

# **Van aardgas naar methanol**

2 <http://www.vssd.nl/hlf/d003.htm>

# **Van aardgas naar methanol**

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

**CIP-gegevens Koninklijke Bibliotheek, Den Haag**

Van den Berg, P.J.

Van aardgas naar methanol / J.A. Wesselingh, G.H. Lameris, P.J. van den Berg, A.G. Montfoort – Delft : Delft University Press – Ill.

Uitg. in opdracht van: Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft. – 1e dr. Delft : Delftse Uitgevers Maatschappij, 1987.

Met lit. opg., reg.

ISBN 90-407-1304-9

NUGI 841, 813

Trefw.: procestechnologie, industriële chemie.

**© VSSD**

Eerste druk 1987, 1990, 1992, 1998, licht gewijzigd 2001

Uitgegeven door:

Delft University Press

Postbus 98, 2600 MG Delft

tel. +31 15 27 85678, telefax 015 27 85706, e-mail [info@library.tudelft.nl](mailto:info@library.tudelft.nl)

internet: <http://www.library.tudelft.nl/dup>

In opdracht van:

Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft

Poortlandplein 6, 2628 BM Delft

tel. +31 15 27 82124, telefax +31 15 27 87585, e-mail: [hlf@vssd.nl](mailto:hlf@vssd.nl)

internet: <http://www.vssd.nl/hlf>

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

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

ISBN 90 407 1304 9

# Inhoud

1. Inleiding	7
2. Methanol	9
Eigenschappen	9
Eigenschappen van methanol	9
De kleinere alcoholen	9
Toepassingen	9
Gevaren van methanol	12
3. Stromen in de fabriek	15
De synthese: evenwicht	15
De synthese: kinetiek	18
Scheiden van producten	21
De reformer	21
Gebruik van de stookgassen	23
Alle stromen	24
4. De energiehuishouding	27
Systemen	27
De wet van behoud van energie	28
Reactie- en brandstof- enthalpie	28
Temperatuur- en verdampingsenthalpie	29
Ideale processen	30
De reformer	32
Het fornuis	33
De compressor	33
De synthese	35
Nevenapparatuur	35
Alle energiestromen	36
5. Apparaten	37
De reformer	37
De CO <sub>2</sub> -winning	39
Warmtewisselaars	42

De compressor	42
De synthesesreactor	44
De methanol/waterscheiding	44
De fabriek	46
6. Kosten	49
7. Samenvatting	51
Bijlagen	55
Symbolen	61

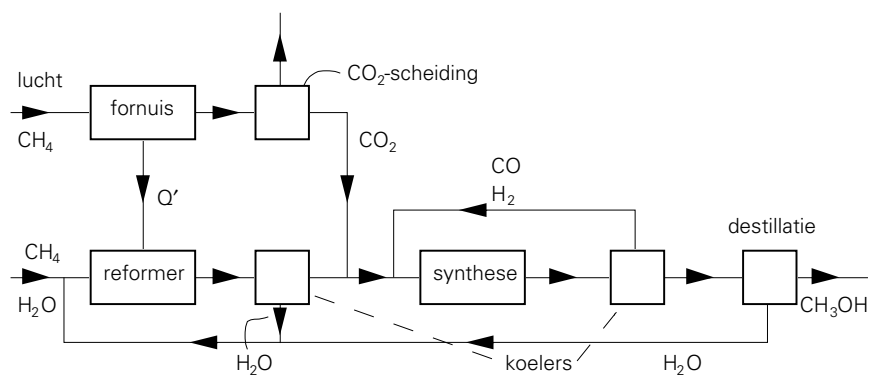
Op URL <http://www.vssd.nl/hlf/d003.htm> staat aanvullend onderwijsmateriaal, nl. PDF-bestanden van de transparanten die prof. Wesselingh bij het onderwijs gebruikt.

# 1. Inleiding

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

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

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



Schema 1.1. Processchema met de stromen.

Uit aardgas en een overmaat stoom worden  $\text{CO}$  en  $\text{H}_2$  bereid volgens een evenwichtsreactie in de zogenaamde 'reformer'. De grootte van de overmaat stoom die nodig is om  $\text{CH}_4$  volledig om te zetten zullen we berekenen.

Het mengsel van  $\text{CO}$  en  $\text{H}_2$  dat zo wordt verkregen is niet in de juiste verhouding voor de volgende reactie, de vorming van methanol. We zullen laten zien hoe dit probleem door de toevoeging van  $\text{CO}_2$  kan worden opgelost. Voor de 'synthese' zullen we het volume van de reactor berekenen uit de snelheid van de reactie.

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

De winning van CO<sub>2</sub> uit de rookgassen van het fornuis en de destillatie van het product van de 'synthese' worden besproken in een hoofdstuk waarin wij ook kijken hoe de apparaten eruitzien.

Ten slotte is er een hoofdstuk over de kosten van deze methanolbereiding.

## 2. Methanol

### *Eigenschappen*

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

### *Eigenschappen van methanol*

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

### *De kleinere alcoholen*

	CH <sub>3</sub> -OH	CH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> -OH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>   OH
	methanol	ethanol	1-propanol	2-propanol
kookpunt	65 °C	79 °C	97 °C	82 °C

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

### *Toepassingen*

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

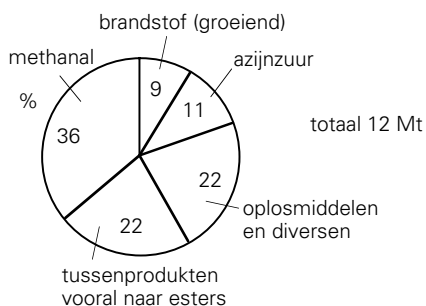
*Vraag 2.1.* Bereken de lengte van een trein die de jaarlijkse wereldproductie aan methanol vervoert. Neem aan dat de wagons 20 ton vervoeren en dat zij 10 m lang zijn.

Van die 18 Mt worden er 0.6 Mt in West-Europa geproduceerd. Dit houdt verband met de grote aardgasproductie in Groningen en Drenthe. De Nederlandse fabriek staat dan ook in Delfzijl. De methanolproductie wordt op het ogenblik flink uitgebreid in de olieproducerende landen van het Midden-Oosten. Door deze uitbreidingen is er een overschot aan methanol en zijn de prijzen laag.

De belangrijkste toepassingen van methanol zijn:

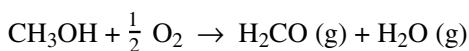
- als grondstof voor methanal,
- als tussenprodukt voor esters,
- als oplosmiddel,
- als grondstof voor azijnzuur,
- als motorbrandstof en als
- grondstof voor MTBE (methyl-tertiere-butyleter).

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



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

Methanal (formaldehyde) wordt uit methanol gemaakt volgens



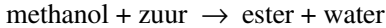
Het is een basismateriaal voor ‘thermohardende’ kunststoffen. De belangrijkste daarvan zijn:

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

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

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

De tweede toepassing is het maken van esters:

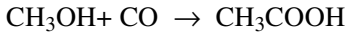


Daaruit worden weer polymeren (plastics) gemaakt. Bekende voorbeelden zijn:

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

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

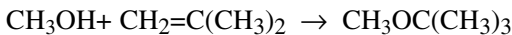
Azijnzuur wordt uit methanol gemaakt met:



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

Methanol is een uitstekende motorbrandstof. Het kan tot 10% worden bijgemengd bij benzine zonder dat aanpassing van de carburator nodig is. Met enige aanpassingen kunnen auto's ook alleen op methanol rijden.

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



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

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

- per pijpleiding,

- als vloeibaar aardgas en
- als methanol.

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

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

### *Gevaren van methanol*

Problemen bij het gebruik van methanol zijn:

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

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

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

Zoals wij zullen zien zijn er weinig bijprodukten bij de fabrikage van methanol. Het schoorsteengas bevat  $\text{CO}_2$ , maar dat is weinig tegenover andere bronnen. Andere bijprodukten zijn ethers en hogere alcoholen; die kunnen echter in het proces worden verbrand. De sporen verontreiniging in het afvalwater van het proces worden verwijderd door een biologische reiniging.

Ook het gebruik van methanol als chemicalie belast het milieu weinig. Dat doet het gebruik als brandstof helaas wel. Verbranding geeft naast  $\text{CO}_2$  ook  $\text{CO}$  (ongeveer evenveel als bij benzine). Daarnaast is er een hogere verontreiniging door methanal in de uitlaatgassen. Dit methanal is zelf hinderlijk. Het is bovendien 'fotochemisch actief'. Onder invloed van zonlicht reageert het met andere stoffen in de atmosfeer tot 'smog'. Dat is een irritant prikkelende heïgheid die bij mooi weer ontstaat in gebieden met veel verkeer of industrie. MBTE kent dit probleem niet.



### 3. Stromen in de fabriek

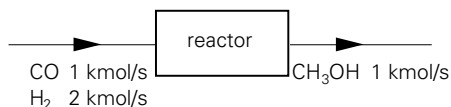
In het vorige hoofdstuk is besproken waarom er methanol gemaakt wordt, en waarom daar in Nederland aardgas als grondstof voor gebruikt wordt. Wij zullen nu nagaan hoe een methanolfabriek werkt.

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



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

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



*Schema 3.1. De methanolfabriek.*

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

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

#### *De synthese: evenwicht*

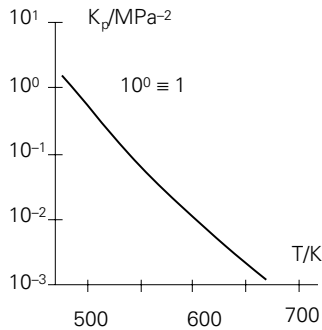
De eerste reden waarom het bovenstaande schema te simpel is, is dat reactie (3.1) niet afloopt; het is een evenwichtsreactie:



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

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

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

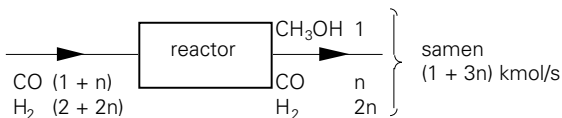


Figuur 3.1. Verband tussen de evenwichtsconstante  $K_p$  en de temperatuur.

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

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

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



Schema 3.2. Invloed van het evenwicht op de stofstromen.

Als de druk in de reactor  $p$  bedraagt zijn de partiële drukkén in het evenwichtsmengsel:

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

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

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

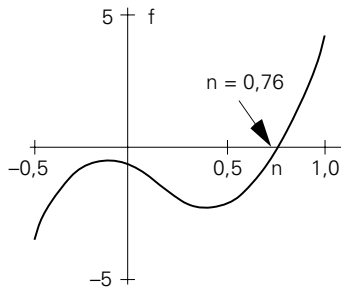
Invullen hiervan in (3.3) geeft:

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

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

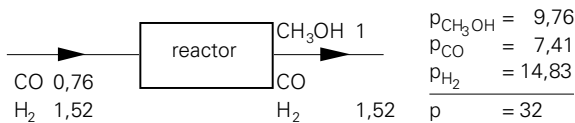
$$f(n) = 24 \cdot 576n^3 - 9n^2 - 6n - 1 = 0$$

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



Figuur 3.2. Grafische voorstelling van vergelijking (3.4).

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



Schema 3.3. De reactor op evenwicht.

*De synthese: kinetiek*

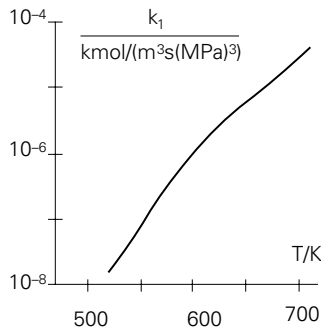
De instelling van evenwicht (3.2) gebeurt vrij langzaam. Dit kan versneld worden met een katalysator. Een katalysator voor dit proces bestaat uit een mengsel van zink- en chroomoxyden. Met deze 'Zn-Cr-kat' wordt voor de reactiesnelheid gevonden:

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

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

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

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



Figuur 3.3. Waarden van  $k_1$ .

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

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

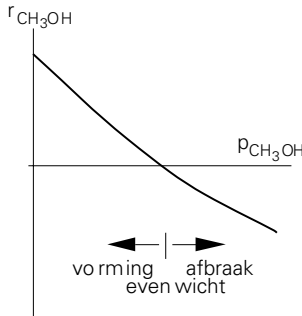
Dus is:

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

En dit is ook gelijk aan  $K_p$ .

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

Er moet iets uitkomen als in figuur 3.4.



Figuur 3.4. Het verloop van  $r_{CH_3OH}$  als functie van  $p_{CH_3OH}$ .

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

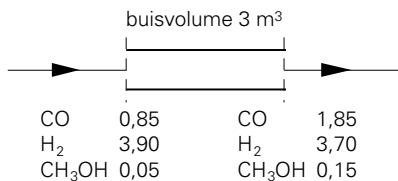
$$r_{CH_3OH} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3/\text{s}$$

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

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

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

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



Schema 3.4. De methanolreactie als stationair proces.

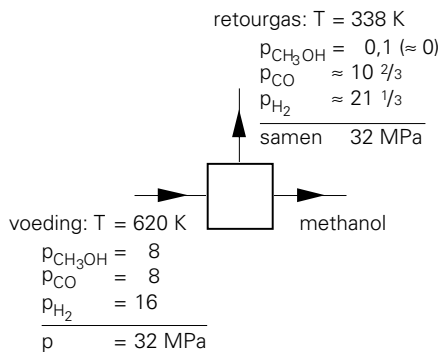
- a. Hoe groot is de gemiddelde reactiesnelheid in de buis?
- b. Op elke plaats in de buis is de samenstelling constant in de tijd. Toch vindt er een reactie plaats. Hoe kan dat?

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

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

De temperatuur blijft 620 K. Noem de snelheid bij de inlaat  $r_{in}$  en bij de uitlaat  $r_{uit}$ . Neem dan aan dat de snelheid in de reactor overal gelijk is aan  $(r_{in} + r_{uit})/2$  en bereken opnieuw het volume. Dit is een betere schatting dan de 1120 m<sup>3</sup> die wij eerder vonden.

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



Schema 3.5. Het scheiden van methanol en retourgas.

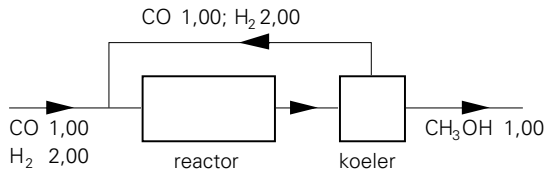
### Scheiden van produkten

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

stof	kookpunt bij $p_0$
H <sub>2</sub>	20 K (−253 °C)
CO	81 K (−192 °C)
CH <sub>3</sub> OH	338 K (65 °C)

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

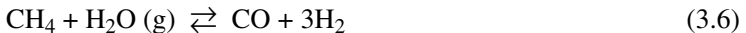
Het schema voor de methanolfabricage wordt nu zoals in schema 3.6.



Schema 3.6. Methanolfabricage.

### De reformer

De uitgangsstoffen voor de methanolbereiding, CO en H<sub>2</sub>, worden uit aardgas gemaakt. Aardgas bestaat vooral uit methaan dat met stoom kan worden omgezet in de gewenste stoffen:

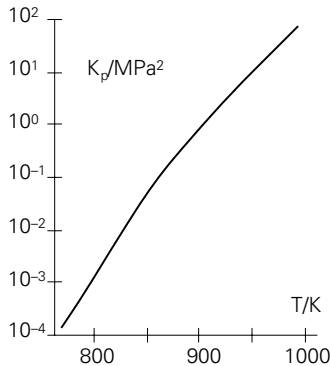


Ook dit is een evenwichtsreactie. De evenwichtsvoorwaarde luidt:

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

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

*Vraag 3.8.* Hoe zorgt men voor een zo groot mogelijke omzetting van methaan in CO en H<sub>2</sub>?



Figuur 3.5. De evenwichtsconstante.

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

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

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

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

Verder is

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

Vraag 3.9. *Ga dit na.*

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

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

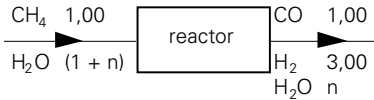
of na uitschrijven:

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

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

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

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

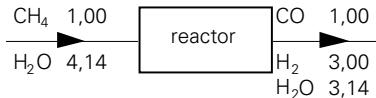


Schema 3.7 De reformer.

De grootte van de  $\text{H}_2\text{O}$ -voeding vinden wij uit de zuurstofbalans

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

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



Schema 3.8. De reformer.

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

- de temperatuur is te hoog,
- de druk te laag,
- het bevat veel stoom en
- de  $\text{CO}/\text{H}_2$  verhouding is niet goed.

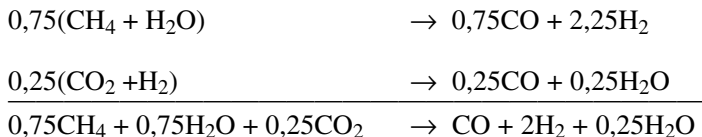
Daarom wordt het gas gekoeld en door een compressor (gaspomp) gestuurd. Bij het koelen condenseert de stoom; het wordt afgescheiden als water. Het laatste probleem is ernstiger. Het gas bevat  $\text{CO}$  en  $\text{H}_2$  in de verhouding 1:3. Wij hebben 1:2 nodig.

### Gebruik van de stookgassen

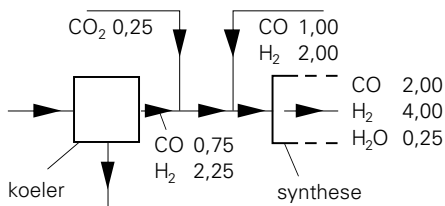
$\text{CO}$  kan ook worden gemaakt uit  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2$ :



De  $\text{CO}_2$  kunnen wij halen uit de rookgassen van het fornuis dat de reformer warm moet stoken. Het overschot aan  $\text{H}_2$  wordt precies weggewerkt met:



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



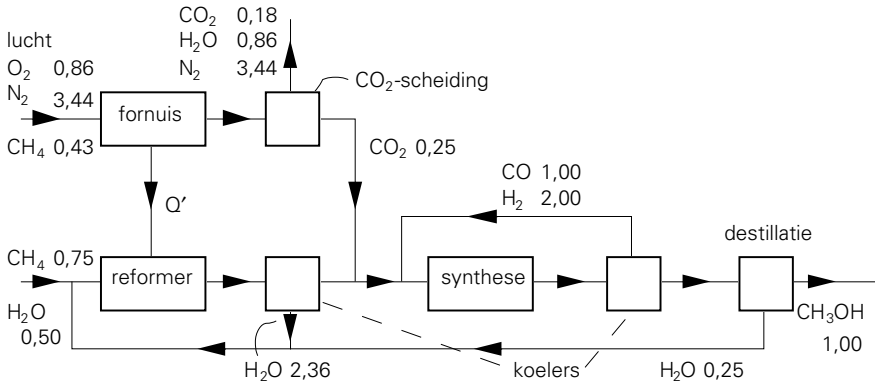
Schema 3.9. De voeding van de synthesereactor.

### Alle stromen

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

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

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



Schema 3.10. Het processchema met de stromen.

f. Het fornuis zou ook gestookt kunnen worden met  $\text{CH}_4$  en zuiver  $\text{O}_2$ . Dat levert:



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

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

- de grondstoffen die wij gebruiken zijn gemakketijk te krijgen; we gebruiken aardgas, water en lucht,
- er zijn geen bijprodukten (behalve  $\text{CO}_2$ , dat zo de lucht in kan, en sporen hogere koolwaterstoffen).

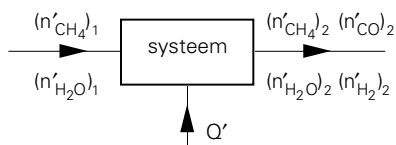


## 4. De energiehuishouding

Het doel van ons proces is het omzetten van een brandstof ( $\text{CH}_4$ ) in een andere brandstof ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Wij willen zo weinig mogelijk aardgas gebruiken voor een gegeven hoeveelheid methanol. Een van de bijdragen aan het  $\text{CH}_4$ -verbruik is al bekend: de stroom door de reactoren. Er is echter in de reactoren veel energie nodig voor het opwarmen en verplaatsen van de stromen. Dat kost ook brandstof. In dit hoofdstuk gaan wij na hoeveel brandstof nodig is en op welke manieren het brandstofverbruik te beperken is.

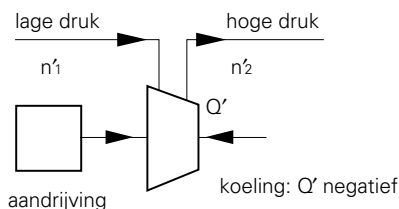
### Systemen

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



Schema 4.1. Voorbeeld van een systeem: de reformer.

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



Schema 4.2. Een compressor.

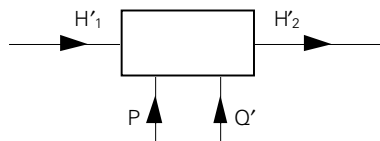
Als tweede voorbeeld een compressor (schema 4.2). Een compressor is een gaspomp; hij brengt gas van een lage naar een hoge druk. In de compressor zijn er geen chemische omzettingen. Ook dit systeem is stationair. Daarom zijn  $n'_1$

en  $n'_2$  gelijk. Aan de compressor voeren wij een aandrijfvermogen  $P$  toe. Omdat hij wordt toegevoerd rekenen wij hem positief.

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

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

### *De wet van behoud van energie*



*Schema 4.3. Een open stationair systeem.*

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

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

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

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

### *Reactie- en brandstof- enthalpie*

Beschouw de reactie



Wij laten deze plaats vinden in een gesloten cilinder met een zuiger. Vooraf is de temperatuur  $T_0 = 298 \text{ K}$  en de druk  $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$ . Na afloop van de reactie koelen wij de cilinder tot  $298 \text{ K}$  en brengen de druk weer op  $0.1 \text{ MPa}$  met de

zuiger.

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

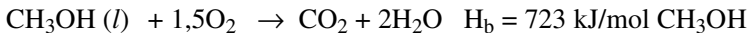
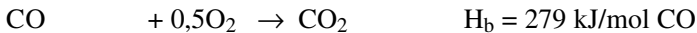
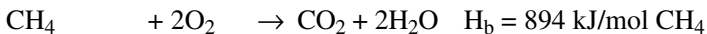
$$\Delta H_r = -894 \text{ kJ/mol CH}_4$$

Deze enthalpieverandering bij constante temperatuur staat bekend als de reactieenthalpie.

De enthalpie van de reactanten ( $\text{CH}_4$  en  $2\text{O}_2$ ) is dus hoger dan die van de producten en wel met  $+894 \text{ kJ/mol CH}_4$ . Verderop hebben wij enthalpieverschillen nodig. De absolute waarde van de enthalpie is niet interessant. Daarom is het gebruikelijk de enthalpie van zo'n verbrandingsreactie toe te kennen aan de brandstof (hier  $\text{CH}_4$ ). Wij zeggen hier dat methaan een brandstof-enthalpie heeft:

$$H_b = (-\Delta H_r) = +894 \text{ kJ/mol CH}_4.$$

De brandstofenthalpieën die wij in onze methanolfabriek nodig hebben zijn:



### *Temperatuur- en verdampingsenthalpie*

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

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

Daarin is

$Q$  de hoeveelheid warmte (J)

$c_p$  de molaire warmtecapaciteit (J/mol/K)

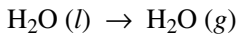
$T$  de temperatuur (K)

Voor vloeibaar water is de molaire warmtecapaciteit  $75 \text{ J/mol/K}$ . Voor de meeste gassen ligt deze rond  $40 \text{ J/mol/K}$ . Deze warmtetoevoer betekent een

enthalpietoeename van het water. Deze wordt de voelbare- of temperatuur-enthalpie genoemd:

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

Bij 373 K zal het water gaan verdampen:



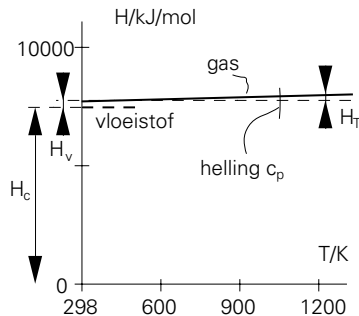
Ook daar is warmte voor nodig. De enthalpieverandering ofwel de verdampingswarmte heeft hier het symbool  $H_v$ . Voor water bij 373 K is deze 40 kJ/mol. Bij 273 K is deze 44 kJ/mol.

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

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

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

*Vraag 4.1.* In figuur 4.1 staat de enthalpie van methanol als functie van de temperatuur. Te zien is dat de brandstof-enthalpie groot is tegenover de verdampings- en temperatuurenthalpie. Deze figuur is samengesteld met behulp van tabel 1. Maak ook zo'n figuur voor  $\text{CH}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .



*Figuur 4.1. De enthalpie van methanol.*

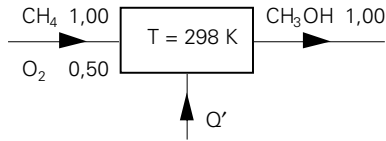
### *Ideale processen*

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

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

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

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



Schema 4.4. Ideaal methanolproces.

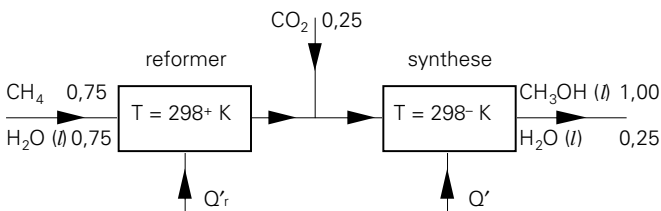
De enthalpiestromen zijn in een tabel onder te brengen:

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

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

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

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



Schema 4.5. Een denkbeeldig methanolproces.

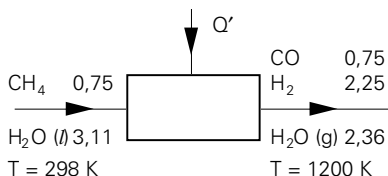
#### Vraag 4.2.

a. Bereken de warmtestromen naar de reformer en de synthesise.

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

### De reformer

Nu de warmtetoevoer aan een echte reformer.

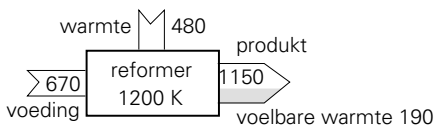


Schema 4.6. Warmtetoevoer aan een reformer.

	stof	$n'$	$\times H_b$	$\times H_T$	$\times H_v$	
in	CH <sub>4</sub>	0,75	670,5	—	—	670,5
	H <sub>2</sub> O (l)	3,11	—	—	—	
uit	CO	0,75	209,25	27,06	—	
	H <sub>2</sub>	2,25	639	81,18	—	1145,48
	H <sub>2</sub> O (g)	2,36	—	85,15	103,84	

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

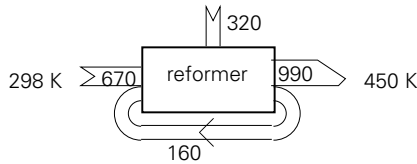
De energiestromen kunnen zichtbaar gemaakt worden in een ‘Sankey-diagram’. Zij worden daarbij weergegeven met pijlen waarvan de breedte evenredig is met de stroom. (In het vervolg ronden wij de cijfers in de schema’s af op tientallen, onze beschouwingen zijn geen grotere nauwkeurigheid waard).



Schema 4.7 Sankey-diagram van de reformer.

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

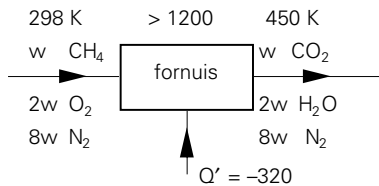
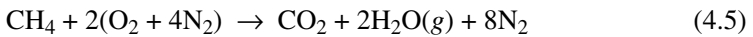
Wij rekenen verder met een uitlaattemperatuur van 450 K. De vereiste warmtestroom is dan 320 MW (schema 4.8). Een vergelijking met schema 4.7 laat zien dat wij 160 MW hebben teruggevoerd van het product naar de voeding.



Schema 4.8. Terugvoer via warmtewisselaar.

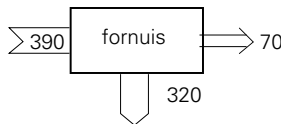
### Het fornuis

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



Schema 4.9. Het fornuis.

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



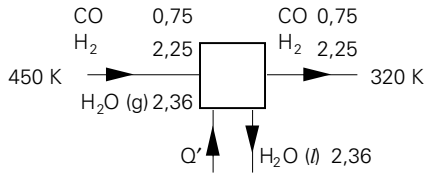
Schema 4.10. Sankey-diagram van het fornuis.

### De compressor

De gasstromen uit de reformer staan in schema 4.11. De druk is 1 MPa en de temperatuur 450 K. Hiervan moet het CO en H<sub>2</sub> (samen met 0,25 CO<sub>2</sub>) naar de synthesereactor op 32 MPa. Deze grote drukverhoging wordt verzorgd door een compressor. Voor het gas de compressor ingaat zullen wij het eerst koelen tot 320 K (47 °C). Het water condenseert dan.

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

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



Schema 4.11. Koeling van de gasstromen uit de reformer.

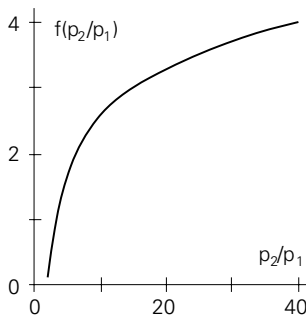
$$P = n'RT f(p_2/p_1) \quad (4.6)$$

Het vermogen  $P$  (kW) is evenredig met

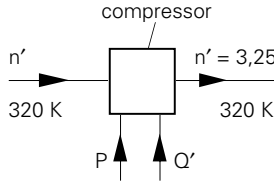
- de stroom  $n'$  (kmol/s),
- de gasconstante  $R = 8,314$  kJ/kmol K,
- de temperatuur  $T$  (K),
- een functie van de verhouding van de uitlaat- ( $p_2$ ) en inlaatdruk ( $p_1$ ). Die functie staat in figuur 4.2.

Vraag 4. 5.

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



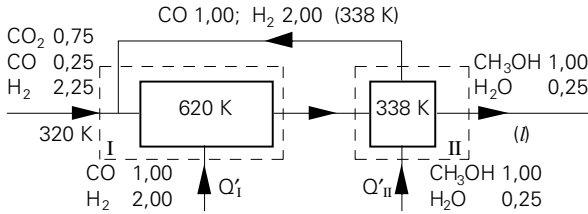
Figuur 4.2. De verhouding van de uitlaat- en de inlaatdruk.



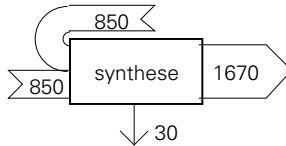
Schema 4.12. De compressor.

### De synthese

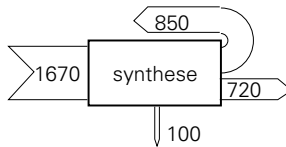
De stromen in de synthesesreactor en de koeler daarachter staan in schema 4.13. De Sankey-diagrammen zijn uitgewerkt in de schema's 4.14 en 4.15. Beide apparaten blijken gekoeld te moeten worden. Let op de enorme energie-inhoud van de gasterugvoer.



Schema 4.13. De stromen in de synthesesreactor en koeling.



Schema 4.14. Sankey-diagram van de synthese.



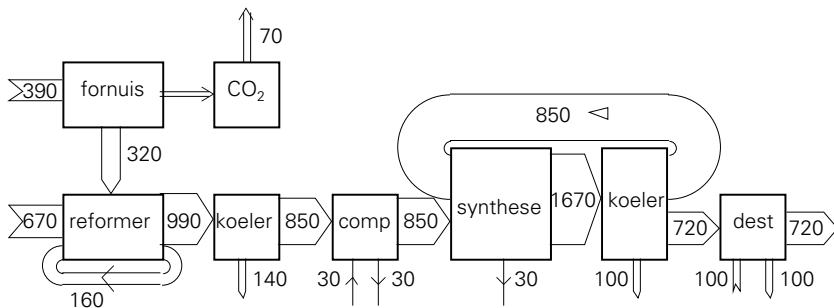
Schema 4.15. Sankey-diagram van de koeler.

### Nevenapparatuur

Het warmteverbruik van de CO<sub>2</sub>-scheiding en de destillatie is goed te halen uit de verschillende koelstromen. Wij hebben ze verder niet meegenomen.

### Alle energiestromen

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



Schema 4.16. Alle energiestromen.