



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΟΣΜΗΤΟΡΑΣ

Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Πολυτεχ/πολη Ζωγράφου 157 80✈ Τηλ. : 210 772 1347 Τηλ/πια : 210 772 3541

Αρ.Πρωτ.: 22386

Αθήνα, 9/6/2017

Ορθή Επανάληψη του εγγράφου μας με ΑΠ 21880/7.6.2017

Προς τα Μέλη ΔΕΠ της  
Σχολής Μηχ/γων  
Μηχ/κών

### ΠΡΟΣΚΛΗΣΗ

Σας προσκαλούμε στην παρουσίαση της Διδακτορικής Διατριβής της **ΚΟΥΤΣΟΥΜΠΙΑ ΕΥΘΥΜΙΑΣ-ΙΩΑΝΝΑΣ**, Διπλωματούχου **Μηχανολόγος Μηχανικός του ΕΜΠ**, που θα πραγματοποιηθεί την Πέμπτη 15 Ιουνίου 2017, ώρα **14:00μ.μ.** στο Αμφιθέατρο Πολυμέσων του Κτηρίου της Κεντρικής Βιβλιοθήκης ΕΜΠ στην Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου. Ο ελληνικός τίτλος της Διδακτορικής Διατριβής είναι ο εξής :

**«ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΚΑΙ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ  
ΓΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ »**

και ο αγγλικός ο εξής :

**«PRODUCTION OF SUBSTITUTE NATURAL GAS AND METHANOL FOR  
ENERGY STORAGE»**

Επισυνάπτονται η ελληνική και η αγγλική περίληψη της παραπάνω Διδακτορικής Διατριβής.

Ο ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΟΣΜΗΤΟΡΑΣ ΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ

**Ε. ΡΟΓΔΑΚΗΣ**  
Καθηγητής Ε.Μ.Π

# Παραγωγή Υποκατάστατου Φυσικού Αερίου και Μεθανόλης για αποθήκευση ενέργειας

Περίληψη Διδακτορικής Διατριβής

Κουτσούμπα Ευθυμία-Ιωάννα

Ο σκοπός της παρούσας διατριβής με τίτλο "Παραγωγή Υποκατάστατου Φυσικού Αερίου και Μεθανόλης για αποθήκευση ενέργειας" είναι ο σχεδιασμός και η βελτιστοποίηση των διεργασιών παραγωγής καυσίμων, με χρήση ηλεκτρισμού από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ).

Η παρούσα διατριβή είναι χωρισμένη σε 6 κεφάλαια. Το κεφάλαιο 1 παρουσιάζει το κίνητρο για την εκπόνηση της διατριβής και τη δομή της. Η ενεργειακή στρατηγική της Ευρωπαϊκής Ένωσης με ορίζοντα το 2030 και το 2050, θέτει συγκεκριμένους στόχους για τη μετάβαση σε ένα ενεργειακό σύστημα χαμηλών εκπομπών, με στόχο την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης, της συμμετοχής των ΑΠΕ και της χρήσης ανανεώσιμων καυσίμων στον τομέα μεταφορών. Η παρούσα διατριβή επικεντρώνεται στα μελλοντικά σενάρια, όπου οι ΑΠΕ θα συμμετέχουν τουλάχιστον κατά 27% στο ενεργειακό μείγμα κάθε κράτους μέλους και το πλεόνασμα ηλεκτρισμού από ΑΠΕ θα χρησιμοποιείται ως αποθήκευση ενέργειας για την παραγωγή καυσίμων. Το Υποκατάστατο Φυσικού Αερίου και η μεθανόλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα των αντίστοιχων συμβατικών καυσίμων, για χρήση στον τομέα ενέργειας και μεταφορών. Η τεχνολογία μετατροπής ηλεκτρισμού σε καύσιμα, "Power to Fuel", επιτρέπει την ηλεκτροχημική μετατροπή του νερού σε οξυγόνο και υδρογόνο, μέσω της χρήσης πλεονασματικού ηλεκτρισμού από ΑΠΕ. Το υδρογόνο αναμειγνύεται στη συνέχεια με διοξείδιο του άνθρακα, που διαφορετικά θα εκπεμπόταν στην ατμόσφαιρα, και μετατρέπεται καταλυτικά σε Υποκατάστατο Φυσικού Αερίου και Μεθανόλης. Η εφαρμογή της τεχνολογίας εξετάζεται για την ενσωμάτωσή της σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ), και σε εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρισμού, μέσω καύσης βιομάζας και λιγνίτη. Επιπρόσθετα, μελετάται ο συνδυασμός της ηλεκτρόλυσης με αεριοποίηση στερεών καυσίμων. Μέσω του συνδυασμού αυτού, προσφέρεται η δυνατότητα αντικατάστασης της μονάδας παραγωγής οξυγόνου, η μείωση ή η πλήρης αντικατάσταση του καταλυτικού συστήματος της αντίδρασης μετατόπισης και της δέσμωσης όξινων αερίων, που χρησιμοποιούνται στη συμβατική αεριοποίηση για την παραγωγή καυσίμων. Συνεπώς, επιτυγχάνεται η άμεση χρήση διοξειδίου του άνθρακα μέσα στη διεργασία, που διαφορετικά θα εκπεμπόταν στην ατμόσφαιρα, και η μετατροπή του σε καύσιμο, συγχρόνως με την αποθήκευση ενέργειας. Ο συνδυασμός της τεχνολογίας μετατροπής ηλεκτρισμού σε καύσιμα, με αεριοποίηση βιομάζας, μελετάται για την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων, ενώ με αεριοποίηση λιγνίτη για τη μείωση των εισαγόμενων καυσίμων, συγχρόνως με την αποθήκευση ενέργειας.

Το Κεφάλαιο 2 επικεντρώνεται στην παραγωγή Υποκατάστατου Φυσικού Αερίου και μεθανόλης και στη διερεύνηση, μέσω κινητικών μοντέλων και μοντέλων ισορροπίας στο λογισμικό AspenPlus™, στον ορισμό των βέλτιστων παραμέτρων για τη μέγιστη μετατροπή τους σε αδιαβατικούς και ισοθερμικούς αντιδραστήρες.

Στο Κεφάλαιο 3 εξετάζεται η ενσωμάτωση της τεχνολογίας μετατροπής ηλεκτρισμού σε καύσιμα, σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ), και σε εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρισμού, μέσω καύσης βιομάζας και λιγνίτη. Αρχικά, παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική

αναφορά στις τεχνολογίες ηλεκτρόλυσης και δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης παρουσιάζεται η μοντελοποίηση της διεργασίας δέσμευσης CO<sub>2</sub>, πριν και μετά από καύση στο λογισμικό AspenPlus,<sup>TM</sup> καθώς και η ενεργειακή βελτιστοποίηση της διεργασίας. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα βελτιστοποιημένα μοντέλα ισορροπίας της καταλυτικής σύνθεσης Υποκατάστατου Φυσικού Αερίου και μεθανόλης, καθώς και το μοντέλο για τη διεργασία διαχωρισμού νερού και μεθανόλης, σε αποστακτικές κολώνες στο λογισμικό AspenPlus<sup>TM</sup>. Η απόδοση της τεχνολογίας, ορισμένη ως προς την εισερχόμενη ηλεκτρική ενέργεια και τη θερμική ενέργεια του παραγόμενου καυσίμου διακυμαίνεται μεταξύ 51.59% και 52.25% για τα σενάρια παραγωγής Υποκατάστατου Φυσικού Αερίου, ενώ αντίστοιχα για τη μεθανόλη διακυμαίνεται μεταξύ 53.26% και 54.17%. Η ολοκληρωμένη μελέτη αξιοποίησης θερμικής ενέργειας για την παραγωγή Υποκατάστατου Φυσικού Αερίου καταλήγει σε 78.72% στην περίπτωση των ΧΥΤΑ, λόγω της αξιοποίησης των θερμών καυσαερίων από τις μηχανές καύσης, ενώ για τα εργοστάσια βιομάζας και λιγνίτη, η ολική απόδοση μετατροπής ενέργειας είναι ίση με 52.55% και 52.66% αντίστοιχα. Για την παραγωγή μεθανόλης, η ολική απόδοση μετατροπής ενέργειας στα ΧΥΤΑ είναι ίση με 71.89% , ενώ για τα εργοστάσια βιομάζας και λιγνίτη 52.28%.

Στο Κεφάλαιο 4, μελετάται η αεριοποίηση με ατμό, με οξυγόνο και με μείγμα ατμού-οξυγόνου σε δύο κλίμακες μεγέθους, σε συνδυασμό με την τεχνολογία μετατροπής ηλεκτρισμού σε Υποκατάστατο Φυσικού Αερίου και μεθανόλης . Ο σκοπός της μελέτης είναι ο ορισμός των βέλτιστων παραμέτρων και αποδόσεων της διεργασίας και η μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub>, κατά την παραγωγή των καυσίμων. Η μοντελοποίηση της αεριοποίησης πραγματοποιείται στο λογισμικό AspenPlus,<sup>TM</sup> με την ενσωμάτωση παραμέτρων από πειράματα αεριοποίησης ηλιάνθου, σε μια ατμοσφαιρική κλίση ανακυκλοφορίας. Στη συνέχεια, μελετώνται οι απαιτούμενες τεχνολογίες καθαρισμού και ελέγχου της σύνθεσης του συνθετικού αερίου από αεριοποίηση και επικεντρώνονται στη χρήση ενεργού άνθρακα, στη χρήση καταλυτικού συστήματος της αντίδρασης μετατόπισης, στις τεχνολογίες διαχωρισμού και αναμόρφωσης πρισμών και στην τεχνολογία διαχωρισμού όξινων αερίων. Παρουσιάζονται επίσης τα αποτελέσματα των πειραμάτων με ενεργό άνθρακα για τη δέσμευση τολουολίου, ναφθαλενίου, υδρόθειου, καρβονυλοσουλφιδίου και διθειάνθρακα. Η τεχνολογία διαχωρισμού όξινων αερίων, μελετάται με τη χρήση χημικών διαλυτών, Μεθυλοδιαθειολαμίνης και ανθρακικού καλίου, μέσω μοντέλων στο λογισμικό AspenPlus<sup>TM</sup> . Οι απαιτήσεις απόδοσης της τεχνολογίας διαχωρισμού όξινων αερίων και του καταλυτικού συστήματος της αντίδρασης μετατόπισης ορίζονται, σύμφωνα με τις απαιτήσεις της ακόλουθης καταλυτικής σύνθεσης για τα δύο καύσιμα. Η απόδοση της συνδυασμένης τεχνολογίας μετατροπής ηλεκτρισμού και αεριοποίησης προς παραγωγή συνθετικού φυσικού αερίου διακυμαίνεται μεταξύ 57.67% και 63.43%, για τα βέλτιστα μελετώμενα σενάρια (χαμηλή πίεση λειτουργίας, αεριοποίηση με οξυγόνο και ατμό και μέγεθος εγκατάστασης ηλεκτρολυτών ίσο με τις ανάγκες οξυγόνου και με υπερμέγεθες σύστημα ηλεκτρολυτών). Η αντίστοιχη ολική απόδοση μετά την αξιοποίηση θερμικής ενέργειας για την παραγωγή Υποκατάστατου Φυσικού Αερίου είναι ίση με 72.83% και 73.51% με ταυτόχρονη παραγωγή ατμού. Η απόδοση της συνδυασμένης τεχνολογίας μετατροπής ηλεκτρισμού και αεριοποίησης, προς παραγωγή μεθανόλης είναι ίση με 53.20% και 53.70% για τα βέλτιστα σενάρια (υψηλή πίεση λειτουργίας αεριοποίηση με οξυγόνο και ατμό και μέγεθος εγκατάστασης ηλεκτρολυτών ίσο με τις ανάγκες οξυγόνου και με υπερμέγεθες σύστημα ηλεκτρολυτών), ενώ οι αντίστοιχες ολικές αποδόσεις είναι ίσες με 59.19% και 58.71% μετά τη χρήση των απορριπτόμενων αερίων από τη διεργασία.

Η ανάλυση ευαισθησίας των παραμέτρων των μελετούμενων διεργασιών και η επιρροή τους στον τελικό βαθμό απόδοσης για την τεχνολογία μετατροπής ηλεκτρισμού σε καύσιμα και τη

συνδυασμένη τεχνολογία αεριοποίησης και μετατροπής ηλεκτρισμού σε καύσιμα, παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μια τεchnο-οικονομική ανάλυση για τις δύο τεχνολογίες και τα δύο καύσιμα. Η παραγωγή μεθανόλης, μέσω της τεχνολογίας μετατροπής ηλεκτρισμού είναι πλεονεκτική σε σχέση με όλα τα άλλα σενάρια, λόγω του μικρότερου κόστους επένδυσης. Για την περίπτωση του λιγνίτη, η επένδυση στη συνδυασμένη τεχνολογία, προς παραγωγή μεθανόλης με αεριοποίηση, σε μεγέθη της τάξης των 100Wth είναι βιώσιμη, υπό ορισμένες συνθήκες. Σε όλες τις περιπτώσεις παραγωγής Υποκατάστατου Φυσικού Αερίου, χρειάζονται μεγάλες επιδοτήσεις για να καταστούν βιώσιμες. Μεταξύ των τεχνολογιών που μελετήθηκαν, η τεχνολογία μετατροπής ηλεκτρισμού σε Υποκατάστατο Φυσικού Αερίου είναι πλεονεκτική, εάν η αγορά ηλεκτρικής ενέργειας πραγματοποιείται με τιμές κάτω των 20 EUR/MWh. Τέλος, παρουσιάζεται μια σύνοψη και σύγκριση μεταξύ των δύο καυσίμων σε σχέση με την αποθήκευση ενέργειας, την απόδοση της διεργασίας και την τεchnο-οικονομική ανάλυση. Συμπερασματικά, η παραγωγή μεθανόλης είναι πιο συμφέρουσα από την παραγωγή φυσικού αερίου, από τεchnοοικονομική άποψη. Η οριακή τιμή ή υπερτίμηση των ανανεώσιμων καυσίμων, που κάνουν την επένδυση στις τεχνολογίες αυτές βιώσιμη, παρουσιάζεται και συγκρίνεται με το κόστος διοξειδίου του άνθρακα.

Τέλος, στο Κεφάλαιο 6 προτείνονται θέματα για μελλοντική εργασία

# **Production of Substitute Natural Gas and Methanol for energy storage**

Summary of PhD Thesis

Koytsoumpa Efthymia Ioanna

The scope of the thesis with the title "Production of Substitute Natural Gas and Methanol for energy storage" is the process design and techno-economic evaluation of power to fuel technologies. The present thesis is divided in 6 chapters. Chapter 1 presents the motivation and structure of the thesis. The European Union (EU) energy strategy for 2030 and 2050 sets specific targets for the transition of the current European energy system towards a low carbon energy system with increased energy efficiency, increased share of Renewables Energy Sources (RES) and renewable transport fuels. The present thesis is focusing on future scenarios for the energy mix, where RES penetration is more than 27%, and the otherwise curtailed RES electricity is used as a mean for energy storage for the production of methanol as substitute for transportation fuels and other chemical derivatives and Substitute Natural Gas (SNG) as substitute for fossil natural gas. Power to Fuel concept involves the use of electrolyzers, which are operated during surplus electricity hours of RES overproduction in order to split water to oxygen and hydrogen. The latter is subsequently used together with otherwise emitted CO<sub>2</sub> to produce methane and methanol integrated in a landfill plant and in a biomass and lignite fired power plant in the framework of this thesis. The combination of water electrolysis and solid fuel gasification offers the substitution of Air Separation Unit, the reduction or elimination of water gas shift catalytic system and acid gas removal technology. Subsequently, the direct utilisation of CO<sub>2</sub>, which otherwise would be emitted in the production process and its conversion to valuable fuels in combination with energy storage is achieved. The combination of biomass gasification and power to fuel technology is investigated towards renewable fuel production. Moreover, the use of lignite and RES derived electricity is investigated for the production of fossil derived methanol and SNG in combination with energy storage and reduction of energy imports.

Chapter 2 focuses on the SNG and methanol production via catalytic processes. Equilibrium simulations via modelling in AspenPlus are performed in various process conditions for pure mixtures of H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> in order to define the optimum conditions for maximum conversion in isothermal and adiabatic reactors. In addition, kinetic approach for the CO<sub>2</sub> derived methanation and methanol is modelled and compared with the equilibrium results.

Chapter 3 is investigating the implementation of power to SNG and power to methanol as means of energy storage and CO<sub>2</sub> utilisation in three different cases, namely a landfill plant, a biomass and a lignite fired power plant. The state of the art electrolyser and CO<sub>2</sub> capture technology is reviewed. MDEA is modelled in AspenPlus<sup>TM</sup> for pre and post combustion capture and optimised via using low temperature heat and reducing the imported steam. Catalytic SNG synthesis is modelled in AspenPlus<sup>TM</sup> and optimised according to the power to fuel technology and gas specifications. Methanol and distillation synthesis are modelled with equilibrium approach. The cold fuel efficiency of power to SNG ranges between 51.59% to 52.25%, while for the power to methanol between 53.26% to 54.17%. The overall process integration of power to SNG resulted in an energy conversion efficiency of 78.72% for the landfill case, where hot flue gases from an internal combustion engine are used, and 52.55%

and 52.66% for the biomass and lignite fired plant respectively. The overall process integration of power to methanol resulted in an energy conversion efficiency of 71.89% for the landfill case, where hot flue gases from an internal combustion engine are used, and 52.28% for both the biomass and lignite fired power plant case.

Chapter 4 assesses steam, oxygen and mixture of steam and oxygen gasification for methanol and SNG production with a combination of electrolyzers in two different scales with the aim to define the optimum efficiencies and to reduce the direct CO<sub>2</sub> emissions during the production process. Modelling of steam and steam/oxygen gasification process is performed in AspenPlus™ according to a correlated gasification model with experimental values for sunflower from an atmospheric fluidised bed gasifier. The gas cleaning and conditioning technologies required for the syngas produced via the gasification focusing on activated carbon, water gas shift, tar reforming and acid gas removal technologies are investigated. Gas cleaning and scavenging is experimentally investigated in terms of activated carbon capacity for the removal of toluene, naphthalene and hydrogen sulphide, carbonyl sulphide and carbon disulphide. Chemical solvents are investigated with equilibrium approaches using potassium carbonate and MDEA. Capture ratios are balanced with and without water gas shift reactor according to the requirements of the fuel synthesis. The cold fuel efficiency of gasification and power to SNG ranges between 57.67% to 63.43% for the optimum cases with low pressure steam/oxygen gasification and electrolyzers sized according to oxygen demand and according to the oversized electrolyzers case respectively. The respective overall process efficiency for the SNG cases resulted in an energy conversion efficiency of 72.83% and 73.51% with the production of steam. The cold fuel efficiency of gasification and power to methanol was equal to 53.20% to 53.70% for the optimum cases with high pressure steam/oxygen gasification and electrolyzers sized according to oxygen demand and according to the oversized electrolyzers case respectively. The respective overall process efficiency for the methanol cases after use of the purge stream resulted in an energy conversion efficiency of 59.19% and 58.71% with the production of steam.

Chapter 5 includes a sensitivity analysis of process parameters and their influence on the final energy efficiency for the cases of power to fuel and for the combined gasification and power to fuel process. A techno-economic analysis of the two concepts is presented and the optimum conditions, under which an investment on these technologies would be viable are investigated. Methanol production via power to fuel is advantageous in all cases studied compared to the combined gasification and power to fuel technology due to lower capex. For the lignite case, where no premium prices are applied, the gasification and power to fuel technology could be applied in scales of 100MWth of methanol under specific conditions. For the SNG cases studied, it was found that high subsidies are required to make such an investment viable and among the cases studied, power to SNG is a preferable option only if the electricity price is lower than 20 EUR/MWh. Finally, a summary and comparison between methanol and SNG production is performed on the basis of energy storage, process efficiency and techno-economics. It is concluded that from the techno-economic point of view methanol production presents better business cases than SNG production. The marginal/premium price for the viability of the investment is also investigated in terms of carbon emission costs

Chapter 6 presents suggestions for future work.