overig					

Tabel. Apparatenlijst voor warmtewisselaars en formuizen II

Apparaat nummer	H6	H7	H8	H9	H10
Benaming Type	opwarmer syngas floating head	stoomgene- rator floating head	luchtkoeler (finned tu- bes)	waterreboiler  thermosyp- hon reboiler	stoomgene- rator
Medium -pijpen -mantel	syngas  syngas	syngas  water	syngas  lucht	MeOH/ syngas water	MeOH/ syngas water
Capaciteit uitgewissel- de warmte [MW]:	9.75	24.39	8.31	4.52	14.39
Warmtewis- selend op- pervlak [m <sup>2</sup> ]	231	504	662	187	197
Aantal -serie -parallel					
Druk abs. [bar] -pijpen -mantel	40 40	40 3	40 1	39.4 20.5	39.4 3
Temp. in/uit [°C] -pijpen -mantel	227.8/183 80/190	183/128.2 20/134.5	128.2/87 25/100	286/228.5 213	228.5/139.3 20/134.5
Speciale constructie- materialen					
Overig					

Tabel. Apparatenlijst voor warmtewisselaars en fornuizen III

Apparaat nummer	H11	H12	H13	H14	F1
Benaming Type	luchtkoeler (finned tubes)	torengoeding opwarmer floating head	stoomgenerator fixed tube	waterverwarmer floating head	aardgas fornuis reboiler
Medium -pijpen -mantel	MeOH syngas lucht	MeOH syngas MeOH	MeOH water	water MeOH	water
Capaciteit uitgewisselde warmte [MW]:	22.08	6.66	16.23	3.56	15.42
Warmtewisselend oppervlak [m <sup>2</sup> ]	2706	549	1034	130	
Aantal -serie -parallel					
Druk abs. [bar] -pijpen -mantel	39.4 1	39 20	20 3	3 20	
Temp. in/uit [°C] -pijpen -mantel	139.3/62 25/120	61.85/155.9 166.1/166.0	166.0/163.9 132.9/134.15	163.9/107.9 20/132.9	213
Speciale constructie- materialen					
Overig					

## Bijlage VII

### Economie

---

# berekening van de investeringen

1. volgens Taylor
2. volgens Wilson

## 1. investeringen volgens Taylor

$I(B) = 93 \cdot f \cdot (P^{0.39}) \cdot C(I) / 310$		(k\$)	
f =	20.2	(-)	
P =	416	(kton/jr)	
C(I) =	790	(-)	in 1990
I(B) =	50.2	(M\$)	
wisselkoers =	1.82	(hfl/\$)	in 1990
I(B) =	91.4	(Mhfl)	
$I = 100/64 \cdot I(B) =$	143	(Mhfl)	

### bepaling van f, de costliness index

$f = \sigma(1.3^{Si})$ , voor  $i = 1, \dots, N$   
 N = aantal processtappen incl. storage and handling  
 Si = complexity score van processtap i

processtap	relatieve doorzet	constructie tijd materiaal	druk & temp.	anders	totale score Si	$1.3^{Si}$	
<b>STORAGE &amp; HANDLING</b>							
NG (#1)	-1.1	0	0	2.3	1	2.2	1.78105
O2 (#7)	-3.2	0	0	1.9	0	-1.3	0.71101
HPsteam (#33)	-1.5	0	0	1.9	0	0.4	1.11065
in proceswater spui (#43)	0.8	0	0	0.1	0	0.9	1.26634
MeOH (#48)	-3.1	0	0	1.9	1	-0.2	0.94888
uit LPsteam	0	0	0	1.4	1	2.4	1.877
<b>PROCESSEN</b>							
reformen (#8)	0.8	0	0	0.1	0	0.9	1.26634
reformen (#8)	1.7	1	0	3.6	1	7.3	6.7887
synthese (#36)	1.1	0	0	1.9	1	4	2.8561
destillatie (#46)	0.4	0	0	1.4	0	1.8	1.60361

(# = stroomnummer)

f = 20.2097

## 2. investeringen volgens Wilson

$I(B) = f \cdot N \cdot (AUC) \cdot F_p \cdot F_t \cdot F_m$  (pond) in 1971

f = 1.5 (-)  
N = 22 (-)  
AUC = 130000 (pond) in 1971  
Fp = 1.1 (-)  
Ft = 1.14 (-)  
Fm = 1.27 (-)

$I(B) = 6847000$  (pond) in 1971

wisselkoers = 8.64 (hfl/pond) in 1971  
index = 154/60 (-) van 1971 naar 1990  
 $I(B) = 152$  (Mhfl)

I = 237 (Mhfl)

### de uitkomsten van de twee methoden

1. Taylor	143	(Mhfl)
2. Wilson	237	(Mhfl)
gemiddeld	190	(Mhfl)

# berekening van de produktkosten

## vereenvoudigd model

$$K(T) = 1.13 \cdot K(P) + 2.6 \cdot K(L) + K(I) \quad (\text{hfl/jr})$$

$$K(I) = (0.13 + f) \cdot I$$

f = jaarlijkse annuïteit voor rente en afschrijvingen  
(of capital charge)

## 1. bepalen van K(P)

### 1a. materiaalbalans

grondstof	flow (eenh/jr)	eenheid (eenh)	prijs (hfl/eenh)	kosten (hfl/jr)	prijs (hfl/eenh)	index '91 naar '90
NG	234727	ton	1990		1991	
NG	3.57E+08	Nm3	0.23	8.3E+07	0.26	122/137
O2	76100	ton	70	5327000		
HPsteam	185352	ton	35	6487000		
	-----+				-----+	
	496179	ton		9.4E+07		

produkt	flow (eenh/jr)	eenheid (eenh)	prijs (hfl/eenh)	opbrengstprijs (hfl/jr)	wisselkoers (DM/eenh (hfl/DM))	
H2(89.6%)	79660	ton	1800	1.4E+08		
MeOH	416065	ton	270.48	1.1E+08	240 1.127	
	-----+				-----+	
	495725	ton		2.6E+08		

Vershil in MB = 0.5 kton/jr. Gecorrigeerd bij de reactanten.

### 1b. proceswater

voor LPsteam produceren in H7, H10, H13 en H14:

flow (m3/jr)	prijs (hfl/m3)	kosten (hfl/jr)
628975.1	2.5	1572000

### 1c. NG

voor verbranden in F1:

nodig (MW)	nodig (GJ/jr)	prijs 1991 (hfl/GJ)	index '91 naar '90	prijs '90 (hfl/GJ)	kosten (hfl/jr)
15.428	444326	8.21	122/137	7.31	3249000



### 1d. LP steam

voor luchtkoelers H8 en H11:

nodig (kW)	nodig (kJ/jr)	LHV (kJ/ton)	prijs '91 (hfl/ton)	app.nr. (-)	kosten (hfl/jr)
0.37	10656000			H8	
1.1	31680000			H11	
	-----+				
	42336000	744	30		1707000

### 1e. elektriciteit

app.nr. (-)	nodig (MW)	nodig (kWh/jr)	prijs (hfl/kWh)	kosten (hfl/jr)
R2-BSR	75.06			
P1,2,3,4	0.0272			
C1,M1	0			
	-----+			
	75.0872	6.01E+08	0.13	78091000

### 1f. katalysator

app.nr. (-)	levensduur (jr)	massa (kg)	prijs (hfl/kg)	kosten (hfl/jr)
R1	4	72000	45	810000
R2-BSR	4	55200	185	2553000
R2-part.ox	4	3500	352	308000
R3	4	49500	168	2079000
				-----+
				5750000

### onderdelen a t/m f geven:

K(P)	(hfl/jr)
grondstof	94464000
proc.water	1572000
NG	3249000
LP steam	1707000
electriciteit	78091000
katalysator	5750000
	-----+
totaal	1.85E+08

## 2. bepalen van K(L)

Wessel relatie	
$L = 32 \cdot N \cdot P^{0.24}$	(khfl/jr)
N = aant. stappen =	3 (-)
P = capaciteit =	416 (kton/jr)
K(L) =	408000 (hfl/jr)

## 3. bepalen van K(I)

Bij afschrijving van 10 jaar en een rente van 8%.

I (tot) =	1.9E+08 (hfl)
cap charge =	0.149 (-)
constante =	0.13 (-)
K(I) =	53010000 (hfl/jr)

## berekening van de totale produktkosten

K(T) =	262.948 (Mhfl/jr)
--------	-------------------

## berekening van de totale ontvangsten

produkt (-)	flow (eenh/jr)	eenheid (eenh)	prijs (hfl/eenh)	opbrengst (Mhfl/jr)	prijs (DM/eenh)	wisselkoers (hfl/DM)
MeOH	416065	ton	270.48	112.537	240	1.127
H2(89.6%)	79660	ton	1800	143.388		
LP steam	628975.1	ton	30	18.869		
				-----+		
				274.794		

Winst =	11.846 (Mhfl/jr)
---------	------------------

# bepalen van de economische criteria

1. ROI
2. POT
3. IRR

OPTIE 1: op basis van 10% ROI

OPTIE 2: op basis van MeOH marktprijs van 270.48 hfl/ton  
cq een opbrengst van 274.794 Mhfl/jr

## 1. bepalen van de RETURN OF INVESTMENT

$$\text{ROI} = \frac{V - K(T)}{I(F) + I(W)} * 100\% \quad (\%/jr)$$

OPTIE 1

criterium: ROI = 10%

V = opbrengst

K(T) = 262.948 (Mhfl/jr)

I(F) = 80% van I 152.044 (Mhfl)

I(W) = 6% van I : 11.403 (Mhfl)

dus V(tot) = 279.293 (Mhfl/jr)

dus V(MeOH) = 177.036 (Mhfl/jr)

De MeOH verkoopprijs wordt dan  
281.58 (hfl/ton)

OPTIE 2

MeOH verkoopprijs = 270.48 (hfl/ton)

V = 274.794 (Mhfl/jr)

ROI = 7.25 (%)

## 2. bepalen van de PAY-OUT TIME

$$\text{POT} = \frac{\text{vast kapitaal}}{\text{exploitatie overschot}} \quad (\text{jr})$$

OPTIE 1

vast kapitaal = I(F) = 0.8 \* I = 152.044 (Mhfl)

expl. overschot = V - K(P) - 2.6\*(KL) = 93.398 (Mhfl/jr)

dus POT = 1.6 (jr)

OPTIE 2

expl. overschot = 88.900 (Mhfl/jr)

dus POT = 1.7 (jr)

### 3.bepalen van de INTERNAL RATE OF RETURN

	OPTIE 1	OPTIE 2
Cf = bruto winst per jaar = V-K(T)+afschr=	31.55	27.05 (Mhfl/jr)
afschr = 10% van I(F) =	15.20	(Mhfl/jr)
s = 10% van I(F) =	15.20	(Mhfl)
I(F) =80% van I =	152.0	(Mhfl)
I(W) = 6% van I =	11.40	(Mhfl)

NCF = netto cash flow (Mhfl)  
 DCF = verdisconteerde cash flow (Mhfl)  
 De fabriek wordt in 10 jaar afgeschreven.

#### OPTIE 1

situatie 1: in 1 jaar bouwen.

IRR = 10.24%

jaar	NCF		DCF (40%)		IRR (10.4%)		Di	
	uit	in	uit	in	uit	in	40%	10.24%
0	190	0	190	0	190	0	1	1
1 t/m 9	0	283.9	0	75.06	0	180	2.379	5.704
10	0	26.61	0	0.9199	0	10.04	0.035	0.3772
totaal =	190	310.51	190	75.9799	190	190.04		
in/uit =		1.634		0.3998		0.9998		

#### OPTIE 1

situatie 2: in 2 jaar bouwen.

IRR = 6.96%

jaar	NCF		DCF (40%)		IRR (7.25%)		Di	
	uit	in	uit	in	uit	in	40%	6.96%
0	95	0	95	0	95	0	1	1
1	95	0	95	0	95	0	0.714	0.9349
2 t/m 9	0	252.4	0	52.52	0	176.4	1.665	5.591
10	0	26.61	0	0.9199	0	13.58	0.035	0.5103
totaal =	190	279.01	190	53.4399	190	189.98		
in/uit =		1.468		0.2812		0.9996		

**OPTIE 2**

situatie 1: in 1 jaar bouwen.

IRR = 6.98%

jaar	NCF		DCF (40%)		IRR (10.4%)		Di	
	uit	in	uit	in	uit	in	40%	6.98%
0	190	0	190	0	190	0	1	1
1 t/m 9	0	243.5	0	64.35	0	176.4	2.379	6.521
10	0	26.61	0	0.9199	0	13.55	0.035	0.5093
<b>totaal =</b>	<b>190</b>	<b>270.11</b>	<b>190</b>	<b>65.2699</b>	<b>190</b>	<b>189.95</b>		
<b>in/uit =</b>		<b>1.421</b>		<b>0.3434</b>		<b>0.9994</b>		

**OPTIE 2**

situatie 2: in 2 jaar bouwen.

IRR = 4.29%

jaar	NCF		DCF (40%)		IRR (7.25%)		Di	
	uit	in	uit	in	uit	in	40%	4.29%
0	95	0	95	0	95	0	1	1
1	95	0	95	0	95	0	0.714	0.9589
2 t/m 9	0	216.4	0	45.03	0	172.6	1.665	6.379
10	0	26.61	0	0.9199	0	17.48	0.035	0.657
<b>totaal =</b>	<b>190</b>	<b>243.01</b>	<b>190</b>	<b>45.9499</b>	<b>190</b>	<b>190.08</b>		
<b>in/uit =</b>		<b>1.279</b>		<b>0.2418</b>		<b>0.99993</b>		

**tabel voor Di**

n	%/100	OPTIE 1		OPTIE 2	
		sit 1	sit 2	sit 1	sit 2
	0.4	0.1024	0.0696	0.0698	0.0429
0	1	1	1	1	1
1	0.71429	0.90711	0.93493	0.93475	0.95886
2	0.5102	0.82285	0.87409	0.87377	0.91942
3	0.36443	0.74642	0.81721	0.81676	0.8816
4	0.26031	0.67708	0.76404	0.76347	0.84534
5	0.18593	0.61419	0.71432	0.71365	0.81056
6	0.13281	0.55714	0.66784	0.66709	0.77722
7	0.09486	0.50539	0.62438	0.62357	0.74525
8	0.06776	0.45844	0.58375	0.58288	0.71459
9	0.0484	0.41586	0.54577	0.54485	0.6852
10	0.03457	0.37723	0.51025	0.5093	0.65701

# berekening van de produktkosten

in geval de lage kataysator prijs

## 1. bepalen van K(P)

### 1f. katalysator

app.nr. (-)	levensduur (jr)	massa (kg)	prijs (hfl/kg)	kosten (hfl/jr)
R1	4	72000	10	180000
R2-BSR	4	46500	50	690000
R2-part.ox	4	3500	350	306250
R3	4	49500	15	185625
				-----+
				1362000

### K(P) wordt dan:

totaal 1.8E+08 (hfl/jr)

## 2. bepalen van K(L)

K(L) = 408000 (hfl/jr)

## 3. bepalen van K(I)

K(I) = 53010000 (hfl/jr)

## berekening van de totale produktkosten

K(T) = 257.99 (Mhfl/jr)

Winst = 16.8 (Mhfl/jr)

# bepalen van de economische criteria

in geval de lage prijs katalysatoren worden gebruikt

OPTIE 1: op basis van 10% ROI

OPTIE 2: op basis van MeOH marktprijs van 270.48 hfl/ton  
cq een opbrengst van 274.794 Mhfl/jr

## 1. bepalen van de RETURN OF INVESTMENT

OPTIE 1

V(tot) = 274.334 (Mhfl/jr)

De MeOH verkoopprijs wordt dan  
269.649 (hfl/ton)

OPTIE 2

MeOH verkoopprijs = 270.48 (hfl/ton)

V = 274.794 (Mhfl/jr)

ROI = 10.28 (%)

## 2. bepalen van de PAY-OUT TIME

OPTIE 1

POT = 1.64 (jr)

OPTIE 2

POT = 1.63 (jr)

## 3. bepalen van de INTERNAL RATE OF RETURN

OPTIE 1

dezelfde als bij de hoge prijs katalysatoren

OPTIE 2

Cf = bruto winst per jaar =  $V - K(T) + \text{afschr} = 32.01$  (Mhfl/jr)

situatie 1: in 1 jaar bouwen.

IRR = 10.6%

situatie 2: in 2 jaar bouwen.

IRR = 7.22%

# berekening van de produktkosten

in geval de elektriciteitsprijs 0.12 hfl/kWh bedraagt

## 1. bepalen van K(P)

### 1e. elektriciteit

app.nr. (-)	nodig (MW)	nodig (kWh/jr)	prijs (hfl/kWh)	kosten (hfl/jr)
R2-BSR	75.06			
P1,2,3,4	0.0272			
C1,M1	0			
	-----+			
	75.0872	6.01E+08	0.12	7.3E+07

### K(P) wordt dan:

totaal 1.8E+08 (hfl/jr)

## 2. bepalen van K(L)

K(L) = 408000 (hfl/jr)

## 3. bepalen van K(I)

K(I) = 53010000 (hfl/jr)

## berekening van de totale produktkosten

K(T) = 257.654 (Mhfl/jr)

Winst = 17.14 (Mhfl/jr)



# bepalen van de economische criteria

in geval de elektriciteitsprijs 0.12 hfl/kWh bedraagt

OPTIE 1: op basis van 10% ROI

OPTIE 2: op basis van MeOH marktprijs van 270.48 hfl/ton  
cq een opbrengst van 274.794 Mhfl/jr

## 1. bepalen van de RETURN OF INVESTMENT

OPTIE 1

V(tot) = 279.293 (Mhfl/jr)

V(MeOH) = 111.741 (Mhfl/jr)

De MeOH verkoopprijs wordt dan  
268.84 (hfl/ton)

OPTIE 2

MeOH verkoopprijs = 270.48 (hfl/ton)

V = 274.794 (Mhfl/jr)

ROI = 10.49 (%)

## 2. bepalen van de PAY-OUT TIME

OPTIE 1

expl. overschot =  $V - K(P) - 2.6 * (KL) = 92.79$  (Mhfl/jr)

dus POT = 1.6 (jr)

OPTIE 2

expl. overschot = 93.59 (Mhfl/jr)

dus POT = 1.6 (jr)

## 3. bepalen van de INTERNAL RATE OF RETURN

OPTIE 1

(dezelfde als bij 0.13 hfl/kWh)

**OPTIE 2**

Cf = bruto winst per jaar = V-K(T)+afschr=

32.34 (Mhfl/jr)

situatie 1: in 1 jaar bouwen.

IRR = 10.80%

jaar	NCF		DCF (40%)		IRR (10.4%)		Di	
	uit	in	uit	in	uit	in	40%	10.80%
0	190	0	190	0	190	0	1	1
1 t/m 9	0	291.1	0	76.95	0	180.5	2.379	5.58
10	0	26.61	0	0.9199	0	9.541	0.035	0.3586
<b>totaal =</b>	<b>190</b>	<b>317.71</b>	<b>190</b>	<b>77.8699</b>	<b>190</b>	<b>190.041</b>		
<b>in/uit =</b>		<b>1.672</b>		<b>0.4097</b>		<b>0.9999</b>		

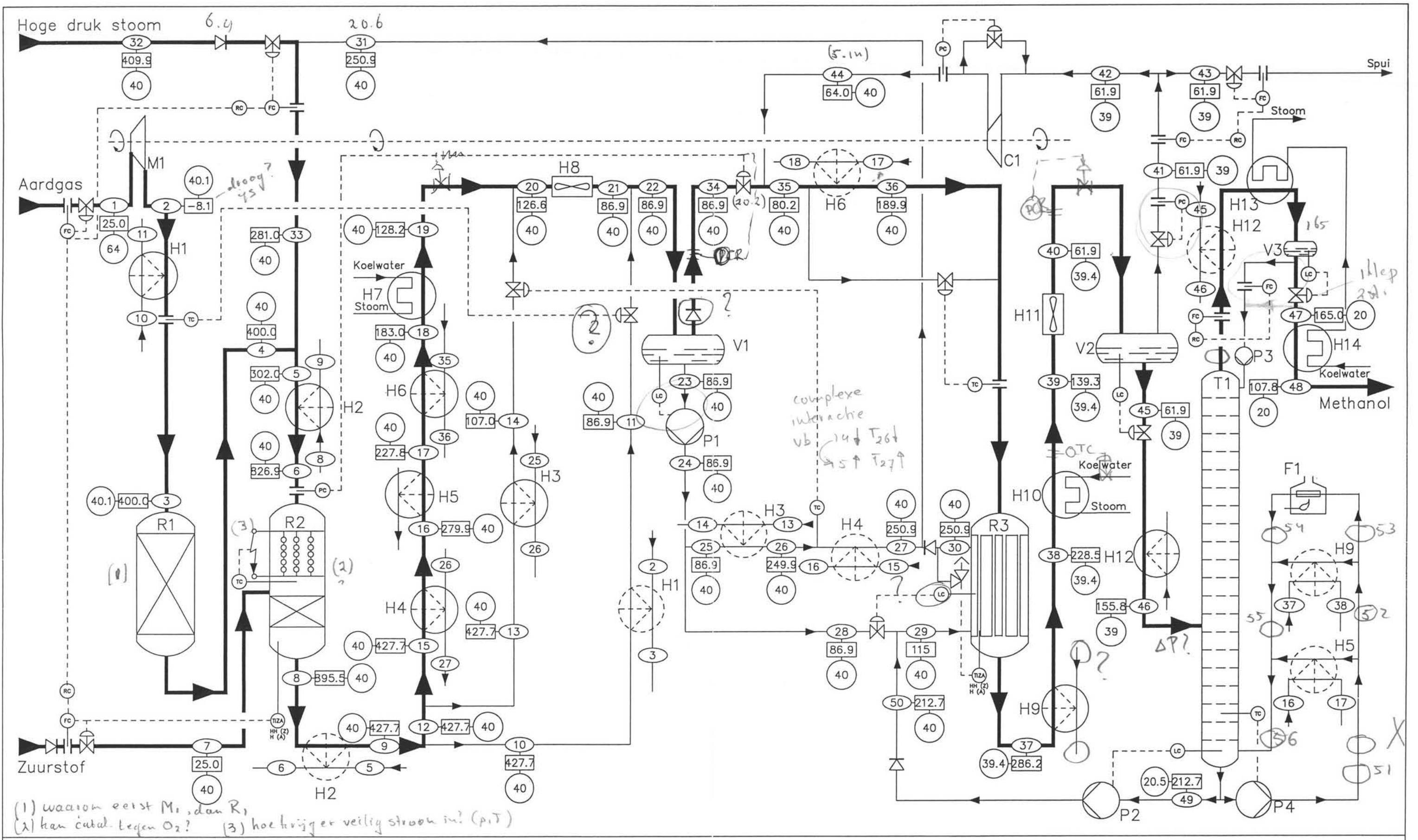
situatie 2: in 2 jaar bouwen.

IRR = 7.41%

jaar	NCF		DCF (40%)		IRR (7.25%)		Di	
	uit	in	uit	in	uit	in	40%	7.41%
0	95	0	95	0	95	0	1	1
1	95	0	95	0	95	0	0.714	0.931
2 t/m 9	0	258.8	0	53.85	0	177	1.665	5.472
10	0	26.61	0	0.9199	0	13.02	0.035	0.4893
<b>totaal =</b>	<b>190</b>	<b>285.41</b>	<b>190</b>	<b>54.7699</b>	<b>190</b>	<b>190.02</b>		
<b>in/uit =</b>		<b>1.501</b>		<b>0.2882</b>		<b>0.9998</b>		

**tabel voor Di**

n	%/100	OPTIE 1		OPTIE 2	
		sit 1	sit 2	sit 1	sit 2
	0.4	0.1024	0.0696	0.108	0.0741
0	1	1	1	1	1
1	0.7142857	0.90711	0.93493	0.90253	0.93101
2	0.5102041	0.82285	0.87409	0.81456	0.86678
3	0.3644315	0.74642	0.81721	0.73516	0.80699
4	0.2603082	0.67708	0.76404	0.6635	0.75131
5	0.1859344	0.61419	0.71432	0.59883	0.69948
6	0.1328103	0.55714	0.66784	0.54046	0.65123
7	0.0948645	0.50539	0.62438	0.48778	0.6063
8	0.0677604	0.45844	0.58375	0.44023	0.56447
9	0.0484003	0.41586	0.54577	0.39732	0.52553
10	0.0345716	0.37723	0.51025	0.35859	0.48927



C1	COMPRESSOR	H6	WARMTEWISSELAAR	H12	WARMTEWISSELAAR	P3	POMP	V1	FLASHVAT
H1	WARMTEWISSELAAR	H7	KOELER	H13	KOELER	P4	POMP	V2	FLASHVAT
H2	WARMTEWISSELAAR	H8	LUCHTKOELER	H14	KOELER	R1	H <sub>2</sub> S ADSORPTIEKOLOM	V3	BUFFERVAT
H3	WARMTEWISSELAAR	H9	WARMTEWISSELAAR	M1	EXPANDER	R2	BSR en PARTIELE OXIDATOR		
H4	WARMTEWISSELAAR	H10	KOELER	P1	POMP	R3	SYNTHESEREACTOR		
H5	WARMTEWISSELAAR	H11	LUCHTKOELER	P2	POMP	T1	DESTILLATIEKOLOM		

**METHANOLFABRIEK MET BEHULP VAN EEN BEAD STRING REACTOR**

Victor van Asperen      Ritsaert A. Hornstra      FVO nr.: 3110  
 Ajiet Chin Joe      Zhuo Xu      januari 1995

Stroomnummer     
 Temperatuur in °C     
 Absolute druk in bar

