



POLITECHNIKA ŚLĄSKA

**Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Badanie układu produkcji metanolu i jego energetycznego wykorzystania

Mgr inż. Aleksandra M. WALEWSKA

**Promotor: Prof. dr hab. inż. Janusz KOTOWICZ
Promotor pomocniczy: Dr inż. Mateusz BRZĘCZEK**

Dyscyplina: Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka

Gliwice, styczeń 2024

Autor: Mgr inż. Aleksandra M. WALEWSKA
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: Aleksandra.Walewska@polsl.pl

Promotor: Prof. dr hab. inż. Janusz KOTOWICZ
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: Janusz.Kotowicz@polsl.pl

**Promotor
pomocniczy:** Dr inż. Mateusz BRZĘCZEK
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Katedra Maszyn i Urządzeń Energetycznych
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
e-mail: Mateusz.Brzeczek@polsl.pl

Podziękowania:

Moim Promotorom za wskazanie tematyki, sugestie,
konsultacje, pomoc i wsparcie zawodowe.

Mojemu najserdeczniejszemu koledze z Wydziału,
wspólnikowi i partnerowi z Łodzi - mojemu Tacie;
a także mojej najukochańszej Mamie
za wsparcie, pomoc, radę, dobroć i zrozumienie.

Oświadczenie

Część badań w niniejszej pracy doktorskiej została zrealizowana w ramach projektów:

- OPUS 15 – „Badanie różnych struktur układów energetycznego wykorzystania metanolu i jego produkcji w oparciu o H₂ z procesu elektrolizy i CO₂ z instalacji CCS.”

Kierownik projektu: Prof. dr hab. inż. Janusz Kotowicz.

Nr projektu: OPUS 15 - 2018/29/B/ST8/02244

- PROM – Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej

Uczelnia i opiekun: Technische Universität Dresden, Thermische Energiemaschinen und –anlagen; Prof. Uwe Gampe

Rozdział: 3.1.6

- Erasmus

Uczelnia i opiekun: Università degli Studi di Firenze, Scuola di Ingegneria;
Prof. Lidia Lombardi

Rozdział: 6.1.2

SPIS TREŚCI

Zestawienie oznaczeń i symboli stosowanych w tekście

1. WPROWADZENIE	10
1.1. Cel i zakres pracy	11
2. EMISJE ZANIECZYSZCZEŃ WPROWADZANYCH DO ATMOSFERY ZIEMSKIEJ	13
2.1. Potrzeba ograniczenia emitowanych zanieczyszczeń – regulacje prawne	15
3. PRZEGLĄD LITERATURY NAUKOWEJ W ZAKRESIE PRODUKCJI, CHARAKTERYSTYKI I ZAGROŻENIA STOSOWANIA SKŁADNIKÓW PROCESU PRODUKCJI METANOLU	17
3.1. Wodór H ₂ jako substrat do produkcji paliw alternatywnych	17
3.1.1. Charakterystyka fizykochemiczna wodoru H ₂	20
3.1.2. Sposoby i technologie produkcji wodoru	21
3.1.3. Technologia produkcji odnawialnego wodoru. Proces elektrolizy wody zasilany z OZE	22
3.1.4. Techniki magazynowania wodoru	24
3.1.5. Cztery drogi zagospodarowania energii elektrycznej poprzez wykorzystanie odnawialnego wodoru	27
3.1.6. Instalacja P2P. Wpływ dodatku wodoru do paliwa w obiegu turbiny gazowej na skład spalin.	28
3.1.7. Zagrożenia w procesie produkcji i magazynowaniu wodoru	32
3.2. Dwutlenek węgla CO ₂ jako substrat do produkcji paliwa metanolowego	33
3.2.1. Charakterystyka fizykochemiczna dwutlenku węgla CO ₂	33
3.2.2. Wychwyt CO ₂ z procesu konwencjonalnego spalania paliw kopalnych	34
4. PRODUKCJA ENERGII ELEKTRYCZNEJ Z OZE DLA PROCESU WYTWARZANIA WODORU	36
4.1. Metodologia obliczeniowa dla farmy wiatrowej i fotowoltaicznej	37
4.2. Założenia do obliczeń	45
4.3. Wyniki analiz	45
5. BADANIA DOŚWIADCZALNE SYSTEMÓW MAGAZYNOWANIA WODORU W TECHNOLOGII METALKÓW WODORU	48
6. PRODUKCJA METANOLU W INSTALACJI PROCESOWEJ	58
6.1. Metanol CH ₃ OH jako paliwo alternatywne i magazyn energii	58
6.1.1. Charakterystyka fizykochemiczna metanolu	58
6.1.2. Przegląd technologii produkcji metanolu	59
6.1.3. Instalacja produkcji odnawialnego metanolu – aspekt ekologiczny	66
6.1.4. Wykorzystanie odnawialnego metanolu w energetyce i przemyśle chemicznym	67
6.1.5. Możliwe zagrożenia w procesie produkcji i magazynowania metanolu	71
6.1.6. Dobór katalizatora dla procesu produkcji metanolu	72
6.2. Schemat technologiczny instalacji	74
6.3. Metodologia obliczeniowa	77
6.4. Założenia projektowe dla instalacji procesowej	79
6.5. Badanie wpływu zmiany parametrów (temperatury i ciśnienia) w	80

reaktorze na charakterystyki sprawności i uzysku z instalacji	
6.6. Wprowadzenie systemu ORC w celu zwiększenia sprawności	87
6.7. Wprowadzenie silnika Stirlinga w celu zwiększenia sprawności	99
6.8. Połączenie układu produkcji metanolu z instalacją OZE i instalacją jego energetycznego wykorzystania	110
6.9. Wnioski z badań własnych	116
7. PRODUKCJA METANOLU W OBIEGU TURBINY GAZOWEJ	117
7.1. Ideowy schemat procesu technologicznego	118
7.2. Założenia projektowe	120
7.3. Metodologia obliczeniowa	120
7.4. Wyniki obliczeń termodynamicznych	122
8. OBLICZENIA KOSZTÓW PROCESU PRODUKCJI METANOLU	131
8.1. Metodologia obliczeniowa analizy ekonomicznej	134
8.2. Założenia do obliczeń ekonomicznych	136
8.3. Wyniki analizy ekonomicznej.	137
8.4. Obliczenia ryzyka inwestycji metodą Monte Carlo	139
9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	143
Bibliografia	147
Spis rysunków	173
Spis tabel	176
Streszczenie	178
Abstract	179

Zestawienie oznaczeń i symboli stosowanych w tekście

Symbole

\forall	dla każdego;
a	parametr kosztów energii elektrycznej, -;
b	parametr innych kosztów, -;
e	wskaźnik emisji dwutlenku węgla $\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{CH}_3\text{OH}}$;
\dot{E}	strumień energii, MWh;
g	ilość godzin w roku (8760 h);
h, dt	wysokość trapezu;
HHV	ciepło spalania, kJ/kg;
h	entalpia kJ/ kmol;
J	nakłady inwestycyjne, EUR;
k	koszt, EUR;
\dot{m}	przepływ masowy medium, kg/s;
m	masa, kg;
M	masa molowa, g/mol; moc, kW, MW;
N	czas pracy analizowanej instalacji, rok;
p	ciśnienie, Pa;
RH	wilgotność powietrza, -;
r	stopa dyskonta, %;
T, t	temperatura, K, °C;
u	uzysk $\text{kg}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$;
Z	masa atomowa, u;
γ	wskaźnik magazynowania energii -;
δ	nominalny wskaźnik pojemności, -;
ζ	strata ciśnienia, MPa;
η	sprawność -;
λ	współczynnik nadmiaru powietrza, -; gęstość objętościowa, kg/m^3 ;
ρ	roczna stopa zwrotu, -;
Σ	suma;
τ	czas, h;
ω	udział masowy;

Indeks dolny

.	separator indeksów dolnych;
1÷33	numery w charakterystycznych punktach instalacji;
act	rzeczywisty;
CH_3OH	metanol;
el	elektryczny;
F	farma;
FS	Farma Słoneczna;
FW	Farma Wiatrowa;
HG	generator wodoru;
H_2	wodór;
in, wlot	wejście;
k	koniec, -

k.chem	konwersja chemiczna;
m	mechaniczny;
max	Maksymalny;
med	średnia, mediana,
nom	nominalny;
n	liczba przedziałów;
out, wylot	wyjście;
pal	paliwo;
pow	powietrze;
R, react	reaktor;
REF	odniesienie;
s	początek, -
stech	stechiometryczny;
tr	transmisja;
w	woda
wzgl	względny.

Skróty

AEL	Elektrolizer alkaliczny;
B	Butla wypełniona H ₂ ;
BLEVE	Uwolnienie zmagazynowanej energii w postaci fali uderzeniowej;
CAPEX	Nakłady inwestycyjne;
CCU	Wychwytywanie i utylizacja CO ₂
CCS	Wychwytywanie i magazynowanie CO ₂
FC	Ogniwo paliwowe;
FCEV	Pojazd z ogniwami paliwowymi;
FS	Farma Słoneczna
FW	Farma Wiatrowa
G	Generator;
HER	Reakcja wydzielania wodoru;
HESE	Elektryczny piec szybowy wzbogacony wodorem;
KD	Kolumna destylacyjna;
KS	Komora spalania;
KSE	Krajowy System Elektroenergetyczny;
LOHC	Ciekłe organiczne nośniki wodoru;
LPG	Ciekły gaz z ropy naftowej;
MH	Wodorki metalu;
MSP	Minimalna cena sprzedaży
NDCs	Raporty składane na szczeblu krajowym;
NPV	Wartość bieżąca netto;
OER	Reakcja wydzielania tlenu;
OPEX	Koszty operacyjne;
ORC	Moduł ORC;
OZE	Odnawialne Źródła Energii;
P2P	Power to Fuel
PFP	Power to Fuel to Power
P.C.	Przepływomierz Coriolisa;
PdH	Pd wodorki;
PEM	Elektrolizer polimerowy;
PRD	Urządzenia obniżające ciśnienie;

R	Reaktor
ROAD	Projekt demonstracyjny skład. i wychwyt. w Rotterdamie
R.P.	Reduktor ciśnienia;
S	Sprężarka;
SEP	Separator;
S. Ch	System chłodzenia;
SNG	Syntetyczny gaz ziemny;
Stirl	Silnik Stirlinga;
T	Turbina;
WHO	Światowa Organizacja Zdrowia;
WYM	Wymiennik;
Z	Zbiorniki adsorpcyjne;
Zaw	Zawór.
ZEV	Pojazdy zero emisyjne

1. WPROWADZENIE

Nieuchronny proces wyczerpywania nieodnawialnych paliw kopalnych, uwarunkowania geopolityczne, pandemia COVID-19 i wojna na Ukrainie potężnie zachwiały stabilnym dotychczas rynkiem paliw podstawowych dla energetyki ciepłej i zawodowej, a także gospodarstw domowych i transportu. Niebagatelne znaczenie mają w tym względzie zmiany klimatyczne, konieczność ograniczenia emisji CO₂ i ochrony atmosfery ziemskiej.

W 2015 roku podczas 21 Konferencji Organizacji Narodów Zjednoczonych w sprawie zmian klimatu podpisano globalny traktat zwany Porozumieniem paryskim (*ang. Paris Agreement*), którego celem jest wprowadzenie długoterminowych zmian mających doprowadzić do ograniczenia średniego wzrostu temperatury na świecie do 1,5 °C względem epoki przed przemysłowej. Dodatkowo do 2030 roku celem jest ograniczenie emisji zanieczyszczeń o minimum 55% względem emisji w 1990 roku. Oczywiście zakłada się, że krajom rozwiniętym łatwiej będzie osiągnąć ten cel i że wspomogą one kraje rozwijającym się [1-4].

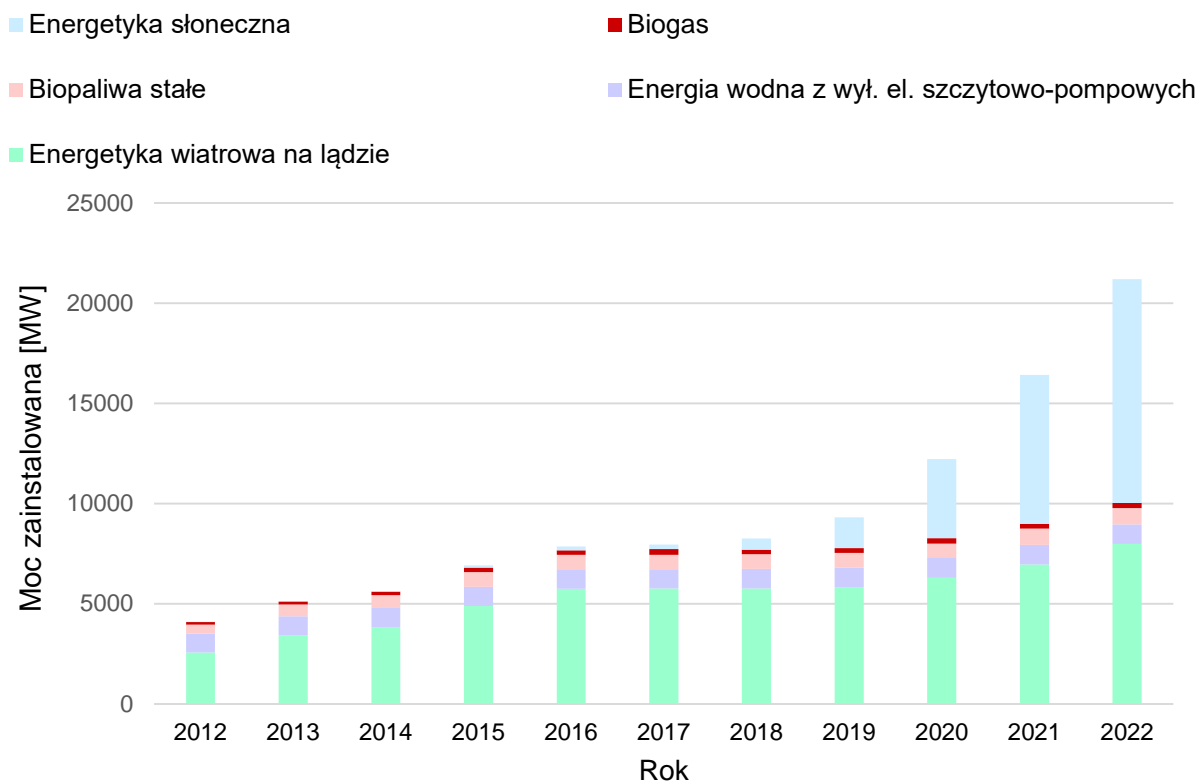
Porozumienie paryskie wiąże 196 stron i weszło w życie 4 listopada 2016 roku (Polska podpisała 22 kwietnia 2016 roku). Poszczególne osiągnięcia są weryfikowane od 2020 roku w przygotowywanych co 5 lat raportach NDCs (*ang. Nationally Determined Contributions*), w których przedstawione zostaną także kolejne plany (krótko i długoterminowe) i szczegółowe cele danego rządu [5-7].

Cel osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 roku wymaga wprowadzenia dużych zmian w przemyśle, energetyce i transporcie. Z tego względu naukowcy kładą teraz jeszcze większy nacisk na badania dotyczące modernizacji aktualnie pracujących instalacji konwencjonalnych, w celu zmniejszenia emisji i zwiększenia ich wydajności, ale przede wszystkim poszukują nowych zeroemisyjnych rozwiązań.

Wykorzystywanie paliw alternatywnych (np.: metanolu) na bazie odnawialnego wodoru to technologie znane już od jakiegoś czasu, ale nadal wymagają one wdrażania coraz to nowszych rozwiązań i ulepszeń.

W Polsce nie jest możliwe wykorzystanie np. energii geotermalnej ze względu na ukształtowanie geograficzne, ale dzięki naszemu położeniu istnieje możliwość produkcji energii z wiatru i słońca. Średnie nasłonecznienie w Polsce wynosi 1000 kW/m² i w ciągu roku występuje ok. 250 dni wietrznych (największe prędkości wiatru pod koniec jesieni i na początku wiosny) [8,9].

W ciągu ostatnich 10 lat największy wzrost mocy zainstalowanej został zanotowany dla energetyki słonecznej i roku 2022 według [10] jej wartość wyniosła 11 166,52 MW. Poszczególne wartości mocy zainstalowanej z Odnawialnych Źródeł Energii (OZE) w Polsce zostały zaprezentowane na Rys. 1.1.



Rys. 1.1. Moc pochodząca z OZE zainstalowana w Polsce w latach 2012-2022 [10]

Przedstawiona dysertacja doktorska jest przyczynkiem w próbie produkcji syntetycznego, przyjaznego dla środowiska paliwa odnawialnego – metanolu, mającego zastosowanie w wielu gałęziach światowej gospodarki.

1.1 Cel i zakres pracy

Celem rozprawy doktorskiej jest zbadanie procesu produkcji odnawialnego metanolu zaczynając od wykorzystania odnawialnej energii elektrycznej do produkcji metanolu w zmodernizowanej instalacji celem osiągnięcia najwyższej sprawności.

Teza pracy: Efektywne połączenie wytwarzania elektrolitycznego wodoru z OZE z jego transformacją i magazynowaniem w postaci ciekłego metanolu w ramach technologii Power-to-Fuel przyczyni się do zwiększenia efektywności energetycznej oraz redukcji emisji gazów cieplarnianych.

Zakres pracy obejmował:

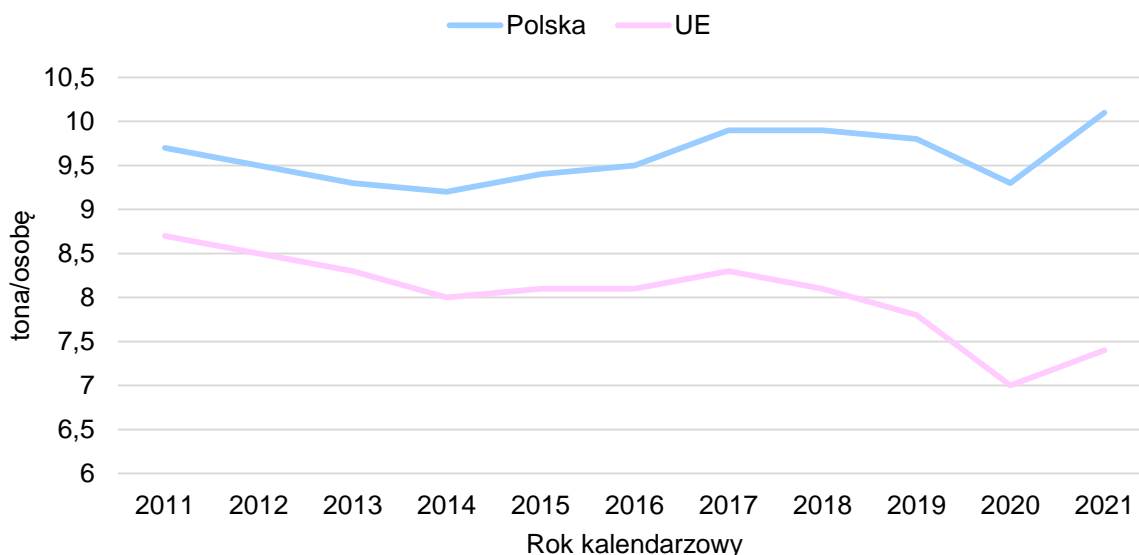
- a) przegląd literaturowy dotyczący metanolu (jego charakterystyki i zastosowania), czynników stosowanych do jego produkcji, instalacji procesowych
- b) obliczenia dotyczące generowanej odnawialnej energii elektrycznej z farmy wiatrowej i fotowoltaicznej
- c) badania laboratoryjne dotyczące procesu magazynowania wodoru w zbiornikach adsorpcyjnych obejmujące budowę stanowiska laboratoryjnego
- d) badania laboratoryjne dotyczące procesu magazynowania wodoru w zbiornikach adsorpcyjnych przy wykorzystaniu systemu stabilizacji temperatury – łaźni laboratoryjnej
- e) obliczenia ilości produkowanego wodoru przy wykorzystaniu odnawialnej energii
- f) wykonanie modelu instalacji do produkcji odnawialnego metanolu w programie Aspen Plus
- g) badania wpływu zmiany temperatury i ciśnienia w reaktorze syntezy metanolu na charakterystyki poszczególnych sprawności i ostatecznego uzysku z zamodelowanej instalacji
- h) badania wpływu wprowadzenia modułów ORC w miejsce wymienników ciepła na sprawność
- i) badania wpływu wprowadzenia silników Stirlinga w miejsce wymienników ciepła na sprawność
- j) analizy sprawności całkowitego układu produkcji metanolu i jego energ. wyk.
- k) wykonanie modelu instalacji do produkcji metanolu w obiegu turbiny gazowej
- l) badania wpływu zmiany parametrów w reaktorze syntezy metanolu na charakterystyki sprawności i uzysku w zamodelowanej instalacji obiegu turbiny gazowej
- m) analizy ekonomiczne metodą NPV
- n) analizy ryzyka metodą Monte-Carlo

Praca pozwoli na odpowiedź na kluczowe pytania badawcze:

- a) Jaką tendencję utrzymuje uzysk przy zmiennych parametrach pracy reaktora?
- b) Jakie rozwiązania pozwolą na podniesienie sprawności instalacji?
- c) Czy proces produkcji metanolu może przyczynić się do redukcji CO₂?
- d) Co ma największy wpływ na koszt produkcji odnawialnego metanolu?

2. EMISJE ZANIECZYSZCZEŃ WPROWADZANYCH DO ATMOSFERY ZIEMSKIEJ

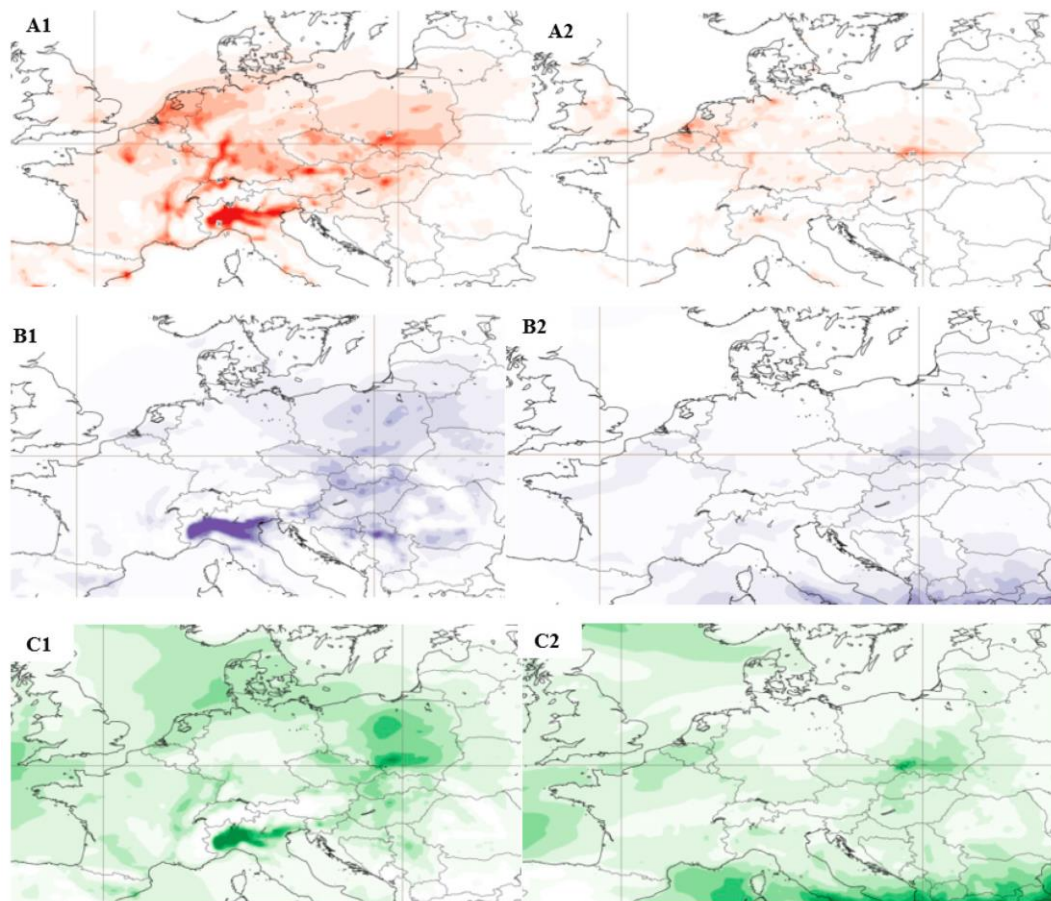
W ciągu ostatniej dekady w gospodarce światowej zauważalny jest znaczący rozwój technologiczny przy jednoczesnym wzroście świadomości ekologicznej. Rozwój powoduje wzrost zapotrzebowania na energię elektryczną i ciepłą, co przekłada się na zwiększenie zapotrzebowania na różne rodzaje paliw. Z kolei świadomość ekologiczna i narzucane normy ochronne przyczyniają się do rozwoju technologii OZE. Rys. 2.1 pokazuje jak w ciągu ostatnich lat zmieniała się ilość emitowanych gazów cieplarnianych w przeliczeniu na jedną osobę w danym roku w Polsce i Unii Europejskiej [11].



Rys. 2.1. Porównanie ilości emitowanych gazów cieplarnianych w przeliczeniu na jedną osobę w Polsce i EU w latach 2011-2021 [11]

W czasie początkowego rozwoju pandemii Covid-19 (początek 2020 roku), kiedy wprowadzony został lockdown, widoczna była znacząca poprawa jakości powietrza, co widoczne jest na Rys. 2.1. Wprowadzone rygorystyczne obostrzenia oznaczały, że wiele instytucji zostało zamkniętych, pracownicy pracowali zdalnie, w fabrykach skrócony został wymiar pracy (przeważnie do 4 dni w tygodniu), zajęcia w placówkach oświaty i kultury były prowadzone on-line. Wszystkie te zmiany spowodowały, że ruch drogowy wielokrotnie zmalał, a nieużywane budynki nie musiały być ogrzewane i oświetlane w tym samym stopniu, co przed pandemią.

Tak więc w wyniku narzuconych obostrzeń ze strony rządu i sugestii ze strony Światowej Organizacji Zdrowia WHO (ang. *World Health Organization*), wiele ze źródeł emisji różnego rodzaju zanieczyszczeń wysoce obniżyło intensywność swoich działań i tym samym zmniejszyło ilość oddawanych do atmosfery dwutlenku węgla, tlenków azotu, cząstek pyłowych PM 2,5 i PM 10. Widoczne zmiany zostały zaprezentowane na Rys. 2.2.



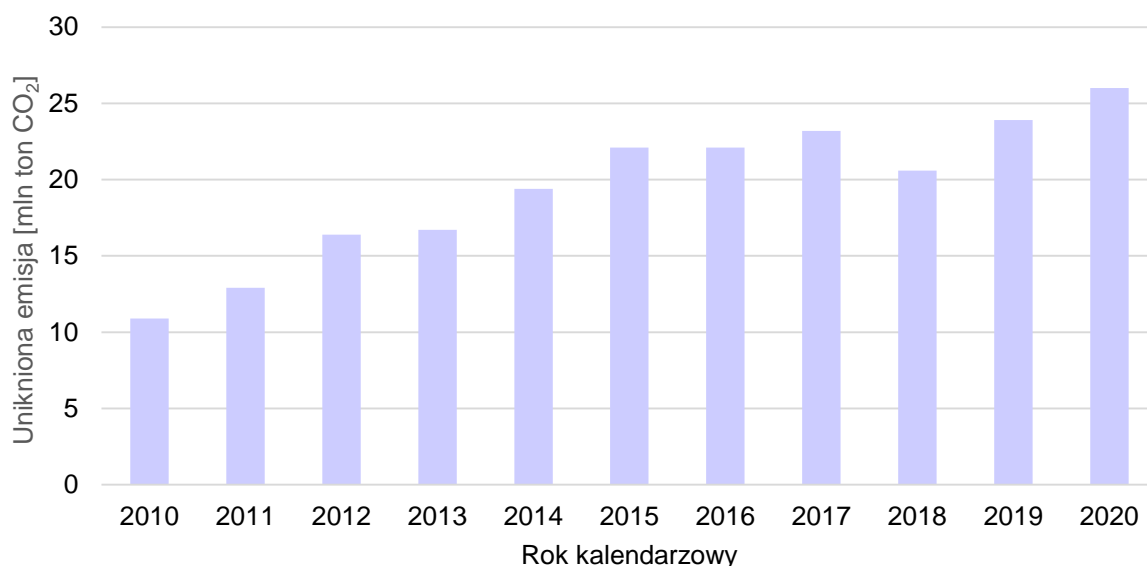
Rys. 2.2. Porównanie emisji zanieczyszczeń A: NO₂, B: PM 2,5, C: PM 10 w dniach 6.01.2020 i 31.03.2020 (przed i w czasie lockdownu) [12]

Kolejnym czynnikiem, który miał istotny wpływ na ilość i źródło z jakiego wytwarza się energię elektryczną jest inwazja Rosji na Ukrainę na początku 2022 roku. Pandemia koronawirusa i wojna znacząco wpłynęły na wzrost cen nie tylko żywności, ale również paliw. Dodatkowo, ze względów politycznych, kraje Europy wyznaczyły sobie za cel uniezależnienie się od rosyjskich źródeł, co stanowi dodatkowy problem z powodu sytuacji geopolitycznej w Europie.

Z tych względów można zauważyć, że zanotowany został duży wzrost zainstalowanej mocy pochodzącej z instalacji produkcji odnawialnej energii elektrycznej w Polsce (tak jak zostało to przedstawione na Rys. 1.1). Największy wzrost zanotowany został dla energetyki słonecznej po roku 2019. Przyczynił się też

do tego program „Mój prąd” stworzony przez Ministerstwo Środowiska i Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, działający od 30 sierpnia 2019 roku. Obecnie trwa już piąta edycja tego programu, który oferuje zwrot do 50% kosztów zakupu i montażu mikroinstalacji produkującej energię odnawialną dla klientów indywidualnych [13].

Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii według [15] pozwoliło na wysokie ograniczenie emisji CO₂, co zostało zaprezentowane na Rys. 2.3.



Rys. 2.3. Ilość CO₂, która zostałaby wyemitowana do atmosfery, gdyby nie zastosowanie OZE [15]

2.1. Potrzeba ograniczenia emitowanych zanieczyszczeń – regulacje prawne

Wiele działań podejmowanych przez państwa członkowskie Unii Europejskiej regulowane są aktami ustawodawczymi wyznaczającymi cel tj.: dyrektywami. Te dokumenty wskazują konkretne, priorytetowe cele, ale nie określają dokładnego planu działania. Koncept określany jest poprzez odrębne akty prawne ustanowione przez dany rząd.

Obowiązujące aktualnie rozporządzenia zostały zaprezentowane w Tab. 2.1.

Tab. 2.1. Rozporządzenia, które prawnie regulują emisję zanieczyszczeń do atmosfery w Unii Europejskiej [1-4, 14]

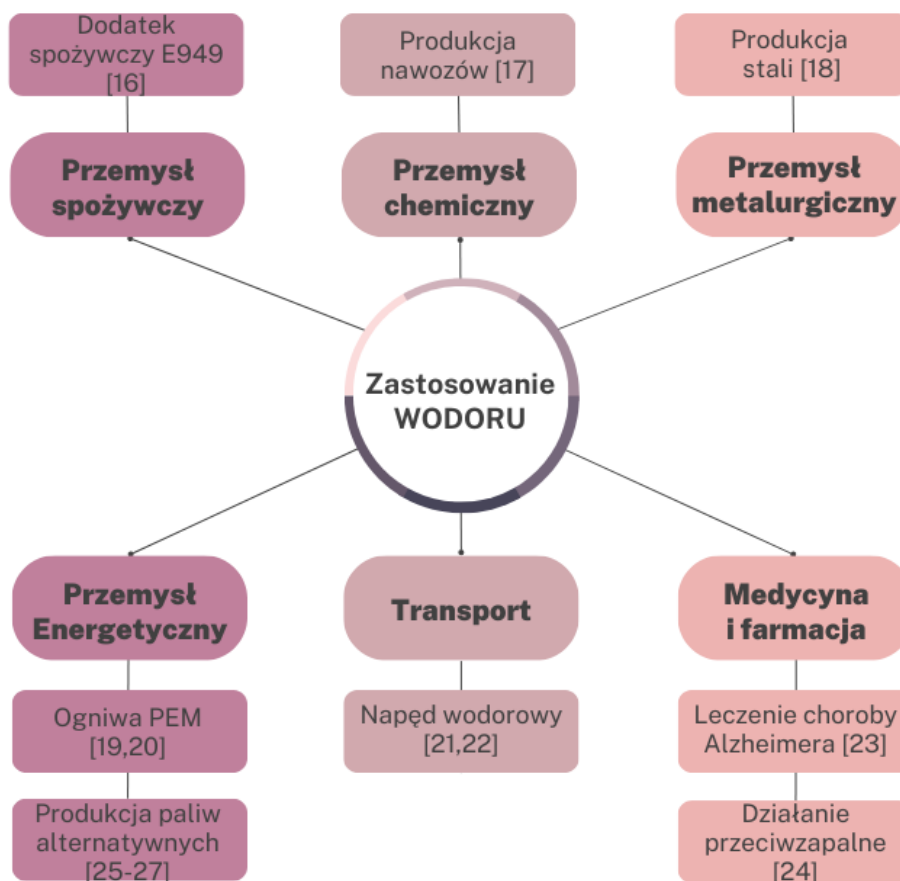
Rozporządzenie	Organ nadzorczy	Założenie	Rok wprowadzenia
Porozumienie paryskie (ang. <i>Paris Agreement</i>)	Sekretariat ONZ	<ul style="list-style-type: none"> Ograniczenie emisji gazów cieplarnianych zgodnie z metodami Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu IPPC (Intergovernmental Panel on Climate Change) Ograniczenie wzrostu temperatury <2 °C (w porównaniu do średniej temperatury w epoce przedprzemysłowej) Ograniczenie skutków zmian klimatu 	2016
Dyrektywa IED (ang. <i>Industrial Emissions Directive</i>)	Parlament Europejski i Rada ws. emisji przemysłowych	<ul style="list-style-type: none"> Ograniczenie emisji zanieczyszczeń przemysłowych w przemyśle przetwórczym, chemicznym, wydobywczym, energetycznym 	2010
Dyrektywa MCP (ang. <i>Medium Combustion Plants</i>)	Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich obiektów energetycznego spalania	<ul style="list-style-type: none"> Ograniczenie emisji pyłów, SO₂ i NO_x, w obiektach o mocy cieplnej w zakresie 1 – 50 MW 	2015
Konkluzje BAT (ang. <i>Best Available Technology</i>)	Wspólne Centrum Badawcze Komisji Europejskiej - Europejskie Biuro ds. Zintegrowanego Zapobiegania Zanieczyszczeniom i Ich Kontroli	<ul style="list-style-type: none"> Ograniczenia są nakładane osobno na poszczególne rodzaje instalacji dla różnych gałęzi przemysłu. Opis działań zawarty jest w dokumentacji BREF 	2017

3. PRZEGLĄD LITERATURY NAUKOWEJ W ZAKRESIE PRODUKCJI, CHARAKTERYSTYKI I ZAGROŻENIA STOSOWANIA SKŁADNIKÓW PROCESU PRODUKCJI METANOLU

3.1. Wodór H_2 jako substrat do produkcji paliw alternatywnych

Wodór jest najczęściej występującym pierwiastkiem na Ziemi, a w organizmie człowieka stanowi aż 10% masy ciała. Ze względu na łatwy sposób jego produkcji (pozyskiwania) wykorzystywany jest w wielu procesach przemysłowych.

Wodór znajduje zastosowanie w wielu innych gałęziach przemysłu, takich jak: przemysł chemiczny, metalurgiczny czy spożywczy, a nawet w medycynie, co zostało zaprezentowane na Rys. 3.1. Dodatkowo ze względu na rosnącą liczbę populacji, rozwój gospodarczy, chęć stosowania paliw alternatywnych i ograniczenia emisji zanieczyszczeń do atmosfery zapotrzebowanie na niego sukcesywnie rośnie od wielu lat na całym świecie.



Rys. 3.1. Główne kierunki wykorzystania wodoru [16-27]

W przemyśle spożywczym wodór oznaczany jest jako E949 [16]. Stanowi dodatek przy produkcji masel roślinnych i margaryn wprowadzany do tych produktów, ponieważ utwardza oleje proste.

Zgodnie z [17] wodór jest wykorzystywany do produkcji nawozów amoniakalnych stosowanych w rolnictwie. Charakteryzują się one pozytywnym wpływem na skład gleby, a co za tym idzie na ilość zbiorów rolnych (ale tylko przy zastosowaniu odpowiedniej ilości).

Wodór w przemyśle metalurgicznym stanowi potencjalne rozwiązanie dla dekarbonizacji procesu produkcji stali i żelaza. Według badań przeprowadzonych w artykule [18] piece typu HESE (ang. *Hydrogen-Enriched Shaft Furnace Electric*) pozwalają na obniżenie zapotrzebowania na energię o 39,79% i obniżenie emisji CO₂ o 45,42%.

Analizy prowadzone w [23] pozwoliły na opracowanie nanocząsteczki wodoru PdH (ang. *Pd hydride*) o dużej ładowności wodoru. Autorzy zwracają uwagę, że opracowana nanocząsteczka wydłuża czas uwalniania wodoru, co złagodzi dysfunkcję mitochondriów. Takie rozwiązanie znacząco poprawi wyniki leczenia choroby Alzheimera. Wodór stosowany jest w medycynie także w skojarzeniu z CO, co działa przeciwzapalnie, przeciwutleniająco i zapobiega urazom mięśnia sercowego [24].

Stosowanie wodoru jako paliwa dla samochodów z silnikiem spalinowym charakteryzuje się wyższym zapotrzebowaniem na paliwo, ale także lepszymi wartościami wskaźników efektywności środowiskowej niż pojazdy z ogniwami paliwowymi [21]. Dodatkowo w [22] autorzy zwracają uwagę na niebezpieczeństwo stosowania paliwa wodorowego w samochodach zwłaszcza w tunelach. Przeprowadzone przez nich symulacje pokazują, że pożar w przypadku samochodów wodorowych stanowi zagrożenie nie tylko w tunelach, ale także w odprowadzanych od nich kanałach wentylacyjnych.

Wodór stanowi paliwo do samochodów nie tylko z napędem wodorowym, ale także dla tych, w których zastosowane zostały ogniwa paliwowe typu PEM, czyli w samochodach elektrycznych. Ogniwa paliwowe o mniejszych mocach mogą być też stosowane w urządzeniach osobistych powszechnego użytku takich jak: zegarki, telefony komórkowe i laptopy [19,20].

Wodór wykorzystywany w procesach uwodornienia CO₂ lub N₂ umożliwia produkcję innych paliw odnawialnych („odnawialnych” pod warunkiem, że sam został wyprodukowany dzięki energii odnawialnej, a nie konwencjonalnej).

Reakcje opisujące proces chemiczny ich powstawania zostały zaprezentowane poniżej w reakcjach (3.1) - (3.6):

Metanolu [25]:



$$\Delta H = - 87 \text{ kJ/kmol} \quad (3.2)$$

Amoniak [26]:



$$\Delta H = - 92 \text{ kJ/kmol} \quad (3.4)$$

SNG (ang. *Synthetic Natural Gas*) [27]:



$$\Delta H = - 165 \text{ kJ/kmol} \quad (3.6)$$

3.1.1. Charakterystyka fizykochemiczna wodoru H₂

Z uwagi na niską wartość liczby atomowej równej $Z = 1,00784$ u wodór jest pierwiastkiem chemicznym stwarzającym duże problemy pod względem procesu magazynowania i transportu, a jego cechy fizykochemiczne zaprezentowane w Tab. 3.1. decydują o jego wybuchowości.

Tab. 3.1. Zestawienie cech fizykochemicznych wodoru [28-31]

Cecha	Jednostka	Wartość
Kolor	-	bezbarwny
Zapach	-	bezwonny
Ciężar cząsteczkowy	g/mol	2,02
Temperatura krytyczna	°C	-240
Temperatura topnienia	°C	-259,2
Temperatura wrzenia	°C	-253
Temperatura samozapłonu	°C	560
Dolna granica wybuchowości	obj %	4
Górna granic wybuchowości	obj %	77
Gęstość względna	-	0,07
Gęstość par	-	0,069
Gęstość	g/l	0,08989
Rozpuszczalność w wodzie	mg/l	1,62

Wodór jest skrajnie łatwopalnym gazem, który nie jest groźny w kontakcie ze skórą i oczami. Wdychanie go w dużym stężeniu może powodować duszności. W takiej sytuacji należy podać narażonej osobie aparat z tlenem i przenieść do obszaru nieobjętego wyciekami, a w przypadku utraty oddechu przeprowadzić zabieg resuscytacji krążeniowo-oddechowej [28].

3.1.2. Sposoby i technologie produkcji wodoru

Wodór może być pozyskiwany na wiele sposobów. Poszczególne procesy jego produkcji różnią się wykorzystywanymi surowcami i emisjami zanieczyszczeń. Z tego względu, pomimo, że zgodnie z Tab. 3.1 wodór jest bezbarwny, w literaturze stosuje się pojęcia „kolory wodoru”. Pozwala to na szybkie scharakteryzowanie wodoru, co zostało zaprezentowane w Tab. 3.2.

Tab. 3.2. Podział rodzajów wodoru pod względem procesu produkcji, rodzaju dostarczonej energii i produktów z procesu

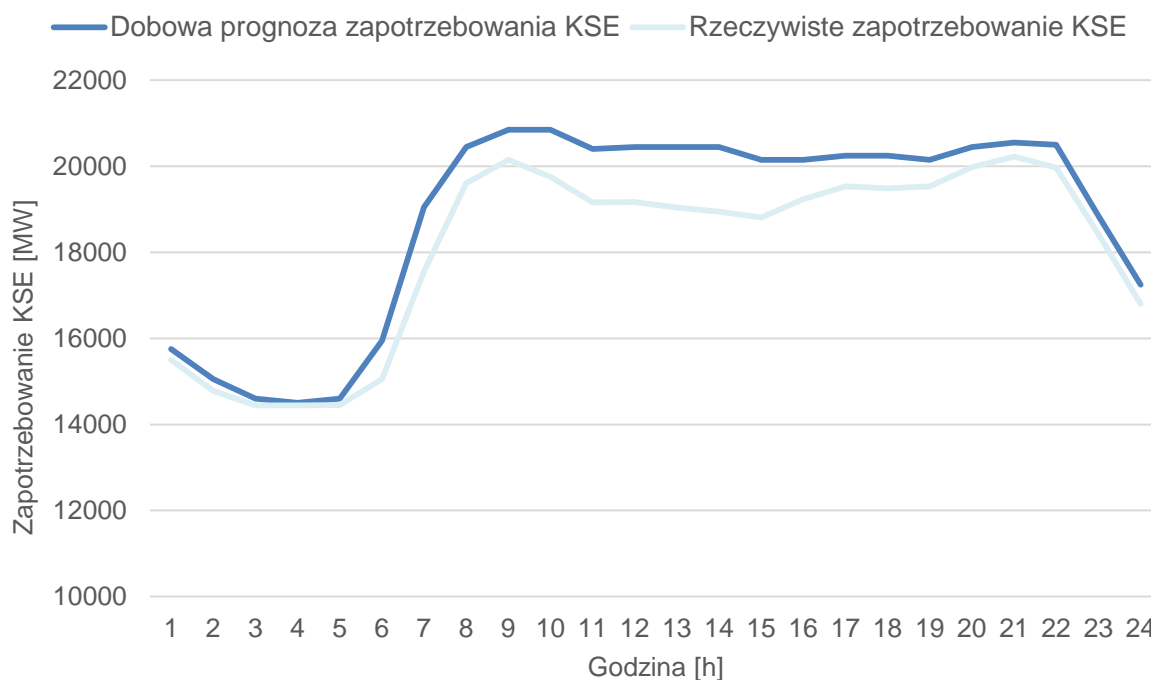
Kolor wodoru	Dostarczana energia	Proces	Produkt uboczny procesu	Źródło
Czarny	paliwa kopalne – węgiel kamienny	proces reformingu parowego	emisja CO ₂ do atmosfery	[33-36]
Brazowy	paliwa kopalne – węgiel brunatny	proces gazyfikacji	emisja CO ₂ do atmosfery	[33-36]
Fioletowy (czerwony, różowy)	wykorzystywana energia jądrowa	elektroliza	emisja O ₂	[33-35]
Niebieski	paliwa kopalne	gazyfikacja/ reforming parowy	Brak produktu ubocznego/ możliwy wychwyty emitowanego CO ₂	[32]
Turkusowy	wykorzystanie gazu ziemnego	proces pirolizy	powstanie stałego węgla	[33-35]
Zielony	odnawialne źródła energii	elektroliza	emisja O ₂	[27]

Według literatury [33] w chwili obecnej ponad 60% wodoru produkowanego w Chinach pochodzi z paliw kopalnych, a do roku 2050 przewiduje się, że będzie to jedynie 20%. W tym samym roku produkcja zielonego wodoru ma wynieść około 70% całej wyprodukowanej ilości. Trend wzrostowy powinien być na podobnym poziomie na całym świecie.

W scharakteryzowanych powyżej metodach produkcji wodoru większość procesów powoduje emisję CO₂ do atmosfery. Jedynie proces elektrolizy zasilany energią elektryczną nie generuje zanieczyszczeń węglem i dlatego został on opisany w kolejnym punkcie.

3.1.3. Technologia produkcji odnawialnego wodoru. Proces elektrolizy wody zasilany z OZE

Proces produkcji wodoru można nazwać ekologicznym pod warunkiem, że zasilany jest nadprogramową energią elektryczną z OZE, na którą w danym momencie nie ma zapotrzebowania w sieci elektroenergetycznej. Na Rys. 3.2 pokazane zostało zapotrzebowanie Krajowego Systemu Elektroenergetycznego KSE i prognoza zapotrzebowania na ten sam czas (dzień 20.03.2023) [38].



Rys. 3.2. Dobowa prognoza i rzeczywiste zapotrzebowanie na energię według KSE [38]

Rys. 3.2. pokazuje, że zapotrzebowanie na energię elektryczną w Polsce jest znacząco zmienne w ciągu doby, co spowodowane jest określonym trybem życia (np.: godziny pracy 8⁰⁰ - 16⁰⁰, pora snu: 22⁰⁰ - 6⁰⁰). Energia z OZE nie jest energią, której wyprodukowaną ilość można przewidzieć i ma pierwszeństwo w sieci elektroenergetycznej → jako pierwsza powinna zostać zagospodarowana. W czasie zwiększonej ilości produkowanej zielonej energii, praca elektrowni konwencjonalnych powinna zostać zaniżona, ale nie jest to możliwe w szerokim zakresie z uwagi na minimum techniczne pracy kotła parowego ok. 30 %, wynikające z zaburzonego procesu spalania paliwa i konieczności utrzymania parametrów pary skierowanej do turbiny. Najlepszym rozwiązaniem będzie wykorzystanie (nadwyżkowej) energii elektrycznej wyprodukowanej w czasie tzw.: doliny dziennej i nocnej do wyprodukowania odnawialnego wodoru.

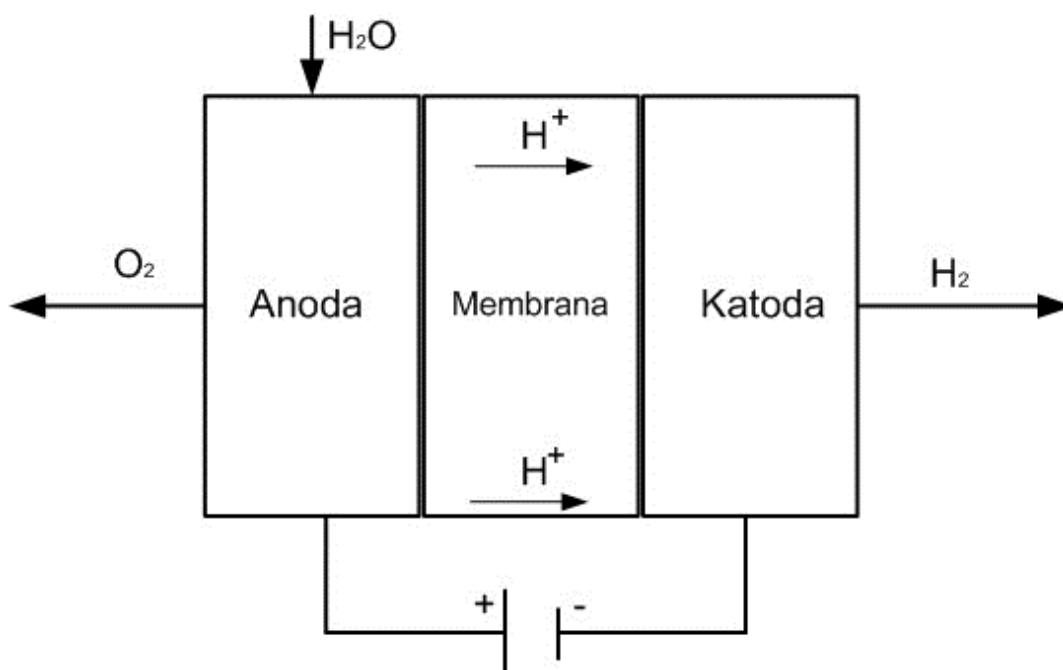
Systemy elektroenergetyczne na świecie wykazują podobne tendencje, co znacząco ułatwia określenie czasu, w którym wodór może być produkowany dzięki OZE w poszczególnych instalacjach.

Proces elektrolizy wody polega na rozdzieleniu wody na wodór i tlen, pod wpływem dostarczonej z zewnątrz energii elektrycznej do elektrolizera (co zostało zaprezentowane na Rys. 3.3). Proces odbywa się zgodnie z podziałem pierwiastków według Tab. 3.3. [19, 37].

Tab. 3.3. Podział pierwiastków uzyskanych z procesu elektrolizy wody [19, 37]

Czynnik	Reakcja	Elektroda
Tlen O ₂	utlenienie	anoda OER, (ang. <i>Oxygen Evolution Reaction</i>)
Wodór H ₂	redukcja	katoda HER, (ang. <i>Hydrogen Evolution Reaction</i>)

Całkowity proces elektrolizy wody opisuje następująca reakcja:



Rys. 3.3. Schemat elektrolizera [67]

W warunkach technologicznych eksploatowane są dwa podstawowe rodzaje elektrolizerów: polimerowy (typu PEM) i alkaliczny (typu AEL). W Tab. 3.4. scharakteryzowane zostały oba elektrolizery pod względem zakresu temperatury pracy, rodzaju elektrolitu, a także wad i zalet ich stosowania.

Tab. 3.4. Cechy charakterystyczne elektrolizerów wody PEM i AEL w technologii pozyskiwania wodoru [19, 39, 40]

Cechy charakter.	Elektrolizer PEM (polimerowy)	Elektrolizer AEL (alkaliczny)
Zakres temperatur	70 ÷ 90 °C	100 ÷ 150 °C
Elektrolit	Stałe tworzywo - membrana	Alkaliczny roztwór KOH
Reakcja na katodzie	$4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$	$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$
Reakcja na anodzie	$2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$	$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$
Zalety	<ul style="list-style-type: none"> • Wysoka czystość gazu • Prosta i zwarta konstrukcja • Obniżenie kosztów inwestycyjnych przy równoczesnym zwiększeniu mocy 	<ul style="list-style-type: none"> • Niski koszt CAPEX • Wysoka czystość wodoru • Dostępność jednostek o dużych mocach
Wady	<ul style="list-style-type: none"> • Wysoki koszt podzespołów, katalizatorów i membran • Wymagane zastosowanie wody o wysokiej czystości 	<ul style="list-style-type: none"> • Wysoki koszt operacyjny OPEX • Wymagane zastosowanie elektrolitu w postaci ciekłej

3.1.4. Techniki magazynowania wodoru

Ze względu na szeroki wachlarz zastosowań zaprezentowany na Rys. 3.1. zainteresowanie wodorem sukcesywnie rośnie i dlatego systemy jego przechowywania i transportowania stały się obiektem coraz częstszych badań. Jako, że wodór po zmieszaniu z powietrzem tworzy mieszaninę wybuchową (granica wybuchowości 4-77% - Tab. 3.1) należy stosować odpowiednie technologie, które zapewnią bezpieczeństwo w obsłudze.

Wodór jest magazynowany w postaci ciekłej, sprężonej lub pod postacią wodorków metali MH (*ang. Metal Hydrides*). Magazynowanie H₂ w postaci gazowej jest nie tylko niebezpieczne, ale i nieoptyczne z uwagi na niską gęstość objętościową równą $\rho = 0,0899 \text{ kg/m}^3$ [41].

Metoda magazynowania wodoru w postaci ciekłej jest najlepszym rozwiązaniem przy długoterminowym przechowywaniu w dużej skali [42], ponieważ zapewnia wyższą gęstość objętościową, co zwiększa opłacalność transportowania i przechowywania.

Według [43] w transporcie drogowym stosowane są tzw.: naczepy rurowe, które mogą przetransportować ponad 60 m³ ciekłego wodoru. Technologia magazynowania ciekłego wodoru najlepiej się sprawdza w przypadku transportowania go statkiem w bardzo dużej ilości oraz w transporcie kołowym dalekobieżnym na trasach międzymiastowych, a nawet międzynarodowych.

W analizach prowadzonych w [44] stosowano 4 zbiorniki ładunkowe, których łączna pojemność wyniosła 160 000 m³. Skroplony czynnik znajduje się w nich pod ciśnieniem 0,1 MPa. Zastosowany system izolacji składa się z izolowanych próżniowo paneli łączonych z panelami wykonanymi z pianki poliuretanowej, dzięki czemu współczynnik odparowania wynosi w przybliżeniu 0,3% na dzień.

W zbiornikach zanieczyszczenia oddzielają się w temperaturze ciekłego wodoru, dlatego ta metoda wymaga wysokiej czystości. Z tego względu wodór magazynowany pod postacią ciekłą jest najlepszy do stosowania w ogniwach paliwowych [45].

Najczęstszym sposobem magazynowania jest technologia wodoru sprężonego, która charakteryzuje się większym bezpieczeństwem, prostotą i łatwością w obsłudze procesu tankowania [46]. Dodatkowo ten sposób określany jest jako znacznie (bo aż 1,5 razy) bardziej efektywny niż skroplony wodór. Niestety proces sprężania generuje wysokie zapotrzebowanie na moc co przekłada się na wyższy ogólny koszt procesu [47].

Ta technologia może być wykorzystywana w pojazdach napędzanych wodorem ze względu na niski ciężar i bezpieczeństwo stosowania pod warunkiem, że spełnia założenia normy ISO 158669 [48].

Jako, że na szybkość tankowania i gęstość magazynowania wodoru wpływ ma temperatura i ciśnienie czynnika, należy określić współczynnik Joule-Thomasa i ściśliwość. Na podstawie wartości współczynników i szybkości napełniania od strony stacji i pojazdu można wyznaczyć optymalne parametry tankowania (temperatura 85 °C i ciśnienie 87,5 MPa) [49].

Magazynowanie wodoru możliwe jest także w technologii MH (ang. *Metal Hydrides*) czyli wodorków metali. Jednym z przykładów jest wodorek magnezu MgH₂,

który uważany jest za doskonały materiał służący przechowywaniu wodoru, ponieważ jest tani i ma wysoką zdolność magazynowania [46].

Proces magazynowania wodoru pod postacią wodorków metali wymaga stosowania adsorbentów, których wielokrotnie rozbudowana powierzchnia aktywna pozwala na powiązanie cząsteczek z wodorem. Atomy wodoru zbliżające się do powierzchni metalu zaczynają razem z nią na siebie oddziaływać. Wzajemne oddziaływanie powoduje zagęszczenie wodoru w tym miejscu (proces adsorpcji). Sam proces adsorpcji wodoru w poszczególnych metalach zależny jest m.in. od energii cząsteczki, parametrów procesu i rodzaju metalu [46].

Według [50] wodorki metali mogą być wykorzystywane w wózkach widłowych ze względu na duży ciężar i konstrukcję, a pierwszy raz takie rozwiązanie zostało zastosowane w pilotażowym projekcie w RPA w 2016 roku. Teraz są one stosowane już komercyjnie.

W [51] badano szybkość uwalniania wodoru z dziewięciu zbiorników MH (o łącznej pojemności 710 g) do ogniw paliwowych o mocy 500, 1000, 1500 i 2000 W. Na podstawie badań autorzy wywnioskowali, że możliwa jest dostawa wodoru do ogniwa 500 W w sposób ciągły, a dla ogniw 1000, 1500 i 2000 W eksploatacja będzie znacznie krótsza (ze względu na obniżenie temperatury zbiorników co uniemożliwiło dostarczanie wodoru z prędkością wymaganą przez ogniwo).

Z kolei w [52] zbadano dwa zbiorniki (w każdym znajdowało się 3 kg MH). Autorzy wykazali, że przepływ powietrza o temperaturze 15-20 °C i prędkości 2 m/s spowodował niepełne wykorzystanie zmagazynowanego wodoru, czyli niepełne uwolnienie wodoru do ogniwa. Jeżeli jednak ogniwo pracuje okresowo to przywrócenie zasilania wodorem skutkuje poprawą wydajności całej instalacji.

Magazynowanie wodoru możliwe jest także w postaci ciekłych organicznych nośników wodoru LOHC (ang. *Liquid Organic Hydrogen Carriers*). Ta metoda charakteryzuje się wysokim bezpieczeństwem i wydajnością magazynowania ze względu na wysoką gęstość czynnika. Dodatkową zaletą jest kompatybilność z istniejącymi już jednostkami infrastruktury transportowej i systemami tankowania [53]. Jako, że nie wymaga stosowania specjalistycznych zbiorników ciśnieniowych, może odgrywać kluczową rolę w zakresie magazynowania wodoru.

Zastosowanie tej metody obejmuje dwa następujące procesy:

- związek ubogi w H_2 jest uwodorniany w miejscu, gdzie znajduje się duża ilość wodoru,
- związek bogaty w H_2 jest odwodorniony w miejscu, gdzie potrzebny jest wodór [54].

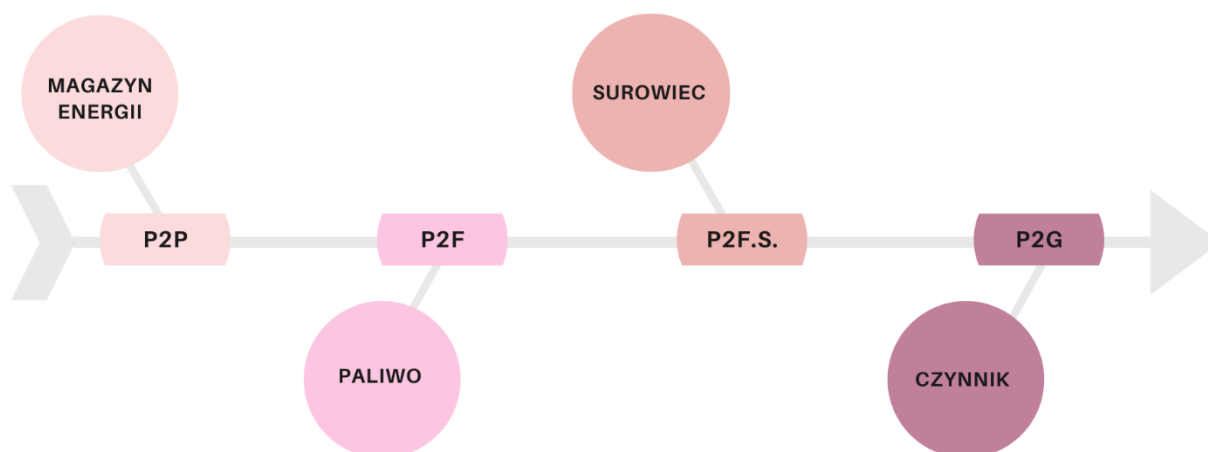
Porównanie stosowanych parametrów w poszczególnych rodzajach magazynów H_2 zostało zaprezentowane w Tab. 3.5.

Tab. 3.5. Porównanie parametrów w poszczególnych magazynach H_2 [45]

Magazyn wodoru	Temperatura °C	Ciśnienie bar	Grawimetryczna gęstość energii Wt%	Objętościowa gęstość energii
Skroplony H_2	-253,15	0	7,5	6,4
Sprężony H_2	19,85	700	5,7	4,9
Wodorki metali	-13,15÷151,85	20	7,6	13,2
LOHC	19,85	0	8,5	7

3.1.5. Cztery drogi zagospodarowania energii elektrycznej poprzez wykorzystanie odnawialnego wodoru

Proces zastosowania energii elektrycznej do produkcji odnawialnego wodoru to początek drogi wykorzystania OZE. Energia w postaci wodoru jest wykorzystywana na kilka sposobów co zostało zaprezentowane w Rys. 3.4.



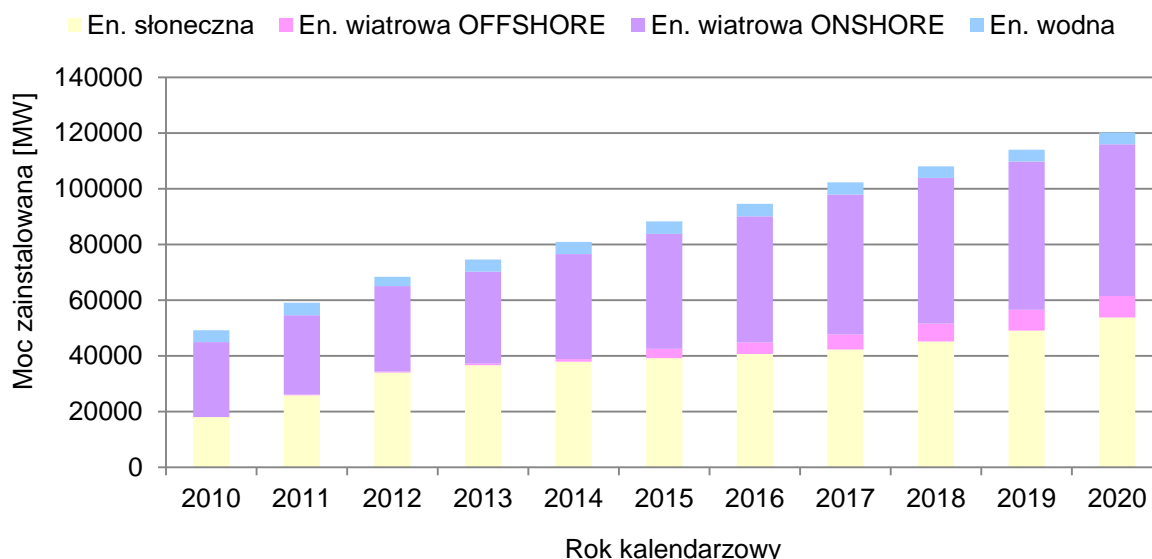
Rys. 3.4. Cztery drogi zagospodarowania energii w postaci wodoru [55]

Każda z zaprezentowanych dróg zagospodarowania energii w postaci odnawialnego wodoru została opisana poniżej [55]:

- **Power to Power** – energia z OZE wykorzystywana jest do produkcji wodoru, które jest przechowywany (służy jako magazyn energii) i w razie potrzeby wykorzystywany w ogniwie paliwowym FC (ang. *Fuel Cell*) lub w turbinie gazowej (rozdział 3.1.6.).
- **Power to Fuel** – wyprodukowany wodór stanowi paliwo dla pojazdów FCEV (ang. *Fuel Cell Vehicle*)
- **Power to Feedstock** – wyprodukowany wodór stanowi surowiec wykorzystywany do produkcji związków chemicznych
- **Power to Gas** – wodór stanowi czynnik, który może zostać przekształcony np.: w syntetyczny metan.

3.1.6. Instalacja P2P. Wpływ dodatku wodoru do paliwa w obiegu turbiny gazowej na skład spalin.

Znaczący przyrost udziału energii odnawialnej w sieci elektroenergetycznej jaki miał miejsce w Niemczech w ciągu ostatnich 10 lat został zaprezentowany na Rys. 3.5.



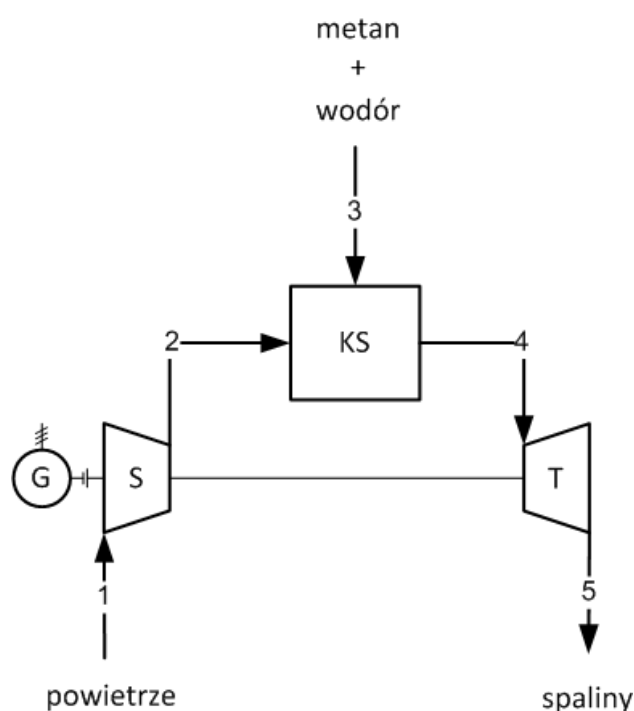
Rys. 3.5. Moc zainstalowana w Niemczech z energii słonecznej, wiatrowej i wodnej w latach 2010-2020 [79]

Według [79] największy przyrost mocy zainstalowanej w Niemczech na przestrzeni 10 lat przedstawiony na Rys. 3.5 uzyskano przy wykorzystaniu energii słonecznej i wyniósł ponad 35 000 MW. Kolejno dla energetyki wiatrowej na lądzie wyniósł

prawie 28 000 MW, a na wodze wyniósł 7667 MW. Udział energii wodnej zmalał o 16 MW.

Jednym ze sposobów magazynowania energii uzyskanej z OZE jest produkcja wodoru – paliwa alternatywnego.

Wyprodukowany, dzięki OZE, wodór może zostać wykorzystany w systemie Power to Power (P2P), np. w obiegu turbiny gazowej. Wykorzystanie wodoru zwiększa temperaturę płomienia, a jego prędkość może wzrosnąć nawet 10 krotnie [80]. Przykładowy obieg turbiny gazowej, w którym została wykorzystana mieszanka metan+wodór, został zaprezentowany na Rys. 3.6.



Rys. 3.6. Przykładowy obieg turbiny gazowej (S – sprężarka, G – generator, KS – komora spalania, T – turbina)

W ramach odbytego stażu na TU Dresden w Thermische Energiemaschinen und -anlagen przeprowadzone zostały badania wpływu dodatku wodoru do paliwa w obiegu turbiny gazowej na skład spalin.

Sprężone powietrze w S jest dostarczane do komory spalania KS, w której spalana jest mieszanka metan+wodór. Kolejno gorące spaliny są rozprężane w turbinie T i kierowane do komina. Założone parametry procesu spalania zostały zaprezentowane w Tab. 3.6. Prowadzone analizy dotyczą składu spalin na wyjściu z KS – z tego względu pomijana jest praca turbiny.

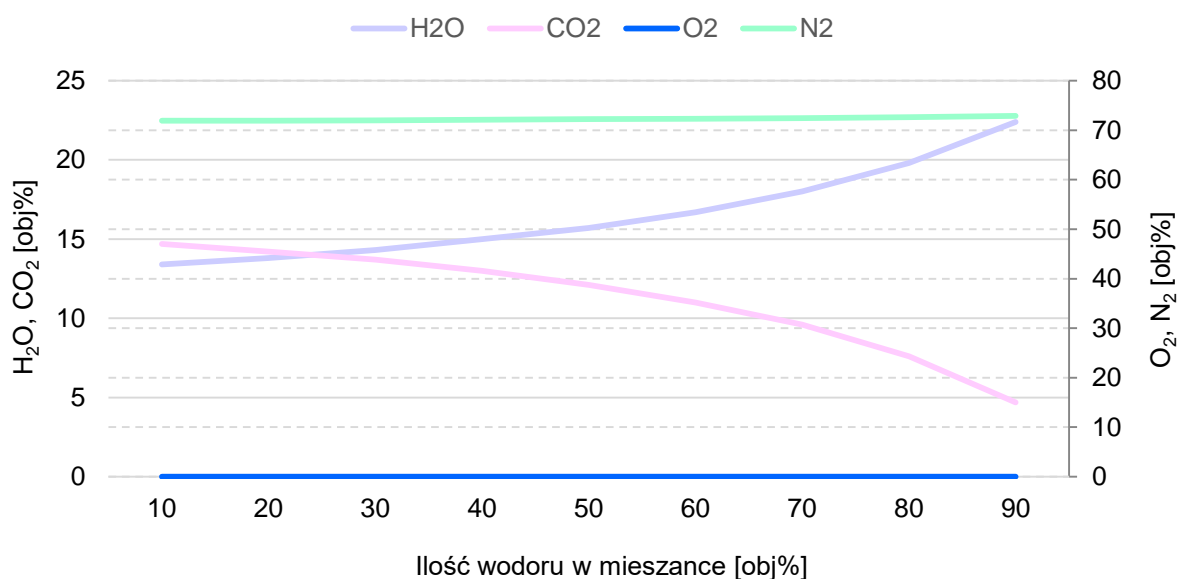
Tab. 3.6. Zakładane parametry w procesie spalania paliwa

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
Wsp. nadmiaru pow.	λ	-	1; 5
Wskaźnik wypalenia	-	%	100
Ciśnienie spalania	p	bar	9
Temp. powietrza (punkt 2 Rys. 3.6)	t_{pow}	$^{\circ}C$	300
Temp. paliwa gazowego	t_{pal}	$^{\circ}C$	20
Wilgotność powietrza	RH	%	0
Spr. izentr. sprężarki	$\eta_{i.S}$	-	0,88
Spr. mech. sprężarki	$\eta_{m.S}$	-	0,99

Wyniki analiz składu spalin wylotowych z turbiny zostały zaprezentowane na Rys. 3.7 i 3.8. W każdym przypadku analizowana jest mieszanka metan+wodór przy założeniu dodatku wodoru od 10% do 90%.

Wyniki analiz pochodzą z programu stworzonego przez kadrę naukową TU Dresden, Professur für thermische Energiemaschinen und –anlagen. MLU_MW: Multimediale Lehr- und Lernumgebung Maschinenwesen. Program powstał w oparciu o: Elsner, N.: Grundlagen der Technischen Thermodynamik, S.157ff, Akademie-Verlag Berlin 1973. Program wykorzystuje bazę danych Refprop i przeprowadza obliczenia dla modelu gazów doskonałych. W obliczeniach nie uwzględniono strat ciśnienia.

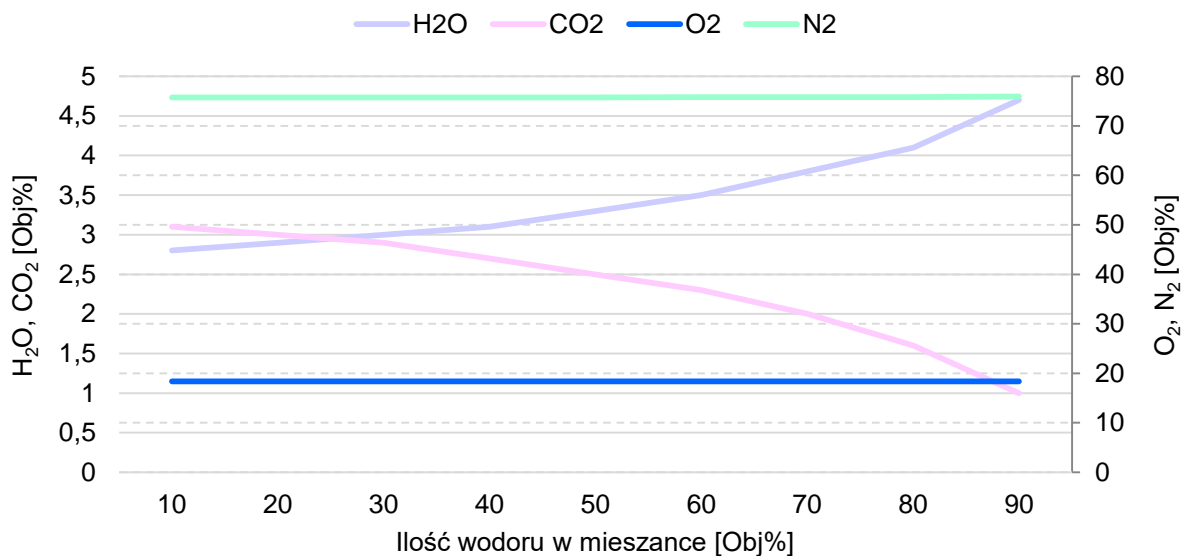
Przypadek 1: $\lambda=1$



Rys. 3.7. Skład spalin wylotowych z turbiny gazowej w zależności od ilości dodanego wodoru dla przypadku 1 (współczynnik nadmiaru powietrza wyniósł $\lambda=1$)

Wyniki zaprezentowane na Rys. 3.7 pokazują, że dodatek wodoru do metanu ma znaczący wpływ na skład spalin wylotowych. Przy zastosowaniu jedynie 10% dodatku H_2 do mieszanki ilość CO_2 wynosi 14,7 obj%, zwiększenie udziału H_2 do 90% zmniejszyła ilość CO_2 w spalinach ponad 3-krotnie. Ilość azotu i tlenu w spalinach jest na stałym poziomie, ponieważ ich ilość nie jest zależna od stosunku paliw, które biorą udział w procesie – w paliwie nie ma O_2 i N_2 .

Przypadek 2: $\lambda=5$



Rys. 3.8. Skład spalin wylotowych z turbiny gazowej w zależności od ilości dodanego wodoru dla przypadku 2 (współczynnik nadmiaru powietrza wyniósł $\lambda=5$)

Wyniki analiz (dla $\lambda=5$), które zostały zaprezentowane na Rys. 3.8. pokazują, że dodanie małej ilości wodoru do metanu zmniejsza ilość CO_2 w spalinach.

Dodatek 10% H_2 powoduje, że ilość CO_2 w spalinach wynosi 3,1 obj%, zwiększenie udziału H_2 do 90% zmniejszyła ilość CO_2 w spalinach do wartości 1 obj%. Udział procentowy azotu i tlenu nadal utrzymują się na stałym poziomie jednak tlenu jest teraz więcej niż w przypadku 1 przy $\lambda=1$.

W obu przypadkach ilość tlenu i azotu utrzymuje się na stałym poziomie, ponieważ ich zawartość w spalinach jest zależna od składu dostarczanego powietrza i współczynnika λ . Wraz ze wzrostem ilości dostarczanego wodoru maleje ilość uwalnianego dwutlenku węgla do atmosfery.

Zastosowanie dodatku odnawialnego wodoru do paliwa metanowego pozytywnie wpływa na proces zmniejszenia emisji i zwiększa udział wykorzystywanego OZE,

ale ostatecznie przyczynia się do powstawania kolejnych przeszkód – dużej ilości wody w spalinach. Rozwiązanie tego problemu stanowi osobne, istotne zagadnienie, które nie będzie dalej analizowane w niniejszej pracy, ponieważ nie wpisuje się w jej tematykę.

3.1.7. Zagrożenia w procesie produkcji i magazynowaniu wodoru

Charakterystyka fizykochemiczna wodoru zaprezentowana w Tab. 3.1 pokazuje, że wodór jest pierwiastkiem niebezpiecznym. Zagrożenie występuje zarówno na etapie produkcji, jak i magazynowania, transportu i stosowania.

Podstawowym zagrożeniem w procesie magazynowania wodoru w postaci ciekłej stanowią jego opary. Może to spowodować nadciśnienie i wyładowanie. W artykule [45] autorzy proponują stosowanie systemu kriogenicznego w celu zapobiegania potencjalnym zagrożeniom, co zwiększy bezpieczeństwo na stacjach tankowania wodoru i w transporcie dalekosiężnym.

Według [43] w przypadku magazynowania ciekłego wodoru, największym zagrożeniem jest awaria zbiornika, która spowoduje pożar i uwolnienie zmagazynowanej energii w postaci fali uderzeniowej BLEVE (ang. *Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion*). W celu zmniejszenia skutków awarii zbiorniki są wyposażane w systemy zabezpieczeń PRD (ang. *Pressure Relief Devices*), które dzięki odprowadzeniu H_2 z fazy gazowej pozwalają na uniknięcie wzrostu ciśnienia w zbiorniku, który wymienia ciepło z otoczeniem.

Analizowane zagrożenie w [56] dotyczy samochodów, które napędzane są ogniwami wodorowymi. Autorzy zwracają uwagę, że jednym z głównych powodów pożarów i eksplozji są awarie zaworów i rurociągów, przez które przepływa wodór. Zagrożenie wybuchem jest istotnym problemem zwłaszcza biorąc pod uwagę, że obecnie nawet samochody napędzane gazem LPG (ang. *Liquefied Petroleum Gas*) nie mogą parkować na wielu parkingach podziemnych pomimo tego, że ryzyko wycieku jest mniejsze. W przypadku tuneli drogowych na wyciek i jego dyfuzję wpływ będzie mieć nie tylko jego miejsce, ale także kierunek przepływającego wokół powietrza.

3.2. Dwutlenek węgla CO₂ jako substrat do produkcji paliwa metanolowego

W ramach pracy przeprowadzono badania literaturowe [57-66] w celu określenia możliwości zastosowania CO₂ jako substratu do produkcji paliwa alternatywnego – metanolu.

3.2.1. Charakterystyka fizykochemiczna dwutlenku węgla CO₂

Dwutlenek węgla jak każdy inny związek ma pewne cechy charakterystyczne, które stanowią o możliwościach jego zastosowania w poszczególnych procesach technologicznych. Jego charakterystyka fizykochemiczna została zaprezentowana w Tab. 3.7.

Tab. 3.7. Charakterystyka fizykochemiczna dwutlenku węgla [57-60]

Cecha	Jednostka	Wartość
Stan skupienia	-	skroplony
Kolor	-	bezbarwny
Zapach	-	bezwonny
Ciężar cząsteczkowy	g/mol	44,01
Temperatura krytyczna	°C	31
Temperatura topnienia	°C	-56,6
Temperatura wrzenia	°C	-78,5
Gęstość względna	-	1,512 (-56,6 °C)
Gęstość par	-	1,522 (21 °C)
Lepkość	Pa·s	0,000015

Dwutlenek węgla znajduje zastosowanie zawodowe i przemysłowe, ale tak jak w przypadku wielu innych czynników zaleca się przeprowadzić ocenę ryzyka. Stosowany jest często jako gaz dopełniający w różnych mieszaninach, czynnik biobójczy, gaz osłonowy, kalibracyjny i nośny, a także znajduje zastosowanie w produkcji napojów. Wykorzystywany jest także w procesach spalania, cięcia i topienia [57-60].

W niniejszej pracy posłuży jako czynnik do produkcji paliwa metanolowego.

3.2.2. Wychwytywanie CO₂ z procesu konwencjonalnego spalania paliw kopalnych

Proces wychwytywania dwutlenku węgla będzie bardziej opłacalny w miejscu, gdzie jest go dużo (wysoka koncentracja), czyli w pobliżu emiterów elektrowni konwencjonalnych spalających stałe paliwa kopalne. Metody wychwytywania i składowania zostały sklasyfikowane w Tab. 3.8.

Tab. 3.8. Zestawienie metod wychwytywania i składowania CO₂ wraz z ich podstawową charakterystyką [65-66]

Wartość	Charakterystyka
Metody wychwytywania CO₂	
Pierwotna (ang. <i>Pre-combustion</i>)	<ul style="list-style-type: none"> Wysokie stężenie CO₂ powodujące większą efektywność
Wtórna (ang. <i>Post-Combustion</i>)	<ul style="list-style-type: none"> Najlepiej rozwinięta technologia
Spalanie w tlenie (ang. <i>Oxy-combustion</i>)	<ul style="list-style-type: none"> Wysokie stężenie CO₂
Metody składowania CO₂	
Geologiczna	<ul style="list-style-type: none"> Wykorzystuje skałę lub warstwę solankową. CO₂ uwięzione zostaje w przestrzeniach porowatych.
Karbonatyzacja mineralna	<ul style="list-style-type: none"> Proces egzotermiczny Wykorzystuje zjawisko naturalnego wietrzenia
Oceaniczna	<ul style="list-style-type: none"> Metoda uznana za niebezpieczną
Wiązanie w ziemskich ekosystemach	<ul style="list-style-type: none"> Magazynowanie CO₂ w postaci ligniny (składnika celulozy) Celuloza to około 50% węgla komórkowego w całej biosferze Lasy przy aglomeracji pochłaniają więcej CO₂ niż te odizolowane

Rozróżniamy dwie główne technologie pozyskujące w ten sposób CO₂:

- **CCS** (ang. *Carbon Capture and Storage*) – proces polegający na wychwyceniu wyemitowanego już CO₂ i jego magazynowaniu
- **CCU** (ang. *Carbon Capture and Utilization*) – proces polegający na wychwyceniu wyemitowanego już CO₂ i jego utylizacji.

W procesie CCU dwutlenek węgla jest wykorzystywany do produkcji innych substancji lub produktów np. betonu.

Według [61] przewiduje się, że technologia CCS odgrywa kluczową rolę w dążeniu do ograniczenia emisji i ma szansę zapewnić zmniejszenie jej o 60 a nawet 70%. Holenderski program ROAD (ang. *Rotterdam Opslag and Afvang Demonstratieproject*) ma pozwolić na wychwycenie 1,1 mln t/rok i dlatego stanowi największą i najbardziej obiecującą instalację tego typu w Europie.

Badania prowadzone w [62] pokazują, że wykorzystanie procesu CCU daje szansę na zmniejszenie zużycia energii ze źródeł konwencjonalnych w przemyśle petrochemicznym nawet o 32%. Autorzy zauważają także, że ta technologia w większym stopniu przyczynia się do zmniejszenia emisji CO₂ niż stosowanie pojazdów typu ZEV (ang. *Zero-Emission Vehicles*).

W Chinach zauważono, że technologie wychwyty dwutlenku węgla ograniczają braki w infrastrukturze. Z tego względu planuje się budowę 19 000 km rurociągów dla technologii CCU z czego aż połowa zostanie pociągnięta korytarzami istniejących już rurociągów naftowych i gazowych [63]. Co ważniejsze, w chwili obecnej 14 przybrzeżnych chińskich regionów emituje 4,2 Gt CO₂ rocznie (41% krajowej emisji), a baseny sedymentacyjne u wybrzeży pomieszczą 573-779 Gt CO₂ [64].

W niniejszej pracy zakłada się, że dzięki metodzie CCU wychwycony dwutlenek węgla zostanie wykorzystany do produkcji odnawialnego metanolu w procesie uwodornienia CO₂.

4. PRODUKCJA ENERGII ELEKTRYCZNEJ Z OZE DLA PROCESU WYTWARZANIA WODORU

Energia elektryczna z farmy wiatrowej (FW) i słonecznej (FS) w niniejszej pracy stanowi podstawę do produkcji odnawialnego (zielonego) wodoru w generatorze, który następnie będzie wykorzystany w procesie uwodornienia CO₂ do produkcji metanolu (co opisane zostało w późniejszych rozdziałach dysertacji).

Wykorzystanie energii odnawialnej w czasie niskiego zapotrzebowania na nią (wynikające z bieżącego zużycia zgodnie z rejestrem Krajowego Systemu Elektroenergetycznego jak na Rys. 3.2) potęguje efekt ekologiczny, pozwala na zmniejszenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery i dodatkowo zwiększa ilość wykorzystywanego OZE w systemie elektroenergetycznym. Zmniejszenie poziomów emisji i zwiększenie wykorzystywanego OZE pozwoli na zbliżenie się do celu jakim jest ograniczenie wzrostu temperatury na świecie (co zostało opisane w pierwszym rozdziale).

W niniejszej pracy generator wodoru wykorzystuje energię z farmy wiatrowej i słonecznej, których moce nominalne wynoszą 50 MW. Dane do obliczeń zostały pozyskane (przeskalowane) z:

- farma wiatrowa – Projekt Marszewo (TAURON Ekoenergia) – 100 MW;
- farma słoneczna – Instalacja na dachu budynku Wydziału Inżynierii Środowiska i Energetyki i Wydziału Mechanicznego Technologicznego Politechniki Śląskiej przy ul. Konarskiego 18 – 18A w Gliwicach – 99,905 kW.

Parametry elektrowni zostały zaprezentowane w Tab. 4.1, zdjęcie rzeczywiste na Rys. 4.1.

Instalacja na dachu budynku Wydziału IŚiE i MT została wykonana w ramach projektu „Redukcja emisji CO₂ i zużycia energii w budynkach Politechniki Śląskiej w Gliwicach poprzez produkcję energii elektrycznej i ciepłej z odnawialnych źródeł energii oraz wymianę oświetlenia wewnętrznego”. Na stronie <https://ise.polsl.pl/eko.php> widnieją informacje o wygenerowanej w danym dniu energii, całkowitej wygenerowanej energii, temperaturze, ciśnieniu i wilgotności powietrza, a także o prędkości i kierunku wiatru.

Elektrownia składa się z 337 modułów PV typu NeMo 60 P265 Wp i inwerterów SOLAREEDGE SE15k (2 sztuki) i SOLAREEDGE SE17k (4 sztuki) [154].

Tab. 4.1. Parametry charakterystyczne farmy słonecznej na dachu Wydziałów IŚiE i MT Politechniki Śląskiej.

PARAMETR	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ
Moc ogniw (sumaryczna)	kW	99,905
Moc osiągalna jednostki wytwórczej	kW	98
Znamionowy prąd ogniwa	A	8,48
Znamionowa moc ogniwa	W	265
Znam. napięcie robocze	V	31,51



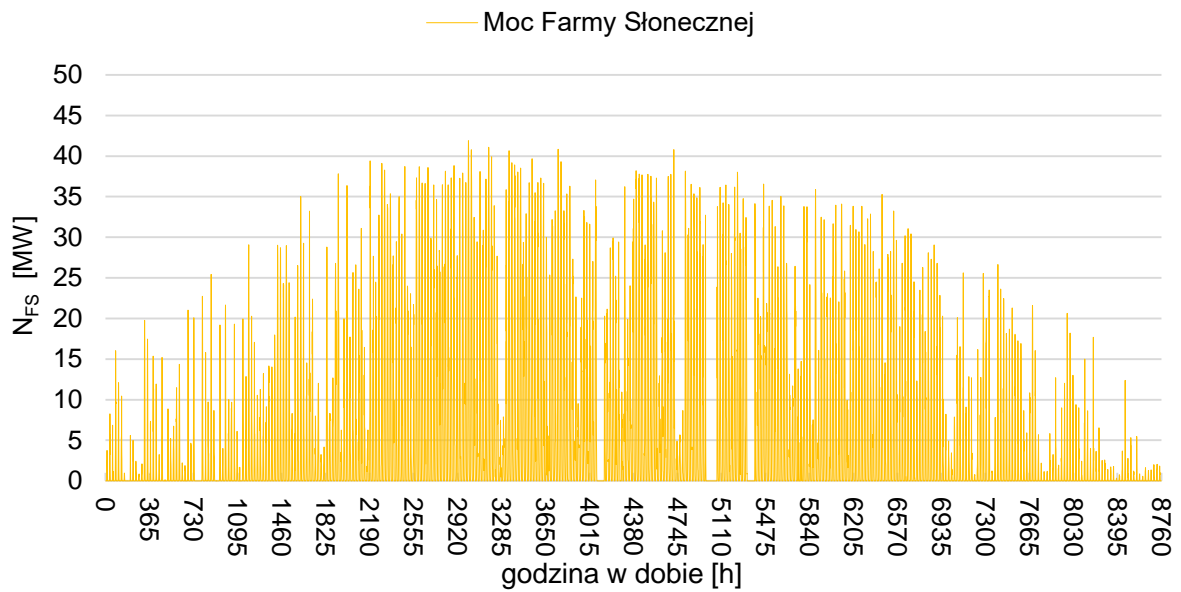
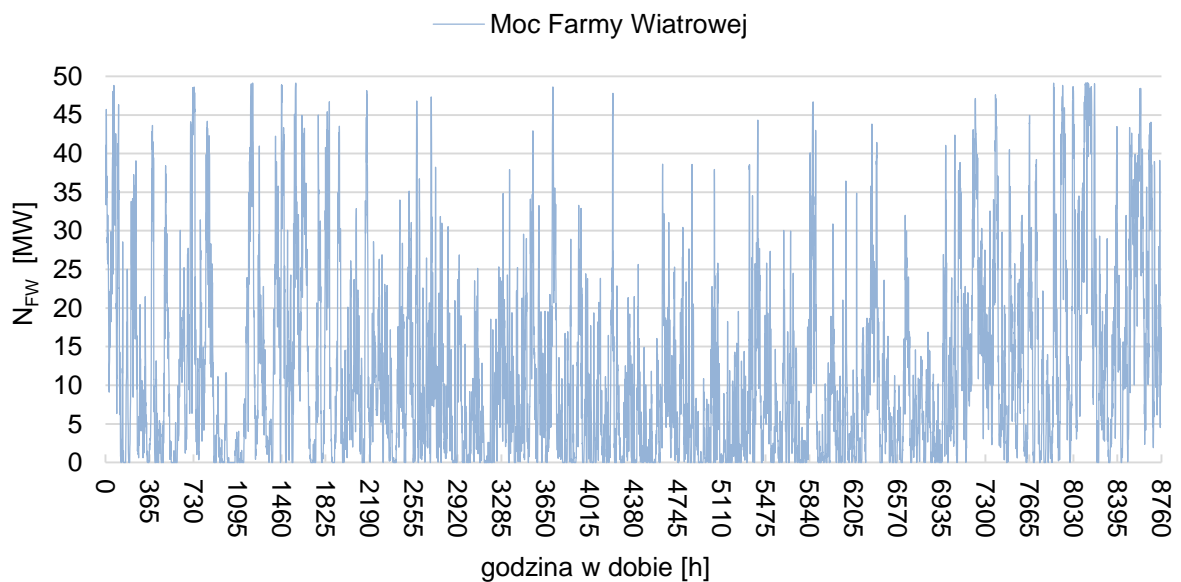
Rys. 4.1. Elektrownia fotowoltaiczna znajdująca się na dachu Wydziałów IŚiE i MT Politechniki Śląskiej [153]

4.1. Metodologia obliczeniowa dla farmy wiatrowej i fotowoltaicznej

Moc farmy wiatrowej i fotowoltaicznej została zaprezentowana osobno dla poszczególnych farm na Rys. 4.2 i Rys. 4.3 w funkcji czasu – jednego pełnego roku kalendarzowego.

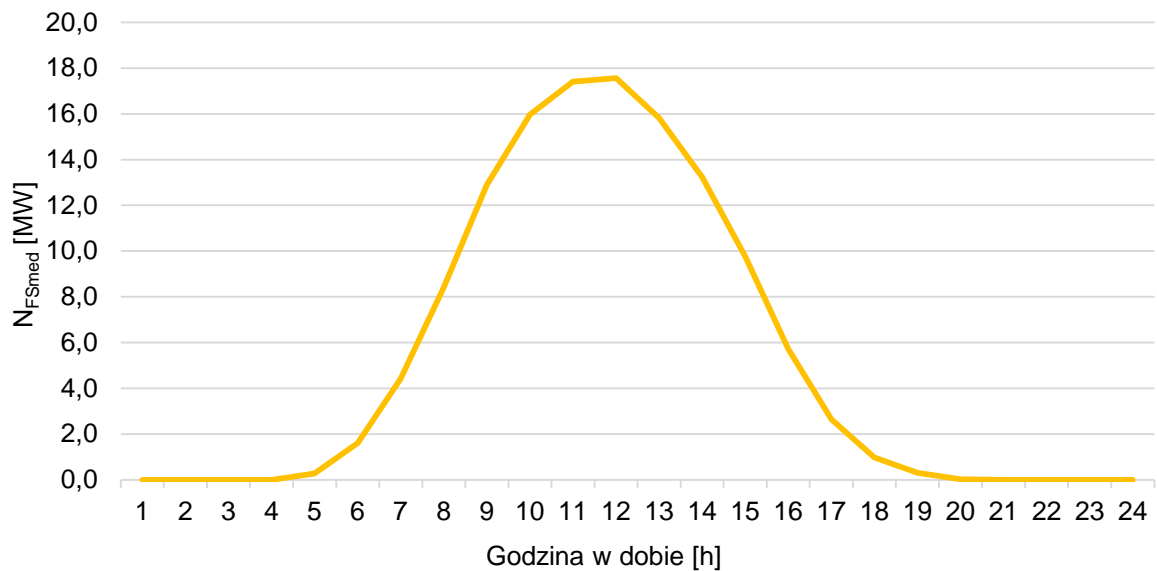
Wskaźniki maksymalnej mocy obu analizowanych farm zostały przedstawione równocześnie na Rys. 4.8 dla lepszego porównania.

Wszystkie obliczenia zostały poprowadzone na podstawie metodologii zaprezentowanej w [68] i nie uwzględniają one mocy potrzeb własnych dla godzin, w których farma nie produkuje energii elektrycznej.

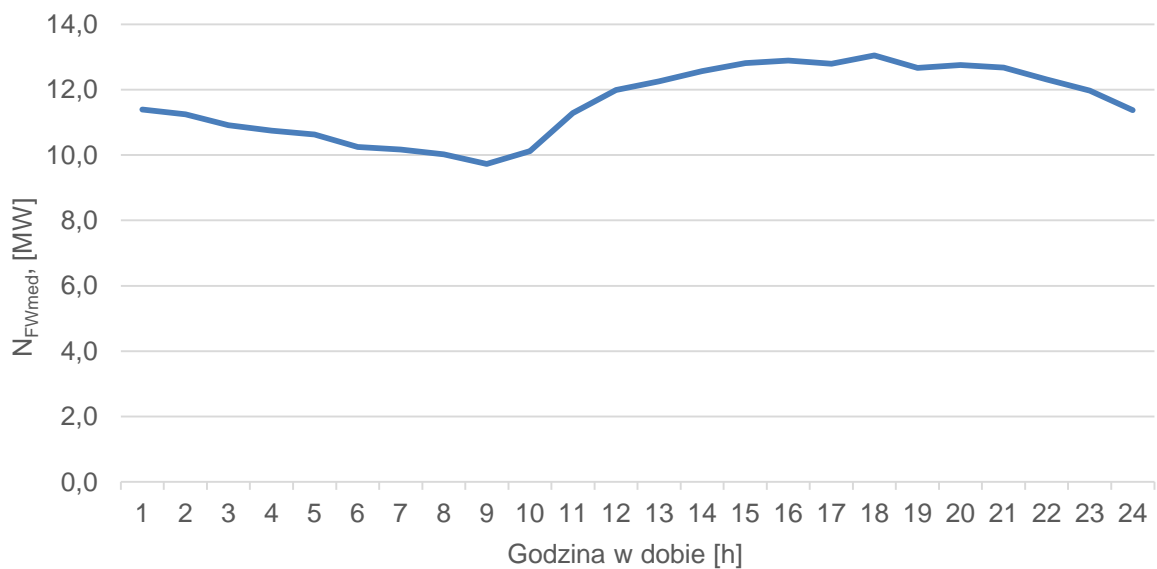
Rys. 4.2. Moc farmy słonecznej N_{FS} w funkcji czasu (8760 h)Rys. 4.3. Moc farmy wiatrowej N_{FW} w funkcji czasu (8760 h)

Rys. 4.2 pokazuje, że farma fotowoltaiczna osiąga najwyższe wartości generowanej mocy w miesiącach letnich (rośnie od początku do około połowy roku, a następnie maleje). Farma wiatrowa nie utrzymuje takiej tendencji i jej moc osiągnęła wysokie wartości we wszystkich miesiącach w roku.

Uśrednione wartości generowanej mocy dla poszczególnych godzin w ciągu doby i miesięcy w roku zostały zaprezentowane na Rys. 4.4 – 4.7.

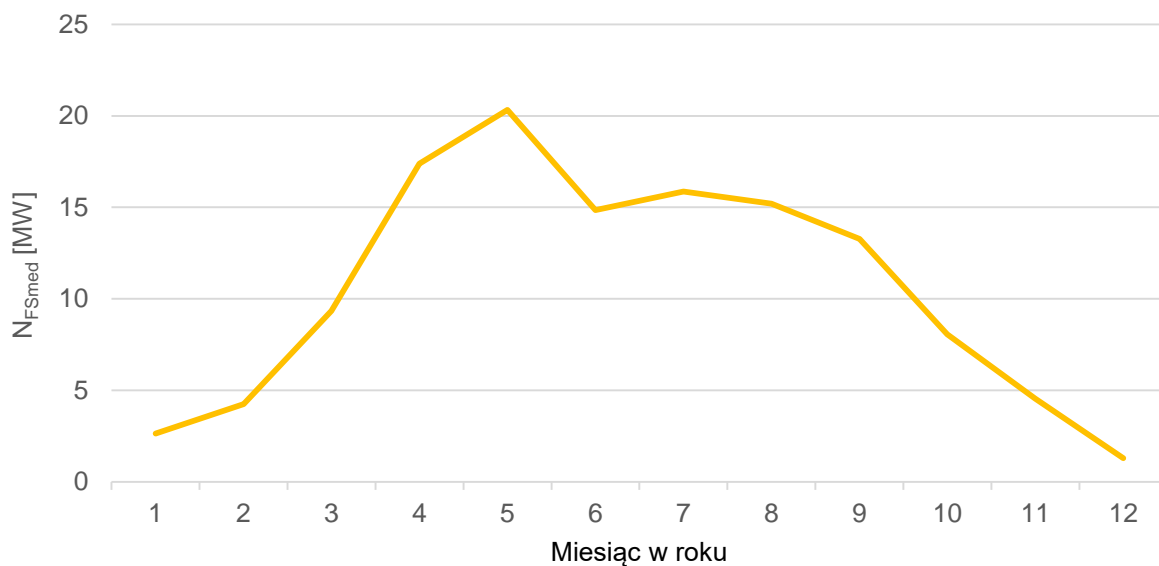


Rys. 4.4. Średnia moc farmy słonecznej w poszczególnych godzinach w dobie

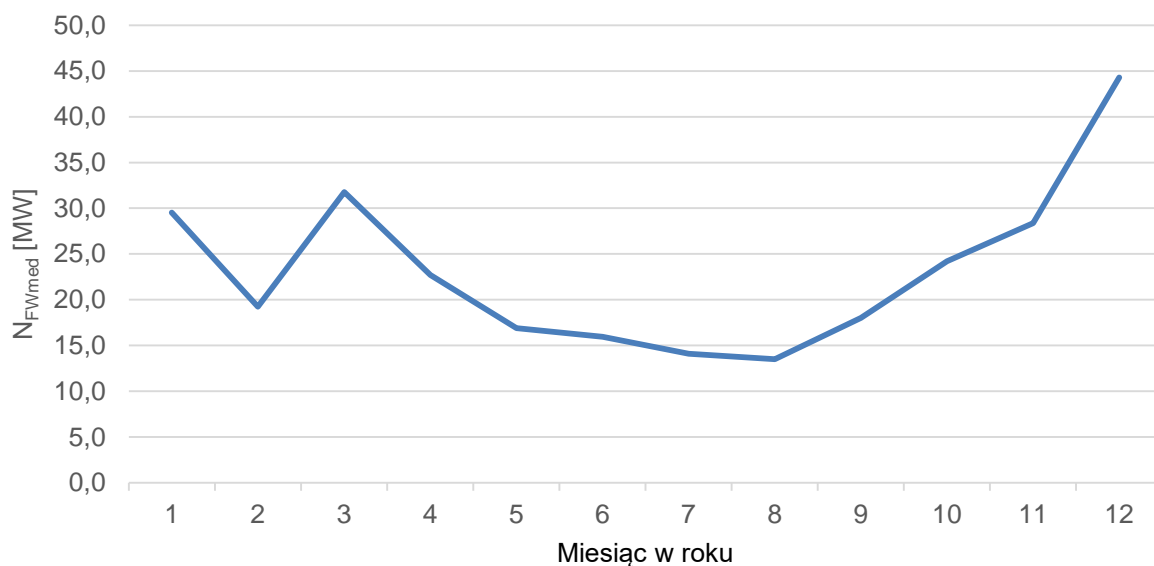


Rys. 4.5. Średnia moc farmy wiatrowej w poszczególnych godzinach w dobie

Porównując Rys. 4.4 i 4.5 można zauważyć, że farma słoneczna generuje najwyższe moce w południe, a moc farmy wiatrowej jest najwyższa po południu.

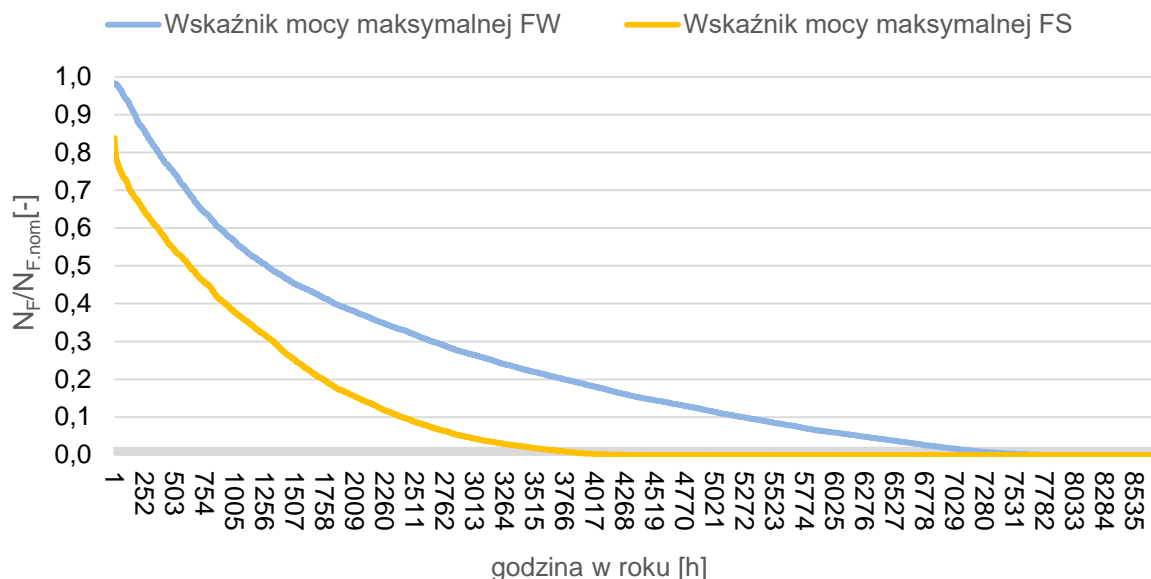


Rys. 4.6. Średnia moc farmy słonecznej w poszczególnych miesiącach w roku



Rys. 4.7. Średnia moc farmy wiatrowej w poszczególnych miesiącach w roku

Analizując wartości zaprezentowane na Rys. 4.6 i 4.7 można zauważyć, że farma słoneczna generuje najwyższe moce w miesiącach wiosennych i letnich, za to farma wiatrowa w miesiącach jesiennych i zimowych.



Rys. 4.8. Wskaźnik mocy maksymalnej farmy słonecznej i wiatrowej $N_F/N_{F,nom}$ w funkcji czasu (8760 h)

Wyniki zaprezentowane na Rys. 4.8 pokazują, że farma wiatrowa generuje wyższe moce niż farma słoneczna.

Przedstawiona poniżej metodologia obliczeniowa (zgodnie z metodologią zaprezentowaną w [68]) została zaprojektowana dla farmy słonecznej. Obliczenia dla farmy wiatrowej zostały poprowadzone w analogiczny sposób.

Moc farmy wiatrowej i fotowoltaicznej (uśredniona) dla okresu równego 1 rok, została obliczona wg:

$$N_{F.med} = \int_{\tau_s}^{\tau_k} N_F(\tau) d\tau \cdot \frac{1}{g} \quad (4.1)$$

g – liczba godzin w czasie jednego pełnego roku = 8760

τ_s – początek przedziału całkowania,

τ_k – koniec przedziału całkowania,

Wskaźnik znamionowej mocy farm δ_F jest wyznaczany ze stosunku mocy średniorocznej i mocy nominalnej:

$$\delta_F = \frac{N_{F.med}}{N_{F.nom}} \quad (4.2)$$

Z wykorzystaniem znanego już czasu pracy wyznaczana jest moc średnia i wskaźnik mocy (w odniesieniu do jej wielkości). Realny czas pracy $\tau_{F.act}$ opisuje

liczba godzin pracy zgodnie z zależnością:

$$\tau_{F.act} = \tau - \tau_F (\forall N_F = 0) \quad (4.3)$$

gdzie:

\forall – oznacza dla każdego,

τ_F – godzina, w której generowana moc była równa zero.

Te wartości są prezentowane w odniesieniu do całego roku, aby uwzględnić także okres, gdzie moc jest równa zero. Wyznaczenie uśrednionej wartości mocy jest możliwe dzięki poznaniu rocznej ilości wyprodukowanej energii elektrycznej. Ta wartość z kolei możliwa jest do wyznaczenia dzięki metodzie trapezów.

Pole pod krzywą na wykresie $N_F = f(\tau)$ stanowi ilość energii elektrycznej zgodnie z zależnością:

$$\int_{\tau_s}^{\tau_k} f(\tau) d\tau \approx \frac{1}{2} (\tau_k - \tau_s) \cdot [f(\tau_s) + f(\tau_k)] \quad (4.4)$$

Celem zwiększenia dokładności wyznaczenia wartości metodą trapezów wyznacza się krok całkowania, który dzielony jest przez $g-1$ przedziałów według zależności:

$$d\tau = \frac{\tau_s - \tau_k}{g - 1} \quad (4.5)$$

gdzie:

τ_s – początek przedziału całkowania,

τ_k – koniec przedziału całkowania,

$g - 1 = 8759$, ponieważ tyle występuje przedziałów przy założeniu, że wartość średniogodzinowa sprowadzana jest do początku każdej danej godziny.

Przedział, w którym następuje całkowanie od pierwszej godziny do ostatniej, zawiera się w przedziale 1 – 8760. Kolejny jest on dzielony przez 8759 podprzedziałów (z tego względu krok całkowania jest równy jeden).

Wartość funkcji $f(\tau)$ w następnych τ_i osiąga wartość mocy dla kolejnych godzin. Wartość w każdym punkcie wyznaczana jest zgodnie z równaniem:

$$f(\tau_i) = f(\tau_s + i \cdot d\tau) \quad (4.6)$$

gdzie:

$i=1,2,\dots,(g-1)$

Ostatecznie pole wyznaczone dzięki metodzie trapezów opisywane jest wzorem:

$$F_{trapezu} = \frac{a + b}{2} \quad (4.7)$$

Z powyższych zależności można wyznaczyć:

$$\int_{\tau_s}^{\tau_k} f(\tau) d\tau \approx \frac{1}{2} d\tau \sum_{i=1}^n [f(\tau_s + (i-1) \cdot d\tau) + f(\tau_s + (i \cdot d\tau))] \quad (4.8)$$

gdzie:

a,b – podstawy trapezu $a = f(\tau_s)$; $b = f(\tau_s + d\tau)$

h – wysokość trapezu = $d\tau$

Energia, która została wygenerowana poprzez farmę równa jest wartości, która została wyznaczona metodą trapezową:

$$\dot{E}_F = \int_{\tau_s}^{\tau_k} f(\tau) d\tau \quad (4.9)$$

Wskaźnik, który określa maksymalne wykorzystanie czasu pracy farmy d_F określa się poprzez stosunek rzeczywistego czasu pracy $\tau_{F.act}$ i wartości maksymalnej τ_{Fmax} :

$$d_F = \frac{\tau_{F.act}}{\tau_{Fmax}} \quad (4.10)$$

Należy uwzględnić, że warunki pogodowe (w danym dniu, miesiącu i roku) są nad wyraz zmienne i trudne do przewidzenia, a i prognozy nie zawsze są zgodne z realnymi warunkami. Z tego względu wyznacza się potencjał instalacji produkującej energię elektryczną ze źródeł odnawialnych dla danego okresu czasu.

Rozpoczynając obliczenia dla procesu elektrolizy wody, w pierwszej kolejności wyznaczona została sprawność generatora wodoru typu AEL (średnioroczna), która wyznaczana jest dzięki zależnościom 4.11 i 4.12. W zależności 4.11 sprawność została zdefiniowana jako iloczyn ilości wyprodukowanego wodoru w ciągu roku m_{H_2} i jego ciepła spalania podzielony przez ilość energii elektrycznej \dot{E}_{HG} , która jest dostarczana do elektrolizera, według następującej zależności [68]:

$$\eta_{HG} = \frac{m_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}{\dot{E}_{HG}} \quad (4.11)$$

gdzie:

HHV_{H_2} – ciepło spalania 142 237 kJ/kg

$$\eta_{HG} = c \cdot \ln(\dot{m}_{H_2}) + \eta_0 \quad (4.12)$$

Gdzie:

$$c = 0,002$$

$$\eta_0 = 0,6458$$

Wartości c i η_0 zostały wyznaczone na podstawie funkcji logarytmicznej dla danych literaturowych [19-24, 68, 70].

Średnia wartość strumienia produkowanego wodoru w ciągu godziny to iloraz całkowitej masy wodoru wyprodukowanego w ciągu roku i czasu pracy instalacji w roku $g = 8760$ h/rok.

$$\dot{m}_{H_2.med} = \frac{m_{H_2}}{g} \quad (4.13)$$

Wskaźnik mocy znamionowej generatora wodoru δ_{HG} , dzięki któremu możemy przeanalizować pracę elektrolizera z dostarczaną energią elektryczną to stosunek średniej mocy generatorów wodoru $N_{HG.med}$ do mocy nominalnej $N_{HG.nom}$ i wyrażany jest on następującym wzorem:

$$\delta_{HG} = \frac{N_{HG.med}}{N_{HG.nom}} \quad (4.14)$$

gdzie: moc generatora wodoru (średnioroczna) określa się stosunkiem przekazanej energii elektrycznej \dot{E}_{HG} i rzeczywistego czasu pracy $\tau_{HG.act}$:

$$N_{HG.med} = \frac{\dot{E}_{HG}}{\tau_{HG.act}} \quad (4.15)$$

Wskaźnik, który określa magazynowanie energii γ_{HG} stanowi iloraz energii przekazywanej do instalacji \dot{E}_{HG} i całkowitej energii, która została wyprodukowana dzięki farmie, zgodnie z równaniem:

$$\gamma_{HG} = \frac{\dot{E}_{HG}}{\int_{\tau_s}^{\tau_k} N_F(\tau) d\tau} \quad (4.16)$$

4.2. Założenia do obliczeń

Zakłada się, że część energii elektrycznej, która została wyprodukowana dzięki pracy obu farm zostaje wykorzystana w procesie elektrolizy do produkcji odnawialnego wodoru. Wodór z kolei zostanie wykorzystany w procesie uwodornienia dwutlenku węgla, który został opisany w dalszej części niniejszej dysertacji doktorskiej. Założenie do poprowadzenia obliczeń zgodnie z powyższą metodologią (punkt 4.1) zostały zaprezentowane w Tab. 4.2.

Tab. 4.2. Założenia wykorzystywane przy obliczeniach

Parametr	Jednostka	Wartość
Moc nominalna farmy wiatrowej	MW	50
Moc nominalna farmy słonecznej	MW	50
Ciśnienie wodoru	MPa	2,5
Temperatura wodoru	°C	25
Czas pracy instalacji w roku	h/rok	8760
Początek doliny dziennej	h	10 ⁰⁰
Koniec doliny dziennej	h	14 ⁰⁰
Początek doliny nocnej	h	22 ⁰⁰
Koniec doliny nocnej	h	6 ⁰⁰

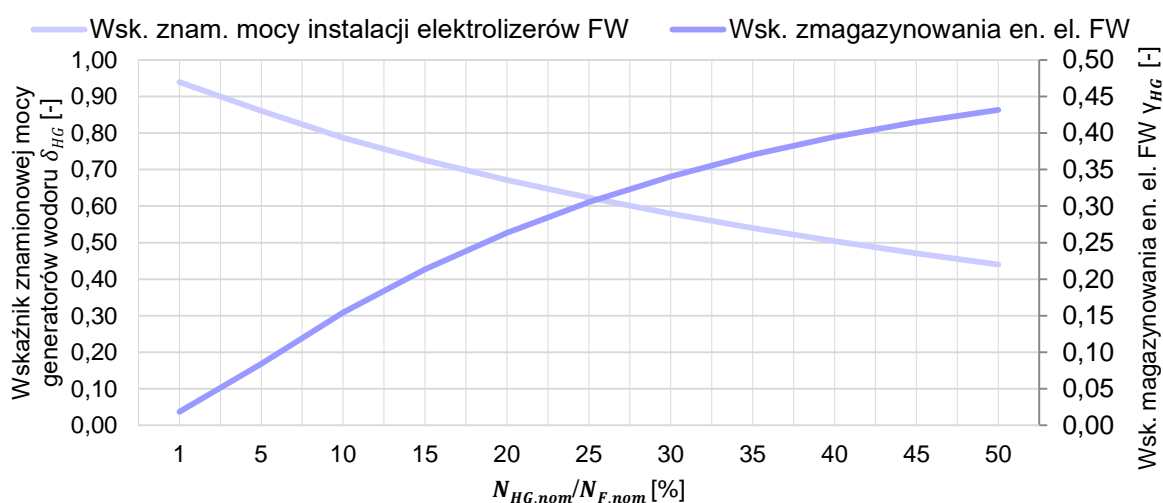
4.3. Wyniki analiz

Wyniki przeprowadzonej analizy zostały zaprezentowane w Tab. 4.3 i pokazują, że wskaźnik mocy znamionowej (zal. 4.10) osiągnął wartość równą 0,1059 dla farmy słonecznej i 0,2321 dla wiatrowej. Mała wartość tego wskaźnika spowodowana została dużymi wahaniami zarejestrowanej mocy (tak jak na Rys. 4.2 i Rys. 4.3). Dodatkowo, należy zauważyć, że farma wiatrowa pracuje przez znaczącą część roku (7818 godzin), a farma słoneczna jedynie przez 4449 h, co doskonale pokazuje różnicę w stosowaniu odmiennych źródeł energii dla naszej szerokości geograficznej i znaczenie dywersyfikacji (zal. 4.3).

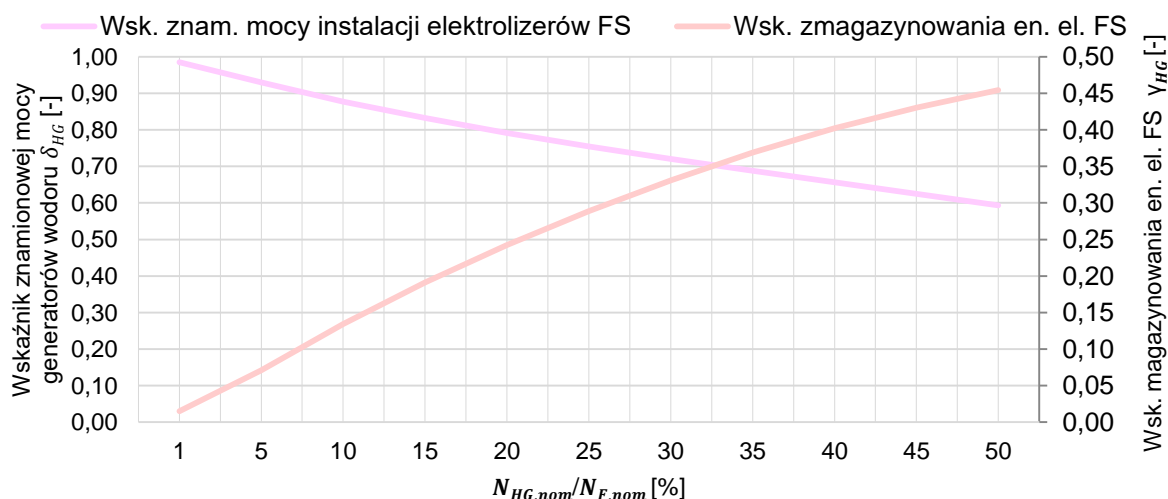
Tab. 4.3. Zestawienie osiągniętych przez farmę wiatrową i fotowoltaiczną wartości

Parametr	Jednostka	Farma wiatrowa	Farma słoneczna
Moc średnioroczna $N_{F.med}$	MW	11,61	5,29
Rzeczywisty czas pracy $\tau_{F.act}$	h	7818	4449
Wskaźnik znamionowej mocy δ_F	-	0,2321	0,1059

Analizy pracy generatora wodoru zostały poprowadzone dla stosunków mocy instalacji elektrolizera i farmy równych 1, 5, 10, 20, 30, 40 i 50%, a jej wyniki zostały zaprezentowane na Rys. 4.9 i Rys. 4.10.



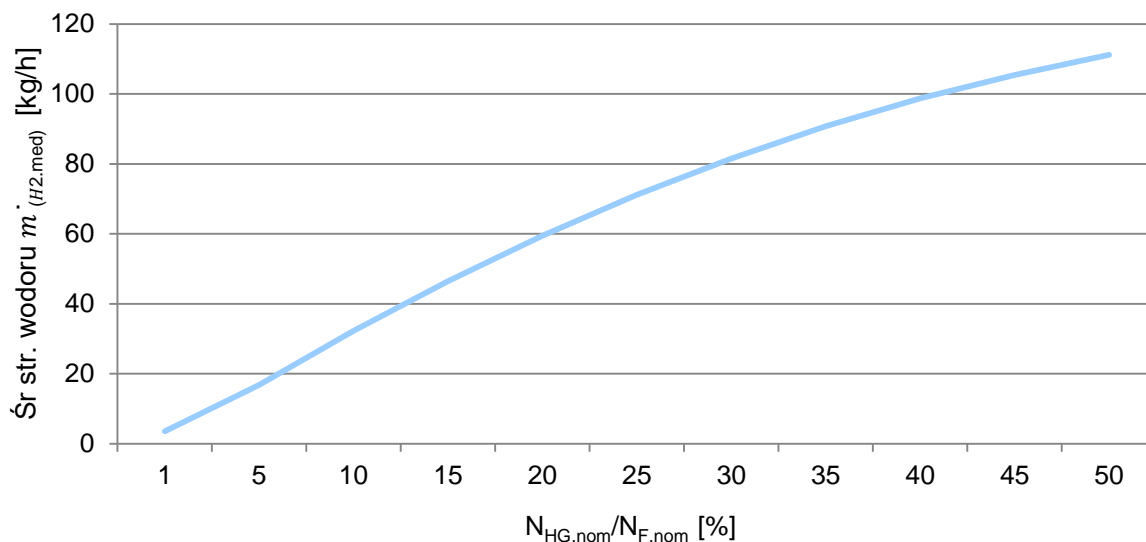
Rys. 4.9. Wskaźniki opisujące pracę generatora wodoru zasilanego energią z farmy wiatrowej



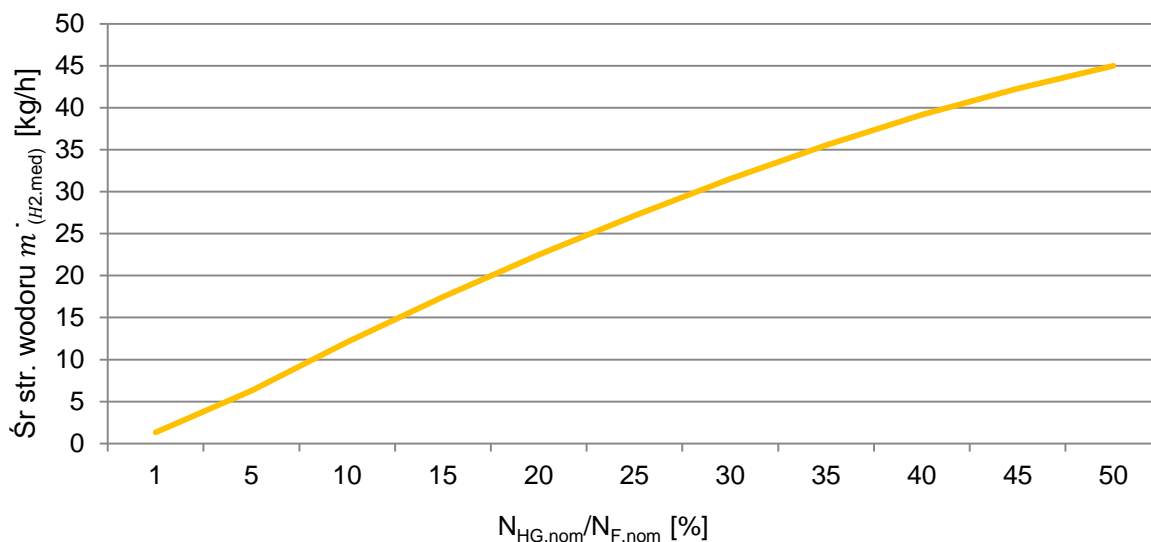
Rys. 4.10. Wskaźniki opisujące pracę gen. wodoru zasilanego energią z farmy słonecznej

Przedstawione na Rys. 4.9 i 4.10 wskaźniki znamionowej mocy generatorów wodoru δ_{HG} (zal. 4.14) w przypadku obu farm maleją wraz ze wzrostem stosunku

$\frac{N_{HG.nom}}{N_{F.nom}}$. Przeciwnie zmienia się wskaźnik zmagazynowania energii elektrycznej γ_{HG} (zal. 4.16), którego wartość rośnie wraz ze wzrostem $\frac{N_{HG.nom}}{N_{F.nom}}$. Dodatkowo γ_{HG} w obu farmach osiąga zbliżone do siebie wartości, a w przypadku wskaźnika znamionowej mocy generatora wodoru farma wiatrowa uzyskała wynik większy o około 0,1.



Rys. 4.11. Wielkość str. produkowanego H_2 (z energii z FW) w funkcji stosunku $\frac{N_{HG.nom}}{N_{F.nom}}$



Rys. 4.12. Wielkość str. produkowanego H_2 (z energii z FS) w funkcji stosunku $\frac{N_{HG.nom}}{N_{F.nom}}$

Średni strumień wodoru (zal. 4.13) zaprezentowany na Rys. 4.11 i 4.12 osiąga tym wyższą wartość im większy stosunek mocy instalacji elektrolizera do mocy danej farmy. Najwyższy średni strumień wodoru dla $\frac{N_{HG.nom}}{N_{F.nom}} = 50\%$ dla FW wyniesie 111,14 kg/h, a dla FS 45,00 kg/h.

5. BADANIA DOŚWIADCZALNE SYSTEMÓW MAGAZYNOWANIA WODORU W TECHNOLOGII METALKÓW WODORU

W rozdziale 3.1.4 opisane i porównane ze sobą zostały cztery technologie magazynowania wodoru:

- wodór skroplony,
- wodór sprężony,
- wodorki metali,
- ciekłe organiczne nośniki wodoru LOHC.

Z uwagi na cechy charakterystyczne procesu, które zostały zaprezentowane w Tab. 5.1, przedmiotem badań w niniejszej pracy zostały magazyny wodoru w technologii wodorków metalu.

Tab. 5.1. Cechy charakterystyczne magazynowania wodoru w zbiornikach adsorpcyjnych i czynniki mające wpływ na charakterystykę procesu [69-72]

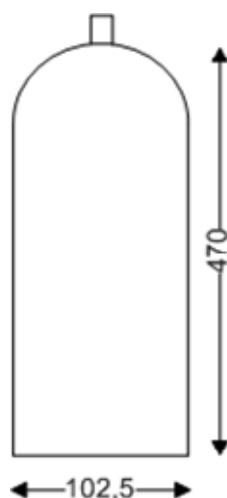
Cechy charakterystyczne magazynowania wodoru w zbiornikach adsorpcyjnych	Czynniki mające wpływ na charakterystykę procesu
Bezpieczeństwo – niskie ciśnienie procesu	Temperatura materiału zależna od energii aktywacji i przewodności cieplnej
Brak potrzeby dostarczania ciepła z zewnątrz – niska temperatura procesu	Porowatość
Odwracalność – desorpcja i adsorpcja	Ciśnienie włączanego wodoru
Porównując ze skroplonym wodorem – wyższa wartość gęstości obj.	Powierzchnia wymiany ciepła

Autorka pracy doktorskiej pełniła funkcję kierownika projektu wewnętrznego dla młodych naukowców BKM pt.: "*Badania magazynowania wodoru w butlach z wykorzystaniem technologii adsorpcji*", w ramach którego realizowała prace laboratoryjne w zespole w Katedrze Maszyn i Urządzeń Energetycznych na Politechnice Śląskiej.

Poniżej przedstawiono wyniki własnych badań eksperymentalnych. Zbiorniki doświadczalne zawierają stop typu AB2 czyli brąz aluminiowo – żelazowo – niklowy (tzw. Fazy Levasa [73-75]). Informacje o zastosowanych w badaniach zbiornikach zostały opisane w Tab. 5.1, a ich schemat przedstawiony na Rys. 5.2.

Tab. 5.2. Dane techniczne zbiornika adsorpcyjnego

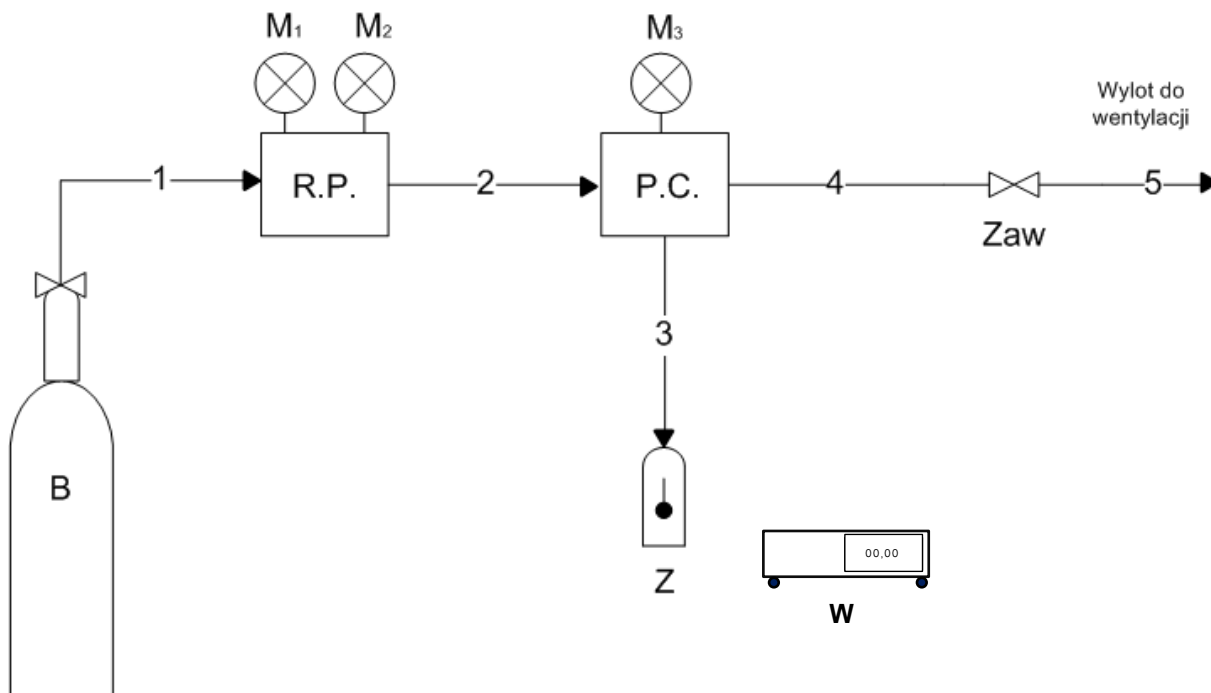
Parametr techniczny	Jednostka	Wartość
Stop	-	AB2 (brąz aluminiowo – żelazowo – nikłowy)
Masa zbiornika	kg	7,3
Maks. możliwa ilość zmagazynowanego H ₂	dm ³ _n	800
Czystość magazynowanego wodoru	%	99,999
Ciśnienie rozrywające zawór bezp.	bar	139
Temperatura znamionowa	°C	25
Zakres temperatur przy rozładowywaniu i napełnianiu	°C	- 5 ÷ 55
Temperatura otoczenia	°C	5 ÷ 30
Zakres temperatur podczas transportu	°C	- 20 ÷ 65
Zakres temperatur przechowywania zbiornika	°C	-10 ÷ 40



Rys. 5.1. Zbiornik adsorbcyjny ze stopem AB2

Eksperymentalna instalacja napełniania zbiorników została zaprezentowana na Rys. 5.2. W butli B znajduje się czysty wodór, który po odkręceniu zaworu przepływa dalej (1) do reduktora ciśnienia R.P. Przy R.P. znajdują się dwa manometry M1 i M2 (dla ciśnienia maksymalnego 20 bar). Następnie wodór płynie rurociągiem nr (2) i przepływa przez przepływomierz Coriolisa P.C. Kolejno gaz jest kierowany do badanego zbiornika adsorpcyjnego Z.A. Zbiornik może maksymalnie zmieścić do 800 l H₂ pod ciśnieniem $p_{MAX} = 20$ bar przy $t = -5 - 55^{\circ}C$. W analizowanej instalacji zastosowany został zbiornik metalowo-wodorkowy wypełniony stopem wodorkowym

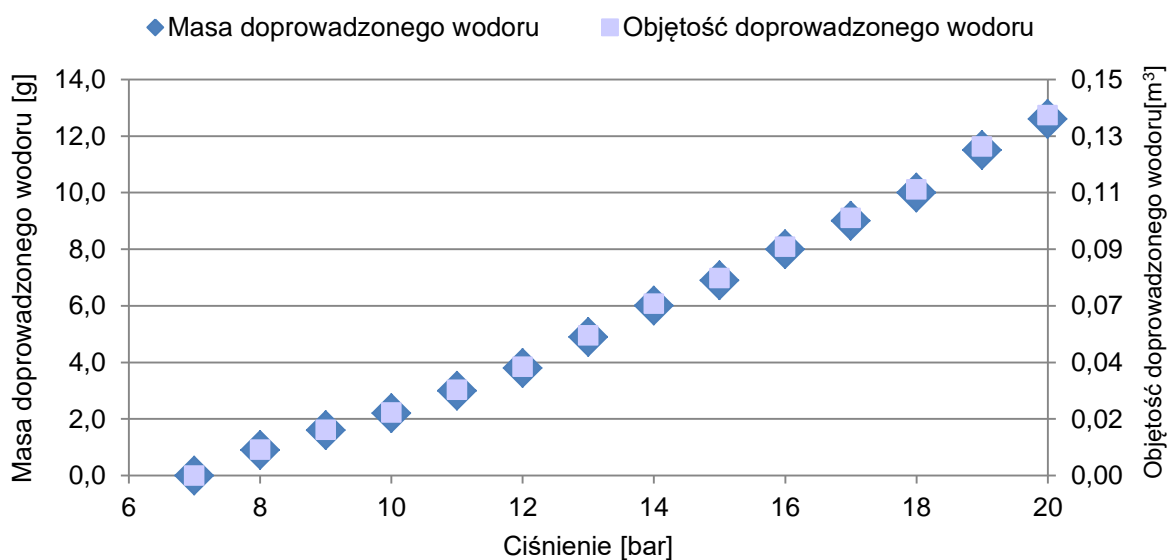
(AB2), który wiąże się z wodorem i tym samym magazynuje go. Masa zbiornika i gazu była mierzona przed, w trakcie i po serii pomiarowej przy użyciu wagi laboratoryjnej.



Rys. 5.2. Schemat analizowanej instalacji procesowej

(B – butla wypełniona H_2 , R.P. – reduktor ciśnienia, M – manometr, P.C. - przepływomierz Coriolisa, Zaw – zawór, Z – zbiorniki adsorpcyjne, W – waga elektroniczna)

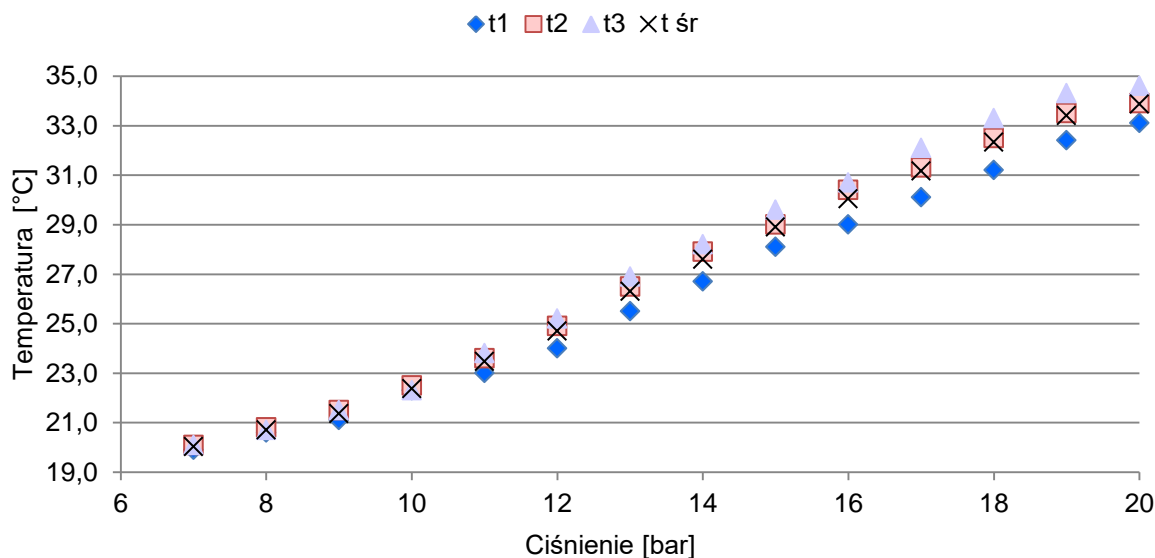
Pomiary zostały przeprowadzone w zakresie ciśnień 6-20 bar w zbiorniku. Wyniki pomiarów zostały zaprezentowane na Rys. 5.3 i 5.4.



Rys. 5.3. Ilość doprowadzonego wodoru wyrażona w gramach i w metrach sześciennych w funkcji ciśnienia

Wyniki przeprowadzonych pomiarów zaprezentowanych na Rys. 5.3 pokazują, że masa doprowadzonego wodoru rośnie o około 1 gram przy wzroście ciśnienia o 1 bar.

W celu oceny zmian temperatury w procesie napełnienia, na powierzchni zastosowanego zbiornika w czasie każdego pomiaru masy wykonywane były również trzy pomiary temperatury pirometrem: na dole t_1 , w środku t_2 i na górze t_3 .



Rys. 5.4. Porównanie temperatur (górze, środek, dół) i średniej temperatury zbiornika napełnionego wodorem w zależności od ciśnienia w zbiorniku

Temperatura zaprezentowana na Rys. 5.4 rośnie w każdym punkcie pomiarowym (górze, środek, dół) o około 1°C przy zmianie ciśnienia o 1 bar. Największa zmiana temperatury (o około $1,5^{\circ}\text{C}$) występuje w okolicy środkowych pomiarów – w zakresie ciśnień 13 - 14 bar.

Zmierzone ciśnienie osiągnęło wysoką wartość, ponieważ wodór wchłonał się dopiero po wykonaniu pomiarów. W ciągu następnego dwóch dni (48 godzin) ciśnienie w zbiorniku spadło do 8 bar.

Temperatura na powierzchni zbiorników znacząco wzrastała podczas procesu, co skutkowało długim czasem ładowania. Przyrost temperatury powoduje niski przyrost masy wodoru w zbiorniku. Z tego względu, a także na podstawie przeglądu literaturowego [76-78], zdecydowano o zastosowaniu systemu chłodzenia zbiornika w czasie badań, który pozwoli na zmniejszenie przyrostu temperatury podczas ładowania. To z kolei powinno przyspieszyć proces ładowania zbiornika zwiększając ilość zmagazynowanego wodoru.

Zastosowany system chłodzenia zbiorników to 13-litrowa łaźnia laboratoryjna o wymiarach zewnętrznych (dł. x szer. x wys.) 32,1 x 28,9 x 24,4 cm i wewnętrznych 22,9 x 16,5 x 20,3 cm. Wykonana jest ze stali nierdzewnej i pracuje w zakresie temperatur 0 – 150 °C.

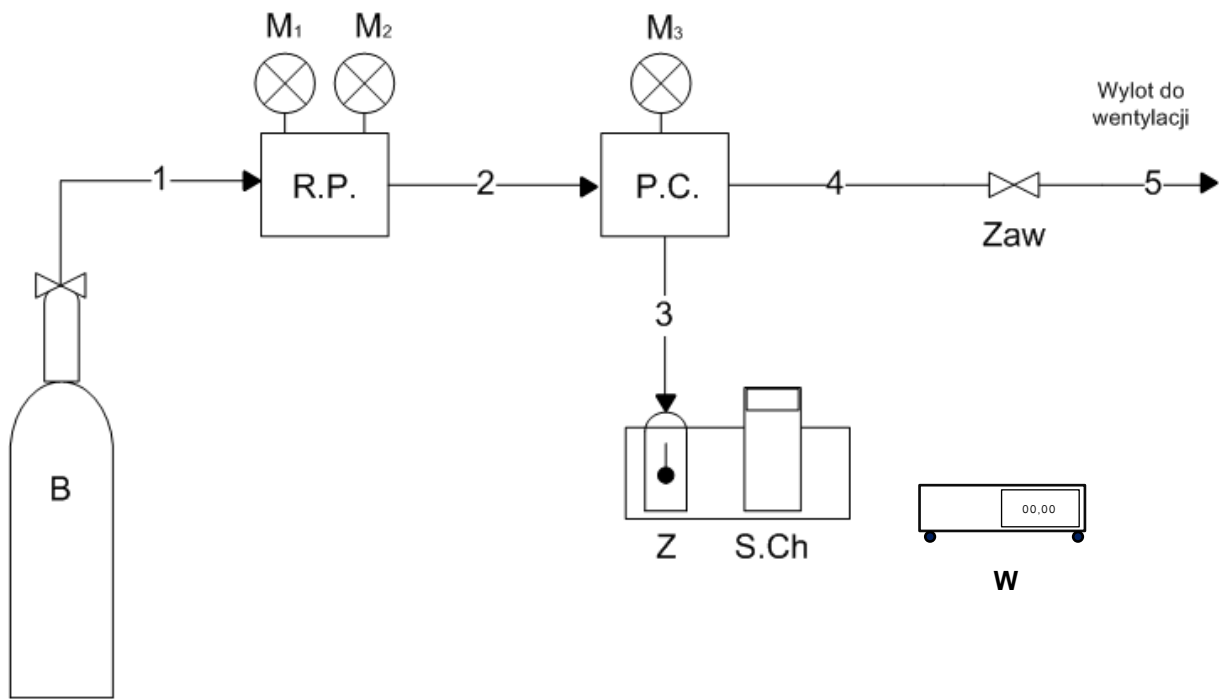
Łaźnia sama w sobie nie zapewnia chłodzenia. Wymagane jest zastosowanie ultratermostatu zanurzeniowego.

Ultratermostat immersyjny z kontrolerem typu MX to urządzenie pracujące w zakresie temperatur – 55 – 155 °C. Należy jednak pamiętać, że łaźnia pracuje w mniejszym zakresie temperatur. Cały system chłodzenia zaprezentowany na fotografii własne Rys. 5.5.



Rys. 5.5. System chłodzenia zastosowany w instalacji

Wykorzystywanym płynem w systemie chłodzenia była woda destylowana, co pozwoliło uniknąć zanieczyszczeń na powierzchni. Schemat instalacji z zastosowaniem systemu chłodzenia został zaprezentowany na Rys. 5.6, a na Rys. 5.7 pokazano zdjęcie instalacji wykonane w czasie pomiarów.



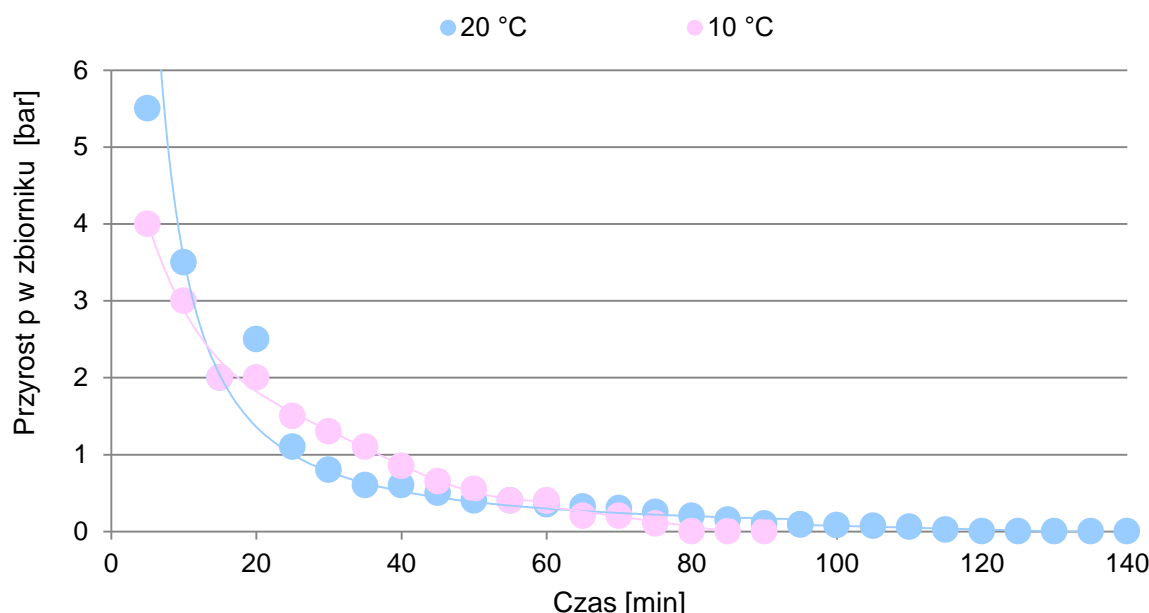
Rys. 5.6. Schemat analizowanej instalacji procesowej wraz z systemem chłodzenia (S.Ch – system chłodzenia)



Rys. 5.7. Analizowana instalacja procesowa wraz z systemem chłodzenia (S.Ch – system chłodzenia)

Pomimo wymienionych zakresów temperatur obu urządzeń, pomiary nie były przeprowadzane przy temperaturze $<10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ze względu na specyfikację zbiorników ze stopem AB2.

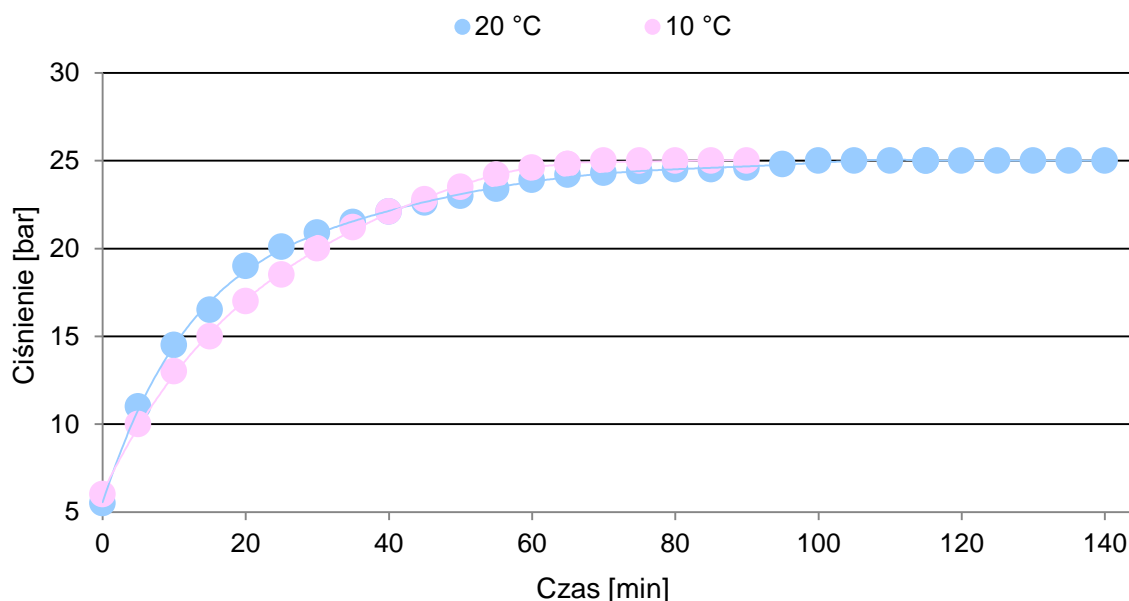
Pomiary z wykorzystaniem systemu chłodzenia zostały poprowadzone na dwóch takich samych zbiornikach adsorpcyjnych. W każdym przypadku pomiary zostały wykonywane z krokiem czasowym równym 300 sekund (5 minut), do osiągnięcia ciśnienia nominalnego 25 bar w zbiorniku. Wartość ciśnienia mierzona była manometrem M3 z dokładnością do 0,5 bara. Koniec serii pomiarowej wyznaczał brak spadku ciśnienia w butli co mierzono manometrem M1. Brak spadku ciśnienia oznaczał brak przepływu gazu pomiędzy źródłem i odbiornikiem. Przyrost ciśnienia w zbiorniku i osiągnięte ciśnienie w funkcji czasu zostały zaprezentowane na Rys. 5.8 i 5.9.



Rys. 5.8. Wartość przyrostu ciśnienia w zbiorniku w zależności od czasu ładowania

Rys. 5.8 przedstawia wyniki pomiarów osiągniętych ciśnień w funkcji czasu ładowania zbiorników dla 20 i 10 °C w systemie chłodzenia. Pomiar w dwudziestej minucie dla 20 °C nie został przyjęty do analizy i uznawany jest jako błąd pomiaru, ponieważ znacząco odbiega od przebiegu funkcji.

Największą wartość przyrostu ciśnienia, czyli różnicy ciśnień między kolejnymi pomiarami widać w początkowych pomiarach dla obu temperatur. Taka charakterystyka procesu jest wynikiem różnicy ciśnienia w butli i w zbiorniku.



Rys. 5.9. Wartość ciśnienia osiąganego w zbiorniku w zależności od czasu ładowania

Dla przypadku, gdzie temperatura w systemie chłodzenia wyniosła 20 °C masa zbiornika przed badaniami wynosiła 7357,5 g, a po naładowaniu 7419,7 g. Dla 20 °C czas ładowania wyniósł 140 min. Dla 10 °C w systemie chłodzenia ciśnienie ładowania wynosi 25 bar. Masa zbiornika przed rozpoczęciem pomiarów wyniosła 7361,4 g, a po napełnieniu 7418,5 g. Czas ładowania zbiornika poprzez obniżenie temperatury w S.Ch o 10 °C został skrócony i wyniósł 90 min. W obu przypadkach przyrost ciśnienia w zbiorniku malał wraz z wydłużaniem procesu ładowania.

Na podstawie powyższych wyników i wartości z Tab. 5.2 wiadomo, że w czasie badań zmagazynowane zostało 119,7 g wodoru.

Znając wymiary zbiornika (Rys. 5.1.) obliczona została objętość wewnętrzna analizowanego pustego zbiornika, która została zdefiniowana jako suma objętości walca i połowy objętości kuli, zgodnie z zależnością:

$$V = \pi \cdot h \cdot r^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (5.1)$$

r – promień kuli i promień podstawy walca,

h – wysokość walca

Wszystkie wymiary potrzebne do obliczeń to wymiary wewnętrzna zbiornika (zewnątrzne, pomniejszone o grubość ścianek równą 5 mm). Obliczona objętość wyniosła 0,003 m³.

Przekształcając równanie Clapeyrona, masa możliwa do zmagazynowania jest obliczana z następującej zależności:

$$m = \frac{pVM}{RT} \quad (5.2)$$

gdzie:

p – ciśnienie, p = 2500000 Pa

V – objętość, V = 0,003 m³

M – masa molowa, M = 2 g/mol

R – uniwersalna stała gazowa, R=8,31 J/mol·K

T – temperatura, T = 283; 293 K

Na podstawie równania (5.2) obliczono, że bez zastosowania zbiorników adsorpcyjnych, przy tych samych parametrach, możliwe byłoby zmagazynowanie w takiej samej objętości jedynie 6,2 g wodoru.

Porównanie ilości wodoru możliwej do zmagazynowania przy tych samych parametrach, ale w różnych zbiornikach zostało opisane wskaźnikiem α , co opisuje zależność:

$$\alpha = \frac{m_{H_2}}{m'_{H_2}} \quad (5.3)$$

gdzie:

m_{H_2} – masa wodoru zmagazynowanego w zbiorniku adsorpcyjnym,

m'_{H_2} – masa wodoru zmagazynowanego w zwykłym zbiorniku.

$$m_{H_2} = m_2 - m_1 \quad (5.4)$$

m_2, m_1 – waga analizowanego zbiornika po i przed badaniami, g

Wyniki obliczeń wskaźnika α wraz z założonymi masami zostały zaprezentowane w Tab. 5.3.

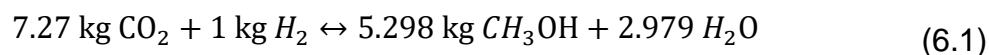
Tab. 5.3. Wartości wskaźnika α dla założonych mas

Lp.	Temperatura w systemie chłodzenia [°C]	Symbol	Wartość [g]	Wartość wskaźnika α
1	20	m_2	7419,7	10,03
		m_1	7357,5	
2	10	m_2	7418,5	8,89
		m_1	7361,4	

Wartość wskaźnika α oznacza, że dzięki zastosowaniu zbiorników adsorbcyjnych, zmagazynowano około 9 razy więcej (8,89 – 10,03) wodoru niż zmieściłby zwykły zbiornik o tych samych wymiarach.

6. PRODUKCJA METANOLU W INSTALACJI PROCESOWEJ

Obliczenia stechiometryczne prowadzone dla reakcji procesu produkcji dają podstawy do stwierdzenia, że w celu wyprodukowania metanolu na każdy 1 kg H_2 należy dostarczyć 7,27 kg CO_2 do instalacji. W efekcie pozwala to na uzyskanie 5,298 kg czystego CH_3OH , co zaprezentowane zostało poniżej, w zależności (6.1):



Gdzie:

$M_{CO_2} - 44,00950 \text{ g/mol}$

$M_{H_2} - 2,01588 \text{ g/mol}$

$M_{H_2O} - 18,01528 \text{ g/mol}$

$M_{CH_3OH} - 32,04190 \text{ g/mol}$

6.1. Metanol CH_3OH jako paliwo alternatywne i magazyn energii

Metanol może stanowić magazyn wodoru, ponieważ jest znacznie łatwiejszy w przechowywaniu. Ma to związek z bardzo niską masą atomową wodoru równą 1,00784 u. Niestety z uwagi na swoje cechy fizykochemiczne stanowi niebezpieczny dla człowieka i środowiska czynnik.

6.1.1. Charakterystyka fizykochemiczna metanolu

Zgodnie z [81] metanol jest wysoce łatwopalnym związkiem wodoru, tlenu i węgla, który działa toksycznie nawet w zetknięciu niewielkiej ilości z zewnętrzną częścią skóry. Należy go magazynować z dala od źródła ciepła, iskrzenia i zapłonu. W pomieszczeniu, w którym się znajduje, obsługa techniczna musi stosować odzież ochronną, rękawice ochronne z gumy nitrylowej, szczelne okulary i aparat oddechowy z filtropochłaniaczem AX [82]. Cechy fizykochemiczne metanolu zostały zaprezentowane w Tab. 6.1.

Tab. 6.1. Zestawienie cech fizykochemicznych metanolu [81-84]

Cecha	Jednostka	Wartość
Kolor	-	bezbarwny
Zapach	-	charakterystyczny/ostry
Ciężar cząsteczkowy	g/mol	32,04
pH	-	7*
Temperatura topnienia/krzepnięcia	°C	-97,8
Temperatura zapłonu	°C	11
Temperatura wrzenia	°C	64,5
Temperatura samozapłonu	°C	455
Dolna granica wybuchowości	%	5,5
Górna granic wybuchowości	%	36,5
Szybkość parowania	-	5,3
Prężność par	hPa	128
Gęstość par	-	1,11*
Gęstość	g/cm ³	0,791*
Lepkość kinematyczna	mm ² /s	0,7595*
Lepkość dynamiczna	mPa·s	0,6*

* w temperaturze 20 °C

6.1.2. Przegląd technologii produkcji metanolu

Instalacja opisana w pozycji literaturowej [85] zużywa ciepło głównie w procesie desorpcji CO₂ i w reboilerze kolumny destylacyjnej. Autorzy zaproponowali, aby ciepło wytworzone w instalacji było w niej wykorzystywane, a w przypadku, kiedy ilość ciepła produkowanego jest za niska, zalecają użycie dodatkowych urządzeń. W analizach wykazano, że ciepło powstałe w procesie elektrolizy zostanie wykorzystane w procesie desorpcji CO₂. Sprężarki CO₂ i H₂ oraz wentylatory zużywają energię elektryczną przeznaczoną do produkcji wodoru, dlatego obliczenia prowadzone są w sposób iteracyjny tak, aby zapotrzebowanie na energię elektryczną wyniosło maksymalnie 100 MW. Najwyższy koszt inwestycyjny dotyczył procesu instalacji wychwytu CO₂ (50%), 45 % to koszty dotyczące procesu elektrolizy, a ostatnie 5% dotyczyły instalacji syntezy metanolu. Wysoki koszt instalacji do wychwytywania CO₂ zależy od masy sorbentu stosowanego w procesie. Proces elektrolizy poprowadzony został przy temperaturze $t = 120$ °C i ciśnieniu $p = 30$ bar. Produkcja metanolu odbywa się w reaktorze Concept-Gas Gas-In przy parametrach: temperatura $t = 240$ °C i ciśnieniu $p = 50$ bar.

W [86] autorzy podzieli proces produkcji metanolu na 3 następujące etapy:

- Elektroliza wody - w procesie tym powstaje znacząca ilość tlenu (około 8 kg na każdy 1 kg wytwarzanego wodoru).
- Wychwyt dwutlenku węgla: system CCS jest połączony z elektrownią węglową i wychwytuje CO₂, wymagany w procesie produkcji metanolu ze spalin wylotowych z kotłów konwencjonalnych.
- Powstanie metanolu: mieszanina wodoru i dwutlenku węgla jest przesyłana do reaktora w celu produkcji metanolu. Reakcja przebiega w przedziale temperatur $t = 250 \div 300$ °C i ciśnieniu $p = 50 \div 100$ bar na bazie katalizatora CuO/ZnO/Al₂O₃.

Do obliczenia przepływu masy, zużycia energii elektrycznej autorzy [86] założyli następujące wartości przedstawione w Tab. 6.2.

Tab. 6.2. Zestawienie parametrów procesu elektrolizy, wychwytu CO₂ ze spalin i w reaktorze metanolu [86]

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
Elektroliza			
Temperatura	t	°C	80
Ciśnienie	p	bar	30
Sprawność	η	%	68
Proces CCS			
Temperatura	t	°C	40
Ciśnienie	p	bar	2
Sprawność	η	%	90
Rektor CH₃OH			
Temperatura	t	°C	240
Ciśnienie	p	bar	80
Sprawność	η	%	96
Stosunek H₂:CO₂	r	-	1:3

W artykule została wykonana analiza dla instalacji produkujących 4000 i 1000 ton metanolu rocznie. Wyniki analizy zostały przedstawione w Tab. 6.3.

Tab. 6.3. Porównanie osiągalnych wartości dla instalacji produkujących 4000 i 10000 ton metanolu rocznie [86]

Parametr	Jednostka	Wydajność instalacji metanolu	
		4 000 t/rok	10 000 t/rok
Proces elektrolizy			
Moc	MW	5	13
Ilość H₂	kg/h	94	247
Ilość O₂	kg/h	752	1976
Proces CCS			
Strumień spalin	kg/h	3440	9050
Zawartość CO₂ w spalinach	wt%	20	20
Ilość wychwyconego CO₂	kg/h	688	1810
Synteza metanolu			
Strumień na wlocie do reaktora	kg/h	782	2058
Stosunek H₂:CO₂	-	1:3	1:3
Sprawność	-	0,96	0,96
Strumień metanolu na wylocie	kg/h	483	1265

W odróżnieniu od dwóch poprzednich instalacji, w [87] autorzy dali do wyboru aż trzy źródła energii wykorzystanej w procesie produkcji metanolu:

- Z wiatru,
- Ze słońca,
- Z wytworzonego biogazu

Czynnik, który wyprowadzony jest z elektrolizera stanowią dwie substancje: tlen (ze szczątkowymi ilościami pary wodnej) i wodór.

Z obu czynników woda jest usuwana w procesie kondensacji. W przypadku tlenu odbywa się to dzięki absorberowi zeolitowemu. Oczyszczony tlen następnie jest sprężany i magazynowany. Z kolei z wodoru, po odprowadzeniu wody, usuwa się śladowe ilości tlenu. W reaktorze utrzymywane jest ciśnienie rzędu $p = 50 \div 100$ bar i temperatura $t = 200 \div 300$ °C.

Instalacja według [88] przedstawia proces uwodornienia dwutlenku węgla, a także proces przygotowania składników. Wodór ma temperaturę $t = 25$ °C i ciśnienie $p = 33$ bary, a dwutlenek węgla jest w fazie ciekłej o temperaturze $t = -25,6$ °C i ciśnieniu 16,422 bar. Oba czynniki są sprężane w wielostopniowej sprężarce do ciśnienia $p = 50$ bar i następnie mieszane w mieszalniku ze strumieniem nieprzereagowanych cząstek, zawróconych z późniejszych

komponentów instalacji. Reaktor pracuje pod ciśnieniem 50 bar, w temperaturze $t = 235\text{ }^{\circ}\text{C}$. Konstrukcja składa się z 15 rur ($d = 0,127\text{ m}$, $l = 5\text{ m}$) i obciążona jest przez 250 kg katalizatora. Strumień (wychodzący z reaktora) jest rozprężany w turbinie, która wytwarza 0,69 MW energii elektrycznej, co z kolei przekłada się na zwiększenie sprawności instalacji. W kolejnym etapie strumień został rozdzielony na nieprzereagowane gazy i surowy metanol, który jest następnie oddzielony od wody w wieży destylacyjnej T101. Wyniki analizy wartości osiągniętych w opisanym procesie produkcji metanolu zostały przedstawione w Tab. 6.4.

Tab. 6.4. Wyniki analizy osiągniętych wartości w instalacji produkcji metanolu [88]

	Jednostka	Metanol	H ₂	CO ₂
CO₂ dostarczane do instalacji	t/dzień	138,37	-	-
H₂ dostarczane do instalacji	t/dzień	19,08	-	
Wyprodukowany metanol	t/dzień	99,66	-	-
Całkowite obciążenie grzewcze	MW	4,6	42,49	1,05
Całkowite obciążenie chłodzące	MW	2,93	0,12	0,03
Całkowita ilość CO₂ wyprodukowanego w procesie	t/dzień	-111,53	18,51	8,77

Autorzy zauważyli, że pomimo niskiej wydajności, a także wysokich kosztów inwestycyjnych, magazynowanie energii może znacząco przyczynić się do tzw. mieszanego wytwarzania energii odnawialnej.

W artykule [89] proces produkcji wodoru analizowany został na trzy sposoby: uwodornienie, bi i tri reforming. Zapotrzebowanie na wodór i dwutlenek węgla dla każdego z tych procesów, przy różnych wydajnościach, zostało zaprezentowane w Tab. 6.5.

Tab. 6.5. Zapotrzebowanie na CO₂ i H₂ dla instalacji o wydajności 300, 1500 i 3500 ton/dzień [89]

Wydajność instalacji produkcji metanolu [t/dzień]	Jednostka	Ilość CO ₂	Ilość H ₂
300	t/h	19,69	2,64
1500	t/h	98,43	13,18
3500	t/h	229,62	30,74

Na podstawie analiz wywnioskowano, że koszty inwestycyjne są w przypadku bi- i trireformonigu około 2,5 razy wyższe niż przy uwodornieniu. Wynika to bezpośrednio z charakterystyki instalacji, ponieważ proces reformingu wymaga dodatkowych urządzeń (np.: reformer). Dodatkowo należy pamiętać, że koszty kapitałowe zostaną zmniejszone prawie dwukrotnie przy zwiększeniu wydajności instalacji z 300 do 1500 ton dziennie. Kolejny spadek na poziomie 1,1 zostanie osiągnięty przy zwiększeniu wydajności instalacji do 3500 ton/dzień.

Kolejnym sposobem produkcji metanolu jest jego produkcja przy wykorzystaniu odpadów. Według [90] ilość produkowanych odpadów komunalnych wyniosła 1,3 mld ton w 2012 roku. Przewiduje się, że w roku 2025 ta liczba wzrośnie do ponad 2 mld ton. Technologie Waste to Energy (WTE) pozwalają na zmniejszenie objętości odpadów w procesie spalania aż o 70 % [91].

Proces produkcji metanolu z Municipal Solid Waste (MSW) jest podobny do procesu zgazowania węgla (obróbka wstępna – posortowanie i rozdrobnienie, zgazowanie, oczyszczanie metanolu) [92,93]. Powstały w instalacji syngaz oprócz CO i H₂; CO₂ i H₂O zawiera także węglowodory, a utleniacz stanowi tlen. Wyprodukowany syngaz musi zostać oczyszczony, aby zwiększyć jego wydajność, co ma bezpośredni wpływ na jego opłacalność. Proces oczyszczania gazu syntezowego polega na usunięciu pyłów oraz gazów resztkowych. Proces kondycjonowania syngazu to regulacja stosunku wodoru do tlenku węgla [92].

Należy zwrócić uwagę, że O₂, który stosowany jest w instalacji pochodzi z instalacji rozdzielania powietrza ASU (ang. *Air Separation Unit*), w której powietrze jest rozdzielane na O₂ i N₂. Oznacza to, że N₂ stanowi odpad i należy go odpowiednio zagospodarować. Dodatkowo z instalacji usuwany jest H₂S i CO₂. Wykorzystanie H₂S, CO₂ i N₂ do innych procesów (N₂ może być wykorzystane do produkcji odnawialnego amoniaku – paliwo alternatywne) korzystnie wpłynie na opłacalność ekonomiczną i spotęguje efekt ekologiczny.

Analizy przeprowadzone w [94] skupiane są wokół zwiększenia wartości kalorycznej MSW i ujednoczenia wykorzystywanego materiału. Schemat analizowanej instalacji (przedstawiony w [94]) to zintegrowany system do produkcji metanolu i energii elektrycznej w obszarze czterech procesów. W pierwszej fazie odpady poddawane są obróbce hydrotermicznej (maksymalizacja jednorodności materiału i wartości kalorycznej). Kolejno po przekształceniu w CO₂ i H₂ (z wykorzystaniem tlenków metali) następuje proces syntezy metanolu.

Autorzy zwracają uwagę, że ciepło w każdej pętli jest wykorzystywane do produkcji energii elektrycznej. Część tego strumienia energii zaspokaja potrzeby własny procesu produkcji metanolu.

Najwyższa sprawność dla tego system wyniosła ponad 45% przy parametrach syntezy metanolu: temperatura 200 °C, ciśnienie 5 MPa. Ostateczny uzysk czystego metanolu wynosi ponad 40 kg/h na 100 kg/h MSW. Pętla, w której produkowana jest energia elektryczna całkowicie pokrywa zapotrzebowanie własne instalacji [94].

W artykule [95] proces produkcji został rozszerzony o pętlę, w której z metanolu produkowana jest benzyna. Analizy były prowadzone przy założeniu, że wilgotność materiału wynosi 30% (po usunięciu odpadów metalowych i ceramicznych) i musi zostać obniżona do 10%, a następnie materiał jest rozdrabniany do wielkości 1-2 mm (co generuje moc potrzeb własnych odpowiednio na poziomie 45 i 15 kWh). Proces zgazowania poprowadzony został przy temperaturze $t = 880$ °C i $p = 1,59$ bara. Synteza metanolu przebiega przy temperaturze 300 °C i ciśnieniu 50 bar. W instalacji generowana jest energia elektryczna 71 MW, co pokryje zapotrzebowanie poszczególnych procesów (oczyszczanie i reforming gazu – 54,9%, gazyfikacja 23,5%, obróbka wstępna 9,8%, synteza metanolu 7,8%, metanol do paliwa 3,9%). Na podstawie analizy ekonomicznej stwierdzono, że minimalny koszt sprzedaży MSP (ang. *Minimum Selling Price*) wynosi 9,07 \$/litr.

W instalacji opisanej w [96] produkowany jest metanol na poziomie 300 t/d przy użyciu 716 t RDF/d (RDF - Refuse Derived Fuel). W tym przypadku zdecydowano się na podawanie paliwa trzema drogami co ułatwia regulację podania. Szczegółowy skład paliwa został zaprezentowany w Tab. 6.6.

Tab. 6.6. Skład RDF i skład elementarny [96]

Parametr	Wartość [% wt]	Zmienność zakresu [% wt]
Skład RDF		
Drewno	3	(1 – 4)
Papier	29	(10 – 34)
Plastik	31	(26 – 36)
Tkaniny	7	(7 – 8)
Fracja organiczna	12	(10 – 14)
Fracja obojętna	18	(10 – 27)
Skład elementarny		
C	33,5	(19 – 38)
H	4,5	(4 – 5)
O	16,5	(14 – 18)
H ₂ O	20,25	(19 – 22)
Popiół	25,25	(17 – 30)

Analizy przeprowadzone zostały przy założeniach:

- Koszt RDF – 70 €/t
- Cena energii elektrycznej – 50 €/MWh
- CAPEX – 189 M€
- Wydajność metanolu – 105,000 t/y
- Koszty utrzymania – 4 M€
- Inne koszty – 2 M€

Ostatecznie cena wyprodukowanego metanolu plasuje się na poziomie 110 €/t, a Return of Investment (ROI) jest równy 29 % [96].

Należy zwrócić szczególną uwagę, że wytworzony syngaz zawsze nie będzie mieć dokładnie takiego samego składu pierwiastkowego w każdym przypadku, ponieważ MSW będzie mieć różny skład. Autorzy [97] przeanalizowali proces produkcji metanolu uwzględniając ten problem. Wzięli pod uwagę wilgoć, popiół, skład palny i stosunek węgla do wodoru i tlenu. Najważniejszym elementem analiz było opracowanie modelu, który da wyniki zbliżone do realnych odczytanych z instalacji przy różnych składach paliwa co udało się uzyskać autorom w programie Aspen Plus. To pozwoliło na wyznaczenie wartości LHV (ang. *Lower Heating Value*) w programie.

6.1.3. Instalacja produkcji odnawialnego metanolu – aspekt ekologiczny

Proces produkcji odnawialnego metanolu może odbywać się dzięki wykorzystaniu biomasy DENDRO i AGRO, odpadów komunalnych i rolnych, ale najbardziej ekologicznym sposobem jest uwodornienie dwutlenku węgla

W chwili obecnej najczęściej stosowaną metodą jest synteza gazu syntezowego, czyli mieszaniny CO i H₂ z dodatkiem CO₂. Dodatek dwutlenku węgla (ok. 2%) może zwiększyć szybkość tworzenia metanolu nawet stukrotnie [98].

W ostatnim czasie, z uwagi na wzrost ilości energii produkowanej z OZE w systemie elektroenergetycznym, większe zainteresowanie budzi uwodornienie dwutlenku węgla wodorem, który został wyprodukowany dzięki OZE.

W okresie, kiedy warunki pogodowe pozwalają na pełną pracę wiatrakom czy platformom paneli fotowoltaicznym, a zapotrzebowanie na energię jest niewielkie, nadwyżkę można wykorzystać do produkcji wodoru. Taka praktyka przyczyni się do:

- ograniczenia celowego zaniżania mocy bloków konwencjonalnych ze względu na pierwszeństwo energii odnawialnej w sieci elektroenergetycznej,
- produkcji odnawialnego wodoru,
- rozwoju energetyki odnawialnej w Polsce i na świecie.

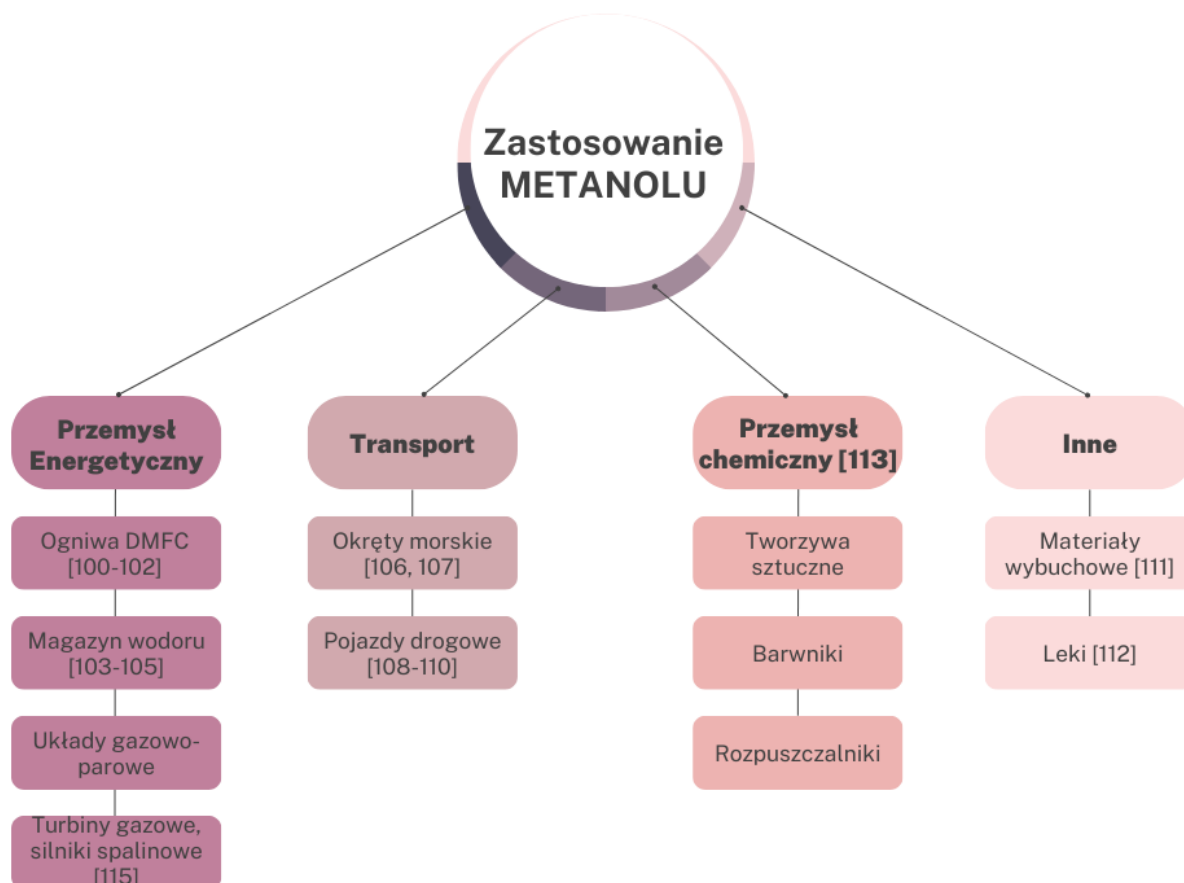
Dwutlenek węgla, który zostanie uwodorniony odnawialnym wodorem jest wychwytywany w pobliżu emitora elektrowni konwencjonalnych. Dzięki temu zmniejszona zostanie ilość CO₂ emitowana do atmosfery. Na dodatek ilość wykorzystywanego CO₂ w procesie znacznie przewyższa ilość, która jest emitowana z instalacji → instalacja produkcji metanolu charakteryzuje się ujemnymi wskaźnikami emisji CO₂ [99].

Proces produkcji metanolu tą metodą daje podwójnie ekologiczny efekt, a co za tym idzie ma największą szansę na rozwój energetyki odnawialnej.

6.1.4. Wykorzystanie odnawialnego metanolu w energetyce i przemyśle chemicznym

Poniżej (Rys. 6.1) dokonano analizy możliwości szerokiego zastosowania metanolu w różnych gałęziach przemysłu.

Oprócz zastosowań w przemyśle energetycznym jako magazynu wodoru i paliwa metanolowego stosowanego w ogniwach DMFC (ang. *Direct Methanol Fuel Cell*) należy pamiętać, że naukowcy w dalszym ciągu prowadzą badania dotyczące stosowania metanolu jako paliwa silnikowego. Z uwagi na łatwość w magazynowaniu pod postacią ciekłą, zawartość tlenu i wysoką liczbę oktanową metanol stanowi doskonałe paliwo, które można stosować w silnikach z zapłonem iskrowym [114].

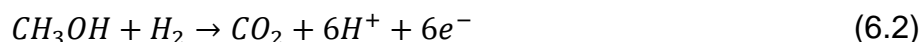


Rys. 6.1. Zestawienie możliwości zastosowania metanolu w różnych gałęziach przemysłu [100-113]

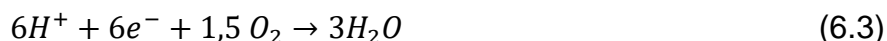
W energetyce metanol znajduje zastosowanie głównie jako magazyn wodoru. Pod postacią ciekłą jest znacznie łatwiejszy i bardziej opłacalny ekonomicznie w magazynowaniu.

Możliwe też jest stosowanie metanolu jako paliwo dla ogniw DMFC (*ang. Direct Methanol Fuel Cell*). Reakcje opisujące prace ogniwa DMFC zostały przedstawione poniżej [125,126]:

ANODA:



KATODA:



Cała reakcja:



Ogniwa DMFC cechują się prostą konstrukcją i wysoką gęstością zmagazynowanej energii. Dodatkowo pozwalają one na przekształcenie energii metanolu w energię elektryczną w czasie rzeczywistym, czyli bez wprowadzania kolejnych instalacji i procesów, zwiększających koszt i obniżających sprawność, co stanowi najskuteczniejszą metodę wykorzystania.

Jako, że ogniwa DMFC cechują się niską stabilnością napięcia wyjściowego, w [158] proponowanym rozwiązaniem jest stosowanie mikro-DMFC, co pozwoli na zasilenie ogniwa metanolem i zmagazynowanie energii elektrycznej, celem stabilizacji napięcia na wyjściu.

W badaniach przeprowadzonych w [159] autorzy opracowali membrany polimerowo-elektrolitowe, które pozwalają na ograniczenie przepuszczalności i dlatego zalecają stosowanie ich w ogniwach DMFC.

Według [115] stosowanie uwodnionego metanolu w silniku dwupaliwowym (diesel/metanol) pozwoli na efektywną regulację procesu spalania i emitowanych zanieczyszczeń. Niestety stosowanie metanolu jako paliwa silnikowego łączy się z rygorystycznymi ograniczeniami, ponieważ proces spalania jest trudniejszy niż w przypadku spalania benzyny [160]. Dodatkowo należy pamiętać, że metanol reaguje z aluminium, co ma wpływ na korozyjność urządzeń.

Nie tylko efektywność stosowania metanolu jest jedynym badanym parametrem. Badania doświadczalne prowadzone w [116] dotyczyły oceny kompatybilności materiałowej z metanolem wykazującym zachowania korozyjne. Badane były 4 przypadki w połączeniu z benzyną (M0, M20, M50, M100) w różnych okresach czasu: 60, 120, 180 dni. Ostatecznie uzyskane wyniki pokazały, że większa zawartość metanolu wpłynęła na wzrost korozji na badanych powierzchniach próbek (pierścień tłokowy i zawór skorodowały w większym stopniu niż tłok). Z tego względu autorzy zalecają stosowanie mieszanki z niższym stężeniem metanolu.

Obecnie paliwo DME (eter dimetylowi), a także paliwa z domieszaniami metanolu np.: M85 są brane pod uwagę jako czynniki, które mają zastąpić konwencjonalne paliwa do silników i tym samym zmniejszyć na nie zapotrzebowanie. W [161] autorzy podkreślają, że DME pozwoli na redukcję emisji NO_x , SO_x , a także cząstek stałych.

W [162] zwraca się uwagę, że zastosowanie mieszanki metanolu i oleju napędowego w silnikach typu diesel prowadzi do rozdzielania faz. Uniknięcie tego procesu jest możliwe dzięki zastosowaniu dodatku (współrozpuszczalnika) np.: pentanolu, który pozwoli na uzyskanie jednolitej struktury poprzez stabilizację faz mieszanki paliwowej.

W [163] metanol jest rozkładany w temperaturze niższej niż $350\text{ }^\circ\text{C}$. Kolejno gaz syntezowy (CO/H_2) jest sprężany do 4 MPa. Następnie jest magazynowany i może być wykorzystany w obiegu turbiny gazowej. Wydajność systemu została wyznaczona na poziomie 29%.

Badania przeprowadzone w [164] dotyczą wykorzystania metanolu jako paliwa w obiegu turbiny gazowej z rekuperacją chemiczną z zastosowaniem dodatku pary wodnej. Autorzy stwierdzili, że para wodna ma znaczący wpływ na rozproszenie płomienia, co ma wpływ na zmniejszenie gradientu temperatur i korzystne zwiększenie obszaru wymiany ciepła.

W minionym roku (2022) duńska firma Blue World Technologies oświadczyła, że będzie zajmować się produkcją ogniwo paliwowych zasilanych metanolem i już od samego początku planuje zwiększyć moc produkcyjną z 15 do 50 MW. Istotnym faktem jest to, że planuje się wykorzystywać wyprodukowane ogniwa m.in. zamiast agregatów prądotwórczych. System ten jest opracowany uwzględniając potrzeby branży telekomunikacyjnej, ale jest on elastyczny i można zmienić jego zastosowanie. Podkreśla się, że działać on będzie równolegle z istniejącym systemem akumulatorowym w celu zachowania rezerwy. Zastosowanie ogniwo

możliwe będzie także w sektorze motoryzacyjnym, a nawet w okrętach transportowych [165,159].

Pierwszy statek napędzany metanolem to Stena Germanica, który w 2015 roku przeszedł modernizację o wartości prawie 22 mln Euro wykonaną w Gdańskiej Stoczni Remontowej. Ta zmiana pozwoliła na redukcję emitowanych związków siarki i związków azotu [166]. Podkreśla się, że modernizacje tego typu pozwolą na utrzymanie istniejących już i następujących w przyszłości norm emisji w procesie dekarbonizacji w żegludze morskiej (np.: FuelEU Maritime) [167-168]. Proces modernizacji obejmował instalację pomp wysokociśnieniowych, zbiorników do magazynowania metanolu, systemów bezpieczeństwa dostosowanych do charakterystyki paliwa i modyfikację silników [169]. W [170] autorzy zwracają uwagę, że metanol ze względu na niższą gęstość energii, w porównaniu z paliwami konwencjonalnymi, wymaga większej i specjalnie do tego przystosowanej powierzchni magazynowej.

Kolejnym krokiem wykorzystania metanolu jako paliwa w żegludze morskiej jest zamówienie pierwszego kontenerowca (w roku 2021) napędzanego metanolem przez największego przewoźnika kontenerowego (firmę Maersk). W roku 2023 liczba zamówionych kontenerowców wzrosła już do 8 [171-172]. Zamówione statki, zgodnie z przewidywaniami, powinny zostać dostarczone na przełomie roku 2026/2027. Każdy nowy kontenerowiec wykluczy z użytku najstarszy statek w ramach odnowy istniejącej floty. Tym samym, przy stałej ilości transportowanych dóbr zwiększy się udział wykorzystania OZE w transporcie morskim.

6.1.5. Możliwe zagrożenia w procesie produkcji i magazynowania metanolu

Metanol, z uwagi na swój toksyczny charakter, stanowi zagrożenie dla człowieka, zwierząt i środowiska naturalnego na każdym etapie produkcji, magazynowania i transportu.

W przypadku możliwego kontaktu z czynnikiem metanolem należy zawsze stosować odzież ochronną, co zostało opisane w punkcie 6.1.1. W sytuacji, kiedy człowiek miał kontakt z metanolem należy postępować tak jak opisano to w Tab. 6.7.

Tab. 6.7. Sposób postępowania w przypadku kontaktu z metanolem [81-84]

	Skutki	Postępowanie
Drogi oddechowe	<ul style="list-style-type: none"> • Bóle głowy • Zamroczenie • Mdłości • Śpiączka • Zaburzenia układu oddechowego 	<ul style="list-style-type: none"> • Usunąć poszkodowanego z miejsca wycieku i zapewnić kontakt ze świeżym powietrzem. • Rozluźnić ciasną odzież, aby umożliwić swobodny oddech. • W razie potrzeby wykonać sztuczne oddychanie. • W razie utraty świadomości ułożyć poszkodowanego w pozycji ustalonej bocznej. • Kontakt z lekarzem w ośrodku zatruć.
Skóra	<ul style="list-style-type: none"> • Podrażnienie • Zaczerwienienie 	<ul style="list-style-type: none"> • Natychmiast przemyć skórę wodą z mydłem. • Kontakt z dermatologiem w ośrodku zatruć.
Oczy	<ul style="list-style-type: none"> • Ból • Podrażnienie • Zaczerwienienie • Łzawienie 	<ul style="list-style-type: none"> • Usunąć szkła kontaktowe (w przypadku stosowania). • Przepłukać oczy wodą lub zalecanym środkiem (min. 10 minut). • Kontakt z okulistą w ośrodku zatruć.
Układ pokarmowy	<ul style="list-style-type: none"> • Zamroczenie • Mdłości 	<ul style="list-style-type: none"> • Sprowokować wymioty. Przepłukać jamę ustną. • Podać 100 ml alkoholu etylowego (40%) i skontaktować się z ośrodkiem zatruć.

Metanol powinien być magazynowany w szczelnych zbiornikach w wentylowanym, suchym pomieszczeniu w temperaturze 15-25 °C chroniony przed promieniami słonecznymi. Dodatkowo musi być chroniony przed różnego rodzaju źródłami ciepła (>30 °C) i materiałami zapalnymi. Pojemniki, w których jest przechowywany powinien być wykonany ze szkła, stali lub stali nierdzewnej. Jeżeli pojemniki zostałyby narażone na wysoką temperaturę, powinny zostać schłodzone rozpyloną z odległości wodą.

W razie pożaru do ugaszenia należy stosować mgłę wodną, CO lub piany gaśnicze alkoholoodporne, a strażacy powinni być ubrani w odzież ochronną zgodną z normą EN 469 [83].

W aspekcie środowiskowym należy pamiętać, że opary metanolu są cięższe niż powietrze i mogą się rozprzestrzeniać zwiększając obszar narażenia. W przypadku wycieku należy zabezpieczyć studzienki ściekowe, aby zapobiec przedostaniu się metanolu do ścieków i wód. Rozlany metanol należy posypać chłonnym niepalnym materiałem np.: piaskiem (w celu oczyszczenia powierzchni), a następnie go zutylizować [81-84, 116-118].

6.1.6. Dobór katalizatora dla procesu produkcji metanolu

Najczęściej stosowanym katalizatorem w reaktorze w instalacji produkcji metanolu stosowany jest katalizator na bazie miedzi i cynku $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ [119-121], ale niestety charakteryzuje się on słabą aktywnością w niższych temperaturach.

Dobór odpowiedniego katalizatora nie jest zależny tylko od temperatury w reaktorze, ale także od ciśnienia, dlatego w [122] dobrano jako katalizator Pd/Zn, ponieważ charakteryzuje się on większą selektywnością do metanolu przy mniejszym ciśnieniu.

W [123] zastosowano jako katalizator $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ nie tylko w głównym reaktorze, ale także we wstępnym reformerze.

Wszystkie stosowane obecnie katalizatory wraz z parametrami, przy których osiągają optymalne wyniki zostały zaprezentowane w Tab. 6.8.

Tab. 6.8. Konwersja CO₂ w zależności od typu katalizatora [124]

Rodzaj reaktora	Rodzaj katalizatora	Temperatura [°C]	Ciśnienie [bar]	Stopień konwersji CO ₂ [%] *	Selektywność do metanolu, [%] **
Wpływ typu zastosowanego katalizatora					
Ze złożem stałym	Cu/Zn/Ga/SiO ₂	270	20	5,6	99,5
	Cu/Zn/Al/ZrO ₂	240	20	18,7	47,2
	LaCr _{0,5} Cu _{0,5} O ₃	250	20	10,4	90,8
	Pd/Zn/CNTs	250	20	6,3	99,6
	Cu/Ga/ZnO	270	20	6	88
	Cu/Ga/ZrO ₂	250	20	13,7	75,5
	Cu/Zn/ZrO ₂	220	20	12	71,1
	Au/Zn/ZrO ₂	220	80	1,5	100
	Th/ZrO ₂	170	50	25,9	72,9
	Cu/ZrO ₂	240	76	6,3	48,8
	Cu/B/Cr	170	50	25,9	72,9
Zr	170	50	25,9	72,9	
Wpływ parametrów pracy reaktora					
Ze złożem stałym	Cu/Zn/ZrO ₂	250	2	19,4	29,3
	Cu/Zn/ZrO ₃	240	2	17	56,2
	Cu/Zn/ZrO ₄	220	8	21	68

* $\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0}$ (gdzie c_0 – początkowe stężenie substratu, c – końcowe stężenie substratu)

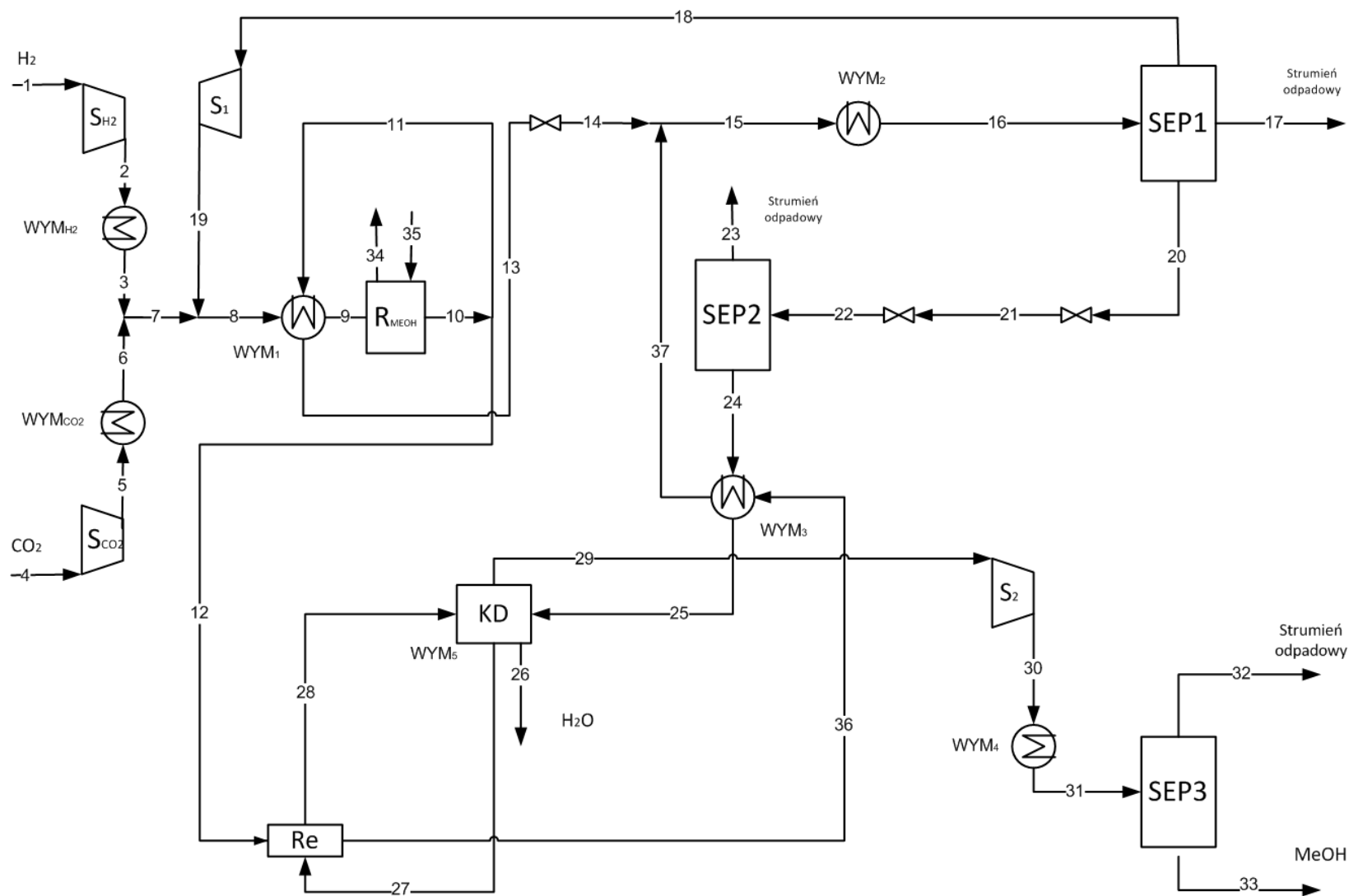
** $S_i = \frac{cp_i}{\sum cp_i}$ (gdzie cp_i – ilość jednego z produktów, $\sum cp_i$ – suma masy wszystkich produktów)

Przeprowadzony przegląd literaturowy pokazuje, że produkcja metanolu jest skuteczniejszym procesem w przypadku zastosowania wyższych ciśnień. Z tego względu proponowanym rozwiązaniem jest stosowanie katalizatora Cu/Zn/ZrO₄.

6.2. Schemat technologiczny instalacji

Na Rys. 6.2 zaprezentowana została instalacja produkcji odnawialnego metanolu w procesie uwodornienia. Do instalacji dostarczany jest strumień H_2 , który wynosi 1 kg/h. Wielkość strumienia dostarczanego CO_2 została obliczona na podstawie równania stechiometrycznego (6.1) i wynosi 7,27 kg/h.

Oba czynniki po sprężeniu do odpowiedniego ciśnienia są ze sobą mieszane w mieszalniku. Mieszanka technologiczna kolejno kierowana jest do wymiennika ciepła (WYM_1), gdzie podgrzewana jest do odpowiedniej temperatury (190, 200, 210°C), a następnie skierowana zostaje do reaktora metanolu (R_{MeOH}). Strumień rozdzielany jest na: czynnik (11), którego wysoka temperatura zostanie wykorzystana do podgrzania czynnika w WYM_1 i czynnik (12), który skierowany jest do reboilera (Re). Oba strumienie ponownie są mieszane i schładzane do temperatury 35°C w wymienniku WYM_2 . Następnie w separatorze (SEP1) czynnik jest odseparowywany od gazów resztkowych i tych, które przejdą ponownie przez proces w celu przereagowania do metanolu. Po ponownym usunięciu gazów resztkowych w separatorze (SEP₂) czynnik trafia do wymiennika (WYM_3), kolumny destylacyjnej (KD) i po usunięciu w niej wody jest sprężany w sprężarce (S_2) do 0,12 MPa. Po ponownym ochłodzeniu w (WYM_4) do temperatury 40 °C metanol jest oddzielany od strumienia odpadowego w separatorze (SEP₃). Założone wartości parametrów mediów w procesie zostały zaprezentowane w Tab. 6.9 w rozdziale 6.4.



Rys. 6.2. Schemat analizowanej instalacji produkcji odnawialnego metanolu (S – sprężarka, R – reaktor, SEP – separator, WYM – wymiennik ciepła, KD – kolumna destylacyjna, Re – reboiler)

Tab. 6.9. Założone wartości w instalacji produkcji metanolu

Wielkość	Symbol	Jednostka	Wartość
Strumień masowy H ₂	\dot{m}_1	kg/h	1
Temperatura H ₂	t_3	°C	164
Strumień masowy CO ₂	\dot{m}_6	kg/h	7,27
Temperatura CO ₂	t_6	°C	154
Temperatura czynnika na wylocie z WYM 1	t_9	°C	190, 200, 210
Temperatura czynnika na wylocie z WYM 2	t_{16}	°C	35
Temperatura czynnika na wylocie z WYM 3	t_{25}	°C	80
Temperatura czynnika na wylocie z WYM 4	t_{31}	°C	40
Temperatura pracy separatora SEP1	$t_{17} = t_{18} = t_{20}$	°C	35
Temperatura pracy separatora SEP2	$t_{23} = t_{24}$	°C	22
Temperatura pracy separatora SEP3	$t_{32} = t_{33}$	°C	40
Strata ciśnienia czynnika po stronie zimnej wymiennika WYM 1	ζ_{8-9}	MPa	0,23
Strata ciśnienia czynnika po stronie gorącej wymiennika WYM 1	ζ_{11-13}	MPa	0,03
Strata ciśnienia czynnika po stronie gorącej wymiennika WYM 2	ζ_{15-16}	MPa	0,02
Strata ciśnienia czynnika po stronie zimnej wymiennika WYM 3	ζ_{24-25}	MPa	0,01
Strata ciśnienia czynnika po stronie gorącej wymiennika WYM 4	ζ_{30-31}	MPa	0,02
Strata ciśnienie na zaworze dławiącym	ζ_{13-14}	MPa	0,05

Ciśnienie w punkcie 3 i 6 na Rys. 6.2 jest wyższe od ciśnienia panującego w reaktorze co zostało opisane w Tab 6.9 jako strata ζ_{8-9} i wynosi odpowiednio: 5,73; 6,23; 6,73; 7,23; 7,73; 8, 23 MPa.

6.3. Metodologia obliczeniowa

Ilość uzyskanego metanolu jest to iloczyn strumienia czynnika w punkcie 33 (na Rys. 6.2.) i udziału metanolu w tym punkcie:

$$\dot{m}_{CH_3OH} = \dot{m}_{33} \cdot \omega_{CH_3OH} \quad (6.5)$$

gdzie:

ω_{CH_3OH} – udział masowy metanolu w punkcie 33 na Rys. 6.2.

Uzysk względny definiowany jest jako stosunek ilości uzyskanego metanolu do ilości metanolu obliczonej w równaniu stechiometrycznym (6.1):

$$u_{wzgl} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH}}{\dot{m}_{CH_3OH_stech}} \quad (6.6)$$

Sprawność konwersji chemicznej zdefiniowana została jako stosunek energii chemicznej wyprodukowanego metanolu do energii chemicznej dostarczonego do instalacji wodoru, zgodnie z zależnością:

$$\eta_{k.chem} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH}}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}} \quad (6.7)$$

gdzie:

HHV (*ang. Higher Heating Value*) – ciepło spalania, kJ/kg

$HHV_{H_2} = 142327$ kJ/kg

$HHV_{CH_3OH} = 22341,21$ kJ/kg

$\dot{m}_{H_2} = 1$ kg/h = 0,0002778 kg/s

Sprawność instalacji produkcji definiowana jest jako stosunek energii chemicznej metanolu do sumy energii chemicznej dostarczanego wodoru i sumy potrzeb własnych poszczególnych komponentów stosowanych w instalacji:

$$\eta_{MG} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH}}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + \sum N} \quad (6.8)$$

N – moc potrzeb własnych stosowanych komponentów, kW

$$\sum N = N_{SCO_2} + N_{SH_2} + N_{S1} + N_{S2} \quad (6.9)$$

Gdzie:

N_{CO_2} , N_{H_2} , N_1 , N_2 – moc poszczególnych sprężarek, kW

Sprawność instalacji produkcji metanolu uwzględniająca transmisję energii definiowana jest poprzez uwzględnienie sprawności przesyłu energii elektrycznej η_{tr} (z elektrowni referencyjnej do instalacji produkcji metanolu) oraz sprawności generacji energii elektrycznej w elektrowni referencyjnej $\eta_{el.R}$:

$$\eta_{MG,\eta} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH}}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + \left(\frac{\sum N}{\eta_{tr} \cdot \eta_{el.R}}\right)} \quad (6.10)$$

gdzie:

$$\eta_{tr} = 0,95$$

$$\eta_{el.R} = 0,42$$

Wskaźnik emisji dwutlenku węgla jest to stosunek różnicy ilości CO_2 odprowadzonego z instalacji i dostarczanego do instalacji i ilości metanolu powstałego w procesie produkcji. Wskaźnik ten wyrażany jest jednostką kg_{CO_2}/kg_{CH_3OH} :

$$e = \frac{\dot{m}_{CO_2.out} - \dot{m}_{CO_2.in}}{\dot{m}_{CH_3OH}} \quad (6.11)$$

gdzie:

$\dot{m}_{CO_2.out}$ – ilość dwutlenku węgla wyprowadzana z instalacji, kg_{CO_2}/h

$\dot{m}_{CO_2.in}$ – ilość dwutlenku węgla doprowadzona do instalacji, kg_{CO_2}/h

gdzie:

$$\dot{m}_{CO_2.out} = \dot{m}_{CO_2.23} + \dot{m}_{CO_2.32} + \dot{m}_{CO_2.33} + \dot{m}_{CO_2.34} + \dot{m}_{CO_2.17} \quad (6.12)$$

$$\dot{m}_{CO_2.in} = \dot{m}_{CO_2.4} + \dot{m}_{CO_2.35} \quad (6.13)$$

Poszczególne punkty odnoszą się do oznaczeń na Rys. 6.2.

6.4. Założenia projektowe dla instalacji procesowej

Wodór dostarczany do instalacji produkcji odnawialnego metanolu pochodzi z procesu elektrolizy (Punkt 4), a dwutlenek węgla ze stacji CCS (ang. *Carbon Capture and Storage*).

Każdy z czynników musi zostać odpowiednio przygotowany, zanim zostanie wykorzystany do produkcji metanolu. Założone wartości do przeprowadzenia analiz termodynamicznych zostały zaprezentowane w Tab. 6.10.

Tab. 6.10. Założone parametry mediów w instalacji przygotowania H₂ i CO₂

Wielkość	Symbol	Jednostka	Wartość	
			H ₂	CO ₂
Strumień masowy czynnika	\dot{m}	kg/h	1	7,27
Ciśnienie czynnika na wlocie do instalacji	p_{wlot}	MPa	2,5	0,1
Temperatura czynnika na wlocie do instalacji	t_{wlot}	°C	25	25
Sprawność izentropowa sprężarki	$\eta_{i.S}$	-	0,88	0,88
Sprawność mechaniczna sprężarki	$\eta_{m.S}$	-	0,99	0,99
Sprawność elektryczna urządzenia napędzającego	$\eta_{el.motor}$	-	0,85	0,85
Sprawność mechaniczna urządzenia napędzającego	$\eta_{m.motor}$	-	0,998	0,998
Ilość sekcji sprężania	S	-	1	1

Ciśnienie na wylocie z instalacji przygotowania obu czynników wynosi odpowiednio: 5,73; 6,23; 6,73; 7,23; 7,73; 8, 23 MPa.

6.5. Badanie wpływu zmiany parametrów (temperatury i ciśnienia) w reaktorze na charakterystyki sprawności i uzysku z instalacji

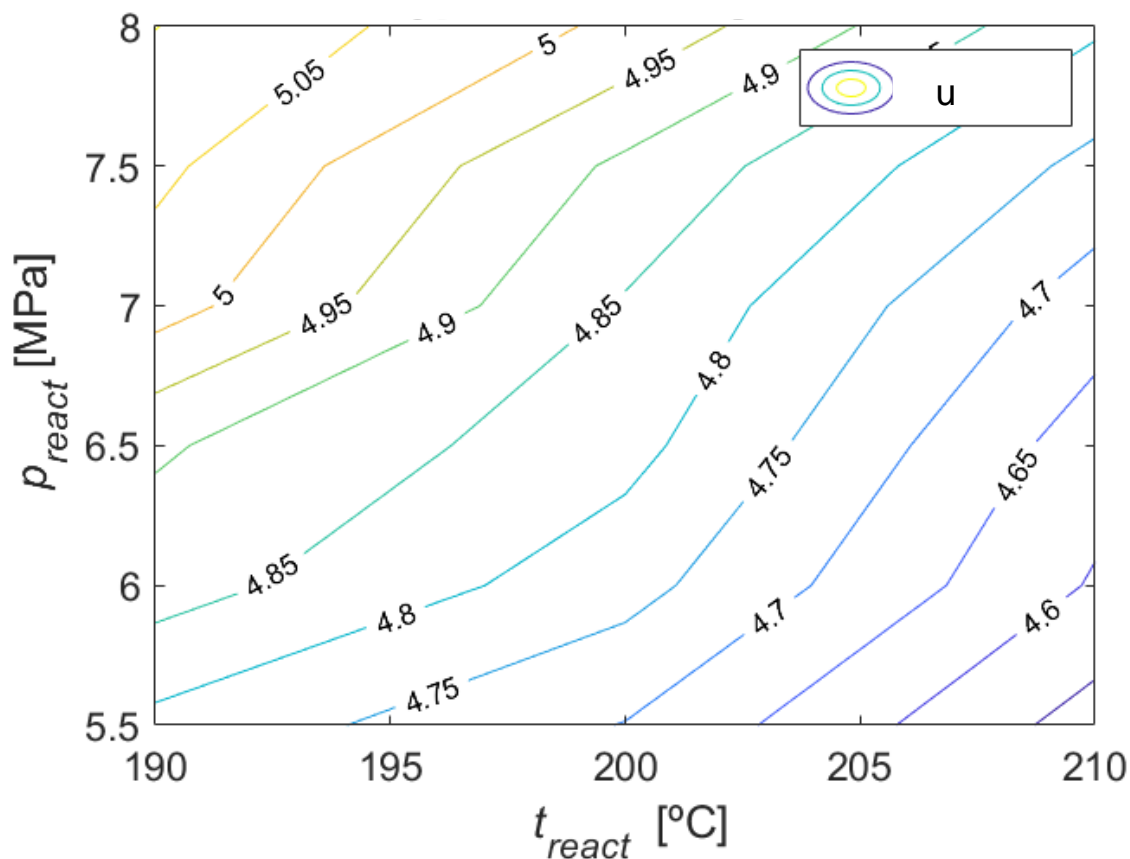
Wyniki symulacji przeprowadzonej w Aspen Plus zostały zaprezentowane w Tab. 6.11 dla 210 °C i 5,5 MPa w reaktorze.

Tab. 6.11. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji

	Wlk. Jedn.	Temp. °C	Ciś. MPa	Faza -	Str. Mas kg/h	Udział masowy				
						H ₂ -	CO ₂ -	CH ₃ OH -	H ₂ O -	CO -
1		25,0	2,50	Vapor	1,000	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2		119,0	5,73	Vapor	1,000	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3		164,0	5,73	Vapor	1,000	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4		25,0	0,10	Vapor	7,270	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
5		436,7	5,73	Vapor	7,270	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
6		154,0	5,73	Vapor	7,270	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
7		157,6	5,73	Vapor	8,270	0,12	0,88	0,00	0,00	0,00
8		63,5	5,73	Vapor	37,216	0,17	0,71	0,01	0,00	0,11
9		210,0	5,50	Vapor	37,216	0,17	0,71	0,01	0,00	0,11
10		281,3	5,44	Vapor	36,884	0,14	0,53	0,14	0,07	0,11
11		281,3	5,44	Vapor	22,130	0,14	0,53	0,14	0,07	0,11
12		281,3	5,44	Vapor	14,753	0,14	0,53	0,14	0,07	0,11
13		86,5	5,41	Mixed	22,130	0,14	0,53	0,14	0,07	0,11
14		86,8	5,36	Mixed	22,130	0,14	0,53	0,14	0,07	0,11
15		80,9	5,36	Mixed	36,884	0,14	0,53	0,14	0,07	0,11
16		35,0	5,34	Mixed	36,884	0,14	0,53	0,14	0,07	0,11
17		35,0	5,34	Vapor	0,329	0,18	0,66	0,01	0,00	0,14
18		35,0	5,34	Vapor	28,946	0,18	0,66	0,01	0,00	0,14
19		43,1	5,73	Vapor	28,946	0,18	0,66	0,01	0,00	0,14
20		35,0	5,34	Liquid	7,609	0,00	0,05	0,60	0,35	0,00
21		34,0	1,00	Mixed	7,609	0,00	0,05	0,60	0,35	0,00
22		29,0	0,12	Mixed	7,609	0,00	0,05	0,60	0,35	0,00
23		22,0	0,12	Vapor	0,373	0,02	0,88	0,07	0,01	0,02
24		22,0	0,12	Liquid	7,236	0,00	0,01	0,63	0,36	0,00
25		80,0	0,11	Mixed	7,236	0,00	0,01	0,63	0,36	0,00
26		102,1	0,11	Liquid	2,623	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
27		102,2	0,11	Liquid	102,227	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
28		102,1	0,11	Mixed	102,227	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00
29		66,6	0,11	Vapor	4,613	0,00	0,01	0,98	0,00	0,00
30		73,7	0,12	Vapor	4,613	0,00	0,01	0,98	0,00	0,00
31		40,0	0,10	Mixed	4,613	0,00	0,01	0,98	0,00	0,00
32		40,0	0,10	Vapor	0,037	0,00	0,70	0,30	0,00	0,00
33		40,0	0,10	Liquid	4,576	0,00	0,01	0,99	0,00	0,00
34		210,0	5,50	Vapor	0,333	0,17	0,71	0,01	0,00	0,11
35		210,0	5,50	Vapor	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
36		155,0	5,39	Vapor	14,753	0,14	0,53	0,14	0,07	0,11
37		71,2	5,36	Mixed	14,753	0,14	0,53	0,14	0,07	0,11

Kolejne szczegółowe wyniki analiz własnych zostały zaprezentowane w załącznikach do rozdziału 6.

Zmiana parametrów w reaktorze zachodzi w przedziale temperatur $t_9=190-210$ °C i ciśnień $p_9 = 5,5-8$ MPa. Wpływ zmiany na wartości poszczególnych parametrów został pokazany na Rys. 6.3-6.8.

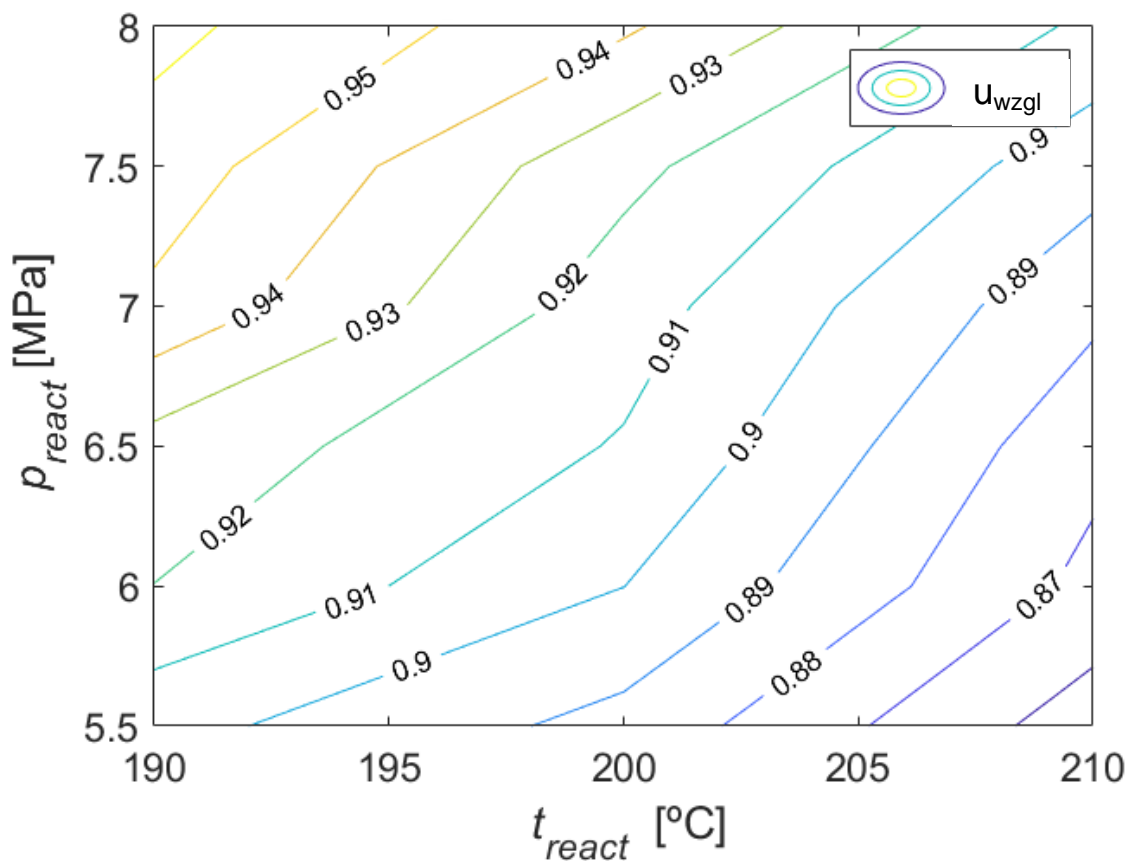


Rys. 6.3. Uzysk odnawialnego metanolu w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze

Ilość wyprodukowanego metanolu \dot{m}_{CH_3OH} (uzysk – zal. 6.5) rośnie wraz ze spadkiem temperatury t_9 i wzrostem ciśnienia p_9 w reaktorze. Obniżenie temperatury o 10 °C powoduje większy wzrost niż zmiana ciśnienia o 0,5 MPa.

Najwyższy uzysk instalacja osiąga dla 190 °C i 8 MPa, wynosi on 5,1010 kg_{CH₃OH}/kg_{H₂}.

W analizach założono, że do instalacji dostarczany jest 1 kg wodoru na godzinę, dlatego strumień masy wyprodukowanego metanolu jest równy uzyskowi.



Rys. 6.4. Uzysk względny z reaktora metanolu w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze

Uzysk względny z reaktora metanolu u_{wzgl} liczone zgodnie z (6.6) rośnie wraz ze spadkiem temperatury t_9 i wzrostem ciśnienia p_9 w reaktorze. Obniżenie temperatury o 10 °C powoduje większy wzrost niż zmiana ciśnienia o 0,5 MPa.

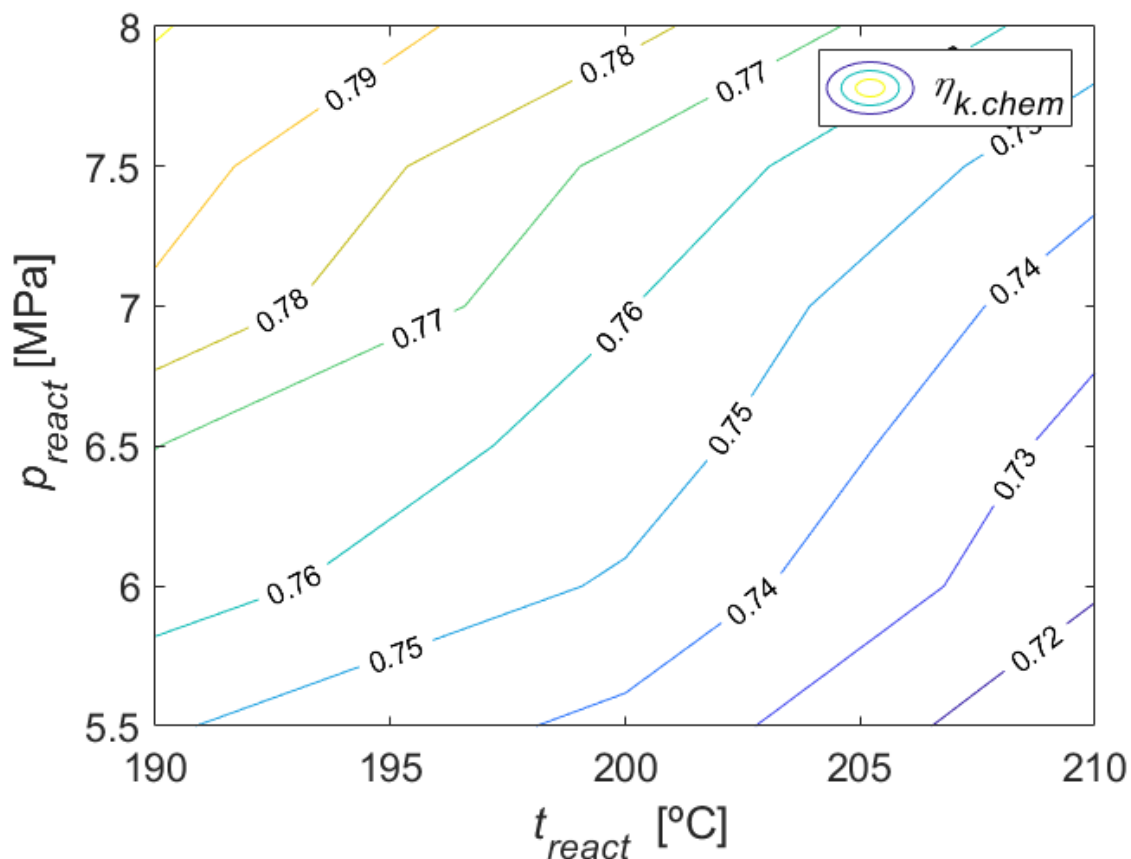
Sprawność reaktora metanolu osiąga najwyższy wynik dla 190 °C i 8 MPa i wynosi 0,9628.

W Tab. 6.12 zaprezentowane zostały dokładne wartości mocy potrzeb własnych dla wszystkich sprężarek oraz ich suma (zal. 6.9). Wartości te zostały przedstawione dla wszystkich analizowanych ciśnień p_9 i temperatur t_9 w reaktorze.

Tab. 6.12. Wartości zapotrzebowania na moc dla poszczególnych komponentów

ENERGO- CHŁONNOŚĆ	PARAMETRY PROCESU					
	5,5 MPa	6,0 MPa	6,5 MPa	7,0 MPa	7,5 MPa	8,0 MPa
	190 °C					
N_{S1}	0,181	0,160	0,144	0,130	0,117	0,107
N_{S2}	0,014	0,014	0,014	0,015	0,015	0,015
N_{SCO2}	0,893	0,920	0,944	0,968	0,990	1,010
N_{SH2}	0,401	0,447	0,490	0,531	0,571	0,608
ΣN	1,489	1,541	1,592	1,643	1,692	1,740
	200 °C					
N_{S1}	0,193	0,170	0,150	0,135	0,121	0,111
N_{S2}	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,015
N_{SCO2}	0,893	0,920	0,944	0,968	0,990	1,010
N_{SH2}	0,401	0,447	0,490	0,531	0,571	0,608
ΣN	1,501	1,551	1,598	1,648	1,697	1,744
	210 °C					
N_{S1}	0,205	0,177	0,159	0,140	0,127	0,115
N_{S2}	0,013	0,013	0,013	0,014	0,014	0,014
N_{SCO2}	0,893	0,920	0,944	0,968	0,990	1,010
N_{SH2}	0,401	0,447	0,490	0,531	0,571	0,608
ΣN	1,512	1,558	1,606	1,653	1,701	1,747

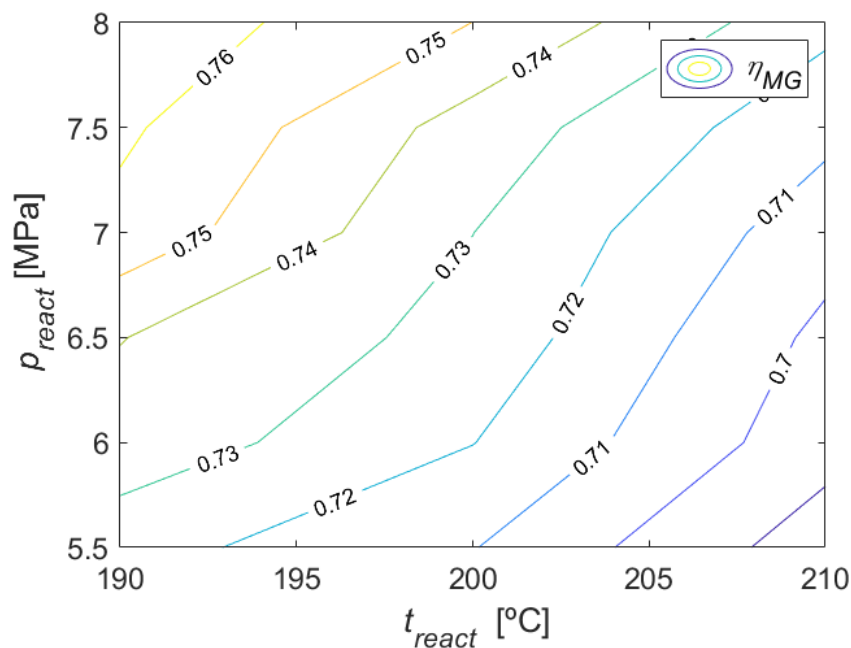
Największe zapotrzebowanie na moc generuje instalacja, w której panują najwyższe ciśnienia i temperatury. Wartości N_{SCO2} i N_{SH2} są zmienne w zależności od ciśnienia, ale stałe dla temperatur.



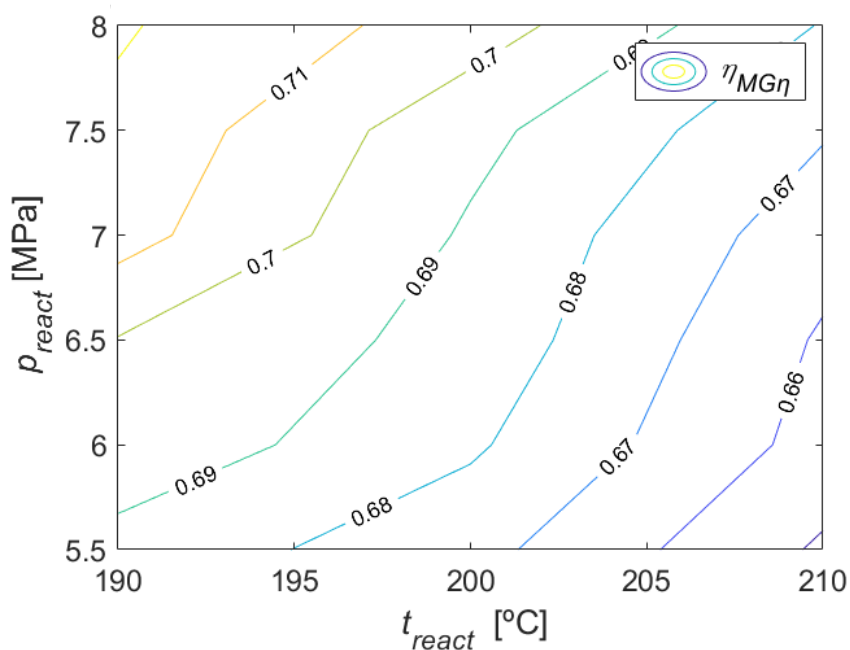
Rys. 6.5. Sprawność konwersji chemicznej w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze

Sprawność konwersji chemicznej instalacji produkcji odnawialnego metanolu $\eta_{k.chem}$ obliczona według (6.7) osiąga tym wyższe wartości im niższa temperatura t_9 i wyższe ciśnienie p_9 w reaktorze. Obniżenie temperatury o 10 °C powoduje około 3-krotnie większy wzrost niż zmiana ciśnienia o 0,5 MPa.

Sprawność konwersji chemicznej analizowanej instalacji osiąga najwyższy wynik dla 190 °C i 8 MPa i wynosi 0,8006.

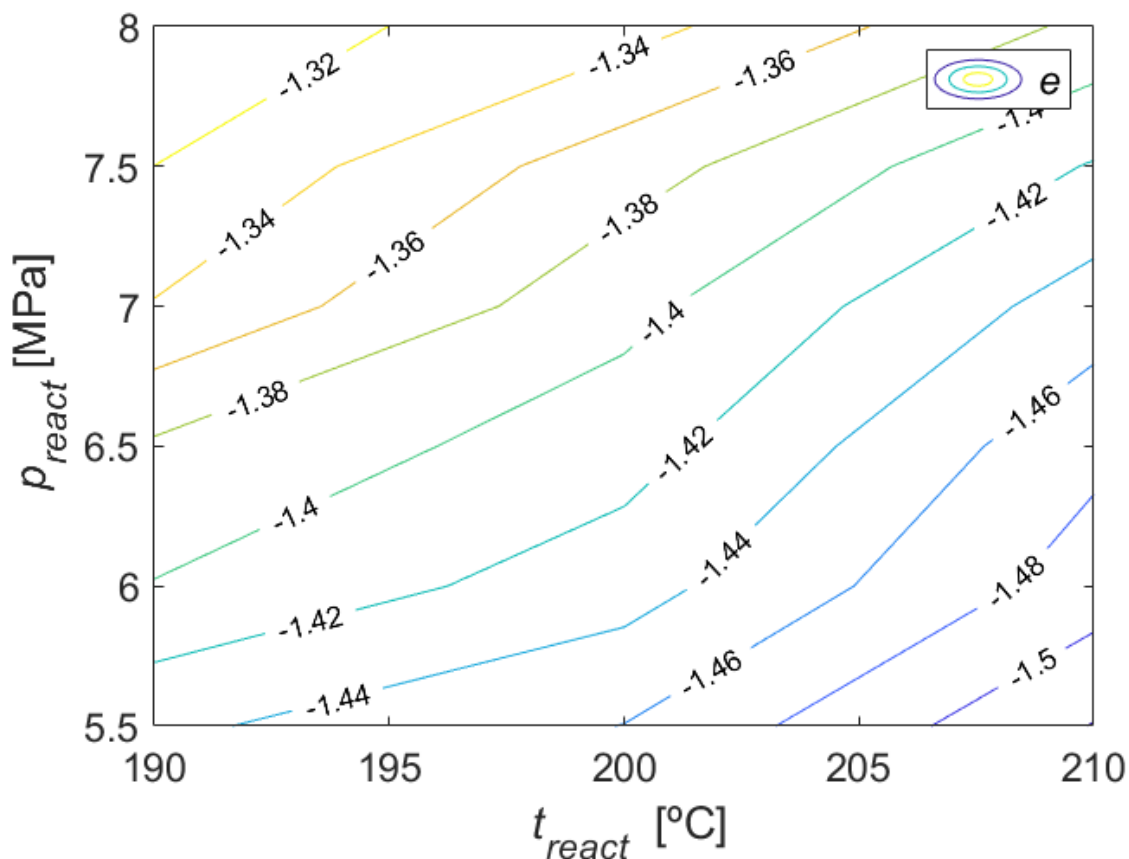


Rys. 6.6. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze



Rys. 6.7. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu wraz z uwzględnieniem transmisji energii w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze

Sprawności instalacji metanolu η_{MG} (zal. 6.8) i $\eta_{MG,\eta}$ (zal. 6.10) rosną wraz ze spadkiem temperatury t_9 i wzrostem ciśnienia p_9 w reaktorze. Najwyższe wartości osiągają dla 190 °C i 8 MPa (odpowiednio: 0,7669 i 0,7211).



Rys. 6.8. Wskaźnik jednostkowej emisji CO_2 e [$\text{kg}_{\text{CO}_2} / \text{kg}_{\text{CH}_3\text{OH}}$] w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze

Ilość pochłanianego CO_2 (obliczony zgodnie z zal. 6.11) w procesie osiąga najniższe wartości dla niskich ciśnień i wysokich temperatur. Najwięcej dwutlenku węgla zostało pochłonięte dla 210 °C i 5,5 MPa w reaktorze ($-1,52 \text{ kg}_{\text{CO}_2} / \text{kg}_{\text{CH}_3\text{OH}}$).

6.6. Wprowadzenie systemu ORC w celu zwiększenia sprawności

Moduły ORC (ang. *Organic Rankine Cycle*) stosowane są na świecie w różnego rodzaju jednostkach energetycznych, których podział i charakterystyka zostały zaprezentowane w Tab. 6.13.

Tab. 6.13. Jednostki wytwarzania energii, w których stosowane są moduły ORC celem zwiększenia sprawności

Rodzaj jednostki	Charakterystyka
Elektrownie na biomasę	Zastosowanie ORC pozwala na produkcję energii elektrycznej przy niższych ciśnieniach roboczych co wpływa na obniżenie kosztów inwestycyjnych
Elektrownie geotermalne	Zakres temperatur źródeł geotermalnych wynosi 50 - 350 °C, co pozwala na generację energii elektrycznej w ORC
Elektrownie słoneczne	Wytwarzanie mocy przy niskiej temperaturze i mocy kolektora
Inne jednostki, które generują ciepło odpadowe	Odzysk ciepła odpadowego, np.: z gorących spalin

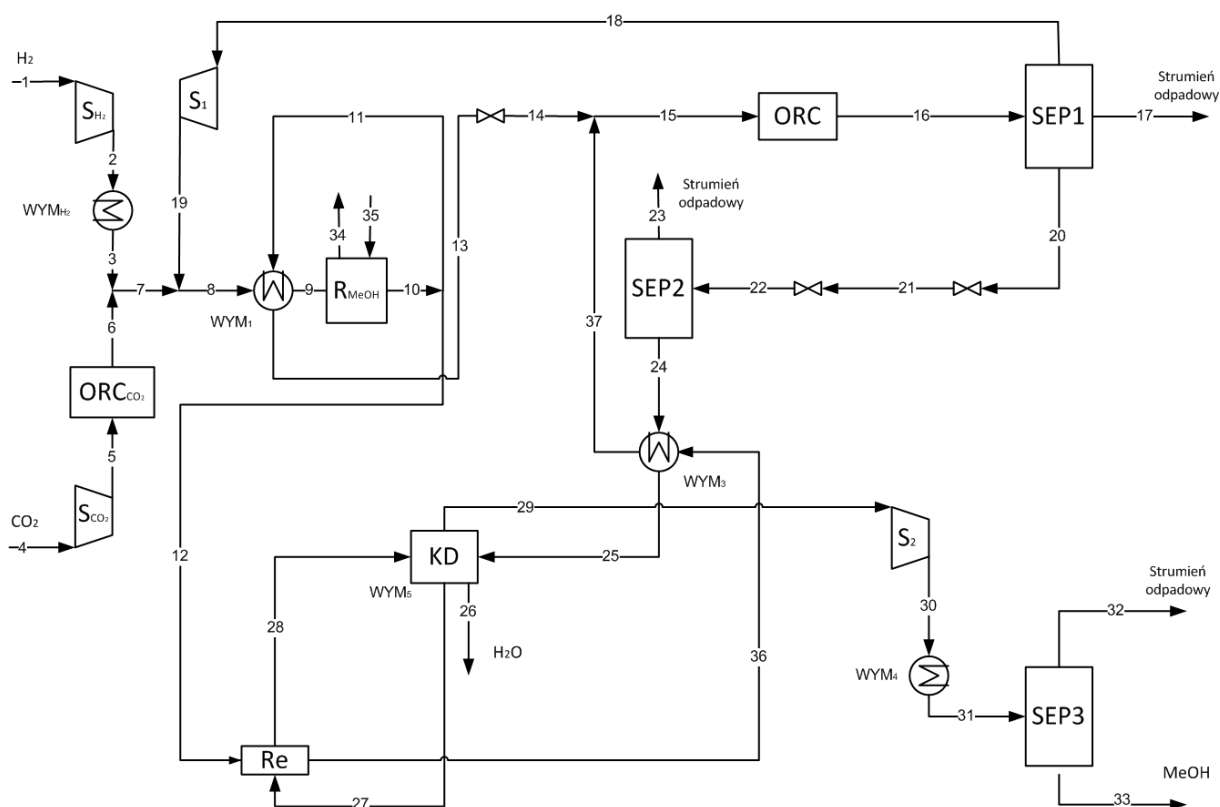
Tak jak w każdej technologii istnieją różne rodzaje modułów ORC [131]:

- RORC (ang. *Regenerative Organic Rankine Cycle*) - regeneracyjny organiczny obieg Rankine'a – wykorzystuje wewnętrzny wymiennik ciepła IHE (ang. *Internal Heat Exchanger*) do odzyskania większej ilości ciepła i służy do podgrzania czynnika roboczego przed parownikiem.
- CORC2 (ang. *Cascaded Organic Rankine Cycle with Two Heat Sources*) - kaskadowy organiczny obieg Rankine'a z dwoma źródłami ciepła.
- CORC3 (ang. *Cascaded Organic Rankine Cycle with Three Different Heat Sources*) - kaskadowy organiczny obieg Rankine'a z trzema różnymi źródłami ciepła.
- CORCE (ang. *Cascaded Organic Rankine Cycle with an Economizer*) - kaskadowy organiczny obieg Rankine'a z ekonomizerem – składa się z dwóch pętli (wysokiej i niskiej temperatury), które połączone są wymiennikiem ciepła.

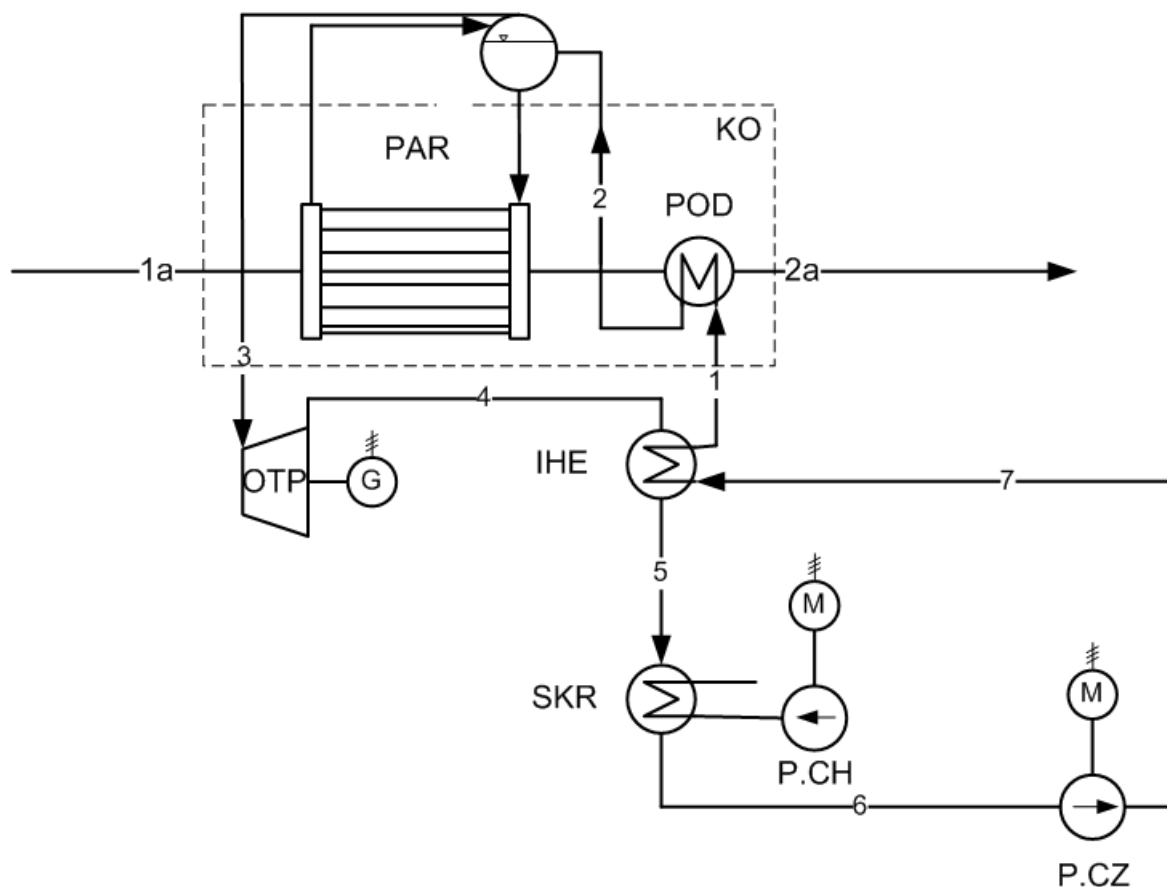
Z termodynamicznego punktu widzenia, niepotrzebne ciepło w analizowanej instalacji, należy wykorzystać do podgrzania jakiegoś czynnika, w celu zwiększenia sprawności instalacji. To przyczyni się bezpośrednio do znacznego rozwoju energetyki odnawialnej na świecie.

Proponowanym rozwiązaniem jest zastąpienie wymienników ciepła modułami ORC, które wykorzystają ciepło odpadowe w kotle odzyskowym (KO) do produkcji energii bezemisyjnej (ponieważ nie jest spalany żaden czynnik do podgrzania medium obiegowego).

Analizowana instalacja produkcji metanolu wymienia ciepło (oddaje lub pobiera) w kilku miejscach, ale z uwagi na parametry czynnika tylko w dwóch miejscach zostanie zastosowany system ORC, co zostało zaprezentowane na Rys. 6.9.



Rys. 6.9. Instalacja produkcji metanolu z zastosowaniem dwóch systemów ORC (S – sprężarka, R – reaktor, SEP – separator, WYM – wymiennik ciepła, KD – kolumna destylacyjna, Re – reboiler, ORC – moduł Organic Rankine Cycle)



Rys. 6.10. Schemat modułu ORC, który zastępuje wymienniki ciepła w instalacji zaprezentowanej na Rys. 6.9 (KO – kocioł odzyskowy, IHE – wymiennik ciepła, SKR – skraplacz, P.CH – pompa wody chłodzącej, P.CZ – pompa czynnika obiegowego, OTP – turbina, G – generator, M – motor)

Wartości w punktach 1a i 2a odpowiadają wartościom w punktach 5 i 6, a także 15 i 16 na Rys. 6.9. Medium w punkcie 3 odebrał ciepło od czynnika gorącego (1a) w kotle odzyskowym KO. Ciśnienie jest wykorzystywane w turbinie OTP, która napędza generator G do produkcji energii energetycznej. Następnie czynnik schładzany jest w wymienniku ciepła IHE i skraplany SKR i ostatecznie w punkcie 6 uzyskuje temperaturę 25 °C.

Założono, że ciśnienie za turbiną p_4 to ciśnienie nasycenia dla temperatury czynnika t_6 ($p_4 = p_s(t_6)$).

Sprawność modułu ORC netto jest wyrażona jako iloraz mocy elektrycznej ORC ($N_{el.ORG.n}$) i strumienia ciepła doprowadzonego do KO (\dot{Q}_d) zgodnie z zależnością:

$$\eta_{el.ORG.n} = \frac{N_{el.ORG.n}}{\dot{Q}_d} \quad [-] \quad (6.14)$$

gdzie:

$N_{el.ORG.n}$ – Moc elektryczna ORC netto, kW

\dot{Q}_d – Ilość ciepła doprowadzonego do KO, kW

Ilość ciepła doprowadzonego do KO jest wyrażona jako iloczyn strumienia czynnika doprowadzonego (\dot{m}_{1a}) i jego entalpi w tym punkcie (h_{1a}) według zależności:

$$\dot{Q}_d = \dot{m}_{1a} \cdot h_{1a} \quad [kW] \quad (6.15)$$

gdzie:

\dot{m}_{1a} – str. czynnika doprowadzonego do KO (str. w pkt 5 i 15 na Rys. 6.9), kg/s

h_{1a} – entalpia czynnika doprowadzonego do KO, kJ/kg

Moc elektryczna ORC netto została zdefiniowana jako moc elektryczna produkowana w układzie pomniejszona o moc potrzeb własnych komponentów zawartych w module:

$$N_{el.ORG.n} = N_{el.OTP} - N_{el.P.CH} - N_{el.P.CZ} \quad [W] \quad (6.16)$$

gdzie:

$N_{el.P.CH}$ – moc elektryczna pompy wody chłodzącej, W

$N_{el.P.CZ}$ – moc elektryczna pompy czynnika obiegowego, W

Sprawność instalacji produkcji z zastosowaniem modułu ORC definiowana jest jako stosunek sumy energii chemicznej metanolu i mocy elektrycznej ORC netto do sumy energii chemicznej dostarczanego wodoru i sumy potrzeb własnych poszczególnych komponentów stosowanych w instalacji. Ta zależność została wyznaczona dzięki zależnościom (6.8) i (6.9) przy dodatkowym uwzględnieniu mocy elektrycznej ORC netto:

$$\eta_{MG_ORC} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH} + N_{el.ORG.n}}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + \sum N} \quad [-] \quad (6.17)$$

Sprawność instalacji z zastosowaniem systemu ORC uwzględniająca transmisję energii definiowana jest jako poprzez uwzględnienie mocy elektrycznej ORC netto, sprawności przesyłu energii elektrycznej η_{tr} (z elektrowni referencyjnej do instalacji produkcji metanolu) oraz sprawności generacji energii elektrycznej w elektrowni referencyjnej $\eta_{el.R}$. Ta zależność została wyznaczona dzięki zależnościom (6.0) i (6.10) przy dodatkowym uwzględnieniu mocy elektrycznej ORC netto:

$$\eta_{MG,\eta_{ORC}} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH} + N_{el.ORG,n}}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + \left(\frac{\sum N}{\eta_{tr} \cdot \eta_{el.R}}\right)} \quad [-] \quad (6.18)$$

Wartości założone do wykonania analiz zostały przedstawione w Tab. 6.14.

Tab. 6.14. Założenia dla zastosowania modułu ORC

Parametr	Symbol	Jednostka	Moduł ORC _{CO2}	Moduł ORC
Temp. na wlocie do KO	t_{1a}	°C	*	*
Temp. na wylocie z KO	t_{2a}	°C	164	35
Temperatura wody chłodzącej	t_{CH}	°C	15	15
Sprawność wewnętrzna OTP	$\eta_{in.OTP}$	-	0,84	0,84
Sprawność mechaniczna OTP	$\eta_{m.OTP}$	-	0,98	0,98
Sprawność generatora	η_G	-	0,98	0,98
Sprawność wnętrza pompy czynnika obiegowego	$\eta_{in.P.CZ}$	-	0,83	0,83
Sprawność mechaniczna pompy czynnika obiegowego	$\eta_{m.P.CZ}$	-	0,98	0,98
Sprawność wnętrza pompy wody chłodzącej	$\eta_{in.P.CH}$	-	0,83	0,83
Sprawność mechaniczna pompy wody chłodzącej	$\eta_{m.P.CH}$	-	0,98	0,98
Niedogrzew temperatury czynnika po zimnej stronie parowacza	ΔT_{ap}	K	5	5
Min. spiętrzenie temp w KO	ΔT_{pp}	K	5	5
Różnica temperatur w wymienniku regeneracyjnym	ΔT_{IHE}	K	5	5
Różnica temperatur w skraplaczu	ΔT_{SKR}	K	10	10

*poszczególne temperatury w zależności od przypadku

Badania literaturowe pokazują, że nie możliwe jest wyznaczenie jednego czynnika stosowanego w obiegu modułu ORC, który gwarantuje najwyższe osiągnięte moce i sprawności. Dobór tego czynnika do analizowanego układu jest zależny od:

- Jego wpływu na środowisko, który określa wskaźnik GWP (ang. *Global Warming Potential*) wyrażający wpływ 1 kg analizowanego czynnika na pogłębienie ocieplenia klimatycznego w odniesieniu do 1 kg CO₂ (gdzie GWPCO₂ = 1) w okresie jednego wieku [129]
- Punkt krytyczny – temperatura, ciśnienie
- Ciepło właściwe

W analizowanej instalacji brane pod uwagę są trzy czynniki amoniak, heptan i metanol, a ich właściwości, które mają wpływ na uzyski ORC zostały zaprezentowane w Tab. 6.15.

Tab. 6.15. Porównanie parametrów charakterystycznych dla amoniaku, heptanu i metanolu

Własność	Symbol	Jednostka	CZYNNIK		
			Amoniak	Heptan	Metanol
Wskaźnik GWP	GWP	-	0	0,92	1
Ciśnienie kryt.	p_{kryt}	MPa	111,3	2,74	8,09
Temperatura kryt.	t_{kryt}	°C	132,4	267	239,4
Ciepło właściwe	c_w	J/gK	2,16	1,66	2,55
Źródło	-	-	[134]	[135]	[81-84, 130]

Na podstawie zamodelowanego modelu (Rys. 6.10), powyższej metodologii i założonych w Tab. 6.14 wartości, obliczono moce modułu ORC netto (które zastępują wymienniki WYM_{CO2} i WYM₂) dla 210 °C i 5,5 MPa w reaktorze. Analizowane zostały trzy przypadki, w których czynnikiem obiegowym był amoniak, heptan i metanol. Osiągnięte moce zostały zaprezentowane w Tab. 6.16. Przykładowe wartości ciśnień i temperatur w poszczególnych punktach modułu ORC zostały zaprezentowane w Tab. 6.17 i Tab. 6.18.

Tab. 6.16. Porównanie wartości $N_{el. ORC.n}$ w zależności od czynnika obiegowego

WYMIENNIK	JEDNOSTKA	CZYNNIK		
		AMONIAK	HEPTAN	METANOL
ORC _{CO2}	kW	0,136	0,152	0,072
ORC _{WYM2}	kW	0,049	0,051	0,034

Ze względu na osiągnięte wartości $N_{el. ORC.n}$ w dalszych analizach stosowanym czynnikiem obiegowym będzie **heptan**.

Tab. 6.17. Wartości charakterystycznych parametrów w poszczególnych punktach w instalacji ORC_{CO2} dla 210 °C i 5,5 MPa w reaktorze w podstawowej instalacji dla wymiennika WYM_{CO2}

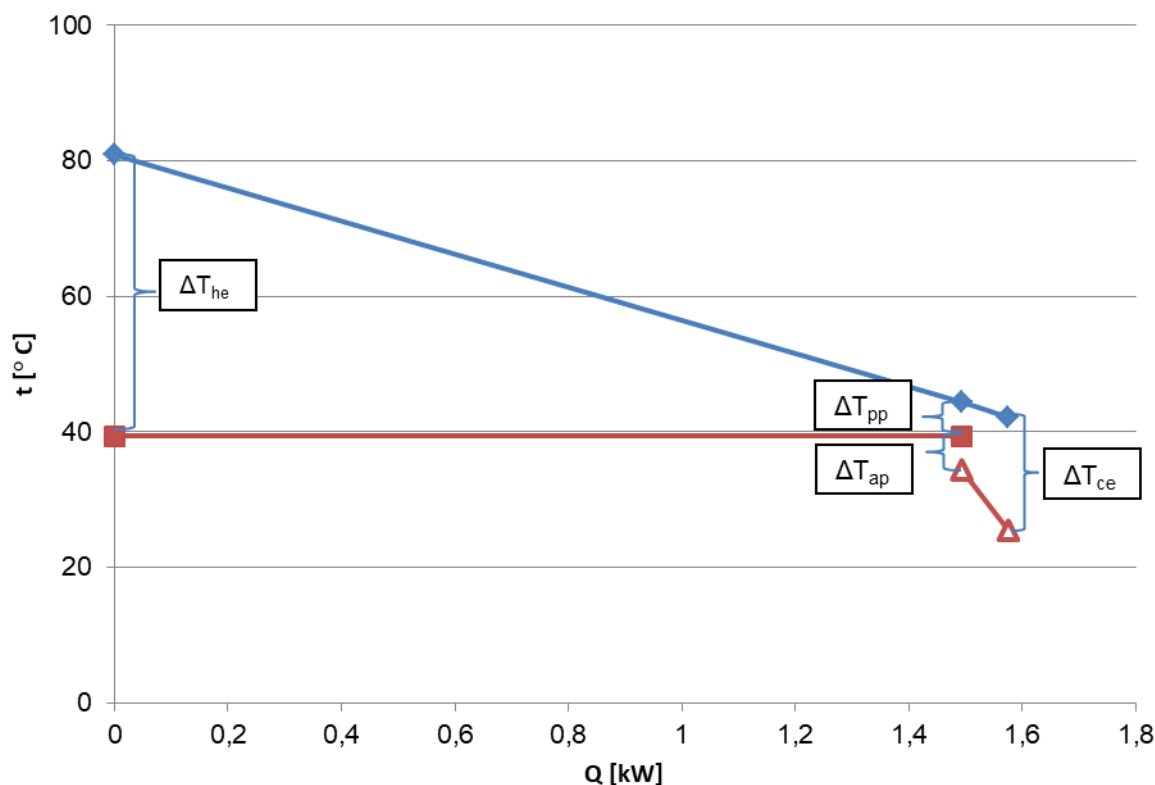
Lp.	\dot{m} [kg/h]	p [MPa]	t [°C]	Czynnik
1 a	7,27	5,73	436,7	CO ₂
2 a	7,27	5,73	164,0	CO ₂
1	4,06	1,05	98,2	Heptan
2	4,06	1,05	199,2	Heptan
3	4,06	1,05	204,2	Heptan
4	4,06	0,006	122,9	Heptan
5	4,06	0,006	30,4	Heptan
6	4,06	0,006	25,0	Heptan
7	4,06	1,05	25,4	Heptan

Tab. 6.18. Wartości charakterystycznych parametrów w poszczególnych punktach w instalacji ORC_{WYM2} dla 210 °C i 5,5 MPa w reaktorze w podstawowej instalacji dla wymiennika WYM₂

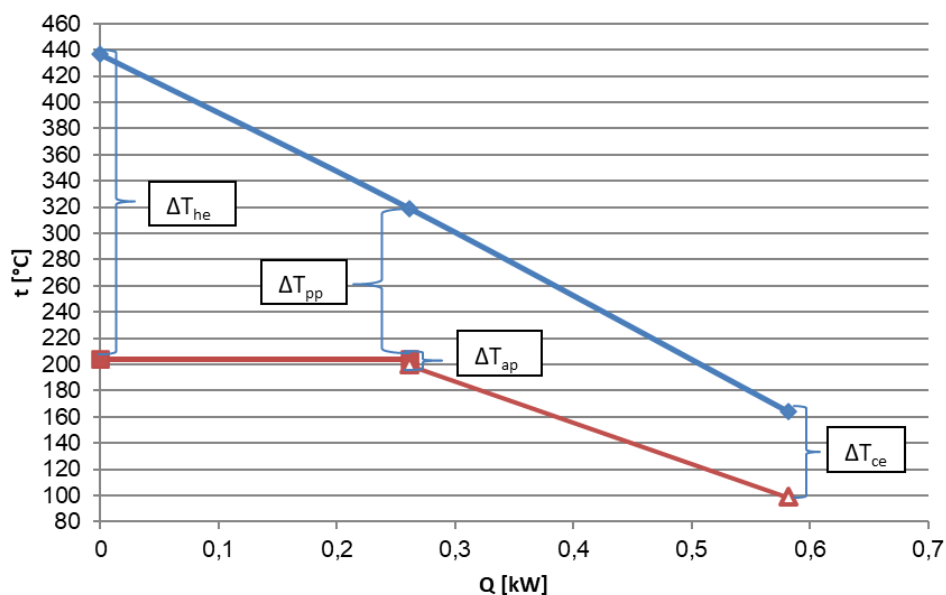
Lp.	\dot{m} [kg/h]	p [MPa]	t [°C]	Czynnik
1 a	36,73	5,36	80,89	*
2 a	36,73	5,36	42,08	*
1	14,63	0,012	25,44	Heptan
2	14,63	0,012	34,37	Heptan
3	14,63	0,012	39,37	Heptan
4	14,63	0,006	30,58	Heptan
5	14,63	0,006	30,00	Heptan
6	14,63	0,006	25,00	Heptan
7	14,63	0,012	25,01	Heptan

*-mieszanka o udziale mas.: 0,53 CO₂; 0,14 CH₃OH; 0,14 H₂; 0,07 H₂O; 0,11 CO

Przedstawione powyżej wartości zostały zaprezentowane także w układzie t-Q na Rys. 6.11 i 6.12, a także w układzie t-s na Rys. 6.13 i 6.14.

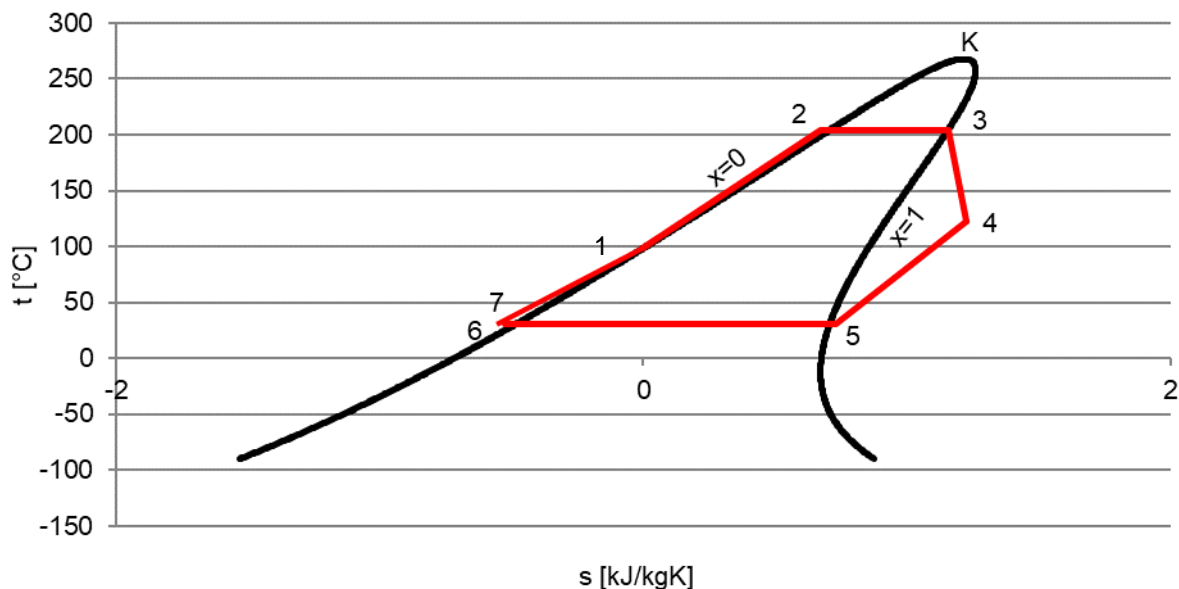


Rys. 6.11. Moduł ORC_{CO_2} w układzie t-Q z zaznaczonymi ΔT_{ap} , ΔT_{pp} , ΔT_{ce} (różnica temperatur na zimnym końcu kotła), ΔT_{he} (różnica temperatur na gorącym końcu kotła)

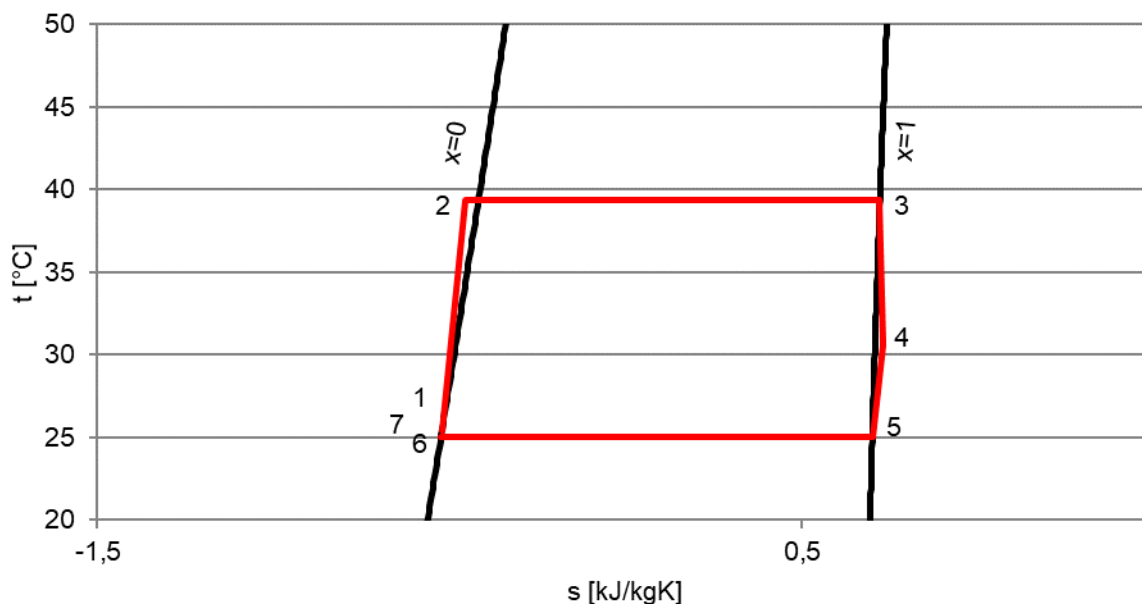


Rys. 6.12. Moduł ORC_{WYM2} w układzie t-Q z zaznaczonymi ΔT_{ap} , ΔT_{pp} , ΔT_{ce} (różnica temperatur na zimnym końcu kotła), ΔT_{he} (różnica temperatur na gorącym końcu kotła)

Na Rys. 6.11 i 6.12 zaprezentowane zostały rozkłady temperatur z zaznaczonymi różnicami na zimnym i gorącym końcu kotła. W obu przypadkach zauważalny jest ten sam trend przebiegu zależności, ale w module ORC_{CO_2} wartości temperatur są zauważalnie niższe niż w przypadku ORC_{WYM_2} .



Rys. 6.13. Moduł ORC_{CO_2} w układzie t-s



Rys. 6.14. Moduł ORC_{WYM_2} w układzie t-s

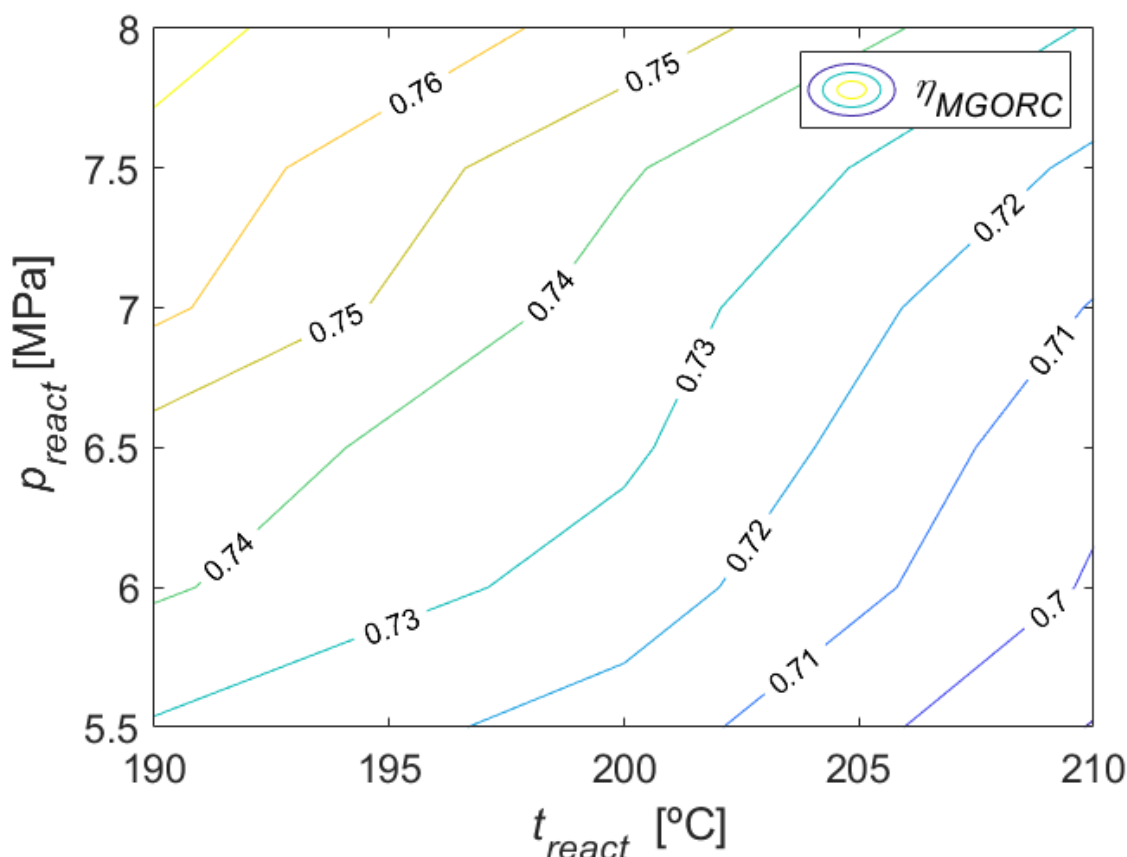
Na Rys. 6.13 i 6.14 zaprezentowano pracę czynnika obiegowego (heptanu) w całym układzie ORC z zaznaczonymi punktami instalacji zgodnie z Rys. 6.10

Do wyznaczenia sprawności modułu ORC $\eta_{el. ORC.n}$, zgodnie z zależnością 6.14, znane muszą być wartości ciepła doprowadzonego \dot{Q}_d i wartość mocy elektrycznej netto $N_{el. ORC.n}$, która uwzględnia wartości mocy $N_{el. OTP}$, $N_{el. P.CH}$, $N_{el. P.CZ}$. Poszczególne wartości dla wszystkie przypadków zostały zaprezentowane w Tab. 6.19.

Tab. 6.19 Wartości doprowadzonego ciepła do poszczególnych modułów ORC i mocy elektrycznej netto

Q_d $N_{el.}$	Jedn.	PARAMETRY PROCESU [MPa]					
		5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
ORC_{WYM2} dla 190 °C							
Q_d	kW	1,1102	1,0693	1,0752	1,0344	0,9980	0,9726
$N_{el. OTP}$	kW	0,0626	0,0634	0,0660	0,0664	0,0666	0,0669
$N_{el. P.CH}$	kW	0,0052	0,0052	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055
$N_{el. P.CZ}$	kW	5,75E-05	5,82E-05	6,06E-05	6,10E-05	6,11E-05	6,15E-05
$N_{el. ORC.n}$	kW	0,0574	0,0581	0,0605	0,0609	0,0610	0,0614
ORC_{WYM2} dla 200 °C							
Q_d	kW	1,1130	1,0702	0,9939	0,9921	0,9568	0,9277
$N_{el. OTP}$	kW	0,0606	0,0614	0,0599	0,0623	0,0625	0,0628
$N_{el. P.CH}$	kW	0,0050	0,0051	0,0049	0,0051	0,0052	0,0052
$N_{el. P.CZ}$	kW	5,57E-05	5,63E-05	5,50E-05	5,72E-05	5,74E-05	5,76E-05
$N_{el. ORC.n}$	kW	0,0556	0,0562	0,0549	0,0571	0,0573	0,0576
ORC_{WYM2} dla 210 °C							
Q_d	kW	1,0914	1,0186	1,0017	0,9430	0,9124	0,8670
$N_{el. OTP}$	kW	0,0560	0,0567	0,0574	0,0578	0,0583	0,0581
$N_{el. P.CH}$	kW	0,0046	0,0047	0,0047	0,0048	0,0048	0,0048
$N_{el. P.CZ}$	kW	5,15E-05	5,20E-05	5,27E-05	5,31E-05	5,35E-05	5,33E-05
$N_{el. ORC.n}$	kW	0,0514	0,0519	0,0526	0,0530	0,0534	0,0532
ORC_{CO2} dla każdej temperatury							
Q_d	kW	1,0914	1,0186	1,0017	0,9430	0,9124	0,8670
$N_{el. OTP}$	kW	0,0560	0,0567	0,0574	0,0578	0,0583	0,0581
$N_{el. P.CH}$	kW	0,0046	0,0047	0,0047	0,0048	0,0048	0,0048
$N_{el. P.CZ}$	kW	5,15E-05	5,20E-05	5,27E-05	5,31E-05	5,35E-05	5,33E-05
$N_{el. ORC.n}$	kW	0,0514	0,0519	0,0526	0,0530	0,0534	0,0532

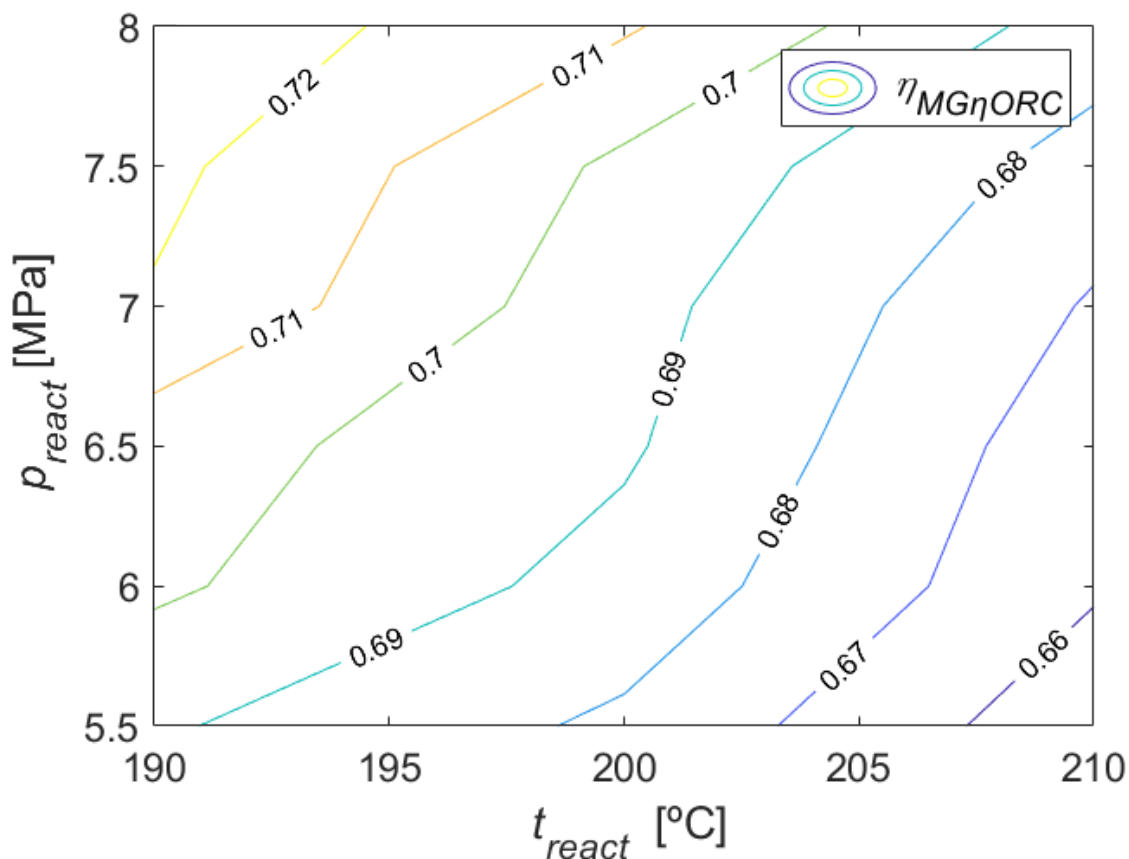
Wartości sprawności opisujących pracę instalacji z zastosowaniem modułów ORC (η_{MG_ORC} (zal. 6.17) i η_{MG,η_ORC} (zal. 6.18)) zostały zaprezentowane kolejno na Rys. 6.15 i 6.16.



Rys. 6.15. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu wraz z układem ORC w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze

Wykorzystanie energii cieplnej odprowadzanej z układu wpłynęło na wzrost sprawności całej instalacji. Z uwagi na stosunkowo niskie wartości strumieni ciepła wzrost sprawności względem wyników z podstawowej instalacji, które zostały zaprezentowane na Rys. 6.6 jest niewielki i wynosi około 0,5-0,7 p.p.

Wyniki obliczeń nadal zachowują te same tendencje (Rys. 6.6), tzn.: instalacja produkcji metanolu osiąga tym wyższe wartości sprawności im niższa temperatura i wyższe ciśnienie w reaktorze (pkt. 9 na Rys. 6.2). Najwyższą wartość sprawności η_{MG_ORC} instalacja osiągnęła dla 190 °C i 8 MPa, która wyniosła 0,7734.



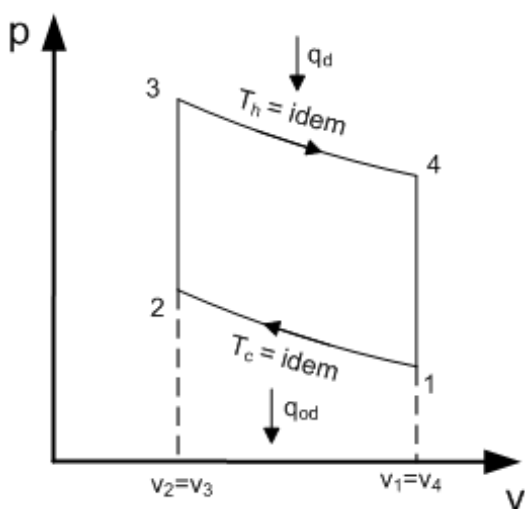
Rys. 6.16. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu z uwzględnieniem transmisji energii wraz z układem ORC w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze

Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu z uwzględnieniem transmisji energii $\eta_{MG.\eta_{ORC}}$ (Rys. 6.16) wraz z układem ORC zachowuje taką samą jak w podstawowej instalacji (Rys. 6.7) przewidywaną tendencję. Zastosowanie modułów ORC w miejscu dwóch wymiennik poskutkowało zwiększenie sprawności o około 0,5-0,6 p.p. i dzięki temu ostatecznie instalacja osiągnęła najwyższy wynik równy 0,7272 dla 190 °C i 8 MPa w reaktorze.

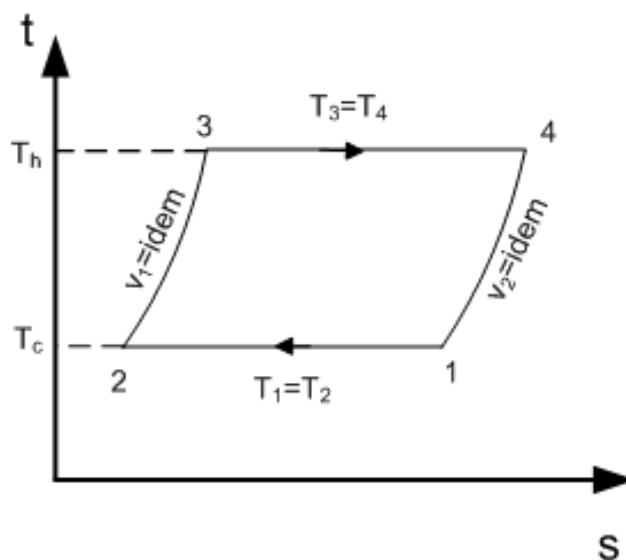
6.7. Wprowadzenie silnika Stirlinga w celu zwiększenia sprawności

Ciepło oddawane w instalacji może być wykorzystane także przy pomocy silnika cieplnego – silnika Stirlinga, który zmieni energię cieplną w mechaniczną. Do silnika dostarczane jest ciepło z zewnątrz – w tym wypadku z instalacji produkcji metanolu. Silnik Stirlinga, którego obieg teoretyczny został zaprezentowany na Rys. 6.17 i 6.18 charakteryzuje się [127]:

- bezgłośnością działania dzięki ciągłej pracy,
- koniecznością stosowania dużych powierzchni wymiany ciepła – z tego względu nie są stosowane w przemyśle motoryzacyjnym,
- brakiem potrzeby stosowania dużych kół zamachowych,
- znacznie wyższą wydajnością w porównaniu do silników spalinowych – do 40%,
- wysokim kosztem budowy.



Rys. 6.17. Obieg teoretyczny Stirlinga w układzie p-V [132]



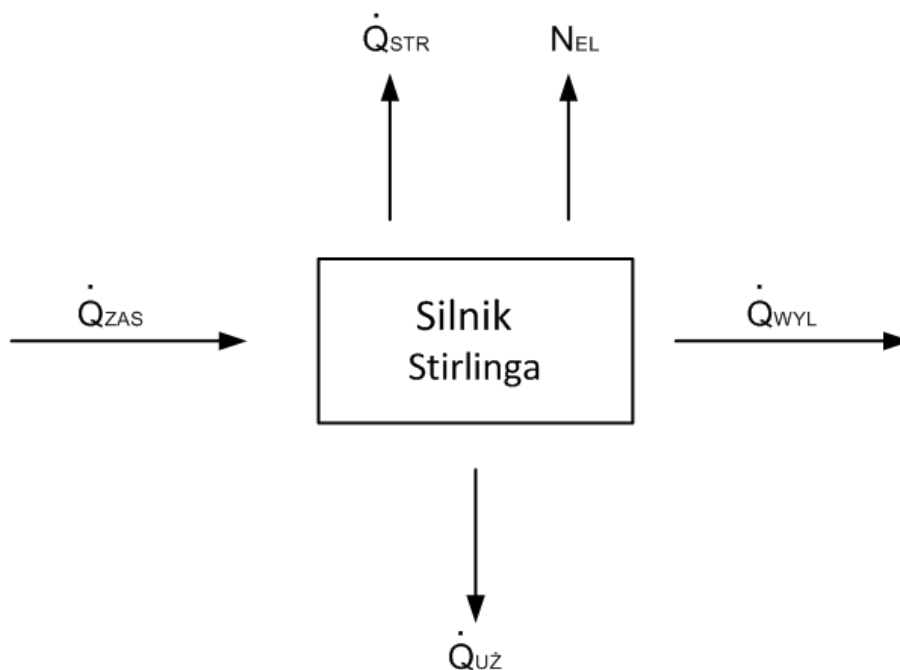
Rys. 6.18. Obieg teoretyczny Stirlinga w układzie t-s [132]

W literaturze wyróżnia się trzy podstawowe rodzaje silników Stirlinga:

- Alfa – rodzaj najbardziej zaawansowany technologicznie – posiada dwa cylindry, a w ich środku poruszają się dwa tłoki obciążane różnymi ciśnieniami z przeciwnych stron (gorącej i zimnej),
- Beta – silnik jednocylindrowy, który jest najczęściej stosowany w przemyśle, przeważnie w generatorach prądu, które są zasilane odnawialną energią słoneczną,

- Gamma – konstrukcyjnie zbliżony do rodzaju Beta – silnik jednocylindrowy z dwoma tłokami, które umiejscowione są na osiach do siebie prostopadłych.

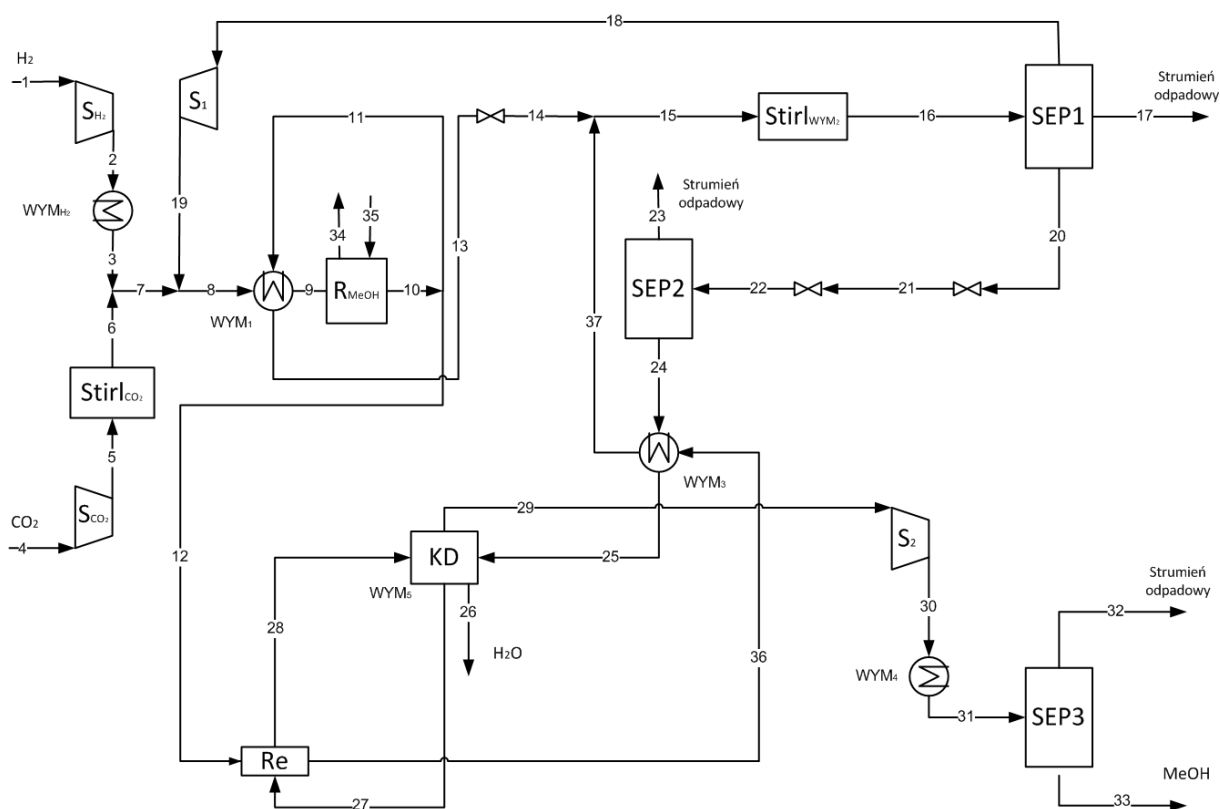
Zastąpienie wymienników ciepła silnikami Stirlinga pozwoli na wykorzystanie ciepła odpadowego, co przyczyni się do zmniejszenia strat ciepła, a wyprodukowana energia elektryczna zwiększy sprawność całej instalacji produkcji metanolu co zostało zaprezentowane na Rys. 6.19.



Rys. 6.19. Silnik Stirlinga – model bilansowy [127]

($Q_{u\dot{z}}$ – ciepło użyteczne, Q_{str} – ciepło strat, N_{el} – moc elektryczna, Q_{wyl} – ciepło wylotowe, Q_{zas} – ciepło zasilające)

Instalacja produkcji odnawialnego metanolu z zastosowaniem silników Stirlinga zamiast wymienników odprowadzających ciepło z instalacji została zaprezentowana na Rys. 6.20.



Rys. 6.20. Instalacja produkcji metanolu z zastosowaniem dwóch silników Stirlinga
(S – sprężarka, R – reaktor, SEP – separator, WYM – wymiennik ciepła,
KD – kolumna destylacyjna, Re – reboiler, Stirl – silnik Stirlinga)

Strumień ciepła zasilający silnik Stirlinga wyrażany jest jako iloczyn strumienia i entalpii czynnika na wejściu, zgodnie z zależnością:

$$\dot{Q}_{ZAS} = \dot{m}_{cz.in} \cdot h_{cz.in} \quad (6.19)$$

gdzie:

$\dot{m}_{cz.in}$ – strumień czynnika na wlocie do silnika (punkt 5 i 15 na Rys. 6.20), kg/s

$h_{cz.in}$ – entalpia czynnika na wlocie do silnika (punkt 5 i 15 na Rys. 6.20), kJ/kg

Strumień ciepła wylotowy z silnik Stirlinga wyrażany jest jako iloczyn strumienia i entalpii czynnika na wyjściu:

$$\dot{Q}_{WYL} = \dot{m}_{cz.out} \cdot h_{cz.out} \quad (6.20)$$

gdzie:

$\dot{m}_{cz.out}$ – strumień czynnika na wylocie z silnika (punkt 6 i 16 na Rys. 6.20), kg/s

$h_{cz.out}$ – entalpia czynnika na wlocie do silnika (punkt 6 i 16 na Rys. 6.20), kJ/kg

Strumień ciepła strat wyraża zależność:

$$\dot{Q}_{STR} = (1 - \eta_{WC}) \cdot (\dot{Q}_{ZAS} - \dot{Q}_{WYL}) \quad (6.21)$$

gdzie:

η_{WYM} – sprawność wymiennika ciepła = 0,99

\dot{Q}_{ZAS} – strumień ciepła zasilającego, MW

\dot{Q}_{WYL} – strumień ciepła wylotowego, MW

Moc elektryczna definiowana jest jako iloczyn sprawności silnika Stirlinga i różnicy strumieni ciepła zasilającego i wylotowego, zgodnie z:

$$N_{el} = \eta_{el} \cdot (\dot{Q}_{ZAS} - \dot{Q}_{WYL}) \quad (6.22)$$

gdzie:

η_{el} – sprawność elektryczna silnika Stirlinga

Strumień ciepła użytecznego to strumień ciepła dostarczanego do instalacji pomniejszony o strumień ciepła wylotowego, strat ciepła i wartość mocy elektrycznej, zgodnie z zależnością:

$$\dot{Q}_{U\dot{Z}} = \dot{Q}_{ZAS} - \dot{Q}_{WYL} - N_{el} - \dot{Q}_{STR} \quad (6.23)$$

gdzie:

\dot{Q}_{STR} – strumień strat ciepła, MW

Strumień wody chłodzącej silnika Stirlinga definiowany jest jako stosunek strumienia ciepła użytecznego i ilorazu różnicy temperatur wody chłodzącej na wlocie i wylocie oraz jej ciepła właściwego:

$$\dot{m}_{W.CH} = \frac{\dot{Q}_{U\dot{Z}}}{c_{p_w} \cdot (t_{W.CH.wylot} - t_{W.CH.wlot})} \quad (6.24)$$

gdzie:

$\dot{Q}_{U\dot{Z}}$ – strumień ciepła użytecznego, W

c_{p_w} – ciepło właściwe wody, J/(kg·K)

$t_{W.CH.out}$ – temperatura wody chłodzącej na wylocie, °C

$t_{W.CH.in}$ – temperatura wody chłodzącej na wlocie, °C

Sprawność silnika Carnota:

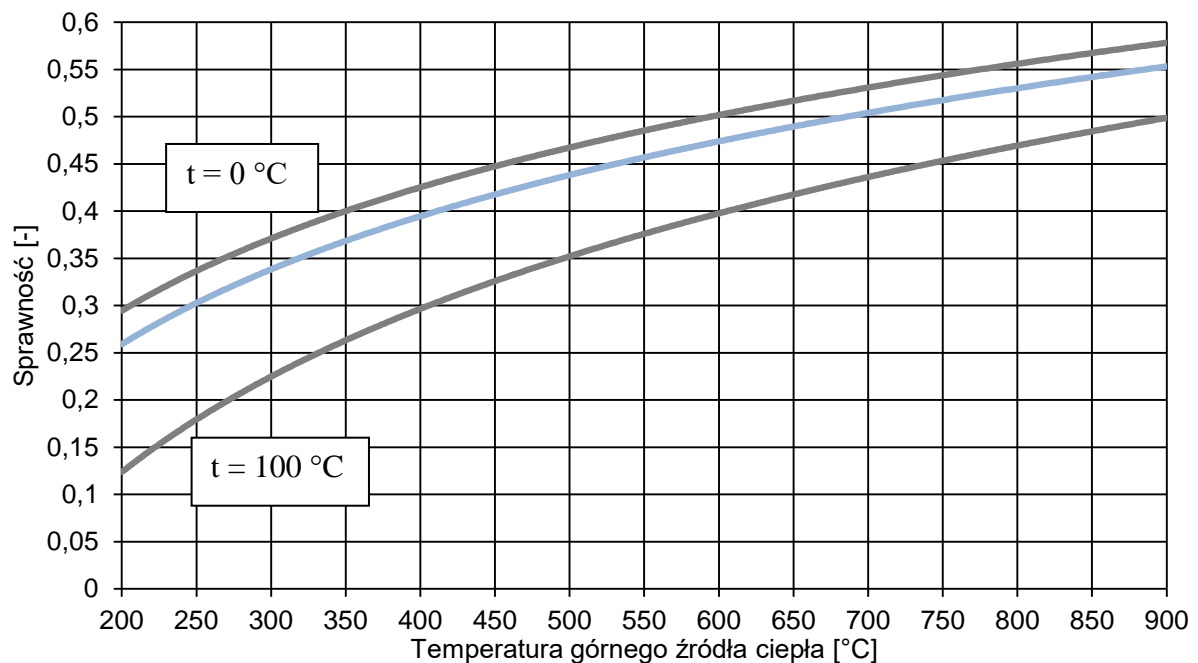
$$\eta_c = \frac{(T_{cz}) - (T_{CH})}{(T_{cz})} \quad (6.25)$$

gdzie:

T_{cz} – średnia temperatura czynnika, K

T_{CH} – średnia temperatura wody chłodzącej, K

Sprawność elektryczna silnika Stirlinga zależna jest od temperatury górnego i dolnego źródła ciepła. Zależność ta została zaprezentowana na Rys. 6.21.



Rys. 6.21. Sprawność elektryczna silnika Stirlinga w funkcji temperatury górnego źródła ciepła [128]

$$\eta_{EL} = f(\eta_c) \quad (6.26)$$

Górna linia pokazuje sprawność silnika, gdzie średnia temperatura wody chłodzącej wynosi $t = 0 \text{ °C}$, dolna linia dla $t = 100 \text{ °C}$. Linia niebieska przedstawia średnią temperaturę wody chłodzącej w silniku Stirlinga dla instalacji przyszłościowej (założenia prezentowane zostały w Tab. 6.20). Sprawność jest odczytywana na przecięciu niebieskiej linii z linią wyznaczającą temperaturę górnego źródła ciepła.

Sprawność instalacji produkującej metanol z zastosowaniem silników Stirlinga:

$$\eta_{MG.S} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH} + N_{EL}}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + \sum N} [-] \quad (6.27)$$

Sprawność instalacji produkującej metanol z zastosowaniem silników Stirlinga uwzględniająca transmisję energii:

$$\eta_{MG.\eta.S} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH} + N_{EL}}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + \left(\frac{\sum N}{\eta_{tr} \cdot \eta_{el.R}}\right)} [-] \quad (6.28)$$

gdzie:

$$\eta_{tr} = 0,95 \quad \eta_{el.R} = 0,42$$

Wartości założone do wykonania analiz termodynamicznych, pozwalających określić wpływ zastosowania silników Stirlinga na uzyski instalacji, zostały przedstawione w Tab. 6.20, a poszczególne wyniki dla jednego z przypadków w Tab. 6.21 i Tab. 6.22.

Tab. 6.20. Założenia dla zastosowania silników Stirlinga

Wielkość	Symbol	Jednostka	Stirl _{CO2}	Stirl _{WYM2}
Temperatura czynnika na wylocie	t _{CZ.WYL}	°C	164	35
Entalpia czynnika na wylocie	h _{CZ.WYL}	kJ/kg	147,23	29,268
Temperatura wody chłodzącej (dolne źródło - wlot do silnika)	t _{W.CH.WL}	°C	15	15
Temperatura wody chłodzącej (dolne źródło - wylot z silnika)	t _{W.CH.WYL}	°C	25	25

Do obliczeń wykorzystane zostały także wartości strumieni \dot{m}_{CZ} [kg/s], temperatur $t_{CZ.WL}$ [°C] i entalpii $h_{CZ.WL}$ [kJ/kg] na wlocie, których wartości zostały pozyskane z wyników w poszczególnych punktach instalacji tak jak w Tab. 6.11.

Tab. 6.21. Poszczególne wyniki dla Silnika Stirlinga STIRL_{WYM2} dla 5,5 MPa i 210 °C

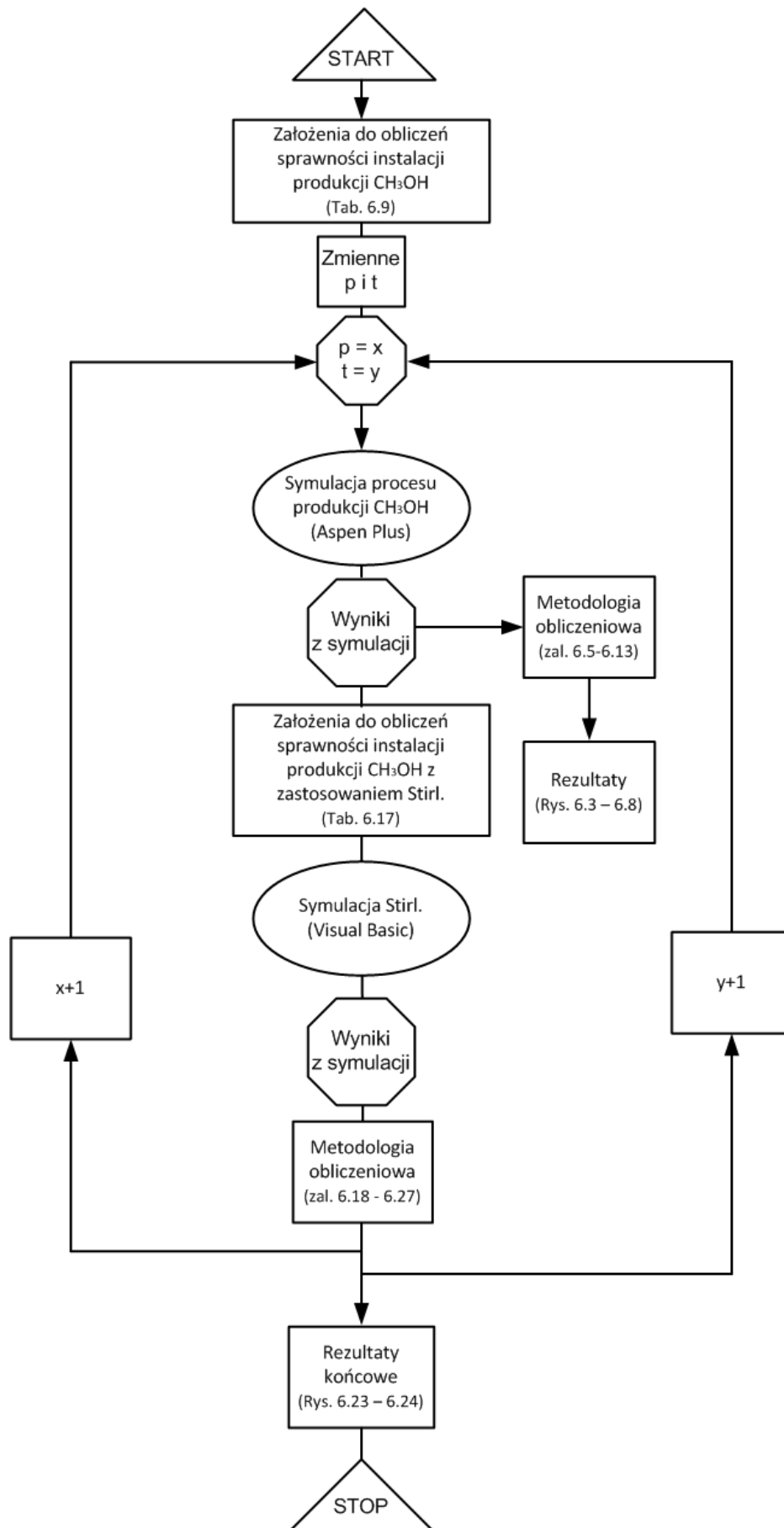
Wielkość	Symbol	Jednostka	Wartość
Strumień wody chłodzącej silnik Stirlinga	\dot{m}_{CZ}	kg/s	0,02
Strumień ciepła zasilający	\dot{Q}_{ZAS}	kW	1,0914
Strumień ciepła użytecznego	$\dot{Q}_{U\dot{Z}}$	kW	0,7716
Strumień ciepła wylotowy	\dot{Q}_{WYL}	kW	0,2986
Strumień ciepła start	\dot{Q}_{STR}	kW	0,0079
Moc elektryczna	N_{EL}	kW	0,0133
Sprawność silnika Carnota	η_C	-	0,1146
Sprawność elektryczna Silnika Stirlinga	η_{EL}	-	0,0167

Tab. 6.22. Poszczególne wyniki dla Silnika Stirlinga STIRL_{CO2} dla 5,5 MPa i 210 °C

Wielkość	Symbol	Jednostka	Wartość
Strumień wody chłodzącej silnik Stirlinga	\dot{m}_{CZ}	kg/s	0,01
Strumień ciepła zasilający	\dot{Q}_{ZAS}	kW	0,8797
Strumień ciepła użytecznego	$\dot{Q}_{U\dot{Z}}$	kW	0,3794
Strumień ciepła wylotowy	\dot{Q}_{WYL}	kW	0,2973
Strumień ciepła start	\dot{Q}_{STR}	kW	0,0058
Moc elektryczna	N_{EL}	kW	0,1972
Sprawność silnika Carnota	η_C	-	0,4888
Sprawność elektryczna Silnika Stirlinga	η_{EL}	-	0,3386

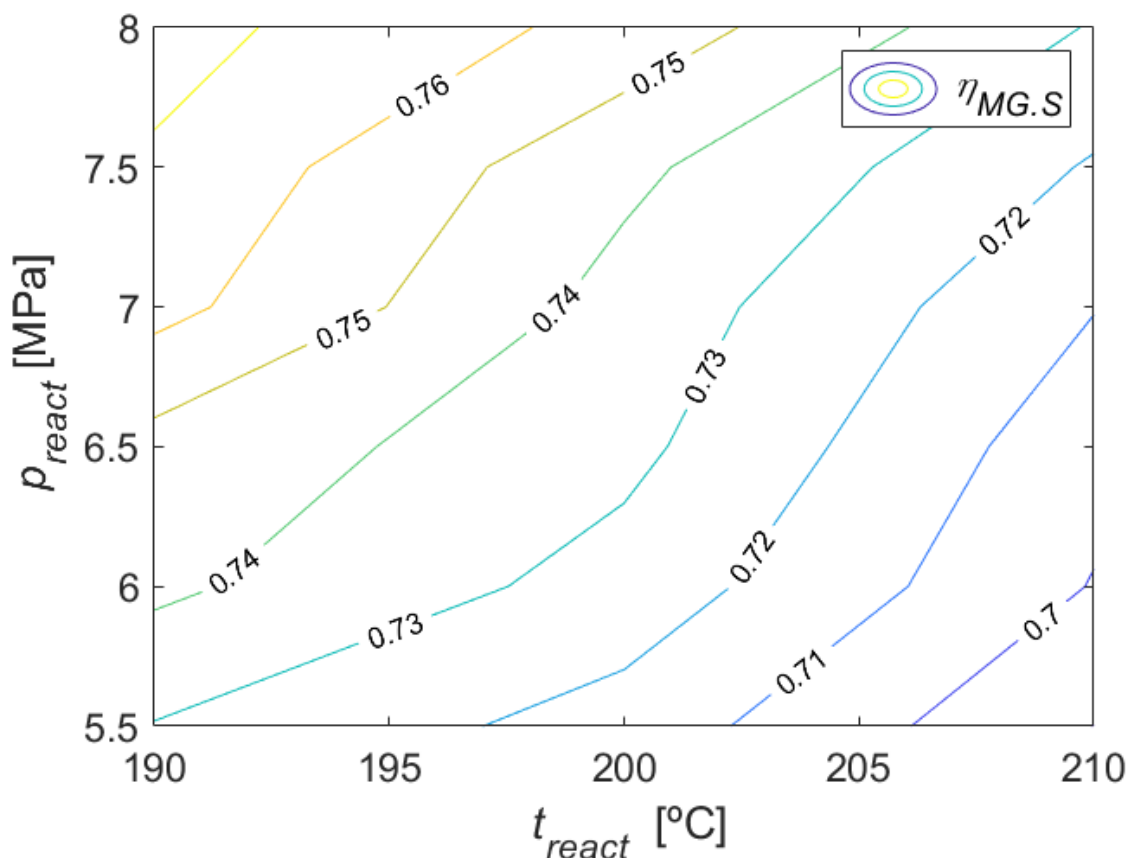
Algorytm obrazujący sposób wyznaczania sprawności instalacji z zastosowaniem silników Stirlinga został zaprezentowany na Rys. 6.22.

Do obliczenia sprawności instalacji z zastosowaniem silników Stirlinga pobierane są wyniki parametrów (ciśnienie, temperatura, strumień masowy, skład czynnika) w odpowiednich punktach (na wlocie i wylocie z zastępowanych wymienników) z symulacji instalacji podstawowej w programie Aspen Plus dla danego ciśnienia w reaktorze. Następnie dzięki założonym wartościom (Tab. 6.20) i opisanej metodologii (6.19 – 6.28) możliwe jest wyznaczenie wyników poszczególnych sprawności. Algorytm kolejno wraca do początku, aby jeszcze raz wykonać całą symulację dla kolejnego ciśnienia. Następnie powtarza się całą procedurę dla różnych temperatur.



Rys. 6.22. Algorytm obrazujący sposób wyznaczania sprawności instalacji z zastosowaniem silników Stirlinga

Wartości uzyskanych sprawności instalacji z zastosowaniem silników Stirlinga zostały zaprezentowane na Rys. 6.23 i Rys. 6.24.



Rys. 6.23. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu wraz z zastosowaniem silników Stirlinga w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze

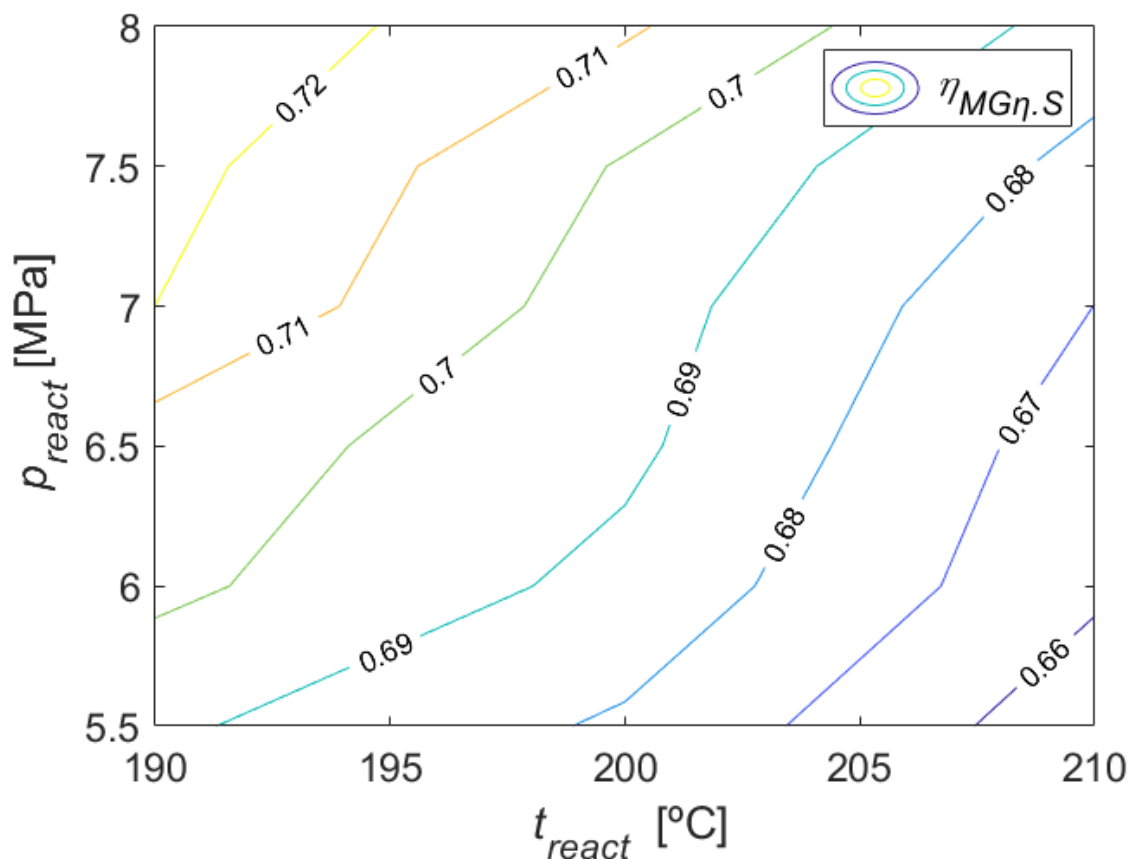
Wykorzystanie energii odprowadzanej z instalacji produkcji metanolu ma pozytywny wpływ na wzrost sprawności. Niskie wartości strumieni ciepła powodują wzrost sprawności o około 0,6 p.p. względem wartości na Rys. 6.6.

Instalacja nadal zachowuje te same tendencje, osiągając wyższe wartości wraz ze spadkiem temperatury i wzrostem ciśnienie w reaktorze (pkt. 9 na Rys. 6.2). Najwyższą wartość sprawności $\eta_{MG.S}$ (zal. 6.27) instalacja osiągnęła dla 190 °C i 8 MPa, która wyniosła 0,7738 i jest zbliżona do wartości osiąganych przy zastosowaniu modułów ORC (tak jak na Rys. 6.15). Dokładne porównanie osiąganych sprawności zostało zaprezentowane w Tab. 6.23.

Tab. 6.23. Porównanie dokładnych wartości sprawności dla wszystkich analizowanych przypadków w wariancie podstawowym i z wprowadzeniem modułów ORC i silników Stirlinga

Sprawność		PARAMETRY PROCESU [MPa]					
		5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0
		190 °C					
η_{MG}	Zal. 6.8	0,7239	0,7362	0,7403	0,7568	0,7619	0,7669
η_{MG_ORC}	Zal. 6.17	0,7290	0,7414	0,7456	0,7621	0,7674	0,7734
$\eta_{MG.S}$	Zal. 6.27	0,7295	0,7421	0,7466	0,7632	0,7686	0,7738
		200 °C					
η_{MG}	Zal. 6.8	0,7104	0,7202	0,7267	0,7301	0,7358	0,7499
η_{MG_ORC}	Zal. 6.17	0,7155	0,7254	0,7318	0,7353	0,7411	0,7564
$\eta_{MG.S}$	Zal. 6.27	0,7159	0,7260	0,7327	0,7364	0,7423	0,7567
		210 °C					
η_{MG}	Zal. 6.8	0,6846	0,6939	0,6975	0,7043	0,7126	0,7226
η_{MG_ORC}	Zal. 6.17	0,6895	0,6989	0,7027	0,7094	0,7178	0,7290
$\eta_{MG.S}$	Zal. 6.27	0,6899	0,6995	0,7035	0,7104	0,7190	0,7292

Szczegółowe wyniki zaprezentowane w Tab. 6.23 pokazują, że oba rozwiązania podnoszą sprawność instalacji produkującej metanol na podobnym poziomie.

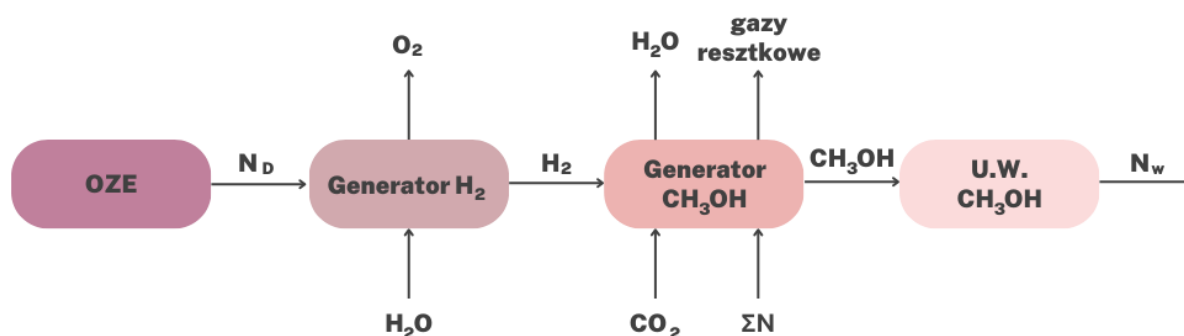


Rys. 6.24. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu z uwzględnieniem transmisji energii wraz z zastosowaniem silników Stirlinga w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze

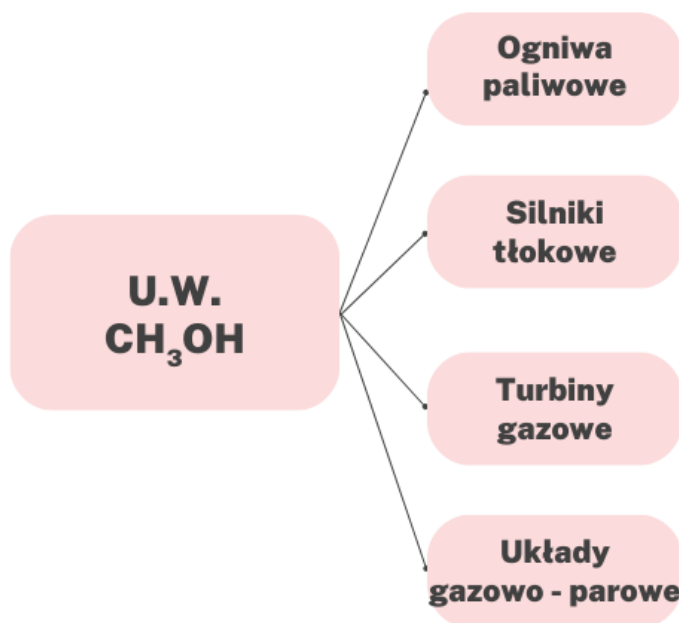
Wartość sprawności instalacji produkcji odnawialnego metanolu z uwzględnieniem transmisji energii wraz z wykorzystaniem ciepła w silnikach Stirlinga $\eta_{MG\eta.S}$ (zal. 6.28) osiąga najwyższy wynik równy 0,7277 dla 190°C i 8 MPa i jest ona zbliżona do wartości osiągniętych przy zastosowaniu modułów ORC (tak jak na Rys. 6.16). To rozwiązanie pozwoliło na zwiększenie sprawności o około 0,5-0,6 p.p. względem wartości na Rys. 6.7.

6.8. Połączenie układu produkcji metanolu z instalacją OZE i instalacją jego energetycznego wykorzystania

W niniejszej pracy najistotniejszym elementem jest połączenie instalacji produkującej energię odnawialną z generatorem wodoru, kolejno z instalacją, w której produkowany jest metanol, a następnie z urządzeniami wykorzystującymi metanol do produkcji energii. Schemat blokowy technologii Power to Fuel to Power został zaprezentowany na Rys. 6.25. Podział urządzeń, które wykorzystują metanol jest przedstawiony na Rys. 6.26.



Rys. 6.25. Schemat blokowy instalacji Power to Fuel to Power (N_D – moc doprowadzona, U.W. – urządzenia wykorzystujące metanol do produkcji energii elektrycznej, N_W – moc wyprowadzona)



Rys. 6.26. Podział urządzeń wykorzystujących metanol jako paliwo

Sprawność całego układu Power to Fuel to Power definiuje stosunek mocy generowanej z urządzeń wykorzystujących metanol jako paliwo do sumy mocy dostarczonej do elektrolizera ($N_D = N_{HG}$) i sumy mocy potrzeb własnych zgodnie z zależnością:

$$\eta_{PFP} = \frac{N_W}{N_D + \sum N} \quad (6.29)$$

Wykorzystując, że sprawność generatora wodoru η_{HG} jest definiowana jako stosunek energii chemicznej wodoru do dostarczonej do generatora mocy N_D , zgodnie z równaniem:

$$\eta_{HG} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}{N_D} \quad (6.30)$$

sprawność poszczególnych urządzeń wykorzystujących metanol do produkcji energii η_{UW} określa się poprzez stosunek mocy wyprowadzone N_W do energii chemicznej metanolu:

$$\eta_{UW} = \frac{N_W}{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH}} \quad (6.31)$$

sprawność konwersji chemicznej to stosunek energii chemicznej wyprodukowanego metanolu do dostarczonego wodoru tak jak w rozdziale 6 i dla 190 °C i 8 MPa wyniosła 0,8006 (Rys. 6.5):

$$\eta_{k.chem} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH}}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}} \quad (6.32)$$

uzyskamy po podstawieniu zależność zgodnie z [147]:

$$\eta_{PFP} = \eta_{HG} \cdot \eta_{UW} \cdot \frac{\eta_{k.chem}}{1 + \eta_{HG} \cdot \frac{\sum N}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}} \quad (6.33)$$

Należy zwrócić uwagę, że:

$$\eta_{k.chem} > \frac{\eta_{k.chem}}{1 + \eta_{HG} \cdot \frac{\sum N}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}} > \eta_{MG} \quad (6.34)$$

gdzie η_{MG} określono równaniem 6.8.

Równanie 6.33 można też zapisać jako iloczyn sprawności instalacji Power to Fuel η_{P2F} i sprawności η_{UW} :

$$\eta_{PFP} = \eta_{P2F} \cdot \eta_{UW} \quad (6.35)$$

Przy czym sprawność instalacji od produkcji energii elektrycznej do wyprodukowanego metanolu (Power to Fuel) jest równa:

$$\eta_{P2F} = \eta_{HG} \cdot \frac{\eta_{k.chem}}{1 + \eta_{HG} \cdot \frac{\sum N}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}} \quad (6.36)$$

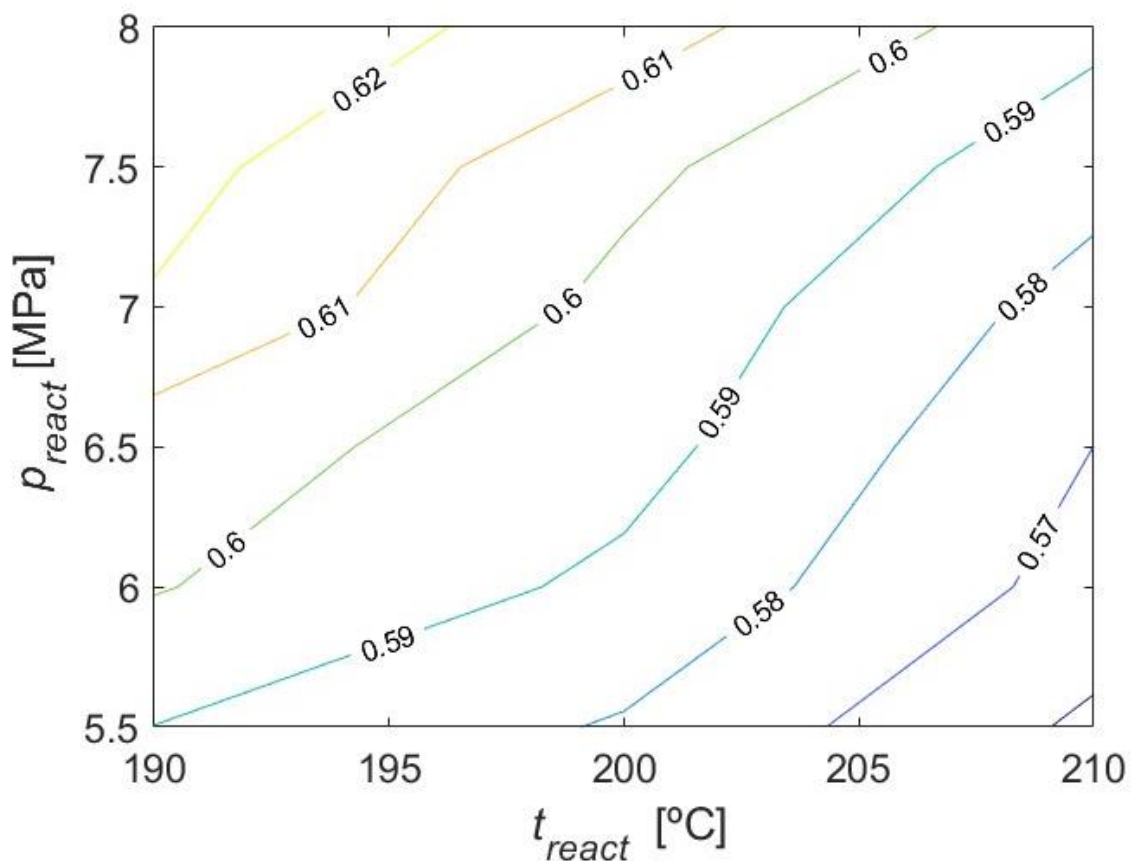
Mianownik równania 6.36 ($1 + \eta_{HG} \cdot \frac{\sum N}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}$) jest zbliżony do 1, co oznacza, że możemy zapisać w uproszczeniu zgodnie z zależnością:

$$\eta_{P2F} \approx \eta_{HG} \cdot \eta_{k.chem} \quad (6.37)$$

Założone do obliczeń sprawności zostały zaprezentowane w Tab. 6.24, a wyniki obliczeń własnych dla analizowanych przypadków zostały zaprezentowane na Rys. 6.27 - 6.29. Moc nominalna farmy została przyjęta zgodnie z rozdziałem 4 ($N_{F.nom} = 100$ MW). Wykorzystywana do obliczeń sprawności η_{P2F} suma potrzeb własnych $\sum N$ została obliczona zgodnie z zależnością 6.9.

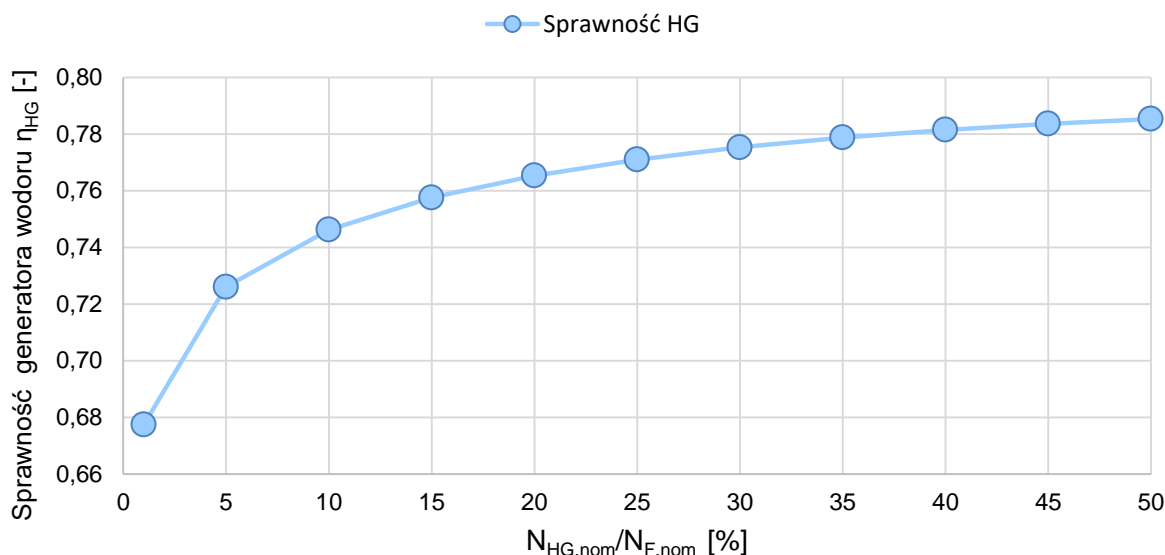
Tab. 6.24. Wartości założonych parametrów wykorzystywanych do obliczeń

PARAMETR	JEDNOSTKA	WARTOŚĆ	ŹRÓDŁO
Ciśnienie w reaktorze (punkt 9 na Rys. 6.2)	MPa	8	Rys. 6.5
Temperatura w reaktorze (punkt 9 na Rys. 6.2)	°C	190	Rys. 6.5
Sprawność konwersji chemicznej	-	0,8006	Rys. 6.5
Sprawność ogniwa DMFC	-	0,234	[147]
Sprawność turbiny gazowej	-	0,35	[155]
Sprawność układu gazowo parowego	-	0,60	[156]
Sprawność silnika spalinowego	-	0,45	[157]
Sprawność generatora wodoru	-	Rys. 6.28	Rozdział 4



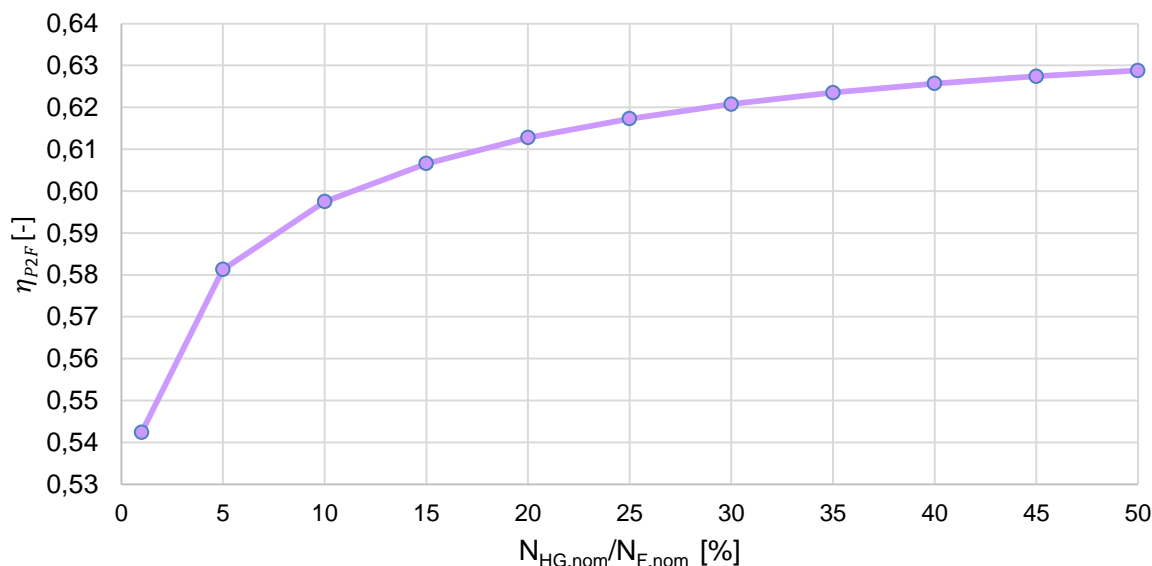
Rys. 6.27. Sprawność układu Power to Fuel w funkcji ciśnienia i temperatury w reaktorze (punkt 9 na Rys. 6.2)

Zaprezentowane na Rys. 6.27 wyniki obliczeń sprawności układu Power to Fuel η_{P2F} (zgodnie z zal. 6.29) zostały wyznaczone dla zmiennej temperatury i ciśnienia w reaktorze (punkt 9 na Rys. 6.2), stałego strumienia wodoru równego 156 kg/h i stałej sprawności generatorów wodoru równej 0,7854. η_{P2F} w tym przypadku rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia i spadkiem temperatury i osiąga najwyższą wartość dla 190 °C i 8 MPa i wynosi $\eta_{P2F} = 0,6287$.



Rys. 6.28. Sprawność generatora wodoru w funkcji $N_{HG.nom}/N_{F.nom}$

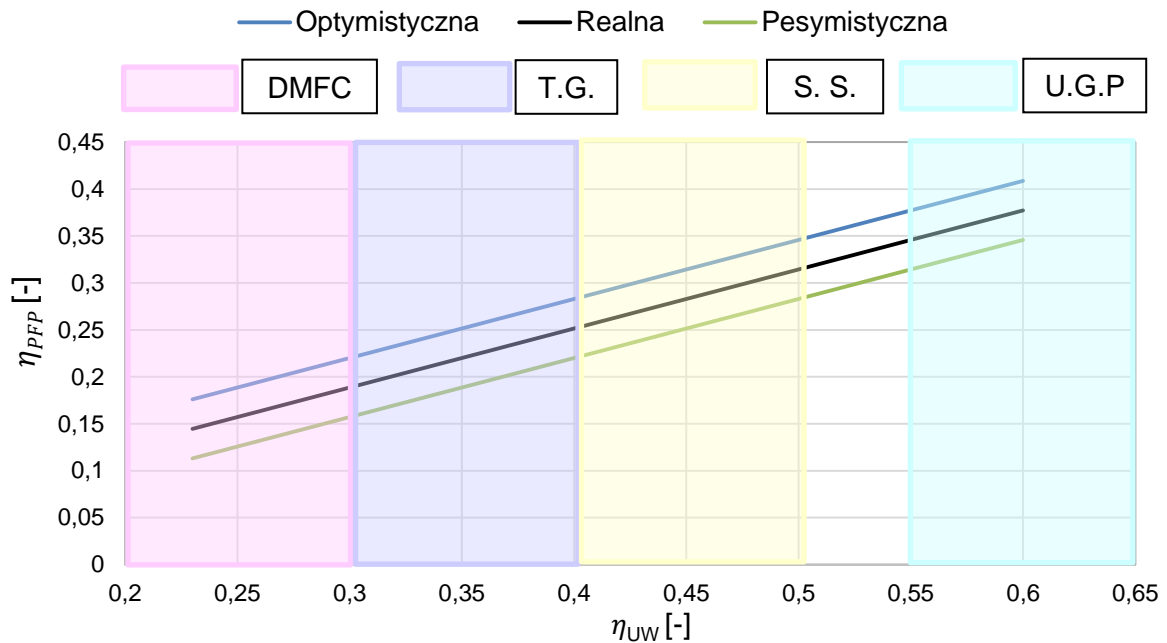
Rys. 6.28 przedstawia sprawność generatora w funkcji $\frac{N_{HG.nom}}{N_{F.nom}}$. Jej wartość rośnie wraz ze wzrostem tego stosunku osiągając najwyższy wynik dla $\frac{N_{HG.nom}}{N_{F.nom}} = 50\%$. Wyznaczenie η_{HG} pozwala na wyznaczenie sprawności η_{P2F} , której wartości zostały zaprezentowane na Rys. 6.29.



Rys. 6.29. Sprawność całkowitego układu w funkcji $N_{HG.nom}/N_{F.nom}$

Wyniki zaprezentowane na Rys. 6.29 zostały uzyskane dzięki założonej stałej wartości konwersji chemicznej i mocy potrzeb własnych dla 190 °C i 8 MPa, ale przy

zmiennym stosunku $\frac{N_{HG.nom}}{N_{F.nom}}$ w zakresie 1-50%. Najwyższą sprawność całkowity układ uzyskał dla $\frac{N_{HG.nom}}{N_{F.nom}} = 50\%$ i wyniosła ona $\eta_{P2F} = 0,6288$.



Rys. 6.30. Sprawność całego układu η_{PFP}

Wartości zaprezentowane na Rys. 6.30 pokazują sprawność całego układu dla jednego przypadku (190 °C i 8 MPa) w trzech wariantach: realistyczny, optymistyczny ($\eta_{UW} + 0,05$) i pesymistyczny ($\eta_{UW} - 0,05$) wraz z zaznaczonymi przedziałami odpowiadającymi wynikom dla ogniwa DMFC, turbiny gazowej, silnika spalinowego i układu gazowo-parowego. Najniższe wyniki we wszystkich scenariuszach uzyskały ogniwa DMFC, a najwyższe układu gazowo parowe – co wynika z ich sprawności. Dodatkowo należy zauważyć, że najbardziej pesymistyczny scenariusz dla U.G.P. uzyskał wyższy wynik niż najbardziej optymistyczny ogniwa DMFC.

6.9. Wnioski z badań własnych

Badania własne pokazują, że wykorzystanie wychwyconego CO₂ do produkcji odnawialnego metanolu pozwala na jego redukcję w atmosferze rzędu 1,52 kg dwutlenku węgla na każdy kilogram wyprodukowanego odnawialnego metanolu.

Najwyższa sprawność w instalacji produkującej metanol została osiągnięta dla $p = 8$ MPa i $t = 190$ °C (dla najniższej temperatury t_9 i najwyższego ciśnienia p_9) i wyniosła $\eta = 0,7669$ z uzyskiem $5,1010$ kg_{CH₃OH}/kg_{H₂}.

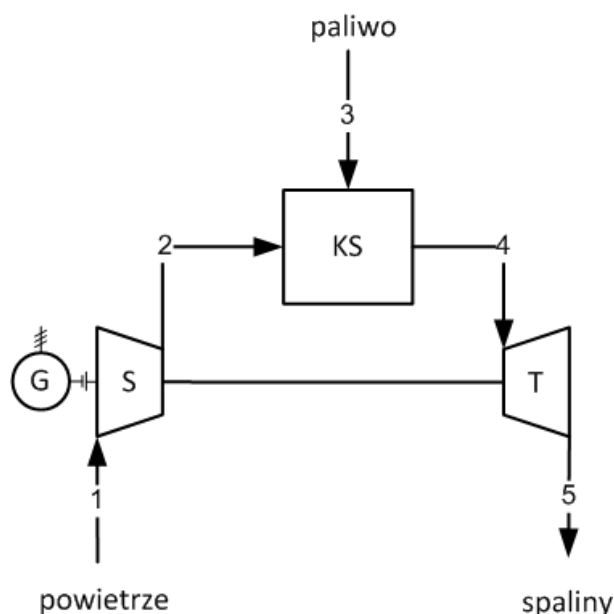
Obniżenie temperatury o 10°C skutkowało nieco większym podwyższeniem osiągniętych niż zmiana ciśnienia o 0,5 MPa. Obniżenie temperatury wpływa korzystnie na sprawność instalacji, ale ma to wpływ na stopień przereagowania, który zgodnie z [133] osiąga najniższe wartości dla najniższych temperatur. Dodatkowo, należy pamiętać, że zwiększanie ciśnienia ma wpływ na zwiększenie kosztów instalacji i procesu produkcji czynnika. Dlatego lepszym rozwiązaniem jest prowadzenie procesu przy niższych temperaturach niż wysokich ciśnieniach.

W celu podwyższenia sprawności zastosowane zostały dwa rozwiązania (moduł ORC i silnik Stirlinga). Oba rozwiązania wykorzystywały ciepło, które musiało zostać usunięte z instalacji. Każde z nich przyniosło oczekiwany efekt zwiększając sprawność instalacji o około 0,5-0,6 p.p. Zastosowanie modułów ORC zwiększyło sprawność do 0,7734, a silniki Stirling do 0,7738.

Połączenie układu jako Power to Fuel (instalacja OZE + instalacja produkcji metanolu) pozwoliło na wyznaczenie sprawności, która wyniosła najwięcej $\eta_{P2F} = 0,6287$. Z kolei układ uwzględniający dodatkowo sprawność urządzeń wykorzystujących metanol jako paliwa (Power to Fuel to Power) układ osiągnął najwyższą sprawność w najbardziej optymistycznej wersji $\eta_{PFP} = 0,4086$ dla układu gazowo parowego. Dla ogniwa paliwowego DMFC (przy jego sprawności 30%) układ osiąga sprawność w przedziale 0,16 – 0,22.

7. PRODUKCJA METANOLU W OBIEGU TURBINY GAZOWEJ

Przeważnie obieg turbiny gazowej jest wykorzystywany do spalania paliwa, tak jak zostało to zaprezentowane na Rys. 7.1. Sprężone w sprężarce S powietrze jest dostarczane rurociągiem nr 2 do komory spalania KS przy równoczesnym podawaniu paliwa rurociągiem nr 3. W KS następuje proces spalania dzięki czemu rurociągiem nr 4 płyną gorące spaliny. Spaliny następnie są rozprężane w turbinie T, która znajduje się na wspólnym wale z generatorem prądotwórczym. Czynnik w punkcie 5 to te same spaliny, co w punkcie 4, o tym samym składzie pierwiastkowym, ale o innych, niższych parametrach.



Rys. 7.1. Schemat turbiny gazowej [138]

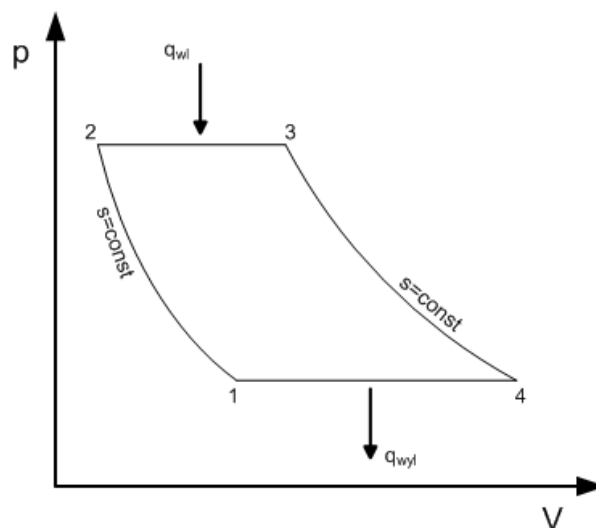
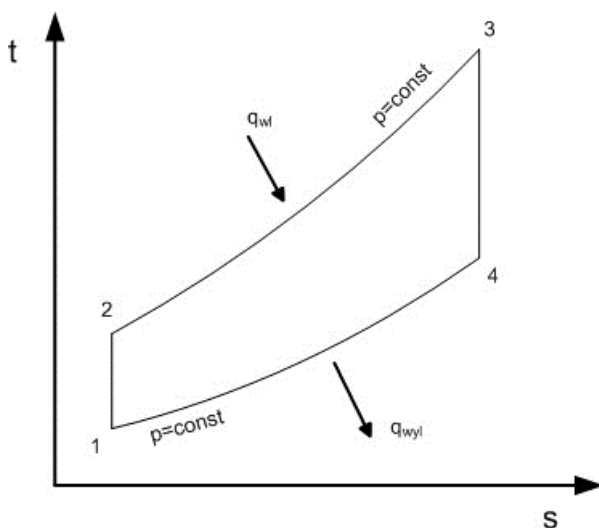
(S – sprężarka, KS – komora spalania, T – turbina, G – generator energii elek.)

Podsumowując, cały proces pracy obiegu turbiny gazowej składa się z czterech sekcji:

sprężenie → spalanie → rozprężenie → oddanie ciepła.

Sprawność turbin gazowych wynosi około 34-44%, a na jej wartość wpływ mają m.in. strata wylotowa, promieniowania ciepła, wentylacji [136, 137, 140].

Praca turbiny gazowej wzorowana jest na obiegu Braytona, który jest cyklem termodynamicznym składającym się z izentropowego, adiabatycznego sprężania gazu, izobarycznego doprowadzenia ciepła i przekazania energii w procesie rozprężenia gazu. Cały proces został przedstawiony na Rys. 7.2 i Rys. 7.3 w układzie p-V i T-s [138].



Rys. 7.2. Obieg Braytona na wykresie t-s

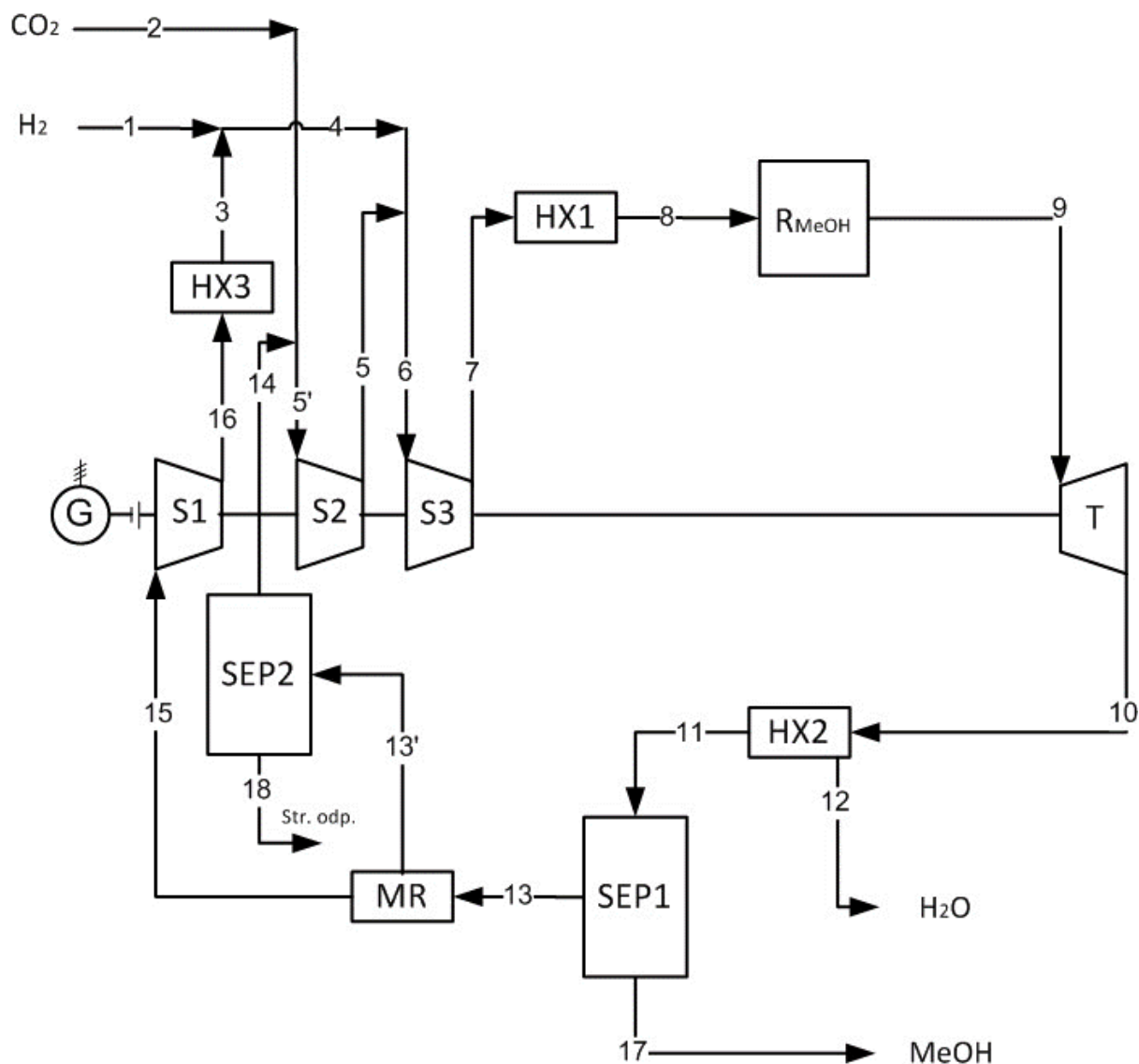
Rys. 7.3. Obieg Braytona na wykresie p-V

7.1. Ideowy schemat procesu technologicznego

W celu ograniczenia strat, a tym samym zwiększeniu sprawności, proponowanym rozwiązaniem jest odzyskanie energii cieplnej ze spalin wylotowych za turbiną gazową np.: poprzez zastosowanie wymienników ciepła. Odzyskane ciepło może być wykorzystane:

- wewnątrz - w danym układzie,
- zewnątrz - w innej zewnętrznej instalacji.

Dodatkowym proponowanym w [138, 139] rozwiązaniem jest połączenie układu turbiny gazowej z instalacją produkcji odnawialnego metanolu (metodą Lurgi). Analizowana instalacja składa się z modułu, w którym w procesie uwodornienia CO_2 dzięki pracy katalizatora powstaje metanol i modułu turbiny gazowej, który wykorzystuje wysokie ciśnienie czynnika do produkcji energii elektrycznej. Analizowana instalacja została zaprezentowana na Rys. 7.4 i stanowi alternatywne rozwiązanie dla instalacji zaprezentowanej w rozdziale 6.



Rys. 7.4. Schemat instalacji do produkcji odnawialnego metanolu w obiegu turbiny gazowej (S – sprężarka, M – silnik, HX – wymiennik ciepła, R – reaktor, T – turbina, G – generator, SEP – separator, MR – membrana)

Sprężony w S2 dwutlenek węgla jest mieszany z wodorem. Mieszanka jest sprężana w S3 i schładzana w wymienniku ciepła HX1 do odpowiedniej temperatury (zakres temperatur podany w punkcie 7.2). Kolejno czynnik wprowadzany jest do reaktora syntezy metanolu R_{MeOH} i turbiny T. Wyprodukowany metanol o wysokim ciśnieniu jest rozprężany w turbinie, dzięki czemu w generatorze G powstaje energia elektryczna. Po rozprężeniu kierowany jest do wymiennika HX2, w którym oddaje ciepło i wilgoć. Następnie w separatorze SEP1 oddzielany jest metanol w stanie ciekłym od reszty czynnika. Kolejno w membranie MR czynnik rozdzielany jest na CO_2 i H_2 , które są zwracane do początkowych elementów instalacji do ponownego przejścia przez proces. W separatorze SEP2 oddzielany jest strumień odpadowy, który jest usuwany z instalacji.

7.2. Założenia projektowe

Parametry w reaktorze zostały założone na tym samym poziomie co w rozdziale 6. Reaktor pracuje w zakresie ciśnień 5,5 – 8 MPa i temperatur 190 – 210 °C. Założenia do modelu wykonanego w programie Epsilon Professional dla analizowanej instalacji procesowej zostały zaprezentowane w Tab. 7.1.

Tab. 7.1. Założenia dla analizowanej instalacji procesowej

Parametr	Jednostka	Wartość
Ciśnienie H ₂ na wlocie do instalacji (1)	MPa	2,5
Ciśnienie CO ₂ na wlocie do instalacji (2)	MPa	0,15
Temperatura H ₂ na wlocie do instalacji (1)	°C	25
Temperatura CO ₂ na wlocie do instalacji (2)	°C	25
Ciśnienie na wylocie z turbiny (10)	kPa	150
Sprawność izentropowa sprężarek S	-	0,88
Sprawność mechaniczna sprężarek S	-	0,995
Sprawność nominalna generatora G	-	0,9856
Sprawność izentropowa turbiny T	-	0,9
Sprawność mechaniczna turbiny T	-	0,99
Sprawność elektryczna silnika M	-	0,95
Sprawność mechaniczna silnika M	-	0,998

7.3. Metodologia obliczeniowa

Uzysk względny i sprawność konwersji chemicznej w analizowanej instalacji zdefiniowane zostały tak jak zależność 6.6 i 6.7 przy czym ilość czystego metanolu została wyznaczona z modelu zgodnie z Rys. 7.4 punkt 17

Ilość wymianianego w procesie ciepła to suma strumieni ciepła we wszystkich wymiennikach:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{HX1} + \dot{Q}_{HX2} + \dot{Q}_{HX3} \quad (7.1)$$

gdzie:

\dot{Q} – suma wymianianego ciepła we wszystkich wymiennikach, kW

\dot{Q}_{HX} – ilość wymianianego ciepła w poszczególnych wymiennikach, kW

Ilość wymienionego ciepła w każdym z wymienników to iloczyn strumienia przepływającego czynnika i różnicy jego entalpii na wlocie i na wylocie:

$$\dot{Q}_{HX} = \dot{m} \cdot (i_{wlot} - i_{wyloc}) \quad (7.2)$$

\dot{m} – strumień czynnika które wymienia ciepło w danym wymienniku, kg/s

i_{wlot} – entalpia czynnika na wlocie do wymiennika, kJ/kg (punkt 7, 10, 16 na Rys. 7.4)

i_{wyloc} – entalpia czynnika na wylocie z wymiennika, kJ/kg (punkt 8, 11, 3 na Rys. 7.4)

Sprawność instalacji produkcji metanolu w instalacji w układzie turbiny gazowej zdefiniowana została (jak sprawność turbiny gazowej) jako stosunek sumy energii chemicznej metanolu i mocy turbiny pomniejszona o sumę mocy potrzeb własnych do energii chemicznej dostarczanego wodoru:

$$\eta_{MG} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH} + N_T - \sum N}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}} \quad (7.3)$$

Gdzie:

$\sum N$ – suma mocy potrzeb własnych stosowanych sprężarek wyrażana w kW i liczona z następującej zależności:

$$\sum N = N_{S1} + N_{S2} + N_{S3} \quad (7.4)$$

gdzie:

N – moc poszczególnych sprężarek, kW

Dodatkowo wyznaczona została sprawność instalacji, która zdefiniowana została jako „efekt do nakładu”, zgodnie z zależnością 7.7:

$$\eta'_{MG} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} \cdot HHV_{CH_3OH} + N_T}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2} + \sum N} \quad (7.5)$$

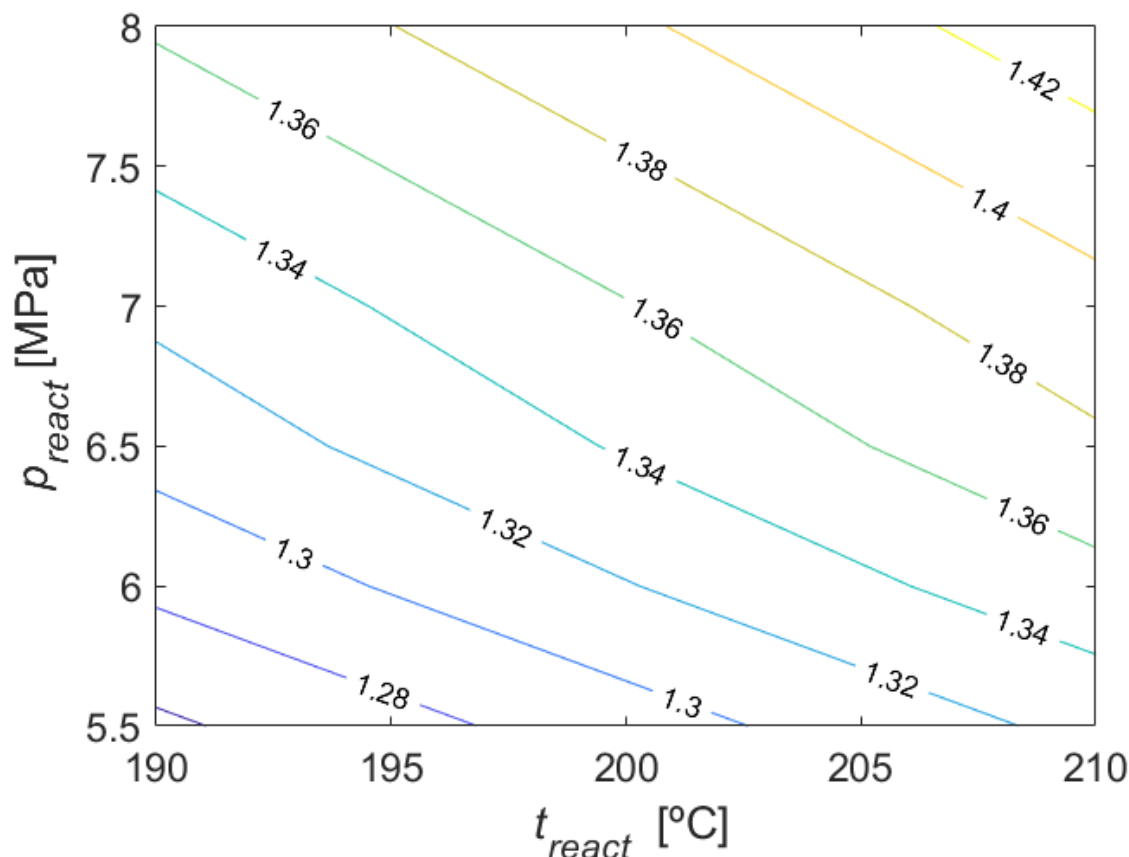
7.4. Wyniki obliczeń termodynamicznych

W ramach analiz wykonany został model w programie Epsilon Professional. Na podstawie wyników z modelu sporządzone zostały wykresy (Rys. 7.5 – 7.12) obrazujące wpływ zmiany parametrów w punkcie 8 na Rys. 7.4. Przykładowe dokładne wartości uzyskane w instalacji zostały zaprezentowane w Tab. 7.2

Tab. 7.2. Wartości charakterystycznych parametrów w poszczególnych punktach w instalacji dla 190 °C i 8 MPa w reaktorze

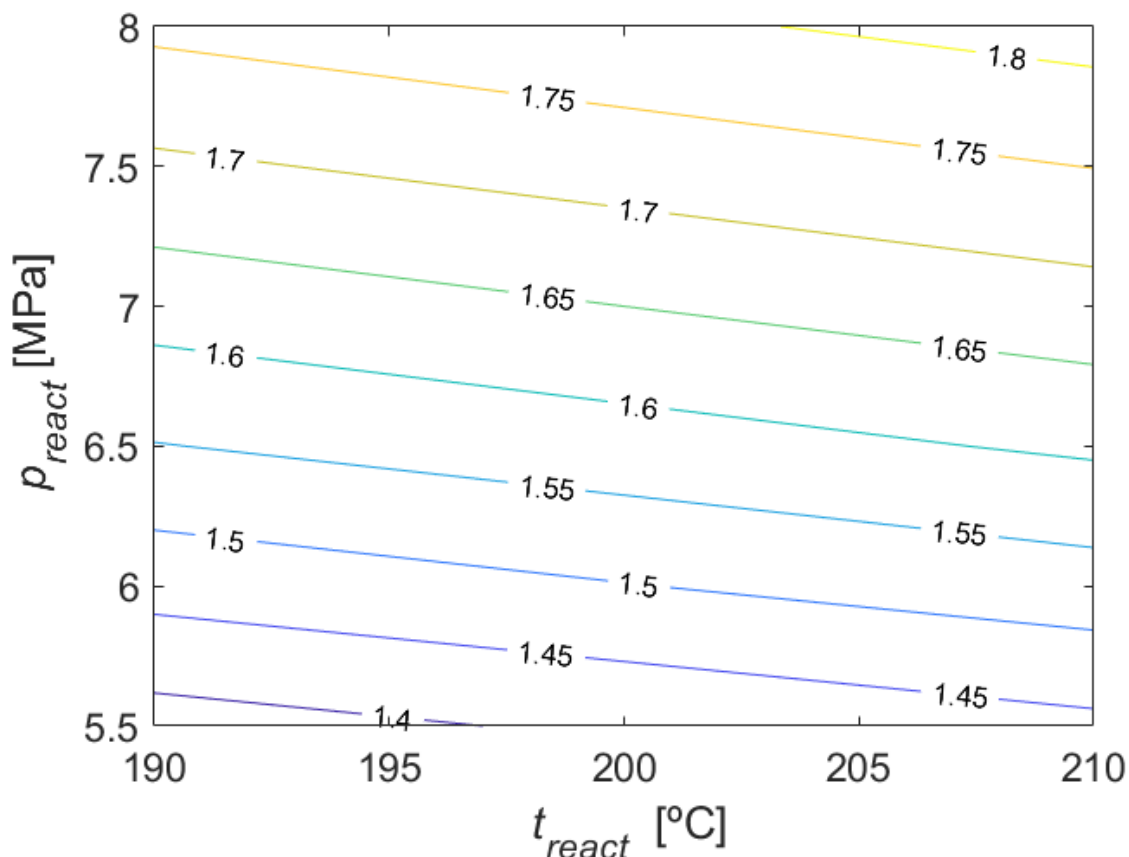
Lp.	\dot{m} [kg/h]	p [MPa]	t [°C]	CH ₃ OH	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
1	1,00	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
2	7,28	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
3	0,11	2,5	276,6	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
4	1,11	2,5	49,4	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5	7,80	2,5	313,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
5'	7,80	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
6	8,90	2,5	141,0	0,000	0,124	0,876	0,000	0,000
7	8,90	8,0	301,6	0,000	0,124	0,876	0,000	0,000
8	8,90	8,0	190,0	0,000	0,124	0,876	0,000	0,000
9	8,90	8,0	284,0	0,595	0,012	0,058	0,000	0,335
10	8,90	0,1	73,1	0,595	0,012	0,058	0,000	0,335
11	6,06	0,1	25,0	0,874	0,018	0,086	0,000	0,022
12	2,84	0,1	25,0	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
13	0,95	0,1	25,0	0,196	0,112	0,548	0,001	0,143
13'	0,52	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
14	0,11	0,1	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
15	0,84	0,1	25,0	0,220	0,000	0,618	0,001	0,161
16	5,11	0,1	25,0	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
17	0,32	0,1	25,0	0,576	0,000	0,000	0,002	0,422
18	1,00	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000

Szczegółowe wyniki dla innych ciśnień i temperatur zostały zaprezentowane w załącznikach do rozdziału 7.



Rys. 7.5. Wpływ zmiany ciśnienia p_8 i temperatury t_8 na wlocie do reaktora (Rys. 7.4) na moc turbiny gazowej N_T [kW]

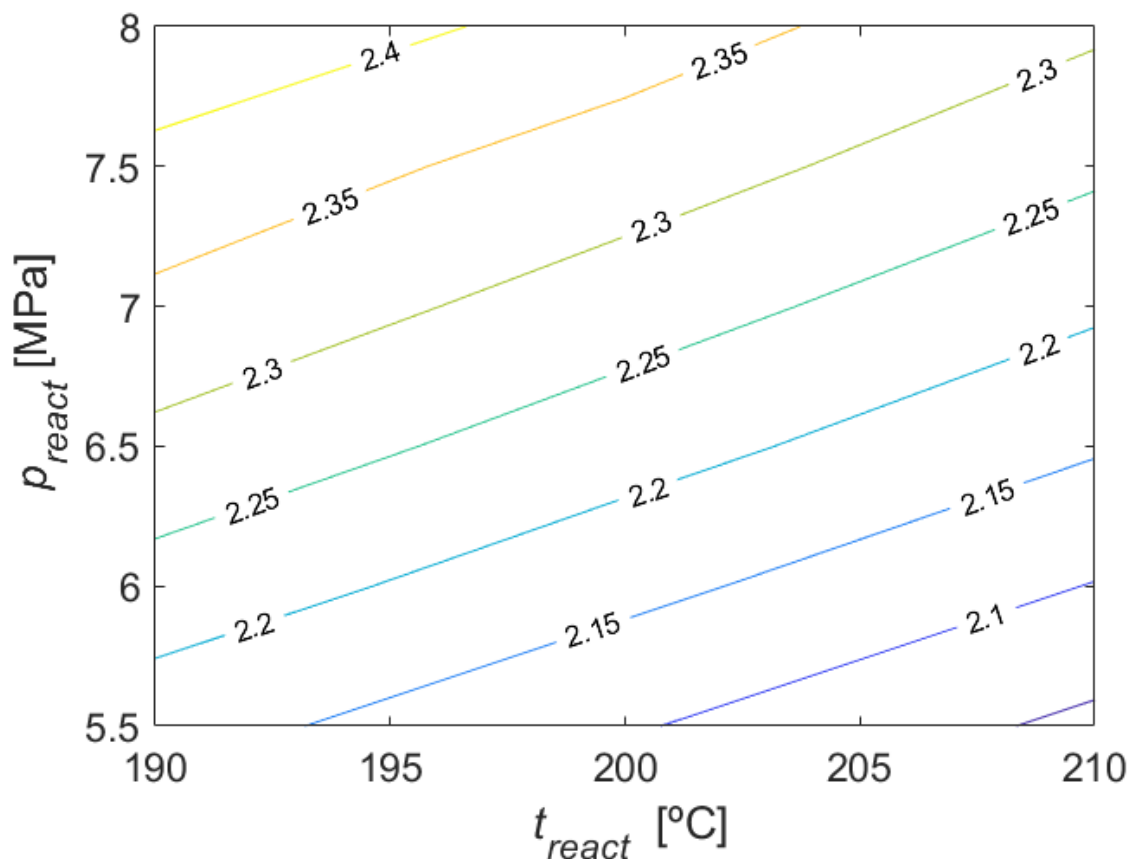
Na Rys. 7.5 zaprezentowane zostały wartości mocy turbiny gazowej N_T odczytane z modelu w programie Epsilon Professional w funkcji ciśnienia i temperatury panujących w reaktorze. Wartość mocy turbiny gazowej rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury. Największa moc uzyskiwana jest dla 210 °C i 8 MPa, i wynosi $N_T = 1,362$ kW, a najniższa dla 190 °C i 5,5 MPa i wyniosła $N_T = 1,326$ kW. Zwiększając ciśnienie p_8 o 0,5 MPa przyrost mocy wynosi 0,02 kW.



Rys. 7.6. Wpływ zmiany ciśnienia p_8 i temperatury t_8 na wlocie do reaktora (Rys. 7.4) na sumaryczną moc sprężarek ΣN_S w kW

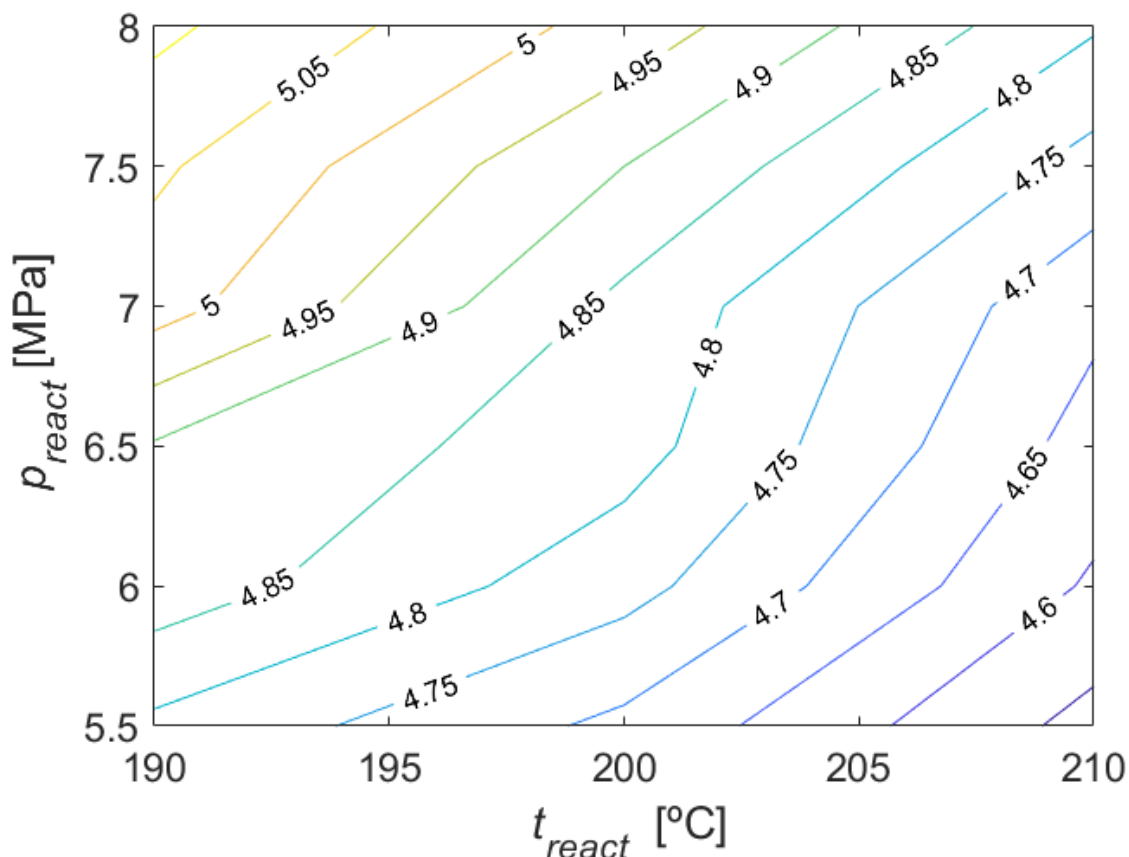
Sumaryczna wartość mocy wszystkich sprężarek zastosowanych w układzie została zaprezentowana na Rys. 7.6. Wartość sumy mocy ΣN_S rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia i temperatury w reaktorze. Najwyższa wartość sumy mocy sprężarek wyniosła 1,76 kW dla 210 °C i 8 MPa. Podwyższenie temperatury o 10 °C powoduje wzrost ΣN_S o około 3 p.p. Podwyższenie ciśnienia o 0,5 MPa zwiększa sumaryczną moc sprężarek o około 7 p.p.

Najwyższa temperatura w reaktorze wynosi 210 °C, a reakcja powstawania metanolu jest egzotermiczna. Wartości mocy turbiny w każdym przypadku są niższe niż zapotrzebowanie na energię wszystkich sprężarek. Oznacza to, że instalacja potrzebuje doprowadzenia energii z zewnątrz.



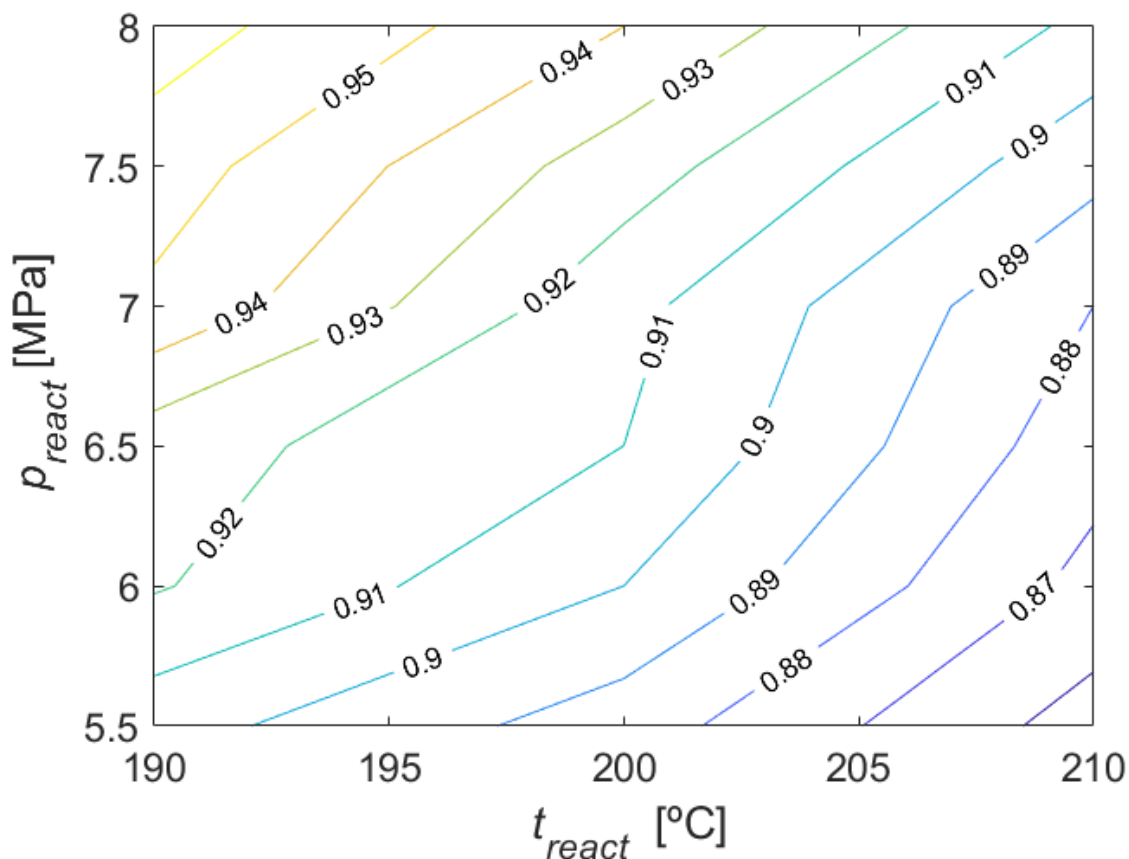
Rys. 7.7. Wpływ zmiany ciśnienia p_8 i temperatury t_8 na wejściu do reaktora na sumę ilości ciepła ze wszystkich trzech wymienników HX1, HX2, HX3 (\dot{Q}_{HX1} , \dot{Q}_{HX2} , \dot{Q}_{HX3}) [kW]

Wartości zaprezentowane na Rys. 7.7 przedstawiają wyniki analizy z programu Epsilon Professional dla wszystkich trzech wymienników ciepła w zależności od parametrów panujących w reaktorze metanolu. Wraz ze spadkiem temperatury t_8 i wzrostem ciśnienia p_8 rośnie wartość sumy wymianianego ciepła (\dot{Q}) w całej instalacji. Ilość ciepła uzyskiwana dla 190 °C i 8 MPa osiągnęła najwyższą wartość równą $\dot{Q} = 2,449$ kW. Obniżenie temperatury t_8 o 10 °C powoduje zauważalny wzrost ilości wymianianego ciepła o około 0,1 kW, a wzrost ciśnienia p_8 o 0,5 MPa powoduje przyrost ilości ciepła równy 0,04-0,06 kW.



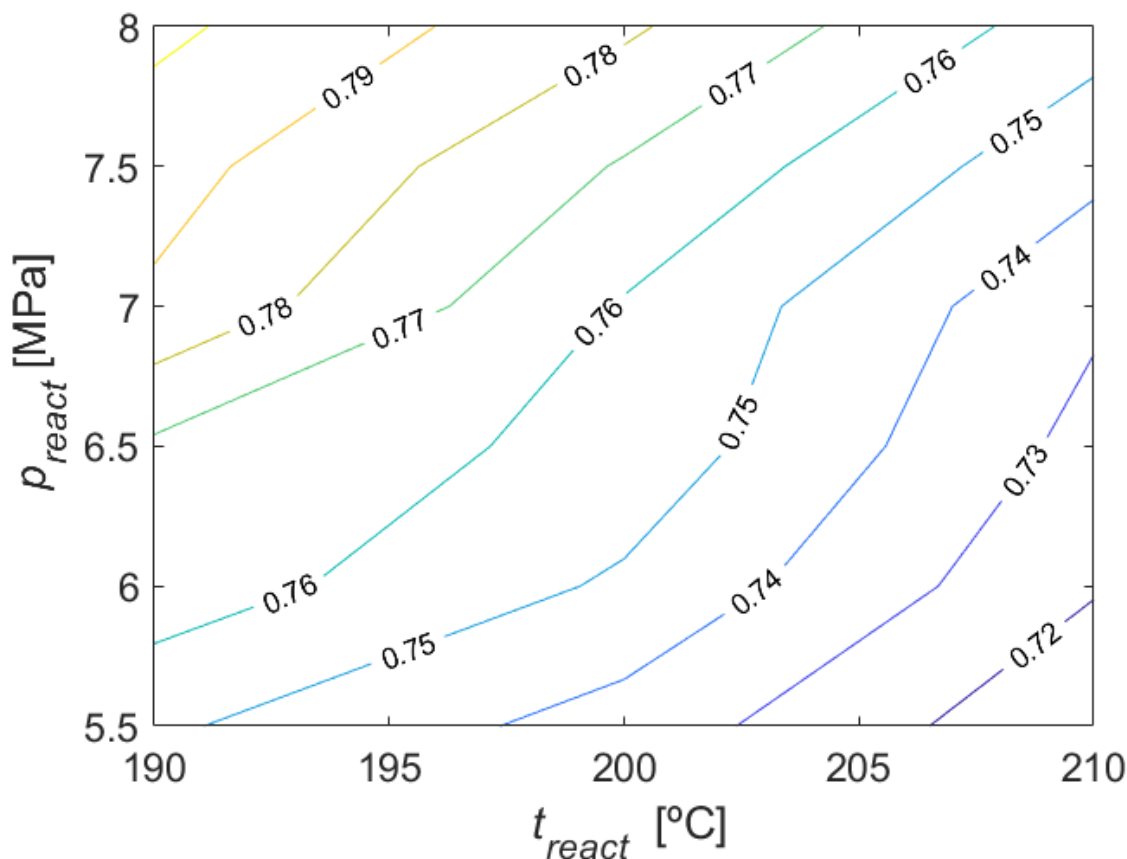
Rys. 7.8. Wpływ zmiany parametrów panujących w reaktorze na jego uzysk \dot{m}_{CH_3OH} [kg_{CH₃OH}/kg_{H₂}] metanolu w instalacji

Rys. 7.8 przedstawia ilość uzyskanego metanolu \dot{m}_{CH_3OH} w zależności od temperatury i ciśnienia w reaktorze metanolu. Wartość uzysku rośnie wraz ze spadkiem temperatury t_8 i wzrostem ciśnienia p_8 . Największy uzysk został osiągnięty dla 190 °C i 8 MPa i wynosi $\dot{m}_{CH_3OH} = 5,112$ kg_{CH₃OH}/kg_{H₂}.



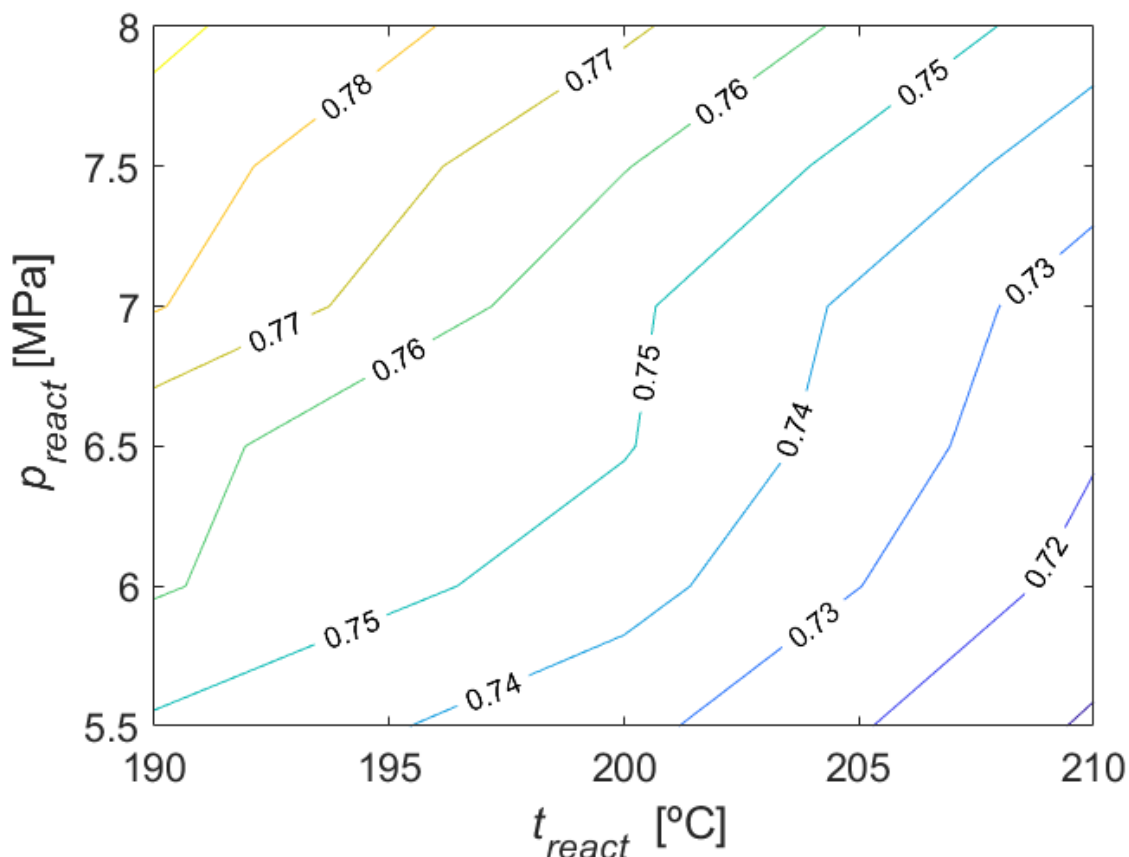
Rys. 7.9. Wpływ zmiany parametrów panujących w reaktorze na uzysk względny u_{wzgl}

Rys. 7.9 pokazuje wartości uzysku względnego u_{wzgl} w funkcji ciśnienia p_8 i temperatury t_8 w reaktorze syntezy metanolu. Sprawność ta osiąga coraz wyższe wartości wraz ze wzrostem ciśnienia p_8 i spadkiem temperatury t_8 . Najwyższy uzysk względny instalacja uzyskuje dla 190 °C i 8 MPa i wynosi on $u_{wzgl} = 0,9649$. Najniższa wartość osiągnięta została dla najwyższej temperatury $t_8 = 210$ °C i najniższego ciśnienia $p_8 = 5,5$ MPa, w tym przypadku $u_{wzgl} = 0,8556$.



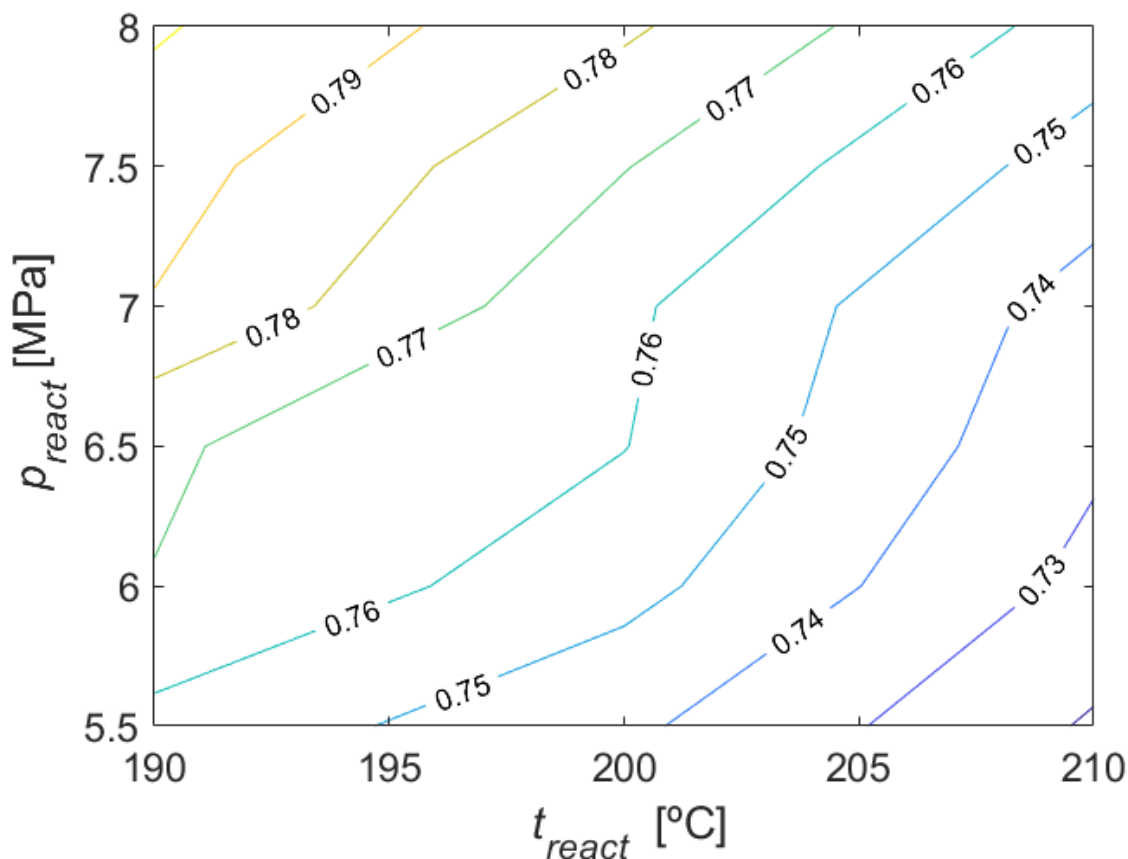
Rys. 7.10. Wpływ zmiany parametrów panujący w reaktorze na sprawność konwersji chemicznej $\eta_{k.chem}$ [-]

Wartości na Rys. 7.10 przedstawiają wyniki analizy zmiany ciśnienia i temperatury w reaktorze na sprawność konwersji chemicznej $\eta_{k.chem}$ liczonej z zależności (7.2). Sprawność konwersji chemicznej rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia p_8 i spadkiem temperatury t_8 . Najwyższa sprawność konwersji chemicznej analizowana instalacja uzyskuje dla 190 °C i 8 MPa i wyniosła $\eta_{k.chem} = 0,8024$. Wzrost ciśnienia o 0,5 MPa powoduje mniejszą zmianę wartości sprawności konwersji chemicznej niż spadek temperatury o 10 °C.



Rys. 7.11. Wpływ zmiany parametrów panujący w reaktorze na sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu η_{MG} [-]

Wartości sprawności instalacji do produkcji odnawialnego metanolu, które zostały zaprezentowane na Rys. 7.11 przedstawiają wyniki analizy w funkcji ciśnienia i temperatury panujących w reaktorze. Sprawność ta rośnie wraz ze spadkiem temperatury w reaktorze t_8 i wzrostem ciśnienia p_8 . Najwyższą sprawność analizowanej instalacji uzyskano dla 190 °C i 8 MPa w reaktorze i wyniosła $\eta_{MG} = 0,7923$. Spadek temperatury o 10 °C powoduje większy przyrost sprawności niż wzrost ciśnienia o 0,5 MPa.



Rys. 7.12. Wpływ zmiany parametrów panujący w reaktorze na sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu η'_{MG} [-]

Wartości sprawności instalacji do produkcji odnawialnego metanolu zaprezentowane na Rys. 7.12 zostały uzyskane z zależności (7.7). Uzyskana wartość sprawności tak jak na Rys. 7.11 rośnie wraz ze spadkiem temperatury t_8 i wzrostem ciśnienia p_8 . Najwyższą sprawność uzyskał przypadek dla najniższej temperatury i najwyższego ciśnienia w reaktorze $\eta'_{MG} = 0,8012$.

Generowana energia elektryczna w turbinie nie jest wystarczająca do pokrycia sumarycznego zapotrzebowania na moc wszystkich sprężarek. Zwiększenie temperatury czynnika przed turbiną mogłoby zwiększyć generację mocy, ale wymagałoby to dostarczenia ciepła z zewnątrz. Dodatkowo analizowana instalacja nie zawiera wewnętrznej pętli recyrkulacyjnej, która zawraca nieprzereagowane cząstki przed sam reaktor. Czynnik zawracany jest przed zespół sprężarek co zwiększa ich zapotrzebowanie na energię.

8. OBLICZENIA KOSZTÓW PROCESU PRODUKCJI METANOLU

W rozdziale numer 6 wykazano, że analizowana instalacja procesowa charakteryzuje się wysoką opłacalnością ekologiczną, ponieważ wykorzystuje więcej dwutlenku węgla niż go emituje i przyczynia się do większego wykorzystania energii elektrycznej z OZE.

Aspekt ekologiczny jest jednym z ważniejszych ze względu na opisane w rozdziale numer 2 dyrektywy, które narzucają ściśle określone normy emisji zanieczyszczeń. Niestety opłacalność ekologiczna i ekonomiczna nie są równoznaczne i zdarza się, że jeden aspekt przekreśla możliwość wprowadzenia danego rozwiązania w życie. Z tego względu zawsze należy wziąć pod uwagę wszystkie czynniki i określić czy stać nas na zastosowanie danej technologii przy obecnym poziomie gospodarczym i oferowanych cenach rynkowych.

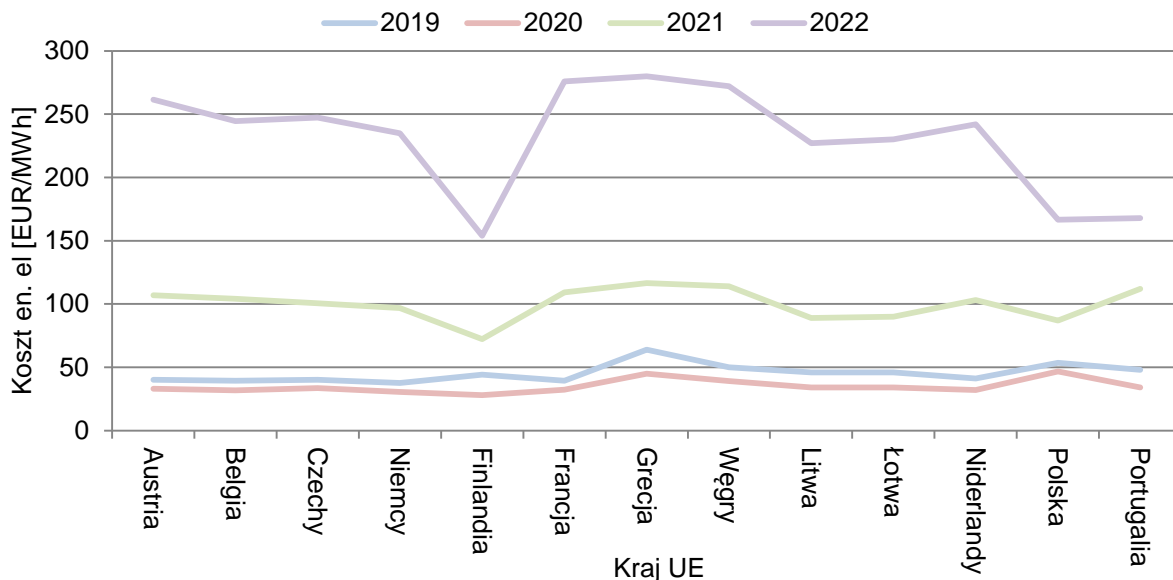
Opłacalność produkcji paliwa metanolowego jest zależna od poszczególnych kosztów, które zostały przedstawione w Tab. 8.1.

Tab. 8.1. Porównanie rodzajów kosztów CAPEX i OPEX, które stanowią o całkowitym koszcie instalacji [141-143]

CAPEX – koszty kapitałowe (ang. <i>Capital Expenditures</i>)	OPEX – koszty operacyjne (ang. <i>Operating Expenditures</i>)
zakup wszystkich komponentów wchodzących w skład instalacji: sprężarki H ₂ , CO ₂ i mieszanki technologicznej, 6 wymienników ciepła, reaktor syntezy metanolu, 3 separatory, armatura sterownicza i regulacyjna.	zakup czynników biorących udział w procesie: H ₂ i CO ₂ i energii elektrycznej i ciepłej
montaż	obsługa techniczna (naprawa, konserwacja, przegląd)

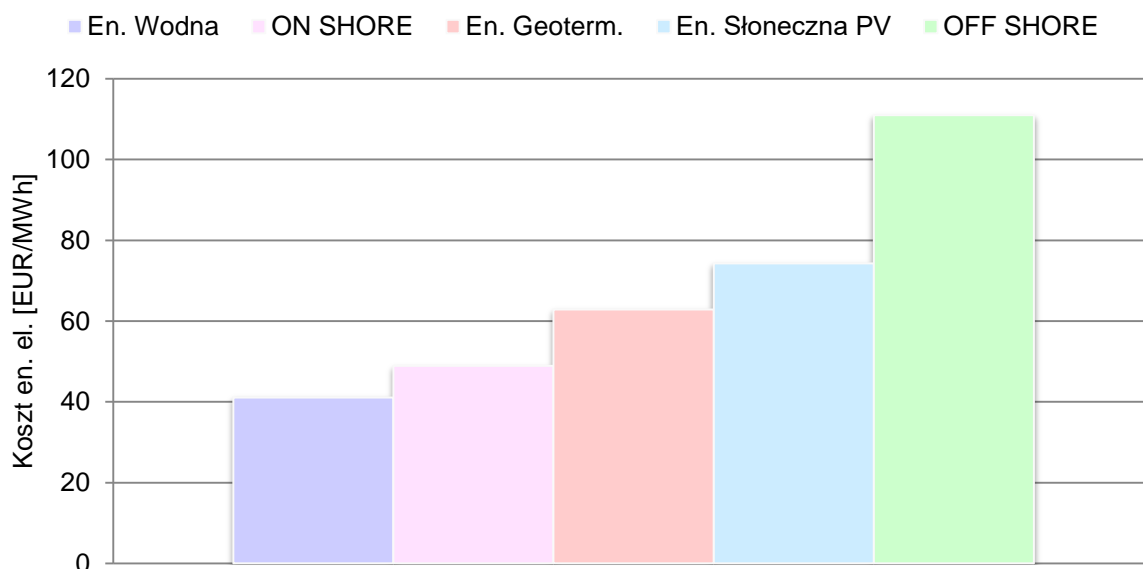
Wysokość poszczególnych kosztów jest zmienna w czasie i zależna od wielu czynników. Koszty CAPEX, które ponoszone są na początku inwestycji zależne są m.in. od mocy budowanej instalacji. Z kolei koszty operacyjne rosną lub maleją w zależności od panującej sytuacji politycznej na świecie i inflacji.

Według [144] koszt energii elektrycznej znacząco zmieniał się w przeciągu ostatnich 4 lat co zostało zaprezentowane na Rys. 8.1.



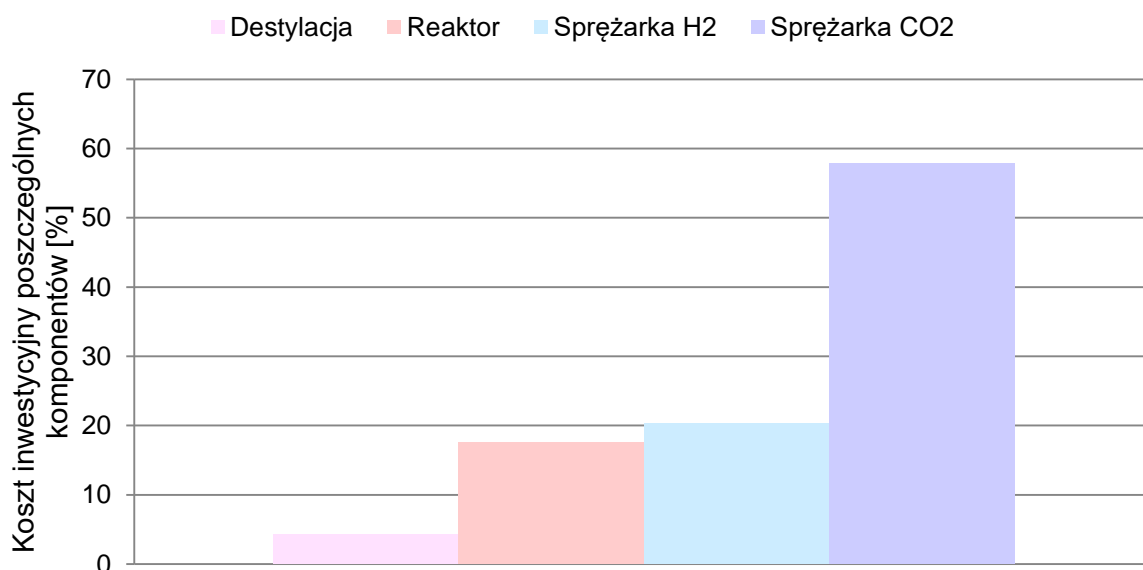
Rys. 8.1. Koszt energii elektrycznej w latach 2019-2022 w różnych krajach UE [144]

Należy pamiętać, że cena energii elektrycznej różni się także w zależności od źródła z jakiego jest wyprodukowana zgodnie z Rys. 8.2. Najtańsza energia to ta wyprodukowana dzięki energetyce wodnej i wiatrowej na lądzie. Z kolei energia z wiatru OFF SHORE kosztowała ponad 110 EUR/MWh [145].



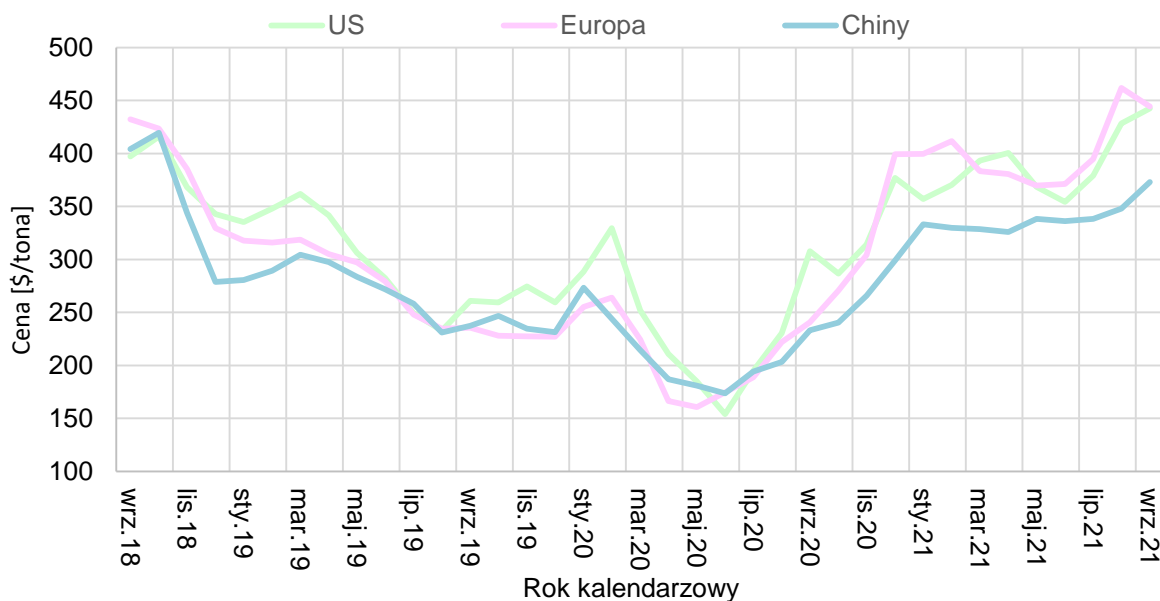
Rys. 8.2. Koszt MWh, która jest wyprodukowana z różnych odnawialnych źródeł energii (2018 rok) [145]

Koszt CAPEX, zależny od ceny poszczególnych komponentów i montażu, zwiększa się wraz ze zwiększeniem parametrów w instalacji, np.: ciśnienia czynnika. Rys. 8.3 pokazuje, że według [146] najwyższy koszt to zakup sprężarki CO₂.



Rys. 8.3. Zapotrzebowanie na energię elektryczną poszczególnych komponentów bez uwzględnienia procesu elektrolizy [146]

Ostatecznie źródło energii i koszty budowy instalacji i jej pracy są zmienne w czasie i różnią się w zależności od położenia instalacji. Porównanie kosztu metanolu za tonę zostało zaprezentowane na Rys. 8.4, gdzie zauważalny jest także wpływ pandemii na zmianę jego ceny, a także, że przeważnie w ciągu 3 lat metanol był najtańszy w Chinach, gdzie technologie produkcji są na wysokim poziomie.



Rys. 8.4. Koszt metanolu od 09.18 do 09.21 [152]

8.1. Metodologia obliczeniowa analizy ekonomicznej

Wskaźnik NPV (ang. *Net Present Value*), który opisuje wartość bieżącą netto wyraża stosunek zdyskontowanych przepływów pieniężnych do rocznej stopy zwrotu pomniejszony o wartość początkowych nakładów inwestycyjnych, zgodnie z równaniem:

$$NPV = \frac{CF_t}{\rho} - J_0 \quad (8.1)$$

gdzie:

roczna stopa zwrotu kosztów wyrażana jest za pomocą równania:

$$\rho = \frac{r \cdot (1 + r)^N}{(1 + r)^N - 1} \quad (8.2)$$

gdzie:

r – stopa dyskonta 6,85% [151],

N – czas pracy analizowanej instalacji wyrażany w latach.

Przepływy pieniężne CF_t stanowią sumę przychodów ze sprzedaży metanolu i wartości likwidacyjnej instalacji pomniejszonych o poniesione koszty zgodnie z następującą zależnością:

$$CF_t = S + L - K \quad (8.3)$$

Przychód S ze sprzedaży wyprodukowanego metanolu wyraża iloczyn kosztu metanolu, wydajności instalacji i czasu jej pracy:

$$S = k_{CH_3OH} \cdot w_o \cdot \tau_r \quad (8.4)$$

Koszty, które są ponoszone stanowią sumę kosztu czynników, czyli wodoru i dwutlenku węgla, kosztu dostarczanej energii i inne koszty (eksploatacji i konserwacji), według zależności:

$$K = K_{czynn.} + K_{en.el} + K_{inne} \quad (8.5)$$

$$K_{czynn.} = K_{H_2} + K_{CO_2} \quad (8.6)$$

$$K_{inne} = b \cdot J_0 \quad (8.7)$$

gdzie:

b – parametr innych kosztów, -,

J_0 – nakłady inwestycyjne, EUR.

Koszt wodoru powstałego w procesie elektrolizy K_{H_2} i koszt wychwyconego dwutlenku węgla K_{CO_2} to iloczyn kosztu jednostkowego danego czynnika jego strumienia i czasu pracy instalacji zgodnie z:

$$K_{H_2} = k_{H_2} \cdot \dot{m}_{H_2} \cdot \tau_r \quad (8.8)$$

$$K_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot \dot{m}_{CO_2} \cdot \tau_r \quad (8.9)$$

Koszt energii elektrycznej wykorzystywanej w instalacji liczony jest jako iloczyn poboru mocy w instalacji N_{AUX} , czasu jej pracy τ_r i kosztu energii elektrycznej k_{EN} :

$$K_{en.el} = \sum N \cdot \tau_r \cdot k_{EN} \quad (8.10)$$

gdzie:

pobór mocy w instalacji stanowi sumę mocy sprężarek wszystkich sprężarek:

$$\sum N = N_{SCO_2} + N_{SH_2} + N_{S_1} + N_{S_2} \quad (8.11)$$

Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi w [147]:

$$a_1 \leq a \leq a_2 \quad (8.12)$$

$$0,038 \leq \frac{\sum N}{\dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2}} \leq 0,044 \quad (8.13)$$

Zgodnie z równaniami (9.9), (9.11), (9.12) koszt energii elektrycznej można obliczyć z następującej zależności:

$$K_{en.el} = \dot{m}_{H_2} \cdot HHV_{H_2} \cdot a \cdot \tau_r \cdot k_{EN} \quad (8.14)$$

Koszt metanolu k_{CH_3OH} liczony jest zgodnie z równaniem (8.1) przy założeniu, że NPV=0 i wartość likwidacyjna L=0 oraz przy wykorzystaniu zależności (8.3), (8.4):

$$S = \rho J_0 + K \quad (8.15)$$

$$k_{CH_3OH} = \frac{K + \rho J_0}{w_0 \cdot \tau_r} \quad (8.16)$$

8.2. Założenia do obliczeń ekonomicznych

W Tab. 8.2 zaprezentowane zostały założone parametry dotyczące instalacji, poszczególnych kosztów i strumieni czynników, na podstawie których przy zastosowaniu metodologii opisanej w punkcie 8.1 obliczono poszczególne koszty i ostateczny koszt metanolu.

Tab. 8.2. Założenia do obliczeń ekonomicznych

Opis	Symbol	Jednostka	Wartość	Źródło
Wydajność instalacji	w_o	kg/h	1200	Zał. własne
Czas pracy instalacji	τ_r	h/rok	8030	Zał. własne
Żywotność	N	lat	25	Zał. własne
Ciepło spalania wodoru	HHV_{H_2}	kJ/kg; kWh/kg	142327; 39,42	Epsilon Professional
Koszt dwutlenku węgla	k_{CO_2}	EUR/kg	0,044	[148]
Koszt wodoru	k_{H_2}	EUR/kg	6	[149]
Koszt energii elektrycznej z en. wiatrowej ON SHORE	k_{EN}	EUR/kWh	0,05	[145]
Parametr kosztów energii elektrycznej	a	-	0,038	Zal. 8.13
Strumień dwutlenku węgla	\dot{m}_{CO_2}	kg/h	1646,66	Zal. 6.1
Strumień wodoru	\dot{m}_{H_2}	kg/h	226,5	Zal. 6.1
Nakłady inwestycyjne	J_o	EUR	3 563 112	[148]
Parametr innych kosztów	b	-	0,1	Zał. własne
Stopa dyskonta	r	%	6,85	[150]
Roczna stopa zwrotu	ρ	-	0,085	Zal. 8.2
Kurs EUR 19.07.23	-	\$	1,12	[151]

8.3. Wyniki analizy ekonomicznej

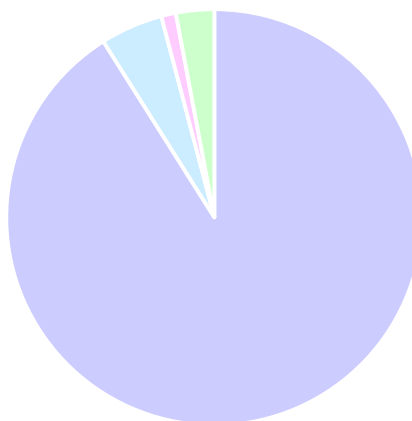
Wyniki obliczeń ekonomicznych, które zostały poprowadzone na podstawie założeń z Tab. 8.2 zostały zaprezentowane w Tab. 8.3.

Tab. 8.3. Wyniki obliczeń poszczególnych kosztów i ceny metanolu

Parametr	Symbol	Jednostka	Wartość
Koszt wodoru	K_{H_2}	EUR	10 912 770
Koszt dwutlenku węgla	K_{CO_2}	EUR	581 798
Koszt energii elektrycznej	$K_{en.el}$	EUR	136 224
Koszty inne	K_{inne}	EUR	356 311
Koszt roczny	K	EUR	11 987 103
Koszt metanolu	k_{CH_3OH}	EUR/kg	1,28

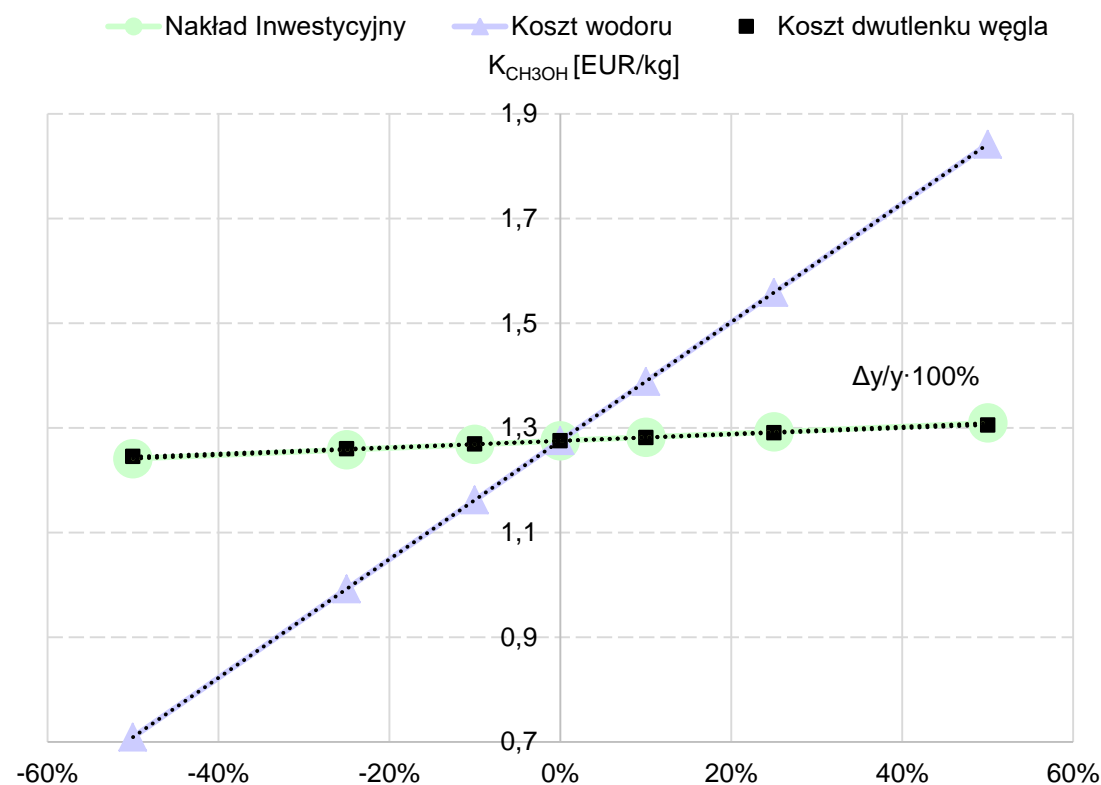
Koszt roczny stanowiący sumę wszystkich poszczególnych kosztów wyniósł prawie 12 mln Euro. Metanol z analizowanej instalacji będzie kosztować 1,28 EUR za kilogram.

- Koszt wodoru
- Koszt dwutlenku węgla
- Koszt energii elektrycznej
- Koszty inne



Rys. 8.5. Podział kosztów całkowitych zmiennych i stałych w analizowanej instalacji

Przedstawione wartości na Rys. 8.5 pokazują, że największy koszt generuje zakup wodoru. Wynik ten nie jest zależny od zapotrzebowania, ponieważ instalacja zużywa ponad 7 razy mniej H_2 niż CO_2 , ale od kosztu jednostkowego.



Rys 8.6. Analiza wrażliwości wpływu ceny wodoru, dwutlenku węgla i nakładów inwestycyjnych na cenę metanolu

Rys. 8.6 przedstawia wyniki analizy wrażliwości w funkcji kosztu wodoru i dwutlenku węgla oraz nakładów inwestycyjnych w zakresie $\pm 50\%$. Nakłady inwestycyjne i koszt CO_2 miały mały wpływ na ostateczny koszt metanolu w przeciwieństwie do kosztu wodoru, który przy obniżeniu do -50% ceny początkowej dawał koszt metanolu $k_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,71 \text{ EUR/kg}_{\text{CH}_3\text{OH}}$.

Wyniki przedstawionej analizy pokazują, że koszt metanolu z odnawialnego wodoru uzyskuje wynik około 3 krotnie wyższy w porównaniu z paliwami kopalnymi zgodnie z [146]. To sprawia, że produkcja odnawialnego metanolu jest w chwili obecnej mniej opłacalna, ale ze względu na rozwój technologii, coraz wyższe ceny emisji zanieczyszczeń i inne czynniki ekonomiczne, przewiduje się zmianę tego trendu.

8.4. Obliczenia ryzyka inwestycji metodą Monte Carlo

Jako, że zakładane powyżej poszczególne ceny i koszty nie są stałe, a ich poziom trudny do przewidzenia zdecydowano o konieczności przeprowadzenia symulacji Monte Carlo.

Metoda ta opiera się na rachunku prawdopodobieństwa, a także na analizie statystycznej. Dzięki jej zastosowaniu możliwe jest określenie szans na wyznaczenie wartości kryterialnej.

Polega na wyborze poszczególnych zmiennych losowych, które charakteryzuje:

- rozkład normalny
- WO – wartość oczekiwana
- σ – odchylenie standardowe

Kolejno wyznaczane są wartości kryterialne dla poszczególnych zmiennych, a na ich podstawie wykonywany jest histogram. Następnie dzięki odchyleniu standardowemu, wartości oczekiwanej i wyznaczonej dystrybuanty wartości kryterialnej możliwa jest ocena opłacalności.

Wartość prawdopodobieństwa wystąpienia danego wyniku w przedziale przyjęta została z reguły trzech sigm i opisana w Tab. 8.4.

Tab. 8.4. Wartość prawdopodobieństwa w danym przedziale

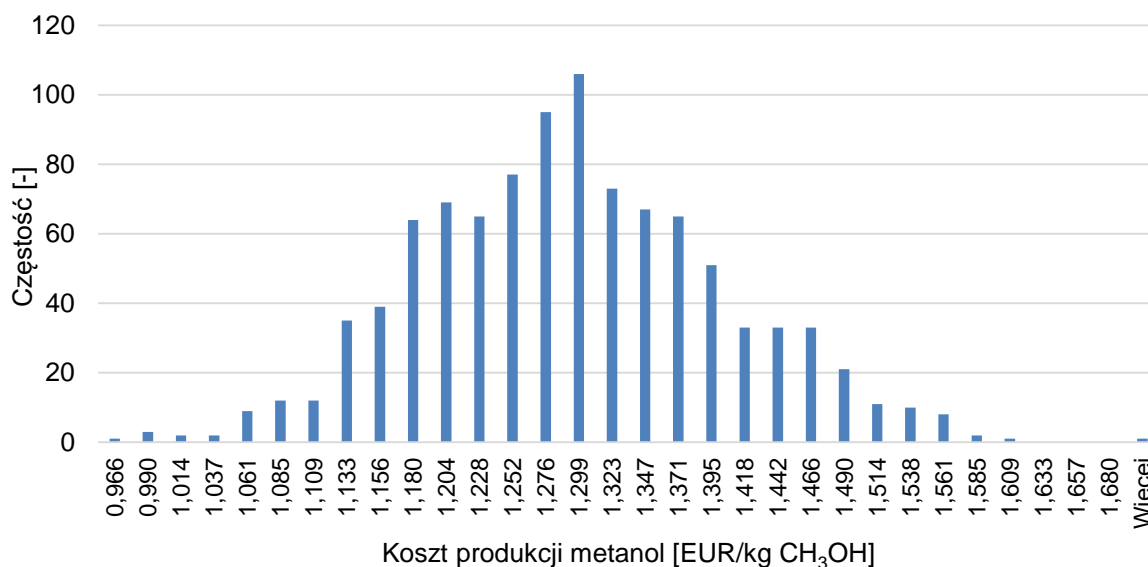
Przedział	Prawdopodobieństwo [%]
$-1 \sigma; +1 \sigma$	68,3
$-2 \sigma; +2 \sigma$	95,5
$-3 \sigma; +3 \sigma$	99,7

W niniejszej pracy analizy obejmowały wyznaczenie kosztu metanolu na podstawie zmiennych wejściowych: czas pracy instalacji, koszt wodoru, koszt dwutlenku węgla, koszt energii elektrycznej, parametr innych kosztów, nakłady inwestycyjne, stopa dyskonta dla tysiąca losowań i dwóch wariantów, które opisane zostały w Tab. 8.5.

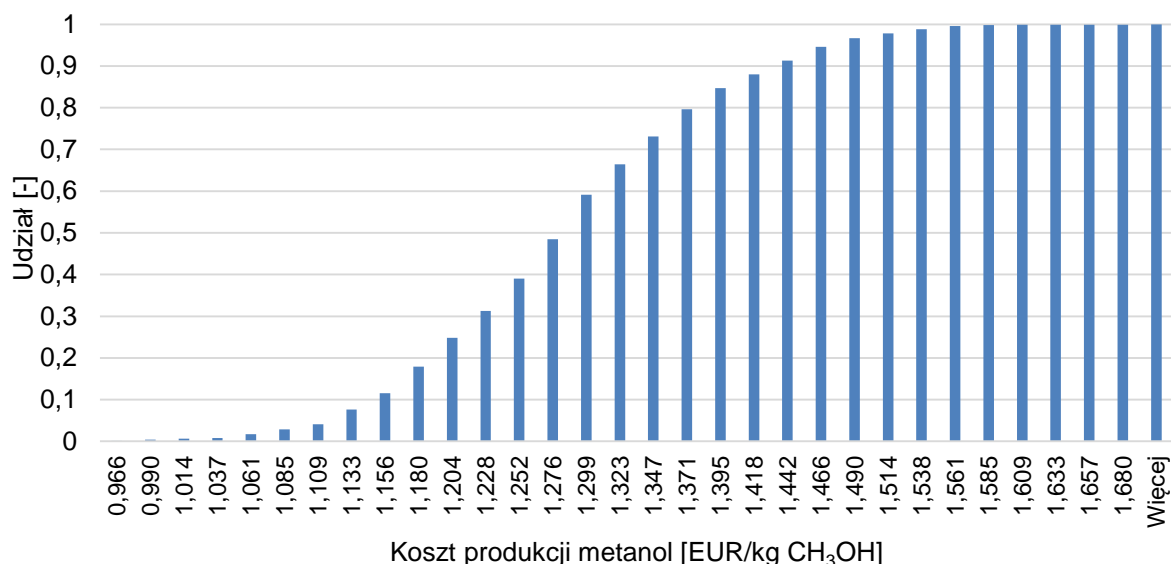
Tab. 8.5. Wartość założonych odchyłeń standardowych w poszczególnych wariantach

Parametr	Odchylenie standardowe	
	Przypadek 1	Przypadek 2
Czas pracy instalacji	0,025·WO	0,025·WO
Koszt dwutlenku węgla	0,1·WO	0,25·WO
Koszt wodoru	0,1·WO	0,25·WO
Koszt energii elektrycznej z en. wiatrowej ON SHORE	0,1·WO	0,25·WO
Parametr <i>b</i> innych kosztów	0,1·WO	0,1·WO
Nakłady inwestycyjne	0,1·WO	0,1·WO
Stopa dyskonta	0,1·WO	0,1·WO
Ilość generowanych próbek	1000	1000

Wyniki analiz zostały zaprezentowane na Rys. 8.7, 8.8 (dla przypadku 1) i Rys. 8.9, 8.10 (dla przypadku 2).



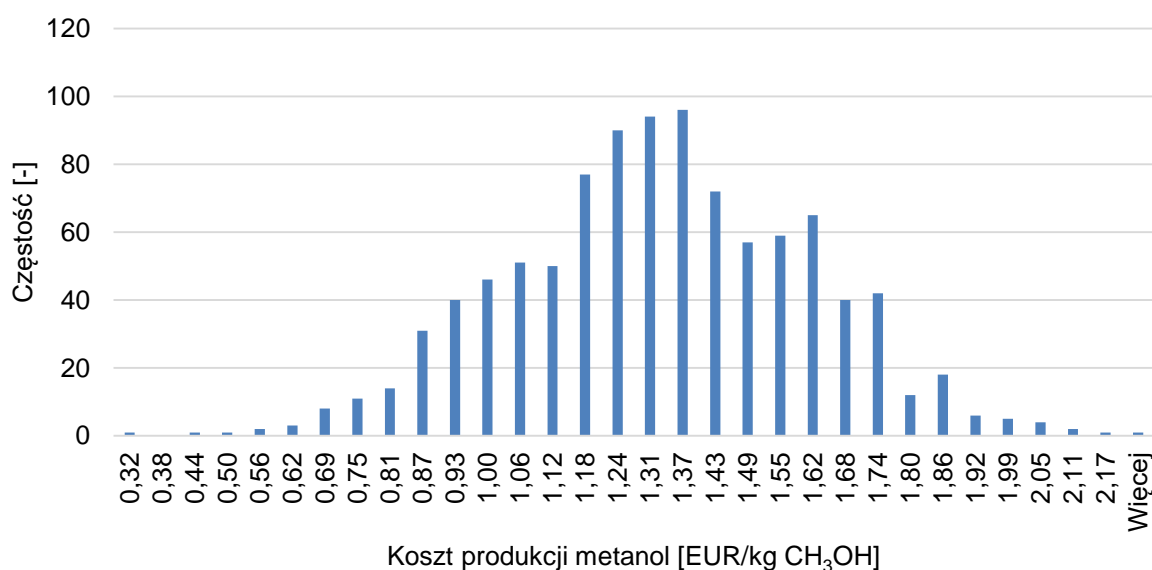
Rys. 8.7. Histogram wartości k_{CH_3OH} (w zależności od wszystkich zmiennych) dla przypadku 1



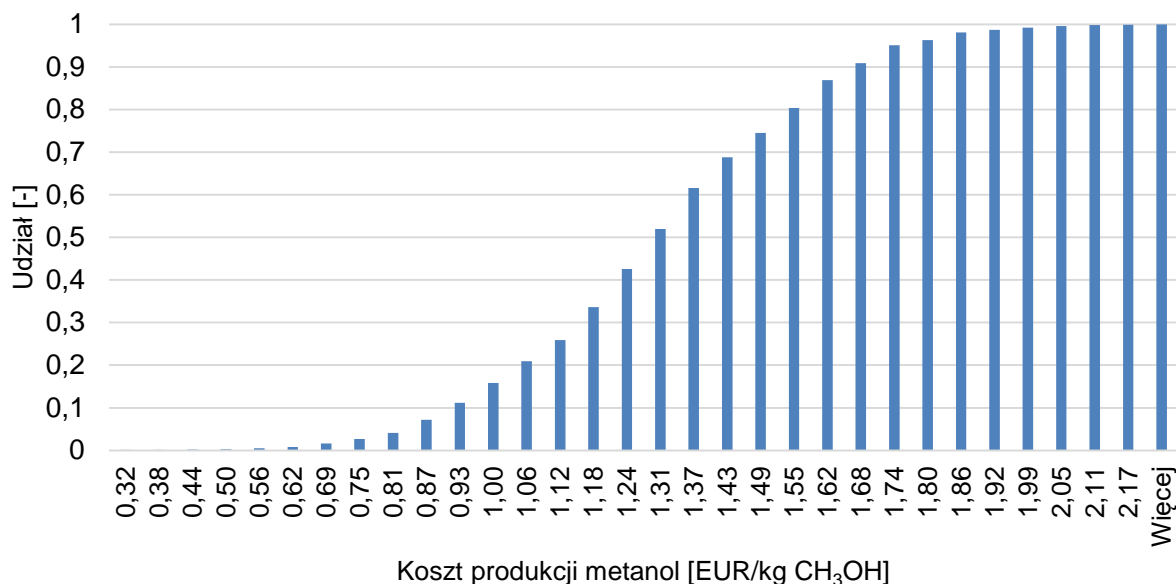
Rys. 8.8. Dystrybuanta wartości k_{CH_3OH} (w zależności od wszystkich zmiennych) dla przypadku 1

Rys. 8.7 pokazuje, że generowane wartości zmiennych losowych najczęściej generowały wartości, które pozwoliły na wyznaczenie kosztu metanolu równego $k_{CH_3OH} = 1,299$ EUR/kg_{CH₃OH}.

Wartości zaprezentowane na Rys. 8.8 pokazują, że prawie 50% generowanych losowych pozwoliło na osiągnięcie kosztu metanolu poniżej wartości zaprezentowanej w Tab. 8.3. Można także odczytać, że prawdopodobieństwo, że koszt metanolu będzie wyższy niż 1,442 EUR/kg_{CH₃OH} wynosi około 10% ($1 - 0,9 = 0,1$).



Rys. 8.9. Histogram wartości k_{CH_3OH} (w zależności od wszystkich zmiennych) dla przypadku 2



Rys. 8.10. Dystrybuanta wartości k_{CH_3OH} w zależności od wszystkich zmiennych) dla przypadku 2

Analizując dane zaprezentowane na Rys. 8.9 widać, że zakres analizowanych wartości jest znacznie większy niż w przypadku 1, co wynika z wyższych wartości odchylenia standardowego poszczególnych zmiennych. W tym wypadku najwięcej wyników wygenerowało koszt równy 1,37 EUR/kg_{CH₃OH}.

Wartości zaprezentowane na Rys. 8.10 pokazują, że około 45% generowanych losowych pozwoliło na osiągnięcie kosztu metanolu niższego niż wartość zaprezentowana w Tab. 8.3, a około 10% ($1 - 0,9 = 0,1$) osiąga koszt wyższy niż 1,68 EUR/kg_{CH₃OH}.

W Tab. 8.6 pokazane zostały wartości średniej (oczekiwanej), odchylenia standardowego, a także ich stosunku dla obu przypadków.

Tab. 8.6. Wartość średnia i odchylenie standardowe dla obu przypadków

Przypadek	Wartość średnia	Odchylenie standardowe	$\frac{\text{Odchylenie standardowe}}{\text{Wartość średnia}}$
1	1,2679	0,2887	0,2925
2	1,2838	0,0671	0,0519

Im większy jest stosunek odchylenia standardowego do wartości średniej tym większą wartość stopy dyskonta należy zastosować, zgodnie z literaturą [156].

9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

- I. Niniejsza praca stanowi analizę procesu produkcji odnawialnego metanolu od wygenerowanej mocy z OZE do ostatecznego uzysku metanolu i jego wykorzystania.
- II. Uzyskane wyniki obliczeniowe, przedstawione w rozdziale 4, pokazują, że analizowana farma wiatrowa pracuje przez 7818 h, a słoneczna 4449 h w ciągu roku kalendarzowego. Moc średnioroczna wynosi kolejno 11,61 i 5,29 MW, a wskaźnik mocy znamionowej 0,23 i 0,11. Wraz ze wzrostem stosunku mocy dostarczonej do generatora wodoru do mocy farmy rośnie wskaźnik zmagazynowania energii i maleje wskaźnik znamionowej mocy instalacji elektrolizerów. Najwyższy stosunek $\frac{N_{HG.nom}}{N_{F.nom}}$ równy 50% daje najwyższe wartości średni strumieni wodoru równych 111,14 kg/h (FW) i 45 kg/h (FS).
- III. W ramach badań laboratoryjnych (rozdział 5) realizowanych w zespole w Katedrze Maszyn i Urządzeń Energetycznych na Politechnice Śląskiej zbudowane zostało stanowisko doświadczalne do magazynowania wodoru w technologii wodorków metali. Na podstawie początkowych wyników badań stwierdzono o konieczności zastosowania zewnętrznego systemu chłodzenia zbiorników. To rozwiązanie pozwoliło na skrócenie czasu ładowania zbiorników ze 140 do 90 minut przy obniżeniu temperatury z 20 do 10 °C.
- IV. Wyniki obliczeń przeprowadzonych w ramach odbytego stażu na TU Dresden w Thermische Energiemaschinen und -anlagen pozwalają na stwierdzenie, że im większy dodatek wodoru do mieszanki wodór+metan, która jest spalana w obiegu turbiny gazowej, tym mniejsza ilość emitowanego do atmosfery dwutlenku węgla. Ilość tlenu i azotu w obu analizowanych przypadkach utrzymują się na stałym poziomie bez względu na stosunek wodoru do metanu. Ilość wody w spalinach rosła wraz ze wzrostem dodanej ilość H₂, co stanowi osobne zagadnienie wymagające rozwiązania, które nie zostało dalej przebadane w niniejszej rozprawie ze względu na odmienną tematykę główną.
- V. Instalacja do produkcji odnawialnego metanolu została zaprojektowana i zamodelowana w programie Aspen Plus na podstawie przeglądu literaturowego. Obliczono, że na jeden kilogram dostarczanego wodoru należy podać 7,27 kg CO₂, co ostatecznie pozwoli na maksymalny uzysk stechiometryczny

równy 5,298 kg metanolu. Przeprowadzony przegląd literaturowy stanowił o wyborze stosowanego katalizatora Cu/Zn/ZrO₄. Dzięki wartościom z zamodelowanej instalacji, założonym parametrom i metodologii obliczeniowej, obliczone zostały (rozdział 6.5):

- ilość wyprodukowanego metanolu na jeden kilogram wodoru, której wartość rosła wraz ze spadkiem temperatury i wzrostem ciśnienia i osiągnęła najwyższą wartość równą 5,1010 kg/h (dla 190°C i 8 MPa),
- uzysk względny o najwyższej wartości 0,9628,
- sprawność konwersji chemicznej o najwyższej wartości 0,8006,
- sprawność instalacji produkującej metanol o najwyższej wartości 0,7669,
- sprawność uwzględniająca transmisję energii o najwyższej wartości 0,7211,
- wskaźnik emisji CO₂ o wartości -1,52 kgCO₂/kgCH₃OH. Wskaźnik emisji CO₂ nie utrzymuje trendu wzrostu wraz ze spadkiem temperatury i wzrostem ciśnienia, ponieważ im więcej CO₂ przereaguje do metanolu tym mniej zostanie wyemitowane z instalacji (dlatego trend jest odwrotny).

VI. W analizowanej instalacji znajdowały się dwa wymienniki, które oddawały ciepło. Z tego względu (w rozdziałach 6.6 i 6.7) wykonana została analiza wpływu zastosowania modułów ORC i silników Stirlinga w ich miejscu na wartości sprawności instalacji. Wyniki obliczeniowe pozwoliły na:

- dobór czynnika obiegowego, który zastosowano w module ORC – heptan,
- wyznaczenie wzrostu sprawności na poziomie 0,0049-0,0065 co spowodowało, że sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu wraz z układem ORC wyniosła 0,7734, a sprawność przy uwzględnieniu transmisji energii wyniosła 0,7272,
- wyznaczenie wzrostu sprawności na poziomie 0,0053-0,0069 dzięki zastosowaniu silników Stirlinga, co spowodowało, że sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu wraz z zastosowanymi silnikami wyniosła 0,7738, a sprawność z uwzględnieniem transmisji energii wyniosła 0,7277,
- stwierdzenie, że każdy z proponowanych rozwiązań pozytywnie wpływa na sprawność instalacji, ale silniki Stirlinga spowodowały nieco większy jej wzrost.

W rozdziale 6.8 wyznaczona została sprawność całkowitego układu bez zastosowania silników Stirlinga i modułów ORC:

- sprawność w układzie Power to Fuel osiągnęła najwyższy wynik dla 190 °C i 8 MPa w reaktorze i wyniosła ona 0,6287
- sprawność w Power to Fuel to Power była analizowana tylko dla najkorzystniejszych parametrów pracy reaktora (190 °C i 8 MPa) dla różnych urządzeń wykorzystujących metanol (w realnym, pesymistycznym i optymistycznym przypadku) i najwyższą sprawność osiągnęła instalacja przy zastosowaniu układów gazowo-parowych, a najniższą wartość dla ogniw DMFC.

VII. W ramach pracy analizowany był również inny układ produkcji metanolu, który równocześnie pełnił funkcję instalacji energetycznego wykorzystania metanolu – instalacja produkująca metanol w obiegu turbiny gazowej (rozdział 7).

Na podstawie zamodelowanego układu (w programie Epsilon Professional), założonych parametrów i metodologii obliczone zostały:

- moc turbiny gazowej, która osiągnęła najwyższą wartość dla najwyższych ciśnień i temperatur i dla 210 °C i 8 MPa wyniosła 1,362 kW,
- sumaryczna moc sprężarek o najwyższej wartości 1,76 kW,
- ilość wymienianego w instalacji ciepła, która rosła wraz ze wzrostem ciśnienia i spadkiem temperatury w reaktorze i najwięcej wyniosła 2,449 kW,
- uzysk metanolu, który utrzymywał powyższy trend i wyniósł maksymalnie 5,112 kg_{CH₃OH}/kg_{H₂},
- uzysk względny o najwyższej wartości równej 0,9649,
- sprawność konwersji chemicznej o najwyższej wartości równej 0,8024,
- sprawność instalacji produkującej odnawialny metanol o najwyższej wartości równej 0,7923.

Powyższe wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że generowana w turbinie energia nie wystarczy, aby pokryć potrzeby własne instalacji. Instalacja wymagałaby dostarczenia ciepła z zewnątrz celem podniesienia temperatury przed turbiną co zwiększyłoby uzyski z instalacji.

VIII. Wykonana analiza finansowa została poprowadzona na podstawie założonych parametrów na rok 2023 (kurs Euro, koszt jednostkowy wodoru, koszt jednostkowy energii elektrycznej, stopa dyskonta). Ta analiza pozwoliła na wyznaczenie poszczególnych kosztów:

- wodoru - 10 912 770 EUR,
- dwutlenku węgla - 581 798 EUR,
- energii elektrycznej - 136 224 EUR,
- inne - 356 311 EUR,
- roczne - 11 987 103 EUR,
- metanolu - 1,28 EUR/kg.

Ze względu na trudności w przewidywaniu trendów poszczególnych kosztów oprócz obliczeń przeprowadzone zostały także symulacje metodą Monte Carlo, które pokazały, że bez względu na przypadek, cena metanolu osiągnęła wyższą wartość niż ta wyliczona na podstawie obecnych cen rynkowych (1,29 i 1,37 EUR/kg_{CH₃OH}).

IX. W niniejszej pracy przeanalizowany został całkowity proces produkcji odnawialnego metanolu od produkcji energii elektrycznej z OZE, poprzez końcowe uzyski CH₃OH aż po jego energetyczne wykorzystanie. Porównane zostały dwie instalacje, a jedna z nich została zmodernizowana celem zwiększenia sprawności. Proces produkcji cechuje się niższą opłacalnością ekonomiczną (przy obecnych cenach wodoru), ale wysoką opłacalnością ekologiczną, ponieważ wykorzystuje energię odnawialną. Dodatkowo, przeprowadzone analizy pokazują, że przyczynia się do zmniejszenia emisji CO₂, a także umożliwia magazynowanie energii i jego ostateczny produkt to paliwo alternatywne. Z tego względu autorka pracy stwierdza, że istnieje konieczność kontynuacji prac w celu rozwoju tej technologii i obniżenia kosztów produkcji.

Bibliografia

- [1] Sobieraj K.: Wpływ porozumienia paryskiego na zmianę polityki klimatyczno-energetycznej unii europejskiej i unijnych regulacji prawnych w tym zakresie. RUCH PRAWNICZY, EKONOMICZNY I SOCJOLOGICZNY Rok LXXIX – zeszyt 4 – 2017
- [2] Saccardo R., Domingues A., Battistelle R. i in.: Investment in photovoltaic energy: An attempt to frame Brazil within the 2030 passage target of the Paris agreement. *Cleaner Energy Systems* 5 (2023) 100070
- [3] Kuriakose J., Jones C., Anderson K. i in.: What does the Paris climate change agreement mean for local policy? Downscaling the remaining global carbon budget to sub-national areas. *Renewable and Sustainable Energy Transition* 2 (2022) 100030
- [4] <https://www.consilium.europa.eu/pl/policies/climate-change/paris-agreement/>
Dostęp online: 4.04.2023
- [5] Salman M., Long X., Wang G., Zha D.: Paris climate agreement and global environmental efficiency: New evidence from fuzzy regression discontinuity design. *Energy Policy* 168 (2022) 113128
- [6] Sun R-S., Gao X., Deng L-C., Wang C.: Is the Paris rulebook sufficient for effective implementation of Paris Agreement? *Advances in Climate Change Research* 13 (2022) 600e611
- [7] Iacobuta G., Brandi C., Dzebo A., Duron S.: Aligning climate and sustainable development finance through an SDG lens. The role of development assistance in implementing the Paris Agreement. *Global Environmental Change* 74 (2022) 102509
- [8] <https://lepiej.tauron.pl/zielona-energia/przydomowa-elektrownia-wiatrowa-czy-to-sie-oplaca/> Dostęp online: 4.04.2023
- [9] <https://flexipowergroup.pl/naslonecznienie-w-polsce-a-fotowoltaika/> Dostęp online: 4.04.2023
- [10] <https://www.irena.org/Data/View-data-by-topic/Capacity-and-Generation/Technologies> Dostęp online: 4.04.2023
- [11] <https://ec.europa.eu/eurostat/cache/eqd-statistics/>
Dostęp on-line 1.06.2023
- [12] Skiriene, A.F.; Stasiškien Ž.: COVID-19 and Air Pollution: Measuring Pandemic Impact to Air Quality in Five European Countries. *Atmosphere* 2021, 12, 290. <https://doi.org/10.3390/atmos12030290>
- [13] <https://mojprad.gov.pl/>
Dostęp on-line 1.06.2023
- [14] <https://instalfilter.pl/Jakie-przepisy-prawne-reguluja-normy-emisyjne.html>

Dostęp on-line 1.06.2023

[15] <https://www.irena.org/Data/View-data-by-topic/Climate-Change/Avoided-Emissions-Calculator>

Dostęp on-line 1.06.2023

[16] Specyfikacja produktu nr FP30801 BIOGON® H/Wodór spożywczy 4.0 Do stosowania w żywności

https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKewjDp_DV_dr9AhWXhf0HHYjFAB0QFnoECBEQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.linde-gaz.pl%2Fwcsstore%2FPL_RME_Industrial_Gas_CatalogueAS%2FPDS%2FBIOGON_H_FP30801_1.2_07.20.pdf&usg=AOvVaw2FQqq9sVKcbDSNjLH6f8xQ

[17] Sikora A.P., Sikora M.: Amoniak surowcem energetycznym? Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk 1(110). Zagadnienia surowców energetycznych i energii w gospodarce krajowej. Energetyka krajowa a europejski Zielony Ład DOI: 10.24425/140527, s. 75–85

[18] Li F., Chu M., Tang J. i in.: Quantifying the energy saving potential and environmental benefit of hydrogen-based steelmaking process: Status and future prospect. Applied Thermal Engineering 211 (2022) 118489

[19] Kotowicz J.: Wybrane zagadnienia energetyki wodorowej. Nowa Energia nr 2(62)/2018

[20] Sosnowski J.: Ogniwa paliwowe - wydajne źródła energii elektrycznej. „Urządzenia dla energetyki” – 4/2009

[21] Candelaresi D., Valent A., Iribarren D. i in.: Comparative life cycle assessment of hydrogenfuelled passenger cars. International Journal of Hydrogen Energy 46 (2021) 35961 – 35973

[22] Wu Y.: Assessment of the impact of jet flame hazard from hydrogen cars in road tunnels. Transportation Research Part C 16 (2008) 246–254

[23] Zhang L., Zhao P., Yue C.: Sustained release of bioactive hydrogen by Pd hydride nanoparticles overcomes Alzheimer's disease. Biomaterials 197 (2019) 393–404

[24] Ohta S.: Molecular hydrogen as a preventive and therapeutic medical gas: initiation, development and potential of hydrogen medicine. Pharmacology & Therapeutics 144 (2014) 1–11

[25] Kotowicz J., Walewska A.: Wpływ wybranych parametrów na charakterystyki instalacji produkującej odnawialny metanol. Rynek Energii nr 2 (153) kwiecień 2021 ISSN 1425-5960

[26] Kotowicz J., Brzęczek M., Walewska A.: Sprawność instalacji do produkcji amoniaku i metanolu. Rynek Energii nr 5 (150) październik 2020 ISSN 1425-5960

- [27] Kotowicz J., Brzęczek M., Szykowska K.: Wytwarzanie SNG i metanolu na bazie zielonego wodoru. Rynek Energii Nr 4(159) – 2020
- [28] Karta charakterystyki Wodoru firmy MESSER 5.10.2020 Dostęp on-line 12.01.2023
<https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjazMWZ9MH8AhURmlsKHbnVDjsQFnoECA8QAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.messer.pl%2Fdocuments%2F2385185%2F3911341%2FWod%25C3%25B3r.pdf%2F764a5fd5-ea56-ad94-4e53-9ffc5dc664c4%3Fversion%3D1.4%26t%3D1602836589477%26download%3Dtrue&usg=AOvVaw156SUdzMld3SRYuKD3vFxm>
- [29] karta charakterystyki The Linde Group Wodór sprężony 16.01.2013 Dostęp on-line 12.01.2023
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjazMWZ9MH8AhURmlsKHbnVDjsQFnoECA4QAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.linde-gaz.pl%2Fpl%2Fimages%2F10021694_tcm48-139880.pdf&usg=AOvVaw1Cr2rTi-sE1OQEU7yk7655
- [30] Karta charakterystyki niebezpiecznej substancji – wodór 21.08.2006 Dostęp on-line 12.01.2023 <https://zpe.gov.pl/a/wodor---karta-charakterystyki/DrVaval47>
- [31] Karta charakterystyki wodór 1.07.2020 Dostęp on-line 12.01.2023
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjLzPSB8sv9AhUpilsKHWIeB4QQFnoECCEQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.gazela-wroclaw.pl%2Fopen%2Fkarta-charakterystyki-wodor-c17&usg=AOvVaw3qmkPoCs50Bly_8PIHiFwG
- [32] Lagioia G., Spinelli M., Amicarelli V.: Blue and green hydrogen energy to meet European Union decarbonisation objectives. An overview of perspectives and the current state of affairs. International Journal of Hydrogen Energy. Volume 48, Issue 4, 12 January 2023, Pages 1304-1322
- [33] Huang J., Balcombe P., Feng Z.: Technical and economic analysis of different colours of producing hydrogen in China. Fuel 337 (2023) 127227
- [34] Ajanovic A., Sayer M., Haas R.: The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. international journal of hydrogen energy 47 (2022) 24136-24154
- [35] Newborough M., Cooley G.: Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours. Fuel Cells Bulletin Volume 2020, Issue 11, November 2020, Pages 16-22
- [36] Kumar S.S., Lim H.: An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. Energy Reports 8 (2022) 13793–13813
- [37] Kotowicz J., Brzęczek M., Walewska A.: Sprawność instalacji do produkcji amoniaku i metanolu. Rynek Energii nr 5 (150) październik 2020 ISSN 1425-5960

- [38] Polskie Ssieci Elektroenergetyczne – Zapotrzebowanie mocy KSE Dostęp on-line 12.07.2023 <https://www.pse.pl/obszary-dzialalnosci/krajowy-system-elektroenergetyczny/zapotrzebowanie-kse>
- [39] Chmielniak T.: Chmielniak T.: Energetyka wodorowa. ISBN: 978-83-01-21104-2
- [40] Kubecki J., Deuszkiewicz M., Kord-Burza A. i in.: Gospodarka Wodorowa Raport zespołu nr 4, Warszawa, maj 2020 Dostęp on-line 20.03.2023 https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwj1u4_1rfT9AhUTyYsKHUIdCZ8QFnoECAsQAQ&url=https%3A%2F%2Fklasterwodorowy.pl%2Fimages%2Fzdjecia%2FGospodarka%2520Wodorowa.%2520Rekomendacje%2520grupy%25204.pdf&usg=AOvVaw3ZoCjfh442lxi9AV8AgC6
- [41] Chu C., Wu K., Luo B., Cao Q., Zhang H.: Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: Catalyst, renewable carrier, and technology - A review, Carbon Resources Conversion (2023) doi: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2023.03.007>
- [42] Sander M., Gehring R., Neumann H., Jordan T.: LIQHYSMES storage unit – Hybrid energy storage concept combining liquefied hydrogen with Superconducting Magnetic Energy Storage. International Journal of Hydrogen Energy 46 (2012) 14300-14306
- [43] Cirrone D., Makarov D., Molkov V.: Rethinking “BLEVE explosion” after liquid hydrogen storage tank rupture in a fire. international journal of hydrogen energy 48 (2023) 8716-8730
- [44] Lee H., Shao Y., Lee S. i in.: Analysis and assessment of partial re-liquefaction system for liquefied hydrogen tankers using liquefied natural gas (LNG) and H2 hybrid propulsion. International Journal of Hydrogen Energy 44 (2019) 15056-15071
- [45] Wan C., Zhu S., Shi C. i in.: Numerical Simulation on Pressure Evolution Process of Liquid Hydrogen Storage Tank with Active Cryogenic Cooling, International Journal of Refrigeration (2023), doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2023.01.012>
- [46] Kotowicz J., Walewska A, Jurczyk M.: Badania zbiorników adsorpcyjnych przeznaczonych do magazynowania wodoru przy wykorzystaniu systemu stabilizacji temperatury. Rynek Energii nr 1 (158) luty 2022 ISSN 1425-5960
- [47] Elberry A.M., Thakur J., Santasalo-Aarnio A., Larmi M.: Large-scale compressed hydrogen storage as part of renewable electricity storage systems. International Journal of Hydrogen Energy 46 (2021) 15671-15690
- [48] Sharma P., Bera T., Semwal K. i in.: Theoretical analysis of design of filament wound type 3 coposite cylinder for the storage of compressed hydrogen gas. International Journal of Hydrogen Energy 45 (2020) 25386-25397
- [49] Sapre S., Vyas M., Pareek K.: Impact of refueling parameters on storage density of compressed hydrogen storage Tank. International Journal of Hydrogen Energy 46 (2021) 16685-16692

- [50] Bedrunka M., Bornemann N., Steinebach G. i in.: A metal hydride system for a forklift: Feasibility study on on-board chemical storage of hydrogen using numerical simulation. *International Journal of Hydrogen Energy* <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.179>
- [51] Omrani R., Nguyen H. Q., Shabani B.: Thermal coupling of an open-cathode proton Exchange membrane fuel cell with metal hydride canisters: An experimental study. *International Journal of Hydrogen* 45 (2020) 28940-28950
- [52] Davids M.W., Lototsky M., Malinowski M. i in.: Metal hydride hydrogen storage tank for light fuel cell vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 29163-29272
- [53] <https://solarimpulse.com/solutions-explorer/lohc-infrastructure-for-large-scale-hydrogen-transport> Dostęp on-line 1.08.2023
- [54] Kim T., Jo Y., Jeong K. i in.: Tuning the isomer composition is a key to overcome the performance limits of commercial benzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier. *Journal of Energy Storage* Volume 60, April 2023, 106676 <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106676>
- [55] Walewska A., Gampe U.: The impact of hydrogen addition on exhaust gas composition in the gas turbine cycle. *Contemporary Problems of Power Engineering and Environmental Protection* 2021. Numer ISBN: 978-83-964116-1-7
- [56] Cui S., Zhu G., He L. i in.: Analysis of the fire hazard and leakage explosion simulation of hydrogen fuel cell vehicles. *Thermal Science and Engineering Progress* 41 (2023) 101754
- [57] Karta charakterystyki firmy Linde – dwutlenek węgla 16.01.2013 Dostęp on-line 1.05.2023
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjyraz-Pv9AhWLh_0HHVHjDUgQFnoECBEQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.linde-gaz.pl%2Fpl%2Fimages%2F10021714_tcm48-139785.pdf&usq=AOvVaw3haV6WR3rCLX937y8-8H-a
- [58] Karta Charakterystyki Substancji Chemicznej CO₂ PPHU „DRWEÇA” Sp. z o.o. 15.02.2013 Dostęp on-line 26.03.2023
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjyraz-Pv9AhWLh_0HHVHjDUgQFnoECB4QAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.drweca.com.pl%2FCO2.pdf&usq=AOvVaw3efEXUr77IsVXLKigZYEFx
- [59] Karta charakterystyki dwutlenku węgla 11.06.2014 Dostęp on-line 26.03.2023
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjyraz-Pv9AhWLh_0HHVHjDUgQFnoECCUQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.acpco2.com%2Fsites%2Fdefault%2Ffiles%2Feditor%2Fco2_schlodzony.pdf&usq=AOvVaw38YZiOxtXG3oWLL2sC_zn2

- [60] Karta charakterystyki firmy MESSER 5.05.2022 Dostęp on-line 26.03.2023 https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwjyraz-Pv9AhWLh_0HHVHjDUgQFnoECBAQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.messer.pl%2Fdocuments%2F2385185%2F3911341%2FDwutlenek%2Bw%25C4%2599gla%2Bskroplony%252C%2Bsch%25C5%2582odzony.pdf%2F83fa3d3c-c263-daca-56ad-0fd0556a5b1d%3Fversion%3D1.4%26t%3D1652786263053%26download%3Dtrue&usq=AOvVaw2sXkHmLIsbSJ_g-axIEK8D
- [61] Ros M., Read A., Uilenreef J. i in.: Start of a CO₂ hub in Rotterdam: connecting CCS and CCU. *Energy Procedia* 63 (2014) 2691 – 2701
- [62] Kawai E., Ozawa A., Leibowicz B. D.: Role of carbon capture and utilization (CCU) for decarbonization of industrial sector: A case study of Japan. *Applied Energy* 328 (2022) 120183
- [63] Tang H., Chen W., Zhang S. i in.: China's multi-sector-shared CCUS networks in a carbon-neutral vision. *iScience* Volume 26, Issue 4, 21 April 2023, 106347
- [64] Li J.: Accelerate the offshore CCUS to carbon-neutral China 2022 <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.10.015>
- [65] Shaw R., Mukherjee S.: The development of carbon capture and storage (CCS) in India: A critical review. *Carbon Capture Science & Technology* 2 (2022) 100036
- [66] Bałdyga J., Henczka M., Sakolnicka K.: Dwuetapowa mineralna karbonatyzacja jako metoda długoterminowej izolacji dwutlenku węgla. *Inż. Ap. Chem.* 2010, 49, 2, 19-20
- [67] <https://www.jonizatory.eu/2018/01/elektroliza-szepem-innowacyjna-technologie/> Dostęp on-line 1.11.2022
- [68] Kotowicz J, Brzeczek M.: Methods to increase the efficiency of production and purification installations of renewable methanol. *Renew. Energy* 2021 177 568-583
- [69] Kotowicz J., Walewska A., Jurczyk M.: Badania zbiorników adsorpcyjnych przeznaczonych do magazynowania wodoru przy wykorzystaniu systemów stabilizacji temperatury. *Rynek Energii* nr 1 (158) luty 2022, ISSN 1425-5960
- [70] Kotowicz J., Jurczyk M., Ogulewicz W., Węcel D.: Charakterystyki dynamiczne przebiegu procesu elektrolizy. *Rynek Energii* 2017 128(1), s. 50-55.
- [71] Sunku prasad J., Muthukumar P.: Experimental investigation on annular metal hydride reactor for medium to large-scale hydrogen storage applications. *Journal of Energy Storage* 44 (2021) 103473
- [72] Li Y., Teliz E., Zinola F., Diaz V.: Design of a AB5-metal hydride cylindrical tank for hydrogen storage. *International journal of hydrogen energy* 4 6 (2021) 33889-33898

- [73] Shaltiel D., Jacob I., Davidov D.: Hydrogen absorption and desorption properties of AB₂ laves-phase pseudobinary compounds. *Journal of the Less Common Metals* Volume 53, Issue 1, May 1977, Pages 117-131
- [74] Young K., Nei J., Ouchi T., Fetcenko M.A.: Phase abundances in AB₂ metal hydride alloys and their correlations to various properties. *Journal of Alloys and Compounds* Volume 509, Issue 5, 3 February 2011, Pages 2277-2284
- [75] Nagar R., Srivastava S., Hudson S.L.: Recent developments in state-of-the-art hydrogen energy technologies –Review of hydrogen storage materials. *Solar Compass* 5 (2023) 100033
- [76] Chung C.A., Ho C-J.: Thermal–fluid behavior of the hydriding and dehydriding processes in a metal hydride hydrogen storage canister. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4351 – 4364
- [77] Busque R., Torres R., Grau J. i in.: Effect of metal hydride properties in hydrogen absorption through 2D-axisymmetric modeling and experimental testing in storage canisters. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 19114-19125
- [78] Davids M.W., Lototskyy M., Malinowski M. i in.: Metal hydride hydrogen storage tank for light fuel cell vehicle *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 29263-29272
- [79] International Renewable Energy Agency. Dostęp on-line 19.12.2022 <https://www.irena.org/wind>
- [80] Freimark M., Gampe U., Buchheim G.: Aspects of Hydrogen Co-Combustion in Gas Turbines. H₂ Workshop VGB TG Gas Turbines, 16 June 2021
- [81] Karta charakterystyki na podstawie Rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 (REACH) Avantor delivered by VWR.
Dostęp on-line 1.02.2023:
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiO9p2Bt4P9AhUI_6QKHZNmD5wQFnoECCYQAQ&url=https%3A%2F%2Fpl.vwr.com%2Fassetsvc%2Fasset%2Fpl_PL%2Ffid%2F7668372%2Fcontents&usg=AOvVaw11RjJ4tg7xl2vUy4NznmsL
- [82] Karta charakterystyki substancji chemicznej – metanol CHEMPUR 2019/09/04
Dostęp on-line:
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiO9p2Bt4P9AhUI_6QKHZNmD5wQFnoECA0QAQ&url=http%3A%2F%2Fchempur.pl%2Fpliki%2Fkarty_charakterystyk%2Fmetanol.pdf&usg=AOvVaw22WwRfdL-W3jdiC_Rjfyhr
- [83] KARTA CHARAKTERYSTYKI SUBSTANCJI CHEMICZNEJ Zgodny z Rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH), Załącznik II oraz Rozporządzeniem (WE) nr 1272/2008 (CLP) – Polska 2016-04-27
Dostęp on-line 1.02.2023:
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiO9p2Bt4P9AhUI_6QKHZNmD5wQFnoECA8QAQ&url=http%3A%2F%2F

wnoz.sggw.pl%2Fwp-content%2Fuploads%2Fmetanol-1.pdf&usg=AOvVaw0zrfdFt5qfpXDObz46PcFg

- [84] Karta charakterystyki zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH) 10.03.2022
Dostęp on-line 1.02.2023:
https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiO9p2Bt4P9AhUI_6QKHZNmD5wQFnoECAsQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.carlroth.com%2Fmedias%2FSDB-T193-PL-PL.pdf%3Fcontext%3DbWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzNzE5MjZ8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZDgvaDE3LzkwNjUwODIzNTU3NDIucGRmfGNjMzEzMWUyYWNiZTJmZGU4YWQwNmI0M2YwODIkMjBhYmNIZGYzZDI0M2E0NTUwZGM3NzJiZmU4ZDBkMDg5NWU&usg=AOvVaw2b7qsN2F_PB_ikbDdvHghu
- [85] Bos M., Kersten S., Brilman D.: Wind power to methanol: Renewable methanol production using electricity electrolysis of water and CO₂ air capture., *Applied Energy* 264, 2020, 114672
- [86] Bellotti D., Rivarolo M., Magistri L.: Feasibility study of methanol production plant from hydrogen and captured carbon dioxide, *Journal of CO₂ Utilization* 21(2017) 132-138
- [87] Martin M., Grossmann I.: Towards zero CO₂ emissions in the production of methanol from switchgrass CO₂ to methanol, *Computers and Chemical Engineering* 105 (2017)308-316
- [88] Chen Q., Gu Y., Thang Z.: Comparative environmental and economic performance of solar energy integrated methanol production systems in China, *Energy Conversion and Management* 187(2019)63-75
- [89] Nguyen T. B. H, Zondervan E.: Methanol production from captured CO₂ using hydrogenation and reforming technologies_ environmental and economic evaluation. *Journal of CO₂ Utilization* 34 (2019) 1–11
- [90] Kaur A., Bharti R., Sharma R.: Municipal solid waste as a source of energy. *Materials Today: Proceedings* <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.286>
- [91] <https://arpa-e.energy.gov/technologies/exploratory-topics/waste-ash>
Dostęp on-line 1.02.2023
- [92] IRENA AND METHANOL INSTITUTE (2021), *Innovation Outlook : Renewable Methanol*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. ISBN 978-92-9260-320-5
- [93] <https://www.etipbioenergy.eu/value-chains/conversion-technologies/advanced-technologies/sugar-to-alcohols/conversion-of-msw-and-cellulosic-materials-to-methanol-ethanol-via-gasification-and-synthesis>
Dostęp on-line 1.02.2023
- [94] Hakandai C., Pramono H.S., Aziz M.: Conversion of municipal solid waste to hydrogen and its storage to methanol. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 51 (2022) 101 968

- [95] Almohamadi H.: Production of gasoline from municipal solid waste via steam gasification, methanol synthesis, and Methanol-to-Gasoline technologies: A techno-economic assessment. *Energy* 9(1):50-67 December 2020
- [96] Iaquaniello G., Centi G., Salladini A., Palo E., Perathoner S., Spadaccini L.: Waste-to-methanol: Process and economics assessment *Bioresource Technology* 243 (2017) 611–619
- [97] Bborgogna A., Salladini A., Spadacini L., Pitrelli A., Annesini M.C., Iaquaniello G.: Methanol production from Refuse Derived Fuel: Influence of feedstock composition on process yield through gasification analysis
- [98] Wilk A., Konwersja CO₂ do metanolu – jedna z metod magazynowania energii *CHEMIK* 2016, 70, 10, s. 626-63
- [99] Kotowicz J., Walewska A.: Wpływ wybranych parametrów na charakterystyki instalacji produkującej odnawialny metanol. *Rynek Energii* nr 2 (153) kwiecień 2021 ISSN 1425--5960
- [100] Sihombing Y.A., Rahayu S.S.U, Situmeang M.D.: Effect of reduced graphene oxide (rGO) in chitosan/Pahae natural zeolite-based polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell (DMFC) applications. *Materials Science for Energy Technologies*. Volume 6, 2023, Pages 252-259
- [101] Carneiro L., Pinto A., Sales M.: Development of an innovative flexible paper-based methanol fuel cell (PB-DMFC) sensing platform – Application to sarcosine detection. *Chemical Engineering Journal*. Volume 452, Part 4, 15 January 2023, 139563
- [102] Mallick R.K., Thombre S.B., Shrivastava N.K.: Vapor feed direct methanol fuel cells (DMFCs): A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 56, April 2016, Pages 51-74
- [103] Cui J., Aziz M. : Techno-economic analysis of hydrogen transportation infrastructure using ammonia and methanol
- [104] Onishi N., Himeda Y.: Homogeneous catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol and methanol dehydrogenation to hydrogen generation. *Coordination Chemistry Reviews*. Volume 472, 1 December 2022, 214767
- [105] Wojnarowski P., Janiga D.: Enhanced system for hydrogen storage and conversion into green methanol in a geothermal environment. *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 52, Part A, 2 January 2024, Pages 834-844
- [106] Dierickx J., Dejaegere Q., Peeters J., Sileghem L., Verhelst S.: Performance and emissions of a high-speed marine dual-fuel engine operating with methanol-water blends as a fuel. *Fuel* Volume 333, Part 1, 1 February 2023, 126349
- [107] Cheng C., Cordtz R., Thomsen T., Førby N., Schramm J.: Application of methanol with an ignition improver in a small marine CI engine. *Energy Conversion and Management*. Volume 271, 1 November 2022, 116311

- [108] Li C., Jia T., Wang H., Wang X., Negnevitsky M., Hu Y., Zhao G., Wang L.: Assessing the prospect of deploying green methanol vehicles in China from energy, environmental and economic perspectives. *Energy* Volume 263, Part E, 15 January 2023, 125967
- [109] Luo L., Wang H., Li C., Hu Y.: Life cycle assessment of methanol vehicles from energy, environmental and economic perspectives. *Energy Reports* Volume 8, November 2022, Pages 5487-5500
- [110] Li C., Negnevitsky M., Wang X.: Review of methanol vehicle policies in China: current status and future implications. *Energy Procedia* Volume 160, February 2019, Pages 324-331
- [111] Song-im N., Benson S., Lennard C.: Stability of explosive residues in methanol/water extracts, on alcohol wipes and on a glass surface. *Forensic Science International* Volume 226, Issues 1–3, 10 March 2013, Pages 244-253
- [112] Bizuneh G., Tadege G., Sirak B., Gurmu A., Adamu B., Tefera A., Anagaw Y.: Antimalarial activity of the 80% methanol extract and solvent fractions of *Cucumis ficifolius* A. rich roots against *Plasmodium berghei* in mice. *Heliyon* Volume 9, Issue 2, February 2023, e13690
- [113] Dobras S., Więclaw-Solny L., Chwoła T. i in.: Odnawialny metanol jako paliwo oraz substrat w przemyśle chemicznym. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk* rok 2017, nr 98, s. 27–38
- [114] Yang S., Feng J., Sun P., Wang Y., Dong W., Yu X., Li W.: Combustion and emissions characteristics of methanol/gasoline CIsI engines under different injection modes. *Fuel* Volume 333, Part 2, 1 February 2023, 126506
- [115] Wang Q., Wei F., Dong P., Xiao G., Cui Z., Tian J., Shi X., Long W.: Visualization study on combustion characteristics of direct-injected hydrous methanol ignited by diesel in a constant volume combustion chamber. *Fuel* Volume 335, 1 March 2023, 127063
- [116] SIGMA-ALDRICH KARTA CHARAKTERYSTYKI zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006
Dostęp on-line 1.02.2023:
- [117] SENOL KARTA CHARAKTERYSTYKI wg WE 1907/2006 (REACH) wraz z późniejszymi zmianami
Dostęp on-line 1.02.2023:
- [118] Sigma Aldrich KARTA CHARAKTERYSTYKI zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006
Dostęp on-line 1.02.2023:
- [119] Chen Q., Gu Y., Thang Z.: Comparative environmental and economic performance of solar energy integrated methanol production systems in China, *Energy Conversion and Management* 187(2019)63-75

- [120] Crivellari A., Valerio C., Dincer I.: Design and energy analyses of alternative methanol production processes driven by hybrid renewable power at the offshore Thebaud platform, *Energy Conversion and Management* 187(2019)148-166
- [121] Meunier N., Chauvy R., Mouhoubi S.: Alternative production of methanol from industrial CO₂, *Renewable Energy* 146(2020) 1192-1203
- [122] Ishaq H., Dincer I.: Evaluation of a wind energy based system for cogeneration of hydrogen and methanol production, *International Journal of hydrogen energy*
- [123] Shi C., Labbaf B., Mostafavi E.: Methanol production from water electrolysis and tri-reforming: Process design and technical-economic analysis, *Journal of Utilization CO₂* 38 (2020) 241-251
- [124] Wilk A., Konwersja CO₂ do metanolu – jedna z metod magazynowania energii *CHEMIK* 2016, 70, 10, s. 626-63
- [125] Mallick R.K., Thombre S.B., Shrivastava N.K.: Vapor feed direct methanol fuel cells (DMFCs): A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016) 51–74
- [126] Altaf F., Batool R., Gill R. i in.: Novel N-p-carboxy benzyl chitosan/poly (vinyl alcohol/functionalized zeolite mixed matrix membranes for DMFC applications. *Carbohydrate Polymers* 237 (2020) 116111
- [127] Kotowicz J., Brzęczek M.: Integracja turbiny gazowej z silnikiem Stirlinga i odzyskiem ciepła. *Rynek Energii* Nr 2, 2018, s. 55-62.
- [128] Martini W. R.: *Stirling Engine Design Manual*. Prepared for National Aeronautics and Space Administration - NASA. U.S. Department of Energy, Conservation and Renewable Energy Office of Vehicle and Engine R&D. January 1983. (DOE/NASA/3194-1)
- [129] Brzęczek M.: Analiza możliwości zwiększenia efektywności elektrowni gazowo-parowej bez i z instalacją wychwytu i sprężania CO₂, *Rozprawa Doktorska, Politechnika Śląska Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Gliwice* 2016
- [130] <https://www.schiessl.pl/pl/hfo/r1233zd> dostęp on-line:25.07.2023
- [131] Rusev T.: Comparative Study of Different Organic Rankine Cycle Models: Simulations and Thermo-Economic Analysis for a Gas Engine Waste Heat Recovery Application. Master of Science Thesis Dostęp online: 25.07.2023 https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwi27fWPjBGAxUO_rsiHV6LCMMQFnoECBAQAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.diva-portal.org%2Fsmash%2Fget%2Fdiva2%3A802078%2FFULLTEXT01.pdf&usq=AOvVaw2AXjXiBWDfPsWPRIB4Wm7i&opi=89978449
- [132] Chmielewski Adrian, Mydłowski Tomasz, Radkowski Stanisław: ANALIZA TERMODYNAMICZNA SILNIKA STIRLINGA TYPU ALFA, *Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów, Instytut Pojazdów Politechniki Warszawskiej*, vol. 93, no. 2, 2013, pp. 49-58

- [133] Madej-Lachowska M., Kasprzyk-Mrzyk A., Lachowski A. I., Wyżgoł H.: Synteza metanolu z ditlenku węgla i wodoru na bazie katalizatora CuO/ZnO/ZrO₂ z dodatkami. CHEMIK 2014, 68, 1, 61-68
- [134] <https://www.messer.pl/documents/2385185/3911341/Amoniak.pdf/62d62800-f0a2-6858-6e71-ad6ef12092ab?version=1.4&t=1597229441093&download=true>
Dostęp on-line: 20.11.2020
- [135] <https://www.carlroth.com/medias/SDB-CP78-PL-PL.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzMTU1ODV8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZDQvaDA5LzkwNjEzMDAxNzQ4NzgucGRmfDIxMzhIZWFiYzAzYTcyODU4OTQxNDEwZmUwZTQ1OWUzYmE2MDNiN2E2MmZjODI5MjBIZDYwOGRkNDIkMzY1ZGQ>
Dostęp on-line: 20.11.2020
- [136] Gou X., Zhang H., Li G.: Dynamic simulation of a gas turbine for heat recovery at varying load and environment conditions., Applied Thermal Engineering 195, 2021, 1117014 <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.1117014>
- [137] Kralj A., Glavic P.: Optimization of a gas turbine in the methanol process, using the NLP model., Applied Thermal Engineering 27, 2007, 1799–1805, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.01.005>
- [138] Kotowicz J., Brzęczek M., Walewska A., Szykowska K.: Methanol Production in the Brayton Cycle. February 2022 Energies 15(4):1480
- [139] Kralj A., Glavic P.: Optimization of a gas turbine in the methanol process, using the NLP model., Applied Thermal Engineering 27, 2007, 1799–1805, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.01.005>
- [140] <https://www.ge.com/gas-power> Dostęp on-line 5.05.2023
- [141] Kotowicz J., Brzęczek M., Walewska A.: Aspekty ekonomiczne wytwarzania metanolu. Rynek Energii Nr 2 (159) 2022
- [142] Elsemagawy O.Y.H., Hoadley A., Patel J., Bhatelia T., Lim S., Haque N., Li C.: Thermo-economic analysis of reverse water-gas shift process with different temperatures for green methanol production as a hydrogen carrier. Journal of CO₂ Utilization 41(2020) 101280
- [143] Shi C., Labbaf B., Mostafavi E. i in.: Methanol production from water electrolysis and tri-reforming: Process design and technical-economic analysis. Journal of CO₂ Utilization 38 (2020) 241–251
- [144] https://energy-charts.info/charts/price_average_map/chart.html?l=en&c=PL&interval=year&year=2022&fbclid=IwAR1wL-sfx3x6x_wTDyDqlzmJGuEwzkOoHwrxt_QR-tYb86OJNvkDzn1Eo&download-format=application%2Fxlsx
Dostęp on-line 5.05.2023
- [145] Battalia P., Buffo G., Ferrero D., Santarelli M., Lanzini A.: Methanol synthesis through CO₂ capture and hydrogenation: Thermal integration, energy

- performsnve and techno-economic assessment. Journal od CO2 Utilization 44(2021) 101407
- [146] Bos M.J., Kersten S.R.A., Brillman D.W.F.: Wind power to methanol: Renewable methanol production using electricity electorolysis of water and CO2 air capture. Applied Energy 264 (2020)114672
- [147] Kotowicz J., Węcel D., Kwilinski A., Brzęczek M.: Efficiency of the power-to-gas-to-liquid-to-power system based on green methanol. Applied Energy 314 (2022) 118933
- [148] Kotowicz J., Szykowska K.: koszty wytwarzania metanolu na bazie odnawialnego wodoru. Rynek Energii Nr 3 (160) 2022
- [149] <https://elektrowoz.pl/transport/polska-strategia-wodorowa-koszt-produkcji-h2-w-polsce-to-25-zl-100-km-energia-70-procent-wydatkow/>
- [150] Rada Polityki Pieniężnej. Warszawa, 6.07.2023 Dostęp on-line 10.07.2023 <https://nbp.pl/wp-content/uploads/2023/07/Komunikat-RPP-lipiec-2023.pdf>
- [151] <https://www.bankier.pl/waluty/kursy-walut/forex/EURUSD> Dostęp on-line 10.07.2023
- [152] <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/> Dostęp on-line 10.07.2023
- [153] <https://multitechnika.pl/realizacje/ps/> Dostęp on-line 11.11.2023
- [154] Multitechnika: Dokumentacja powykonawcza.
- [155] Guan J., Wang X., Lv X., Weng Y.: Multidimensional analysis and performance prediction of heavy-duty gas turbine based on actual operational data. Applied Thermal Engineering Volume 234, 5 November 2023, 121280
- [156] Kotowicz J.: Elektrownie gazowo-parowe. Kaprint 2008. ISBN 978-83-927680-0-5
- [157] Analizy: sześciu na dziesięciu polskich kierowców co miesiąc wyrzuca do kosza na stacjach benzynowych od 121 do 360 zł, 8.04.2020 Dostęp on-line: 1.12.23 <https://insightoutlab.com/sprawnosc-cieplna-silnikow/>
- [158] Zhang R., Cao J., Wang W. i in.: Research on design strategies and sensing applications of energy storage system based on renewable methanol fuel. Results in Engineering 20 (2023) 101439
- [159] <https://www.blue.world/> Dostęp on-line 11.11.2023
- [160] <http://www.drewnozamiastbenzyny.pl/metanol-zamiast-benzyny/> Dostęp on-line 5.12.2023
- [161] Semelsberger T., Borup R., Greene H.: Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. Journal of Power Sources Volume 156, Issue 2, 1 June 2006, Pages 497-511
- [162] Yaman H., Yesilyurt M. K., Shah R. i in.: Effects of compression ratio on thermodynamic and sustainability parameters of a diesel engine fueled with

- methanol/diesel fuel blends containing 1-pentanol as a co-solvent. Fuel 357 (2024) 129929
- [163] Rodriguez-Pastor D.A., Garcia-Guzman A., Marqués-Valderrama I. i in.: A flexible methanol-to-methane thermochemical energy storage system (TCES) for gas turbine (GT) power production. Applied Energy Volume 356, 15 February 2024, 122398
- [164] Shen Y., Zhang K., Zhang Y., Duwing C.: Characterisation of distributed combustion of reformed methanol blends in a model gas turbine combustor. Energy Volume 272, 1 June 2023, 127149
- [165] <https://www.chip.pl/2023/01/silniki-metanolowe-ogniwa-paliwowe-dania> Dostęp on-line 5.12.2023
- [166] <https://stenaline.com/media/stories/the-worlds-first-methanol-ferry/>
Dostęp on-line 5.12.2023
- [167] <https://www.wartsila.com/media/news/27-06-2023-wartsila-to-accelerate-stenaline-s-decarbonisation-journey-through-methanol-conversions-3289536>
Dostęp on-line 5.12.2023
- [168] Wniosek dotyczący ROZPORZĄDZENIA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY w sprawie stosowania paliw odnawialnych i niskoemisyjnych w transporcie morskim oraz zmieniające dyrektywę 2009/16/WE Bruksela, 16 lipca 2021 r.
- [169] Oloruntobi O., Chuah L. F., Mokhtar K.: Assessing methanol potential as a cleaner marine fuel: An analysis of its implications on emissions and regulation compliance. Cleaner Engineering and Technology Volume 14, June 2023, 100639
- [170] Gore K., Rigot-Müller P., Coughlan J.: Cost assessment of alternative fuels for maritime transportation in Ireland. Transportation Research Part D: Transport and Environment Volume 110, September 2022, 103416
- [171] Anner N.: Making the Maritime Energy Transition. Dostęp on-line 9.12.2023 https://www.man-es.com/discover/making-the-maritime-energy-transition?utm_medium=sea&utm_source=google&utm_campaign=campaign_n_l_crossbrand_disc-korea_231019&utm_term=crossbrand&utm_content=link&gad_source=1&gclid=Cj0KCQiA4NWrBhD-ARIsAFCKwWtqEtceUZPGCqV7IEWr0fJAQ6lz99SUZxpo84bFCCTQDRluuWgKrPMaAoS6EALw_wcB
- [172] Sánchez A., Rengel M. A. M., Martín M. i in.: A zero CO2 emissions large ship fuelled by an ammonia-hydrogen blend: Reaching the decarbonisation goals. Energy Conversion and Management Volume 293, 1 October 2023, 117497

Załączniki do rozdziału 6

Zał. 1. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 190 °C i 6 MPa

	Wlk. Jedn.	Temp. °C	Ciś. MPa	Faza -	Str. Mas kg/h	Udział masowy				
						H ₂ -	CO ₂ -	CH ₃ OH -	H ₂ O -	CO -
1		25	2,50	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2		129,8	6,23	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3		164,0	6,23	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4		25,0	0,10	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5		447,5	6,23	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
6		154,0	6,23	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
7		157,3	6,23	Vapor	8,270	0,121	0,879	0,000	0,000	0,000
8		65,7	6,23	Vapor	32,143	0,173	0,732	0,010	0,001	0,083
9		190,0	6,00	Vapor	32,143	0,173	0,732	0,010	0,001	0,083
10		275,1	5,94	Vapor	32,047	0,144	0,521	0,163	0,087	0,084
11		275,1	5,94	Vapor	19,228	0,144	0,521	0,163	0,087	0,084
12		275,1	5,94	Vapor	12,819	0,144	0,521	0,163	0,087	0,084
13		106,6	5,91	Mixed	19,228	0,144	0,521	0,163	0,087	0,084
14		106,2	5,86	Mixed	19,228	0,143	0,523	0,163	0,087	0,084
15		90,3	5,86	Mixed	32,047	0,144	0,522	0,163	0,087	0,084
16		35,0	5,84	Mixed	32,047	0,144	0,522	0,163	0,087	0,084
17		35,0	5,84	Vapor	0,027	0,192	0,681	0,014	0,002	0,112
18		35,0	5,84	Vapor	23,873	0,192	0,681	0,014	0,002	0,112
19		42,4	6,23	Vapor	23,873	0,192	0,681	0,014	0,002	0,112
20		35,0	5,84	Liquid	8,147	0,001	0,054	0,603	0,340	0,001
21		33,8	1,00	Mixed	8,147	0,001	0,054	0,603	0,340	0,001
22		28,5	0,12	Mixed	8,147	0,001	0,054	0,603	0,340	0,001
23		22,0	0,12	Vapor	0,435	0,023	0,878	0,074	0,008	0,018
24		22,0	0,12	Liquid	7,712	0,000	0,008	0,633	0,359	0,000
25		80,0	0,11	Mixed	7,712	0,000	0,008	0,633	0,359	0,000
26		102,2	0,11	Liquid	2,748	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
27		102,2	0,11	Liquid	87,633	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
28		102,2	0,11	Mixed	87,633	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
29		66,6	0,11	Vapor	4,964	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
30		73,7	0,12	Vapor	4,964	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
31		40,0	0,10	Mixed	4,964	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
32		40,0	0,10	Vapor	0,039	0,002	0,700	0,296	0,000	0,002
33		40,0	0,10	Liquid	4,925	0,000	0,007	0,990	0,004	0,000
34		190,0	6,00	Vapor	0,096	0,173	0,732	0,010	0,001	0,083
35		190,0	6,00	Vapor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
36		155,0	5,89	Vapor	12,819	0,144	0,521	0,163	0,087	0,084
37		59,1	5,86	Mixed	12,819	0,144	0,521	0,163	0,087	0,084

Zał. 2. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 200 °C i 6 MPa

	Wik. Jedn.	Temp. °C	Ciś. MPa	Faza -	Str. Mas kg/h	Udział masowy				
						H ₂ -	CO ₂ -	CH ₃ OH -	H ₂ O -	CO -
1		25	2,50	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2		129,8	6,23	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3		164,0	6,23	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4		25,0	0,10	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5		447,5	6,23	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
6		154,0	6,23	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
7		157,3	6,23	Vapor	8,270	0,121	0,879	0,000	0,000	0,000
8		64,6	6,23	Vapor	34,402	0,169	0,725	0,010	0,001	0,095
9		200,0	6,00	Vapor	34,402	0,169	0,725	0,010	0,001	0,095
10		280,0	5,94	Vapor	34,257	0,142	0,529	0,152	0,082	0,096
11		280,0	5,94	Vapor	20,554	0,142	0,529	0,152	0,082	0,096
12		280,0	5,94	Vapor	13,703	0,142	0,529	0,152	0,082	0,096
13		99,1	5,91	Mixed	20,554	0,142	0,529	0,152	0,082	0,096
14		99,4	5,86	Mixed	20,554	0,141	0,530	0,152	0,082	0,095
15		87,1	5,86	Mixed	34,257	0,141	0,529	0,152	0,082	0,095
16		35,0	5,84	Mixed	34,257	0,141	0,529	0,152	0,082	0,095
17		35,0	5,84	Vapor	0,093	0,185	0,676	0,013	0,002	0,125
18		35,0	5,84	Vapor	26,132	0,185	0,676	0,013	0,002	0,125
19		42,4	6,23	Vapor	26,132	0,185	0,676	0,013	0,002	0,125
20		35,0	5,84	Liquid	8,030	0,001	0,055	0,599	0,343	0,001
21		33,8	1,00	Mixed	8,030	0,001	0,055	0,599	0,343	0,001
22		28,4	0,12	Mixed	8,030	0,001	0,055	0,599	0,343	0,001
23		22,0	0,12	Vapor	0,437	0,022	0,878	0,073	0,008	0,019
24		22,0	0,12	Liquid	7,594	0,000	0,008	0,629	0,363	0,000
25		80,0	0,11	Mixed	7,594	0,000	0,008	0,629	0,363	0,000
26		102,2	0,11	Liquid	2,736	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
27		102,2	0,11	Liquid	92,254	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
28		102,2	0,11	Mixed	92,254	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
29		66,6	0,11	Vapor	4,858	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
30		73,7	0,12	Vapor	4,858	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
31		40,0	0,10	Mixed	4,858	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
32		40,0	0,10	Vapor	0,039	0,002	0,700	0,295	0,000	0,002
33		40,0	0,10	Liquid	4,819	0,000	0,007	0,990	0,004	0,000
34		200,0	6,00	Vapor	0,145	0,169	0,725	0,010	0,001	0,095
35		200,0	6,00	Vapor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
36		155,0	5,89	Vapor	13,703	0,142	0,529	0,152	0,082	0,096
37		64,7	5,86	Mixed	13,703	0,142	0,529	0,152	0,082	0,096

Zał. 3. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 210 °C i 6 MPa

	Wik. Jedn.	Temp. °C	Ciś. MPa	Faza -	Str. Mas kg/h	Udział masowy				
						H ₂ -	CO ₂ -	CH ₃ OH -	H ₂ O -	CO -
1		25	2,50	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2		129,8	6,23	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3		164,0	6,23	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4		25,0	0,10	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5		447,5	6,23	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
6		154,0	6,23	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
7		157,3	6,23	Vapor	8,270	0,121	0,879	0,000	0,000	0,000
8		63,8	6,23	Vapor	35,711	0,168	0,715	0,010	0,001	0,106
9		210,0	6,00	Vapor	35,711	0,168	0,715	0,010	0,001	0,106
10		284,6	5,94	Vapor	35,398	0,142	0,529	0,143	0,078	0,108
11		284,6	5,94	Vapor	21,239	0,142	0,529	0,143	0,078	0,108
12		284,6	5,94	Vapor	14,159	0,142	0,529	0,143	0,078	0,108
13		91,0	5,91	Mixed	21,239	0,142	0,529	0,143	0,078	0,108
14		91,6	5,86	Mixed	21,239	0,142	0,530	0,143	0,078	0,107
15		83,3	5,86	Mixed	35,398	0,142	0,529	0,143	0,078	0,107
16		35,0	5,84	Mixed	35,398	0,142	0,529	0,143	0,078	0,107
17		35,0	5,84	Vapor	0,168	0,182	0,665	0,013	0,002	0,138
18		35,0	5,84	Vapor	27,441	0,182	0,665	0,013	0,002	0,138
19		42,4	6,23	Vapor	27,441	0,182	0,665	0,013	0,002	0,138
20		35,0	5,84	Liquid	7,788	0,001	0,055	0,595	0,348	0,001
21		33,8	1,00	Mixed	7,788	0,001	0,055	0,595	0,348	0,001
22		28,5	0,12	Mixed	7,788	0,001	0,055	0,595	0,348	0,001
23		22,0	0,12	Vapor	0,419	0,022	0,876	0,072	0,008	0,021
24		22,0	0,12	Liquid	7,370	0,000	0,008	0,625	0,367	0,000
25		80,0	0,11	Mixed	7,370	0,000	0,008	0,625	0,367	0,000
26		102,2	0,11	Liquid	2,689	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
27		102,2	0,11	Liquid	94,243	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
28		102,2	0,11	Mixed	94,243	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
29		66,6	0,11	Vapor	4,681	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
30		73,7	0,12	Vapor	4,681	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
31		40,0	0,10	Mixed	4,681	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
32		40,0	0,10	Vapor	0,038	0,002	0,700	0,295	0,000	0,002
33		40,0	0,10	Liquid	4,643	0,000	0,007	0,990	0,004	0,000
34		210,0	6,00	Vapor	0,313	0,168	0,715	0,010	0,001	0,106
35		210,0	6,00	Vapor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
36		155,0	5,89	Vapor	14,159	0,142	0,529	0,143	0,078	0,108
37		69,2	5,86	Mixed	14,159	0,142	0,529	0,143	0,078	0,108

Zał. 4. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 190°C i 7,5 MPa

	Wik. Jedn.	Temp. °C	Ciś. MPa	Faza -	Str. Mas kg/h	Udział masowy				
						H ₂ -	CO ₂ -	CH ₃ OH -	H ₂ O -	CO -
1		25	2,50	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2		158,6	7,73	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3		164,0	7,73	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4		25,0	0,10	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5		475,9	7,73	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
6		154,0	7,73	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
7		156,3	7,73	Vapor	8,270	0,121	0,879	0,000	0,000	0,000
8		66,0	7,73	Vapor	31,092	0,165	0,739	0,008	0,001	0,087
9		190,0	7,50	Vapor	31,092	0,165	0,739	0,008	0,001	0,087
10		285,8	7,44	Vapor	31,253	0,133	0,517	0,172	0,092	0,086
11		285,8	7,44	Vapor	18,960	0,133	0,517	0,172	0,092	0,086
12		285,8	7,44	Vapor	12,293	0,133	0,517	0,172	0,092	0,086
13		117,7	7,41	Mixed	18,960	0,133	0,517	0,172	0,092	0,086
14		117,6	7,36	Mixed	18,960	0,131	0,520	0,171	0,092	0,087
15		96,7	7,36	Mixed	31,253	0,132	0,519	0,171	0,092	0,087
16		35,0	7,34	Mixed	31,253	0,132	0,519	0,171	0,092	0,087
17		35,0	7,34	Vapor	0,002	0,181	0,688	0,011	0,001	0,119
18		35,0	7,34	Vapor	22,822	0,181	0,688	0,011	0,001	0,119
19		40,9	7,73	Vapor	22,822	0,181	0,688	0,011	0,001	0,119
20		35,0	7,34	Liquid	8,429	0,002	0,068	0,596	0,333	0,001
21		33,0	1,00	Mixed	8,429	0,002	0,068	0,596	0,333	0,001
22		26,8	0,12	Mixed	8,429	0,002	0,068	0,596	0,333	0,001
23		22,0	0,12	Vapor	0,447	0,022	0,879	0,073	0,008	0,019
24		22,0	0,12	Liquid	7,981	0,000	0,008	0,635	0,357	0,000
25		80,0	0,11	Mixed	7,981	0,000	0,008	0,635	0,357	0,000
26		102,1	0,11	Liquid	2,824	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
27		102,1	0,11	Liquid	71,759	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
28		102,1	0,11	Mixed	71,759	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
29		66,6	0,11	Vapor	5,158	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
30		73,7	0,12	Vapor	5,158	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
31		40,0	0,10	Mixed	5,158	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
32		40,0	0,10	Vapor	0,042	0,002	0,701	0,295	0,000	0,002
33		40,0	0,10	Liquid	5,116	0,000	0,007	0,990	0,004	0,000
34		190,0	7,50	Vapor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
35		190,0	7,50	Vapor	0,161	0,165	0,739	0,008	0,001	0,087
36		155,0	7,39	Vapor	12,293	0,133	0,517	0,172	0,092	0,086
37		52,0	7,36	Mixed	12,293	0,133	0,517	0,172	0,092	0,086

Zał. 5. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 200°C i 7,5 MPa

	Wik. Jedn.	Temp. °C	Ciś. MPa	Faza -	Str. Mas kg/h	Udział masowy				
						H ₂ -	CO ₂ -	CH ₃ OH -	H ₂ O -	CO -
1		25	2,50	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2		158,6	7,73	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3		164,0	7,73	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4		25,0	0,10	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5		475,9	7,73	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
6		154,0	7,73	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
7		156,3	7,73	Vapor	8,270	0,121	0,879	0,000	0,000	0,000
8		65,3	7,73	Vapor	32,130	0,164	0,730	0,008	0,001	0,097
9		200,0	7,50	Vapor	32,130	0,164	0,730	0,008	0,001	0,097
10		290,3	7,44	Vapor	32,187	0,133	0,519	0,163	0,088	0,097
11		290,3	7,44	Vapor	19,312	0,133	0,519	0,163	0,088	0,097
12		290,3	7,44	Vapor	12,875	0,133	0,519	0,163	0,088	0,097
13		110,4	7,41	Mixed	19,312	0,133	0,519	0,163	0,088	0,097
14		110,6	7,36	Mixed	19,312	0,133	0,520	0,162	0,088	0,097
15		93,0	7,36	Mixed	32,187	0,133	0,520	0,162	0,088	0,097
16		35,0	7,34	Mixed	32,187	0,133	0,520	0,162	0,088	0,097
17		35,0	7,34	Vapor	0,000	0,179	0,678	0,011	0,001	0,130
18		35,0	7,34	Vapor	23,860	0,179	0,678	0,011	0,001	0,130
19		40,9	7,73	Vapor	23,860	0,179	0,678	0,011	0,001	0,130
20		35,0	7,34	Liquid	8,327	0,002	0,068	0,593	0,336	0,001
21		33,0	1,00	Mixed	8,327	0,002	0,068	0,593	0,336	0,001
22		26,9	0,12	Mixed	8,327	0,002	0,068	0,593	0,336	0,001
23		22,0	0,12	Vapor	0,574	0,022	0,877	0,073	0,008	0,021
24		22,0	0,12	Liquid	7,752	0,000	0,008	0,632	0,360	0,000
25		80,0	0,11	Mixed	7,752	0,000	0,008	0,632	0,360	0,000
26		102,1	0,11	Liquid	2,771	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
27		102,1	0,11	Liquid	70,905	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
28		102,2	0,11	Mixed	70,905	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
29		66,6	0,11	Vapor	4,981	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
30		73,7	0,12	Vapor	4,981	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
31		40,0	0,10	Mixed	4,981	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
32		40,0	0,10	Vapor	0,040	0,002	0,700	0,295	0,000	0,002
33		40,0	0,10	Liquid	4,941	0,000	0,007	0,990	0,004	0,000
34		200,0	7,50	Vapor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
35		200,0	7,50	Vapor	0,057	0,164	0,730	0,008	0,001	0,097
36		155,0	7,39	Vapor	12,875	0,133	0,519	0,163	0,088	0,097
37		57,8	7,36	Mixed	12,875	0,133	0,519	0,163	0,088	0,097

Załącznik 6. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 210°C i 7,5 MPa

	Wik. Jedn.	Temp. °C	Ciś. MPa	Faza -	Str. Mas kg/h	Udział masowy				
						H ₂ -	CO ₂ -	CH ₃ OH -	H ₂ O -	CO -
1		25	2,50	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2		158,6	7,73	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3		164,0	7,73	Vapor	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4		25,0	0,10	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5		475,9	7,73	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
6		154,0	7,73	Vapor	7,270	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
7		156,3	7,73	Vapor	8,270	0,121	0,879	0,000	0,000	0,000
8		64,5	7,73	Vapor	33,204	0,164	0,719	0,008	0,001	0,108
9		210,0	7,50	Vapor	33,204	0,164	0,719	0,008	0,001	0,108
10		294,8	7,44	Vapor	33,109	0,135	0,517	0,155	0,084	0,109
11		294,8	7,44	Vapor	19,865	0,135	0,517	0,155	0,084	0,109
12		294,8	7,44	Vapor	13,243	0,135	0,517	0,155	0,084	0,109
13		102,5	7,41	Mixed	19,865	0,135	0,517	0,155	0,084	0,109
14		102,9	7,36	Mixed	19,865	0,135	0,518	0,154	0,084	0,108
15		89,0	7,36	Mixed	33,109	0,135	0,518	0,154	0,084	0,109
16		35,0	7,34	Mixed	33,109	0,135	0,518	0,154	0,084	0,109
17		35,0	7,34	Vapor	0,075	0,178	0,666	0,011	0,001	0,143
18		35,0	7,34	Vapor	24,934	0,178	0,666	0,011	0,001	0,143
19		40,9	7,73	Vapor	24,934	0,178	0,666	0,011	0,001	0,143
20		35,0	7,34	Liquid	8,100	0,002	0,066	0,591	0,340	0,002
21		33,1	1,00	Mixed	8,100	0,002	0,066	0,591	0,340	0,002
22		27,1	0,12	Mixed	8,100	0,002	0,066	0,591	0,340	0,002
23		22,0	0,12	Vapor	0,548	0,022	0,874	0,073	0,008	0,023
24		22,0	0,12	Liquid	7,552	0,000	0,008	0,629	0,364	0,000
25		80,0	0,11	Mixed	7,552	0,000	0,008	0,629	0,364	0,000
26		102,1	0,11	Liquid	2,728	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
27		102,1	0,11	Liquid	72,983	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
28		102,2	0,11	Mixed	72,983	0,000	0,000	0,001	0,999	0,000
29		66,6	0,11	Vapor	4,824	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
30		73,7	0,12	Vapor	4,824	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
31		40,0	0,10	Mixed	4,824	0,000	0,012	0,984	0,004	0,000
32		40,0	0,10	Vapor	0,039	0,002	0,700	0,296	0,000	0,003
33		40,0	0,10	Liquid	4,785	0,000	0,007	0,990	0,004	0,000
34		210,0	7,50	Vapor	0,096	0,164	0,719	0,008	0,001	0,108
35		210,0	7,50	Vapor	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
36		155,0	7,39	Vapor	13,243	0,135	0,517	0,155	0,084	0,109
37		63,0	7,36	Mixed	13,243	0,135	0,517	0,155	0,084	0,109

Załącznik 7. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 190°C i 6 MPa

Lp.	\dot{m} [kg/h]	p [MPa]	t [°C]	CH ₃ OH	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
1	1,000	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
2	7,277	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
3	0,098	2,5	276,6	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
4	1,098	2,5	47,8	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5	7,734	2,5	325,7	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
5'	7,734	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
6	8,830	2,5	139,9	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
7	8,830	6	256,6	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
8	8,830	6	190,0	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
9	8,830	6	284,0	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
10	8,834	0,1	74,3	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
11	5,987	0,1	25,0	0,885	0,017	0,076	0,000	0,022
12	2,846	0,1	25,0	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
13	1,109	0,1	25,0	0,413	0,089	0,378	0,000	0,120
13'	0,457	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
14	0,098	0,1	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
15	1,010	0,1	25,0	0,415	0,000	0,453	0,001	0,131
16	4,879	0,1	25,0	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
17	0,552	0,1	25,0	0,759	0,000	0,000	0,001	0,240
18	1,000	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000

Załącznik 8. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 200°C i 6 MPa

Lp.	ṁ [kg/h]	p [MPa]	t [°C]	CH ₃ OH	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
1	1,000	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
2	7,277	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
3	0,096	2,5	276,6	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
4	1,096	2,5	47,4	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5	7,737	2,5	313,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
5'	7,737	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
6	8,834	2,5	139,7	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
7	8,834	6	256,6	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
8	8,834	6	200,0	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
9	8,834	6	284,0	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
10	8,834	0,1	74,4	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
11	5,987	0,1	25,0	0,885	0,017	0,077	0,000	0,022
12	2,847	0,1	25,0	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
13	1,219	0,1	25,0	0,435	0,079	0,378	0,000	0,108
13'	0,460	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
14	0,096	0,1	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
15	1,123	0,1	25,0	0,472	0,000	0,410	0,000	0,118
16	4,768	0,1	25,0	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
17	0,662	0,1	25,0	0,800	0,000	0,000	0,001	0,199
18	1,000	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000

Załącznik 9. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 210°C i 6 MPa

Lp.	\dot{m} [kg/h]	p [MPa]	t [°C]	CH ₃ OH	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
1	1,000	2,5	25,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
2	7,277	0,1	25,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
3	0,096	2,5	276,609	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
4	1,096	2,5	47,321	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5	7,733	2,5	325,663	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
5'	7,733	0,1	25,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
6	8,829	2,5	139,672	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
7	8,829	6	256,292	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
8	8,829	6	210,000	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
9	8,829	6	283,990	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
10	8,829	0,1	74,398	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
11	5,982	0,1	25,000	0,886	0,016	0,076	0,000	0,022
12	2,847	0,1	25,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
13	1,389	0,1	25,000	0,507	0,069	0,328	0,000	0,095
13'	0,456	0,1	25,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
14	0,096	0,1	25,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
15	1,293	0,1	25,000	0,545	0,000	0,353	0,000	0,102
16	4,593	0,1	25,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
17	0,837	0,1	25,000	0,842	0,000	0,000	0,001	0,158
18	1,000	2,5	25,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000

Załącznik 10. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 190°C i 7,5 MPa

Lp.	ṁ [kg/h]	p [MPa]	t [°C]	CH ₃ OH	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
1	1,000	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
2	7,277	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
3	0,096	2,5	276,6	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
4	1,096	2,5	47,3	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5	7,738	2,5	325,7	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
5'	7,738	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
6	8,834	2,5	139,7	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
7	8,834	7,5	289,8	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
8	8,834	7,5	190,0	0,000	0,120	0,880	0,000	0,000
9	8,834	7,5	284,0	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
10	8,834	0,1	73,8	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
11	5,987	0,1	25,0	0,885	0,016	0,077	0,000	0,022
12	2,847	0,1	25,0	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
13	0,928	0,1	25,0	0,257	0,104	0,497	0,001	0,142
13'	0,461	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
14	0,096	0,1	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
15	0,831	0,1	25,0	0,287	0,000	0,554	0,001	0,159
16	5,059	0,1	25,0	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
17	0,371	0,1	25,0	0,643	0,000	0,000	0,001	0,356
18	1,000	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000

Zał.. 11. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 200°C i 7,5 MPa

Lp.	\dot{m} [kg/h]	p [MPa]	t [°C]	CH ₃ OH	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
1	1,000	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
2	7,277	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
3	0,096	2,5	276,6	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
4	1,096	2,5	47,2	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5	7,735	2,5	325,7	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
5'	7,735	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
6	8,831	2,5	139,6	0,000	0,124	0,876	0,000	0,000
7	8,831	7,5	289,7	0,000	0,124	0,876	0,000	0,000
8	8,831	7,5	200,0	0,000	0,124	0,876	0,000	0,000
9	8,831	7,5	284,0	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
10	8,831	0,1	73,8	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
11	5,984	0,1	25,0	0,885	0,016	0,077	0,000	0,022
12	2,847	0,1	25,0	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
13	1,083	0,1	25,0	0,367	0,088	0,423	0,000	0,122
13'	0,458	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
14	0,096	0,1	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
15	0,988	0,1	25,0	0,402	0,000	0,464	0,001	0,133
16	4,900	0,1	25,0	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
17	0,530	0,1	25,0	0,750	0,000	0,000	0,001	0,249
18	1,000	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000

Zał. 12. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji dla 210°C i 7,5 MPa

Lp.	ṁ [kg/h]	p [MPa]	t [°C]	CH ₃ OH	H ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
1	1,000	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
2	7,277	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
3	0,096	2,5	276,6	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
4	1,096	2,5	47,2	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
5	7,734	2,5	325,7	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
5'	7,734	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
6	8,829	2,5	139,6	0,000	0,124	0,876	0,000	0,000
7	8,829	7,5	289,7	0,000	0,124	0,876	0,000	0,000
8	8,829	7,5	210,0	0,000	0,124	0,876	0,000	0,000
9	8,829	7,5	284,0	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
10	8,829	0,1	73,8	0,600	0,011	0,052	0,000	0,337
11	5,982	0,1	25,0	0,886	0,016	0,077	0,000	0,022
12	2,847	0,1	25,0	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
13	1,251	0,1	25,0	0,453	0,077	0,365	0,000	0,105
13'	0,457	0,1	25,0	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
14	0,096	0,1	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
15	1,156	0,1	25,0	0,490	0,000	0,395	0,000	0,114
16	4,731	0,1	25,0	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
17	0,699	0,1	25,0	0,811	0,000	0,000	0,001	0,188
18	1,000	2,5	25,0	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.1. Moc pochodząca z OZE zainstalowana w Polsce w latach 2012-2022	11
Rys. 2.1. Porównanie ilości emitowanych gazów cieplarnianych w przeliczeniu na jedną osobę w Polsce i EU w latach 2011-2021	13
Rys. 2.2. Porównanie emisji zanieczyszczeń A: NO ₂ , B: PM 2,5, C: PM 10 w dniach 6.01.2020 i 31.03.2020 (przed i w czasie lockdownu)	14
Rys. 2.3. Ilość CO ₂ , która została by wyemitowana do atmosfery, gdyby nie zastosowanie OZE	15
Rys. 3.1. Główne kierunki wykorzystania wodoru	17
Rys. 3.2. Dobowa prognoza i rzeczywiste zapotrzebowanie na energię według KSE	22
Rys. 3.3. Schemat elektrolizera	23
Rys. 3.4. Cztery drogi zagospodarowania energii w postaci wodoru	27
Rys. 3.5. Moc zainstalowana w Niemczech z energii słonecznej, wiatrowej i wodnej w latach 2010-2020	28
Rys. 3.6. Przykładowy obieg turbiny gazowej (S – sprężarka, G – generator, KS – komora spalania, T – turbina)	29
Rys. 3.7. Skład spalin wylotowych z turbiny gazowej w zależności od ilości dodanego wodoru dla przypadku 1 (współczynnik nadmiaru powietrza wyniósł $\lambda=1$)	30
Rys. 3.8. Skład spalin wylotowych z turbiny gazowej w zależności od ilości dodanego wodoru dla przypadku 2 (współczynnik nadmiaru powietrza wyniósł $\lambda=5$)	31
Rys. 4.1. Elektrownia fotowoltaiczna znajdująca się na dachu Wydziałów IŚiE i MT Politechniki Śląskiej	37
Rys. 4.2. Moc farmy słonecznej NFS w funkcji czasu (8760 h)	38
Rys. 4.3. Moc farmy wiatrowej NFW w funkcji czasu (8760 h)	38
Rys. 4.4. Średnia moc farmy słonecznej w poszczególnych godzinach w dobie	39
Rys. 4.5. Średnia moc farmy wiatrowej w poszczególnych godzinach w dobie	39
Rys. 4.6. Średnia moc farmy słonecznej w poszczególnych miesiącach w roku	40
Rys. 4.7. Średnia moc farmy wiatrowej w poszczególnych miesiącach w roku	40
Rys. 4.8. Wskaźnik mocy maksymalnej farmy słonecznej i wiatrowej $N_F/N_{F,nom}$ w funkcji czasu (8760 h)	41
Rys. 4.9. Wskaźniki opisujące pracę generatora wodoru zasilanego energią z farmy wiatrowej	46
Rys. 4.10. Wskaźniki opisujące pracę generatora wodoru zasilanego energią z farmy słonecznej	46
Rys. 4.11. Wlk. str. produkowanego H ₂ (z en. z FW) w funkcji stosunku $\frac{N_{HG,nom}}{N_{F,nom}}$	47
Rys. 4.12. Wlk. str. produkowanego H ₂ (z en. z FS) w funkcji stosunku $\frac{N_{HG,nom}}{N_{F,nom}}$	47
Rys. 5.1. Zbiornik adsorbcyjny ze stopem AB2	49
Rys. 5.2. Schemat analizowanej instalacji procesowej	50
Rys. 5.3. Ilość doprowadzonego wodoru wyrażona w gramach i w metrach sześciennych w funkcji ciśnienia.	50
Rys. 5.4. Porównanie temperatur (górną, średnią, dolną) i średniej temperatury zbiornika napełnionego wodorem w zależności od ciśnienia w zbiorniku	51
Rys. 5.5. System chłodzenia zastosowany w instalacji	52
Rys. 5.6. Schemat analizowanej instalacji procesowej wraz z systemem chłodzenia	53
Rys. 5.7. Analizowana instalacja procesowa wraz z systemem chłodzenia	53

Rys. 5.8. Wartość przyrostu ciśnienia w zbiorniku w zależności od czasu ładowania	54
Rys. 5.9. Wartość ciśnienia osiąganego w zbiorniku w zależności od czasu ładowania	55
Rys. 6.1. Zestawienie możliwości zastosowania metanolu w różnych gałęziach przemysłu	67
Rys. 6.2. Schemat analizowanej instalacji produkcji odnawialnego metanolu	75
Rys. 6.3. Ilość wyprodukowanego odnawialnego metanolu w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze	81
Rys. 6.4. Uzysk względny z reaktora metanolu w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze	82
Rys. 6.5. Sprawność konwersji chemicznej w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze	84
Rys. 6.6. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze	85
Rys. 6.7. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu wraz z uwzględnieniem transmisji energii w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze	85
Rys. 6.8. Wskaźnik emisji CO ₂ w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze	86
Rys. 6.9. Instalacja produkcji metanolu z zastosowaniem dwóch systemów ORC	88
Rys. 6.10. Schemat modułu ORC, który zastępuje wymienniki ciepła w instalacji zaprezentowanej na Rys. 7.9	89
Rys. 6.11. Moduł ORC CO ₂ w układzie t-Q z zaznaczonymi ΔT_{ap} , ΔT_{pp} , ΔT_{ce} , ΔT_{he}	94
Rys. 6.12. Moduł ORC WYM ₂ w układzie t-Q z zaznaczonymi ΔT_{ap} , ΔT_{pp} , ΔT_{ce} , ΔT_{he}	94
Rys. 6.13. Moduł ORC CO ₂ w układzie t-s	95
Rys. 6.14. Moduł ORC WYM ₂ w układzie t-s	95
Rys. 6.15. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu wraz z układem ORC w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze	97
Rys. 6.16. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu z uwzględnieniem transmisji energii wraz z układem ORC w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze.	98
Rys. 6.17. Obieg teoretyczny Stirlinga w układzie p-V	99
Rys. 6.18. Obieg teoretyczny Stirlinga w układzie t-s	99
Rys. 6.19. Silnik Stirlinga – model bilansowy	100
Rys. 6.20. Instalacja produkcji metanolu z zastosowaniem dwóch silników Stirlinga	101
Rys. 6.21. Sprawność elektryczna silnika Stirlinga w funkcji temperatury górnego źródła ciepła	103
Rys. 6.22. Algorytm obrazujący sposób wyznaczania sprawności instalacji z zastosowaniem silników Stirlinga	106
Rys. 6.23. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu wraz z zastosowaniem silników Stirlinga w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze	107
Rys. 6.24. Sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu z uwzględnieniem transmisji energii wraz z zastosowaniem silników Stirlinga w zależności od ciśnienia i temperatury w reaktorze.	109
Rys. 6.25. Schemat blokowy instalacji Power to Fuel to Power	110
Rys. 6.26. Podział urządzeń wykorzystujących metanol jako paliwo	110
Rys. 6.27. Sprawność układu Power to Fuel w funkcji ciśnienia i temperatury	113

w reaktorze	
Rys. 6.28. Sprawność generatora wodoru w funkcji $N_{HG.nom}/N_{F.nom}$	114
Rys. 6.29. Sprawność całkowitego układu w funkcji $N_{HG.nom}/N_{F.nom}$	114
Rys. 6.30. Sprawność całego układu	115
Rys. 7.1. Schemat turbiny gazowej	117
Rys. 7.2. Obieg Braytona na wykresie t-s	118
Rys. 7.3. Obieg Braytona na wykresie p-V	118
Rys. 7.4. Schemat instalacji do produkcji odnawialnego metanolu w obiegu turbiny gazowej	119
Rys. 7.5. Wpływ zmiany ciśnienia p8 i temperatury t8 na wlocie do reaktora (Rys. 7.4) na moc turbiny gazowej NT [kW]	123
Rys. 7.6. Wpływ zmiany ciśnienia p8 i temperatury t8 na wlocie do reaktora (Rys. 7.4) na sumaryczną moc sprężarek ΣN_c w kW	124
Rys. 7.7. Wpływ zmiany ciśnienia p8 i temperatury t8 na wejściu do reaktora na sumę ilości ciepła ze wszystkich trzech wymienników HX1, HX2, HX3 (Q_{HX1} , Q_{HX2} , Q_{HX3}) [kW]	125
Rys. 7.8. Wpływ zmiany parametrów panujących w reaktorze na jego uzysk \dot{m}_{CH_3OH} [kg _{CH₃OH} /kg _{H₂}] metanolu w instalacji	126
Rys. 7.9. Wpływ zmiany parametrów panujących w reaktorze na uzysk względny u_{wzgl}	127
Rys. 7.10. Wpływ zmiany parametrów panujący w reaktorze na sprawność konwersji chemicznej $\eta_{k.chem}$ [-]	128
Rys. 7.11. Wpływ zmiany parametrów panujący w reaktorze na sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu η_{MG} [-]	129
Rys. 7.12. Wpływ zmiany parametrów panujący w reaktorze na sprawność instalacji produkcji odnawialnego metanolu η'_{MG} [-]	130
Rys. 8.1. Koszt energii elektrycznej w latach 2019-2022 w różnych krajach UE	132
Rys. 8.2. Koszt MWh, która jest wyprodukowana z różnych odnawialnych źródeł energii (2018 rok)	132
Rys. 8.3. Zapotrzebowanie na energię elektryczną poszczególnych komponentów bez uwzględnienia procesu elektrolizy	133
Rys. 8.4. Koszt metanolu od 09.18 do 09.21	133
Rys. 8.5. Podział kosztów całkowitych zmiennych i stałych w analizowanej instalacji.	137
Rys. 8.6. Analiza wrażliwości wpływu ceny wodoru, dwutlenku węgla i nakładów inwestycyjnych na cenę metanolu	138
Rys. 8.7. Histogram wartości k_{CH_3OH} (w zależności od wszystkich zmiennych) dla przypadku 1	140
Rys. 8.8. Dystrybuanta wartości k_{CH_3OH} (w zależności od wszystkich zmiennych) dla przypadku 1	141
Rys. 8.9. Histogram wartości k_{CH_3OH} (w zależności od wszystkich zmiennych) dla przypadku 2	141
Rys. 8.10. Dystrybuanta wartości k_{CH_3OH} w zależności od wszystkich zmiennych) dla przypadku 2	142

SPIS TABLIC

Tab. 2.1. Rozporządzenia, które prawnie regulują emisję zanieczyszczeń do atmosfery w Unii Europejskiej	16
Tab. 3.1. Zestawienie cech fizykochemiczny wodoru	20
Tab. 3.2. Podział rodzajów wodoru pod względem procesu produkcji, rodzaju dostarczanej energii i produktów z procesu.	21
Tab. 3.3. Podział pierwiastków uzyskanych z procesu elektrolizy wody	23
Tab. 3.4. Cechy charakterystyczne elektrolizerów wody PEM i AEL w technologii pozyskiwania wodoru	24
Tab. 3.5. Porównanie parametrów w poszczególnych magazynach H ₂	27
Tab. 3.6. Zakładane parametry w procesie spalania paliwa	30
Tab. 3.7. Charakterystyka fizykochemiczna dwutlenku węgla	33
Tab. 3.8. Zestawienie metod wychwytywania i składowania CO ₂ wraz z ich podstawową charakterystyką	34
Tab. 4.1. Parametry charakterystyczne farmy słonecznej na dachu Wydziałów IŚiE i MT Politechniki Śląskiej.	37
Tab. 4.2. Założenia wykorzystywane przy obliczeniach	45
Tab. 4.3. Zestawienie osiągniętych przez farmę wiatrową i fotowoltaiczną wartości	46
Tab. 5.1. Cechy charakterystyczne magazynowania wodoru w zbiornikach adsorpcyjnych i czynniki mające wpływ na charakterystykę procesu	48
Tab. 5.2. Dane techniczne zbiornika adsorpcyjnego	49
Tab. 5.3. Wartości wskaźnika α dla założonych mas	57
Tab. 6.1. Zestawienie cech fizykochemicznych metanolu	59
Tab. 6.2. Zestawienie parametrów procesu elektrolizy, wychwytu CO ₂ ze spalin i w reaktorze metanolu	60
Tab. 6.3. Porównanie osiągalnych wartości dla instalacji produkujących 4000 i 10000 ton metanolu rocznie	61
Tab. 6.4. Wyniki analizy osiągniętych wartości w instalacji produkcji metanolu	62
Tab. 6.5. Zapotrzebowanie na CO ₂ i H ₂ dla instalacji o wydajności 300, 1500 i 3500 ton/dzień	62
Tab. 6.6. Skład RDF i skład elementarny	65
Tab. 6.7. Sposób postępowania w przypadku kontaktu z metanolem	71
Tab. 6.8. Konwersja CO ₂ w zależności od typu katalizatora	73
Tab. 6.9. Założone wartości w instalacji produkcji metanolu	76
Tab. 6.10. Założone parametry mediów w instalacji przygotowania H ₂ i CO ₂	79
Tab. 6.11. Wartości parametrów we wszystkich punktach instalacji	80
Tab. 6.12. Wartości zapotrzebowania na moc dla poszczególnych komponentów	83
Tab. 6.13. Jednostki wytwarzania energii, w których stosowane są moduły ORC celem zwiększenia sprawności.	87
Tab. 6.14. Założenia dla zastosowania modułu ORC	91
Tab. 6.15. Porównanie parametrów charakterystycznych dla amoniaku, heptanu i metanolu	92
Tab. 6.16. Porównanie wartości Nel.ORN.n w zależności od czynnika obiegowego	93
Tab. 6.17. Wartości charakterystycznych parametrów w poszczególnych punktach w instalacji ORC dla 210 °C i 5,5 MPa w reaktorze w podstawowej instalacji dla wymiennika WYM _{CO2}	93
Tab. 6.18. Wartości charakterystycznych parametrów w poszczególnych punktach w instalacji ORC dla 210 °C i 5,5 MPa w reaktorze w podstawowej instalacji dla wymiennika WYM2	93

Tab. 6.19. Wartości doprowadzonego ciepła do poszczególnych modułów ORC i mocy elektrycznej netto	96
Tab. 6.20. Założenia dla zastosowania silników Stirlinga	104
Tab. 6.21. Poszczególne wyniki dla Silnika Stirlinga dla 5,5 MPa i 200 °C	105
Tab. 6.22. Poszczególne wyniki dla Silnika Stirlinga CO2 dla 5,5 MPa i 200 °C	105
Tab. 6.23. Porównanie dokładnych wartości sprawności dla wszystkich analizowanych przypadków w wariancie podstawowym i z wprowadzeniem modułów ORC i silników Stirlinga	108
Tab. 6.24. Wartości założonych parametrów wykorzystywanych do obliczeń	112
Tab. 7.1. Założenia dla analizowanej instalacji procesowej	120
Tab. 7.2. Wartości charakterystycznych parametrów w poszczególnych punktach w instalacji dla 190 °C i 8 MPa w reaktorze	122
Tab. 8.1. Porównanie rodzajów kosztów CAPEX i OPEX, które stanowią o całkowitym koszcie instalacji	131
Tab. 8.2. Założenia do obliczeń ekonomicznych	136
Tab. 8.3. Wyniki obliczeń poszczególnych kosztów i ceny metanolu	137
Tab. 8.4. Wartość prawdopodobieństwa w danym przedziale	139
Tab. 8.5. Wartość założonych odchyłeń standardowych w poszczególnych wariantach	140
Tab. 8.6. Wartość średnia i odchylenie standardowe dla obu przypadków	142

STRESZCZENIE

Zasadniczym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest zbadanie całkowitego procesu produkcji odnawialnego metanolu zaczynając od wykorzystania energii elektrycznej z OZE poprzez produkcję metanolu w zmodernizowanej instalacji celem osiągnięcia najwyższej sprawności, aż do ostatecznie odzyskanej energii elektrycznej. Technologia Power-to-Fuel-to-Power przyczyni się do zwiększenia efektywności energetycznej oraz redukcji emitowanych do atmosfery gazów cieplarnianych.

W ramach pracy wykonane zostały analizy procesu produkcji energii odnawialnej dzięki farmie słonecznej i wiatrowej, co pozwoliło na określenie ilości produkowanego wodoru w generatorach wodoru zasilanych tą energią (111,14 kg/h dla FW i 45 kg/h dla FS).

Wykonane zostały badania magazynowania wodoru w technologii metalków wodoru z dodatkowym zastosowaniem systemu chłodzenia zbiorników, a także zbadano wpływ dodatku wodoru do metanu na skład spalin w obiegu turbiny gazowej.

Wykonano model instalacji do produkcji metanolu, który został przeanalizowany pod kątem wpływu zmiany parametrów w reaktorze na uzyskane sprawności (najwyższa sprawność instalacji dla 190 °C i 8 MPa wynosi 0,7669). Instalacja została zmodernizowana poprzez zastąpienie dwóch wymienników ciepła modułami ORC i silnikami Stirlinga co pozwoliło na zwiększenie sprawności. Wyznaczona została także sprawność całkowitego układu (od produkcji energii elektrycznej aż do urządzeń wykorzystujących metanol jako paliwo).

Dodatkowo wykonany został model instalacji produkcji metanolu w obiegu turbiny gazowej, która równocześnie stanowi instalację wykorzystującą metanol do produkcji energii elektrycznej (energetyczne zastosowanie).

Kolejno wykonane zostały analizy ekonomiczne pozwalające na określenie kosztów procesu produkcji metanolu i wyznaczenie składnika, który ma największy wpływ na zmianę kosztów. Trudności w przewidzeniu poziomu kosztów poszczególnych składników w przyszłości zostały rozwiązane dzięki metodzie Monte Carlo, co pozwoliło, na określenie kosztu wodoru przy różnych zmiennych losowych.

ABSTRACT

The main goal of this doctoral dissertation is to examine the entire renewable methanol production process, starting from the use of electricity from renewable energy sources, through the production of methanol in a modernized installation to achieve the highest efficiency, to finally recovered electricity. Power-to-Fuel-to-Power technology will contribute to increasing energy efficiency and reducing greenhouse gases emitted into the atmosphere.

As part of the work, analyzes of the renewable energy production process using a solar and wind farm were performed, which allowed to determine the amount of hydrogen produced in hydrogen generators powered by this energy (111.14 kg/h for FW and 45 kg/h for FS).

Hydrogen storage using metal hydride technology with the additional use of a tank cooling system was carried out, and the impact of adding hydrogen to methane on the composition of exhaust gases in the gas turbine cycle was examined.

A model of the methanol production installation was made and analyzed in terms of the impact of changing parameters in the reactor on the obtained efficiencies (the highest efficiency of the installation for 190 °C and 8 MPa is 0.7669). The installation was modernized by replacing two heat exchangers with ORC modules and Stirling engines, which increased efficiency. The efficiency of the entire system was also determined (from electricity production to devices using methanol as fuel).

Additionally, a model of a methanol production installation in the gas turbine cycle was made, which is also an installation using methanol to produce electricity (energy application).

Subsequently, economic analyzes were performed to determine the costs of the methanol production process and to determine the component that has the greatest impact on the change in costs. Difficulties in predicting the cost level of individual components in the future were solved thanks to the Monte Carlo method, which allowed to determine the cost of hydrogen with various random variables.