

Η χρήση της μεθανόλης ως εναλλακτικός φορέας παραγωγής ενέργειας και καυσίμων

Σταυρουλάκης Δημήτρης

Επιβλέπων καθηγητής
Ιψάκης Δημήτριος (Επ. Καθηγητής)

Χανιά, 2022

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με τους κύριους και βασικότερους τρόπους παραγωγής μεθανόλης την δεδομένη στιγμή της εποχής μας, καθώς και με την χρήση της μεθανόλης ως εναλλακτικού φορέα παραγωγής ενέργειας και καυσίμων. Οι διεργασίες που αναλύονται στην εργασία αυτή είναι από τις πλέον βασικές και γνωστές έως και τώρα. Σαφέστατα, και αναμένεται στο μέλλον η επέκτασή τους με πιο προηγμένες μεθόδους.

Αρχικά, εξετάζεται η διεργασία παραγωγής μεθανόλης από Άνθρακα (Άνθρακας – προς -Μεθανόλη) ή με την αγγλική ορολογία Coal-To-Methanol (CTM) όπως είναι παγκοσμίως γνωστό. Η έρευνα που παρουσιάζεται περιστρέφεται γύρω από τις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας Coal-To-Methanol, από τις οικονομικές απαιτήσεις, καθώς και από τις περιβαλλοντικές συνέπειες που χαρακτηρίζουν την παραπάνω διεργασία που αναφέρθηκε (CTM).

Έπειτα, ερευνάται η διεργασία παραγωγής μεθανόλης από Βιομάζα (Βιομάζα – προς -Μεθανόλη) ή Biomass-To-Methanol (BTM) όπως είναι ευρέως γνωστό στην αγγλική ορολογία. Η ανάλυση που γίνεται, εστιάζει στις ενεργειακές απαιτήσεις της διεργασίας Biomass-To-Methanol, τις οικονομικές απαιτήσεις καθώς και τις περιβαλλοντικές συνέπειες που προκύπτουν από την διεργασία που αναλύθηκε.

Στο 3^ο κεφάλαιο της εργασίας, εξετάζονται οι κυριότεροι τρόποι παραγωγής ενέργειας από μεθανόλη. Στο κεφάλαιο διακρίνονται δυο τρόποι παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από μεθανόλη και αφορούν τις τεχνολογίες κυψελών καυσίμου. Οι δυο αυτές τεχνολογίες είναι οι εξής i) κυψέλες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC) και ii) κυψελών καυσίμου με αναμόρφωση μεθανόλης και παραγωγή υδρογόνου. Τα κύρια χαρακτηριστικά τους αναδεικνύονται και συγκρίνονται στο κεφάλαιο αυτό.

Τέλος, στο 4^ο κεφάλαιο εξετάζεται η χρήση της μεθανόλης ως εναλλακτικό καύσιμο για κινητήρες εσωτερικής καύσης (εναλλακτικό καύσιμο). Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η ανάμειξη μεθανόλης σε συμβατικά καύσιμα όπως η βενζίνη και το πετρέλαιο, σε μικρά μίγματα μεθανόλης και παρουσιάζεται το αποτύπωμα που έχουν στην απόδοση του κινητήρα και στους αέριους ρύπους που εκπέμπει η εξάτμιση του κινητήρα.

Abstract

The present dissertation deals with the main and basic ways of methanol production at the current time. The core processes analyzed in this thesis, are considered as the main technological pathways and clearly, more are expected to be advanced in the near future.

The process of producing methanol from Carbon (Carbon-to-Methanol) or Coal-To-Methanol (CTM) as it is known worldwide, is initially discussed. The presented research revolves around the energy requirements of the Coal-To-Methanol process, the economic requirements, as well as, on the environmental consequences that characterize the above mentioned process (CTM).

The process of producing methanol from Biomass or Biomass-To-Methanol (BTM) is then investigated. The analysis focuses again on the energy requirements of the Biomass-To-Methanol process, the economic requirements, as well as, on the environmental consequences resulting from the process analyzed (BTM).

Chapter 3 discusses the main ways of producing energy from methanol. There are two novel ways to generate electricity from methanol in the chapter and they concern fuel cell technologies. These two technologies are the following: direct methanol fuel cell (DMFC) and methanol indirect fuel cells (based on methanol reforming and hydrogen production). Their main characteristics are highlighted and compared in this chapter.

Finally, the last chapter examines the use of methanol as an alternative fuel for internal combustion engines. This chapter examines the mixing of methanol in conventional fuels such as gasoline and diesel, in small mixtures of methanol and presents the imprint they have on engine performance and the gaseous pollutants emitted by the engine exhaust.

Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Δημήτριο Ιψάκη ,για την στήριξη του καθ'όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής. Αφού η βοήθεια και η συνεχής ενασχόληση του κύριου Ιψάκη βοήθησε να ξεπεραστούν οι τυχόν δυσκολίες για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	2
Abstract.....	3
Ευχαριστίες.....	4
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή για την Μεθανόλη.....	8
1.1 Βασικές πληροφορίες σχετικά με την Μεθανόλη.....	8
1.2 Ιστορική αναδρομή της Μεθανόλης.....	9
1.3 Η χρησιμότητα της Μεθανόλης.....	11
1.4 Μεθανόλη ως εναλλακτικός φορέας παραγωγής ενέργειας.....	16
1.5 Στόχος της εργασίας.....	18
Κεφάλαιο 2: Παραγωγή Μεθανόλης με τις διεργασίες Coal-To-Methanol (CTM) και Biomass-To-Methanol (BTM)	19
2.1 Περιγραφή Διεργασιών Coal-To-Methanol (CTM), Biomass-To-Methanol (BTM).....	19
2.1.1 Μονάδα διαχωρισμού αέρα (ASU).....	20
2.1.2 Μονάδα αεριοποίησης (Gasification Unit).....	20
2.1.3 Αντιδραστήρας μετατόπισης νερού (WGS).....	21
2.1.4 Μονάδα αφαίρεσης βλαβερών αέριων (AGR).....	21
2.1.5. Μονάδα σύνθεσης και καθαρισμού μεθανόλης.....	22
2.2 Σχεδιασμός και προσομοίωση των διεργασιών BTM, CTM.....	22
2.3 Εκτίμηση ενεργειακών απαιτήσεων των διεργασιών Coal-To-Methanol (CTM) , Biomass-To-Methanol (BTM).....	26
2.4 Εκτίμηση εκπομπής αερίων CO ₂ (διοξειδίου του άνθρακα) των διεργασιών Coal-To-Methanol (CTM) , Biomass-To-Methanol (BTM).....	27
2.5 Εκτίμηση κόστους παραγωγής προϊόντος των διεργασιών Coal-To-Methanol (CTM) , Biomass-To-Methanol (BTM).....	29
2.5.1 Οικονομικό μοντέλο της διεργασίας CTM.....	29
2.5.2 Οικονομικό μοντέλο της διεργασίας BTM.....	33
2.6 Διαθεσιμότητα πόρων (πρώτων υλών).....	40

Κεφάλαιο 3: Χρήση της Μεθανόλης ως εναλλακτικός φορέας παραγωγής ενέργειας.....	41
3.1 Λειτουργία κυψελών καυσίμου	41
3.1.1 Δομή και λειτουργία μιας τυπικής κυψέλης καυσίμου.....	42
3.2 Κυψέλες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC).....	45
3.2.1 Περιγραφή και λειτουργία κυψελών καυσίμου DMFC.....	45
3.2.2 Βασικά χαρακτηριστικά κυψελών καυσίμου DMFC.....	47
3.2.3 Κόστος παραγωγής DMFC.....	51
3.2.4 Περιπτώσεις εμπορικών εφαρμογών DMFC.....	52
3.2.4.1 Ensolsystems.....	52
3.2.4.2 CMTC.....	53
3.3 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM).....	53
3.3.1 Σύστημα κυψέλης καυσίμου PEM με αναμόρφωση μεθανόλης προς παραγωγή υδρογόνου.....	54
3.3.1.1 Κυψέλη καυσίμου.....	55
3.3.1.2 Εξατμιστής.....	55
3.3.1.3 Αναμορφωτής.....	55
3.3.1.4 Καυστήρας.....	56
3.3.2 Βασικά τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου PEM.....	57
3.3.2.1 Οικονομικό κόστος ενός συστήματος κυψελών καυσίμου PEM με αναμόρφωση μεθανόλης προς παραγωγή υδρογόνου ως καύσιμο και σχεδιαστικά χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου PEM.....	58
3.3.3 Περιπτώσεις εμπορικής εφαρμογής συστημάτων PEM με τροφοδοσία καυσίμου μεθανόλης που αναμορφώνεται προς παραγωγή υδρογόνου.....	61
3.3.3.1 Palcan.....	62
3.3.3.2 SerEnergy.....	62
3.3.3.3 Element1.....	63
3.3.3.4 BlueWorld.....	63
3.4 Σύγκριση των δυο τεχνολογιών κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) με αναμόρφωση μεθανόλης και απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC).....	64

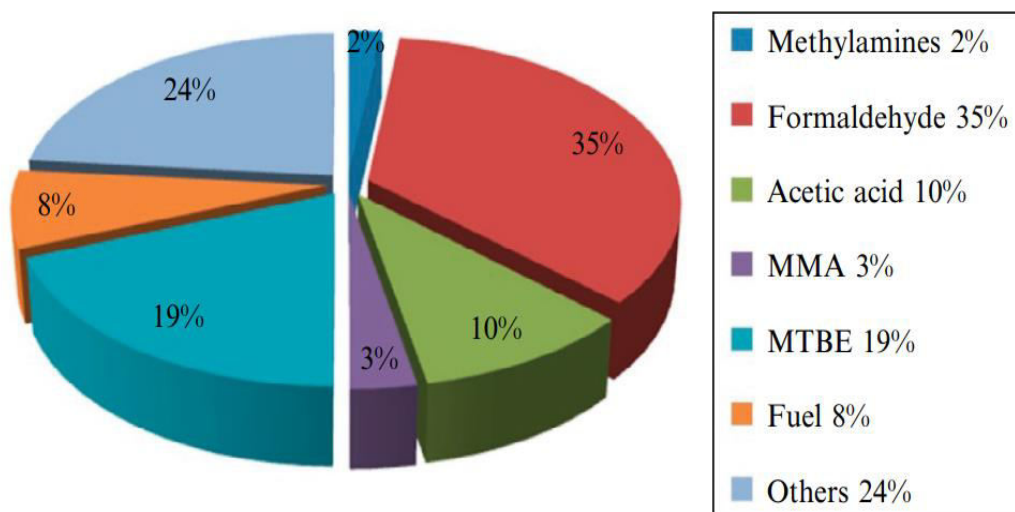
Κεφάλαιο 4: Χρήση της Μεθανόλης ως προσθετικό καυσίμων σε κινητήρες εσωτερικής καύσης.....	66
4.1 Απόδοση καυσίμου κινητήρα για μείγματα καυσίμου μεθανόλης με βενζίνη και diesel.....	66
4.1.1 Μείγματα μεθανόλης-βενζίνης.....	66
4.2 Μείγματα μεθανόλης-diesel.....	72
4.3 Εκπομπές καυσαερίων για μείγματα μεθανόλης-diesel και μείγματα μεθανόλης-βενζίνης.....	75
4.3.1 Μείγματα μεθανόλης-βενζίνης.....	75
4.3.2 Μείγματα μεθανόλης-diesel.....	79
4.4 Συμπεράσματα σχετικά με την ανάμειξη μεθανόλης σε καύσιμα βενζίνης και πετρελαίου.....	82
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα.....	84
Βιβλιογραφία.....	85

Κεφάλαιο 1

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή για την Μεθανόλη

1.1 Βασικές πληροφορίες σχετικά με την Μεθανόλη

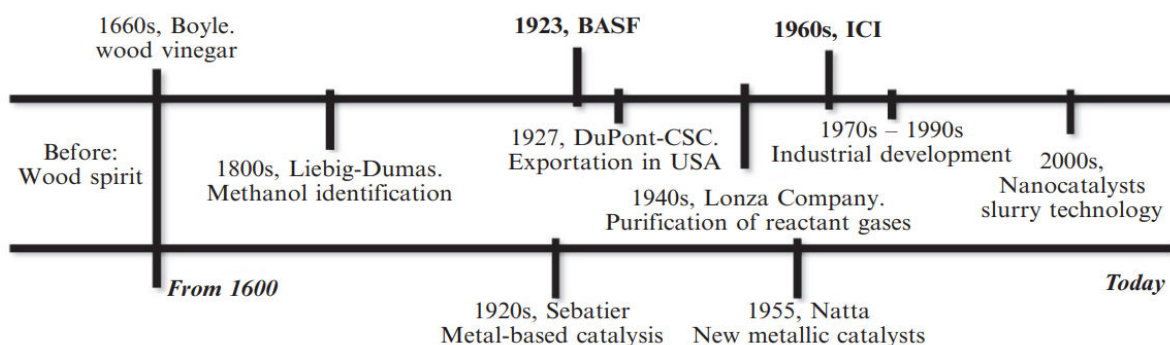
Τον τελευταίο αιώνα, τα ορυκτά καύσιμα και το φυσικά αέρια ήταν η κύρια πηγή ενέργειας μας. Δυστυχώς, αυτοί οι πόροι δεν είναι ανανεώσιμοι και επομένως περιορισμένοι. Αυτό δημιουργεί αστάθεια στην παγκόσμια αγορά, γεγονός που οδηγεί σε αντίστοιχη αστάθεια στην τιμή των καυσίμων. Επιπλέον, τα ορυκτά καύσιμα είναι κυρίως υπεύθυνα για την εκπομπή αερίων θερμοκηπίου (GHG) όπως CO₂(διοξείδιο του άνθρακα), CH₄(μεθάνιο)και N₂O(υποξείδιο του αζώτου), τα οποία συμβάλλουν στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Σήμερα, οι κύριοι ανταγωνιστές φαίνεται να είναι υδρογόνο και μεθανόλη. Η χρήση υδρογόνου φαίνεται να είναι η πιο υποσχόμενη από ενεργειακή άποψη. Στην πραγματικότητα, έχει την υψηλότερη ενεργειακή περιεκτικότητα ανά μονάδα βάρους οποιουδήποτε γνωστού καυσίμου (142 kJ / g), και σε σύγκριση με τα άλλα γνωστά φυσικά αέρια, είναι περιβαλλοντικά ασφαλές. Προς το παρόν, τα προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση υδρογόνου ως νέου ενεργειακού πόρου είναι το κόστος των διαδικασιών καθαρισμού και οι δυσκολίες που συνδέονται με την υποδομή αποθήκευσης και μεταφοράς. Ο πιο σημαντικός ανταγωνιστής φαίνεται να είναι η μεθανόλη, η οποία έχει αριθμό οκτανίων 113 και πυκνότητα που είναι περίπου η μισή από εκείνη της βενζίνης. Μεταξύ πολλών χρήσεων, η μεθανόλη μπορεί να αναμιχθεί με συμβατική βενζίνη χωρίς να απαιτείται τεχνική τροποποίηση του στόλου του οχήματος. Τα περισσότερα οχήματα με καύσιμο μεθανόλη χρησιμοποιούν M85, ένα μείγμα 85% μεθανόλης και 15% αμόλυβδης βενζίνης. Επιπλέον, η μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας βολικός φορέας ενέργειας για αποθήκευση και μεταφορά υδρογόνου, ως ένα εύκολα μεταφερόμενο καύσιμο, και επίσης στη χημική βιομηχανία ως διαλύτης και ως δομικό στοιχείο C1 για την παραγωγή ενδιάμεσων και συνθετικών υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένων πολυμερών και μονών κυτταρικών πρωτεϊνών. Για όλους αυτούς τους λόγους, η μεθανόλη θεωρείται το μόριο μετάβασης από τα ορυκτά καύσιμα σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Η μεθανόλη, ή η μεθυλική αλκοόλη, είναι μια οργανική ένωση, με μοριακό τύπο CH₃OH (μεθανόλη), με μοριακό βάρος ίσο με 32,042 σταθερή ατομική μάζα . Είναι ελαφρώς διαλυτό σε λίπος και λάδι και αντιπροσωπεύει μία από τις πιο σημαντικές χημικές πρώτες ύλες. Πράγματι, η κύρια χρήση μεθανόλης είναι στη χημική βιομηχανία, είτε ως πρώτη ύλη, διαλύτης είτε ως συνδιαλύτης. Περίπου το 65% της μεθανόλης που παράγεται παγκοσμίως καταναλώνεται για την παραγωγή οξικού οξέος(aceticacid), οξικού μεθυλεστέρα και βινυλίου, μεθακρυλικού μεθυλεστέρα, μεθυλαμινών, μεθυλο τριτοβουτυλαιθέρα (MTBE), πρόσθετων καυσίμων και άλλων χημικών. Το υπόλοιπο μέρος μετατρέπεται σε φορμαλδεΰδη και τα προκύπτοντα προϊόντα, όπως φαίνεται στο Σχ.1.



Σχήμα 1: Διαμοιρασμός προϊόντων που παράγονται από μεθανόλη(1)

1.2 Ιστορική αναδρομή της Μεθανόλης

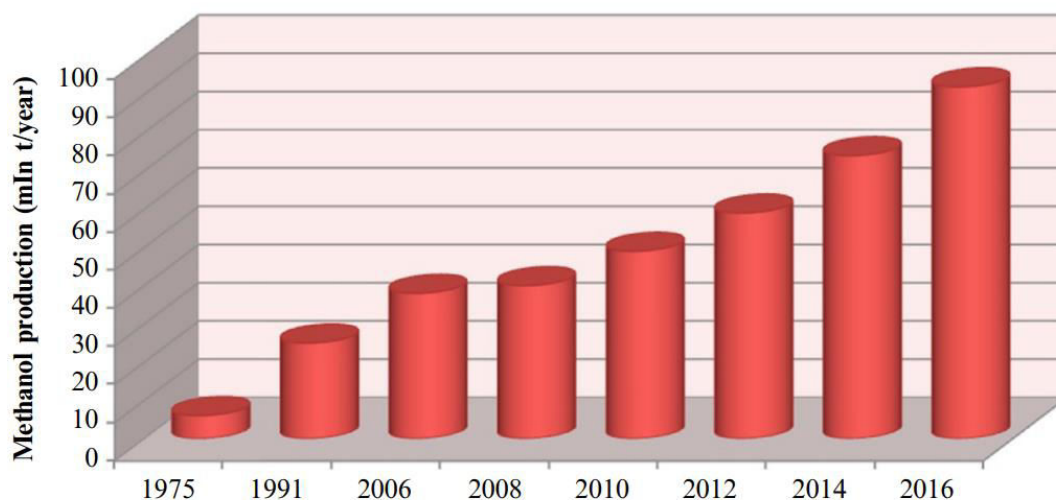
Πολλές τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί με την πάροδο των ετών για την παραγωγή μεθανόλης από διαφορετικές πηγές. Στην πραγματικότητα, μπορεί να συντεθεί από αρκετές πρώτες ύλες που περιέχουν άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων των φυσικών αερίων, του άνθρακα, της βιομάζας, ή του CO_2 (διοξείδιο του άνθρακα), το τελευταίο ανακτάται άμεσα από την ατμόσφαιρα. Είναι δύσκολο να χρονολογηθεί ακριβώς η πρώτη σύνθεση μεθανόλης στην ιστορία. Έχουμε προσπαθήσει να δώσουμε μια ιστορική ανακατασκευή των διαδικασιών παραγωγής μεθανόλης (Σχήμα 2).



Σχήμα 2: Ιστορική αναδρομή της μεθανόλης(1)

Πριν από την ανάπτυξη της σύγχρονης βιομηχανικής εποχής, η μεθανόλη, που την αποκαλούσαν επίσης απόσταγμα ξύλου, παραγόταν με θέρμανση ξύλου σε αναερόβια κατάσταση. Η διαδικασία απόσταξης ξύλου παρείχε ένα εκχυλίσμα που περιείχε πολλές ακαθαρσίες εκτός από τη μεθυλική αλκοόλη. Η διαδικασία βελτιώθηκε το 1660 από τον επιστήμονα SirRobertBoyle. Πραγματοποίησε καθαρισμό του εκχυλίσματος, που ονομάζεται ξύδι ξύλου, με αντίδραση με γάλα ασβέστη (υδατικό εναιώρημα υδροξειδίου του ασβεστίου). Ωστόσο, αυτό δεν χρησιμοποιήθηκε εμπορικά για δύο περίπου αιώνες. Η ακριβής σύνθεση του ξυδιού ξύλου παρέμεινε άγνωστη μέχρι το 1800, όταν οι J.V. Liebig και J.B.A.Dumas ταυτοποίησαν το ανεξάρτητο μόριο μεθανόλης. Με βάση τα έργα τους, το 1835 ο όρος μεθύλιο εισήχθη επίσημα στη χημεία. Την ίδια περίοδο, η μεθανόλη άρχισε να εμπορεύεται. Μια θεμελιώδης εξέλιξη στη σύνθεση μεθανόλης προήλθε από τις μελέτες του PaulSabatier. Βρήκε έναν σημαντικό τρόπο υδρογόνωσης μιας μεγάλης ποικιλίας λειτουργικών ομάδων με κατάλυση με βάση το μέταλλο και μεταξύ των πολυάριθμων ενώσεων που μελέτησε, ένας καταλύτης με βάση το νικέλιο του επέτρεψε να λάβει μεθυλική αλκοόλη με υδρογόνωση του μονοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο, το πρώτο διάλειμμα στη σύνθεση μεθανόλης ήρθε το 1923 από μια γερμανική εταιρεία την BadischeAnilinundSodaFabrik (BASF). Αυτή η εταιρεία ανέπτυξε μια καταλυτική υδρογόνωση με βάση το μέταλλο σε υψηλή πίεση, που ονομάζεται διαδικασία BASF. Αυτή η τεχνολογία άρχισε να εξάγεται και το 1927 εισήχθη τόσο από την DuPont όσο και από την CommercialSolventsCorporation στις Ηνωμένες Πολιτείες. Η διαδικασία BASF όχι μόνο αντιπροσώπευε το σημείο εκκίνησης στη βιομηχανική παραγωγή μεθανόλης, αλλά παρέμεινε η κυρίαρχη τεχνολογία για περισσότερα από 45 χρόνια. Κατά τα επόμενα χρόνια, έχει καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών για τη μείωση των επιπέδων πίεσης και θερμοκρασίας, με στόχο τη βελτίωση της οικονομικής διαδικασίας. Στη δεκαετία του 1940, η Ελβετική Εταιρεία Lonza ξεκίνησε τη βιομηχανική σύνθεση μεθανόλης από ηλεκτρολυτικό υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο προήλθε από τη σύνθεση $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Για πρώτη φορά, τα αντιδραστήρια αέρια καθαρίστηκαν από ατμούς αζώτου και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τον καταλύτη με βάση το ZnO , που αναπτύχθηκε στην Ιταλία από τον καθηγητή GiulioNatta, για τη σύνθεση μεθανόλης από CO (μονοξείδιο του άνθρακα) και H_2 . Χάρη στην εφεύρεση της αναμόρφωσης ατμού μεθανίου, η οποία επέτρεψε την παραγωγή πιο καθαρού syngas (μείγμα H_2 , CO και CO_2), θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ένας πιο δραστικός καταλύτης Cu / ZnO , μειώνοντας έτσι τη θερμοκρασία και την πίεση της διαδικασίας σε περίπου 300°C και 100 bar, αντίστοιχα. Αυτή η σημαντική βελτίωση προτάθηκε στην ImperialChemicalIndustries (ICI) για πρώτη φορά το 1966. Σε αυτή τη βάση, πολλές υλοποιήσεις πραγματοποιήθηκαν με την πάροδο του χρόνου και πολλές νέες βιομηχανικές μονάδες προσαρμόστηκαν στις μοναδικές ανάγκες παραγωγής, όπως οι μονάδες Lurgi, Haldor-Torsøe και Linde. Λόγω της αυξανόμενης βιομηχανικής παραγωγής μεθανόλης, άρχισε να χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς. Το 1973, ένα εμπόριο πετρελαίου που διακηρύχθηκε από τον Οργανισμό Χωρών Εξαγωγής Πετρελαίου (ΟΠΕΚ) στις ΗΠΑ και τις Κάτω Χώρες αύξησε το ενδιαφέρον για τη μεθανόλη ως ένα νέο εναλλακτικό καύσιμο αυτοκινήτων. Όμως, ενώ αυτές οι μελέτες συνεχίστηκαν, ο νόμος για τον καθαρό αέρα των ΗΠΑ ψηφίστηκε το 1990. Αυτό επέτρεψε τη μείωση των εκπομπών όζοντος και μονοξειδίου του άνθρακα, που είναι τα προϊόντα καύσης μεθανόλης. Επομένως, απαγορεύτηκε η χρήση μεθανόλης ως καύσιμο. Κατά τη δεκαετία του 1990, η ζήτηση στην αγορά αυξήθηκε ξανά όταν ανακαλύφθηκε ότι η μεθυλική αλκοόλη μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα στη γεωργία για μια μεγάλη ποικιλία προϊόντων. Σήμερα, η παγκόσμια

κατανάλωση μεθυλικής αλκοόλης είναι περίπου 92Mt / έτος (Εικ.3) και από το 1975 η παραγωγή της αυξήθηκε περίπου στο 1433%.

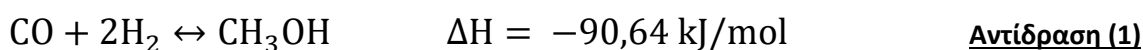


Σχήμα 3:Παραγωγήμεθανόλης σε τόνους από το 1975 έως και το 2016(1)

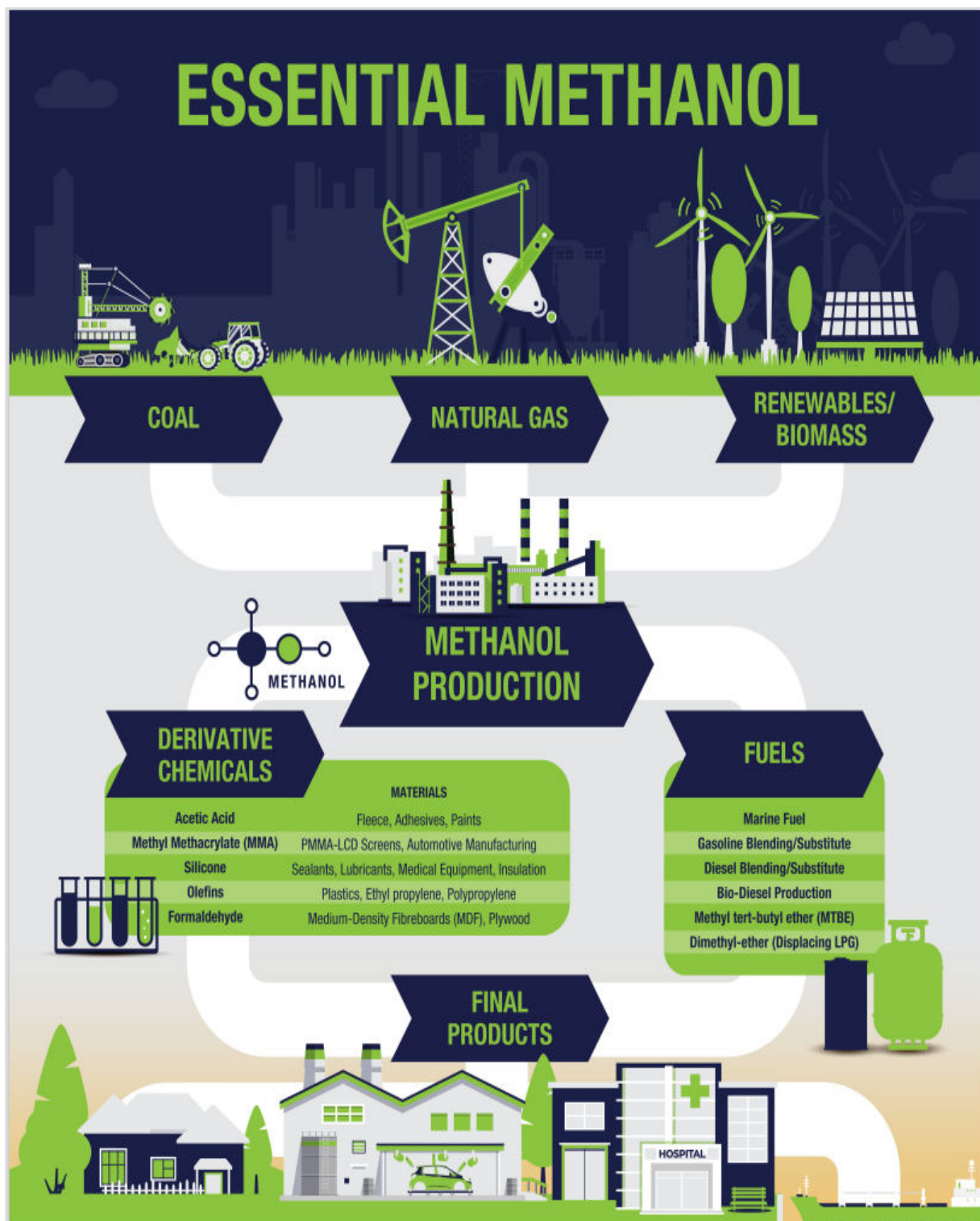
1.3 Η χρησιμότητα της Μεθανόλης

Παρά τις σημαντικές εξελίξεις και την εμπορευματοποίηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τα ορυκτά καύσιμα παραμένουν ο κύριος συντελεστής στο παγκόσμιο μερίδιο ενέργειας. Εν τω μεταξύ, ο αντίκτυπος της κλιματικής αλλαγής και της αύξησης των εκπομπών άνθρακα είναι σοβαρές ανησυχίες που πρέπει να αντιμετωπιστούν γρήγορα. Η Διακυβερνητική Ομάδα για την Κλιματική Αλλαγή (IPCC) και άλλοι παγκόσμιοι οργανισμοί έχουν προειδοποιήσει ότι εάν δεν ληφθούν γρήγορα μέτρα, η κλιματική αλλαγή θα φέρει εκτεταμένες ξηρασίες και λιμούς, εξάπλωση ασθενειών και εκτοπισμό πληθυσμών. Η δέσμευση, χρήση και αποθήκευση άνθρακα (CCUS) είναι μια πιθανή τεχνολογία που μπορεί να βοηθήσει στη μείωση των εκπομπών CO₂(διοξείδιο του άνθρακα). Η μετατροπή του CO₂(διοξείδιο του άνθρακα) σε πολύτιμα χημικά προσφέρει καθαρότερο περιβάλλον καθώς και οικονομικό πλεονέκτημα. Μεταξύ πολλών επιλογών, η μετατροπή CO₂(διοξείδιο του άνθρακα) σε μεθανόλη είναι μία από τις βασικές οδούς και είναι σημαντική πρώτη ύλη για την παραγωγή κατόπιν πολλών άλλων πολύτιμων χημικών. Λόγω των χαρακτηριστικών της καθαρής καύσης, πολλές χώρες προωθούν την ανάμιξη μεθανόλης με τη βενζίνη για τη χρήση της στα οχήματα. Η μεθανόλη αποκτά επίσης γρήγορη αποδοχή ως καύσιμο πλοίων λόγω των χαμηλών εκπομπών σε σύγκριση με το βαρύ μαζούτ. Επιπλέον, η μεθανόλη έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής βιοντίζελ, ως διαλύτη σε χρώματα και ρητίνες, ως αντιψυκτικό μέσο και στην απονιτροποίηση λυμάτων.

Η μεθανόλη έχει μια ολοένα αυξανόμενη ισχυρή ζήτηση στην αγορά και η αγορά της αυξήθηκε με έναν σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 6% από το 2013 έως το 2018 και προβλέπεται να αυξηθεί με ρυθμό ανάπτυξης 5% τα επόμενα τέσσερα χρόνια, κυρίως με μεθανόλη προς ολεφίνες (ΜΤΟ) . Επί του παρόντος, η Κίνα είναι ο μεγαλύτερος καταναλωτής της παγκόσμιας παραγωγής μεθανόλης, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 58% της χρήσης μεθανόλης. Επί του παρόντος, το μεγαλύτερο μέρος της μεθανόλης παράγεται από την καταλυτική αντίδραση του αερίου σύνθεσης, όπως φαίνεται στην Αντίδραση (1).



Το αέριο σύνθεσης είναι κυρίως ένα μείγμα αερίων που περιέχουν H_2 (υδρογόνο), CO (μονοξείδιο του άνθρακα) και CO_2 (διοξείδιο του άνθρακα) και παράγεται κυρίως μέσω της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με ατμό. Η μεθανόλη είναι μια διαυγής υγρή χημική ουσία που είναι υδατοδιαλυτή και εύκολα βιοαποικοδομήσιμη. Η μεθανόλη αποτελείται από τέσσερα μέρη υδρογόνου, ενός μέρους οξυγόνου και ενός μέρους άνθρακα και είναι το απλούστερο μέλος μιας ομάδας οργανικών χημικών ουσιών που ονομάζονται αλκοόλες. Σήμερα, η μεθανόλη παράγεται κυρίως σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιώντας το φυσικό αέριο ως την κύρια πρώτη ύλη. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται για την παραγωγή άλλων χημικών παραγώγων, τα οποία με τη σειρά τους χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χιλιάδων προϊόντων που αγγίζουν την καθημερινή μας ζωή, όπως δομικά υλικά, αφροί, ρητίνες, πλαστικά, χρώματα, πολυεστέρες και μια ποικιλία προϊόντων υγείας και φαρμακευτικών προϊόντων. Η μεθανόλη είναι επίσης ένα καθαρό καύσιμο, βιοαποικοδομήσιμο καύσιμο. Όλο και περισσότερο, τα περιβαλλοντικά και οικονομικά πλεονεκτήματα της μεθανόλης το καθιστούν ένα ελκυστικό εναλλακτικό καύσιμο για την τροφοδοσία οχημάτων και πλοίων, τη βιομηχανία μαγειρικής τροφίμων και θέρμανσης. Η μεθανόλη μπορεί να παρασκευαστεί από ένα ευρύ φάσμα πρώτων υλών, καθιστώντας το ένα από τα πιο ευέλικτα χημικά προϊόντα και πηγή ενέργειας που διατίθενται σήμερα. Για να φτιάξετε μεθανόλη, πρέπει πρώτα να δημιουργήσετε αέριο σύνθεσης, το οποίο είναι ένα μείγμα CO , CO_2 και υδρογόνου(H_2). Ενώ το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται συχνότερα στην παγκόσμια οικονομία, η μεθανόλη έχει το ξεχωριστό πλεονέκτημα της «πολυπαραγωγής», καθώς η μεθανόλη μπορεί να παραχθεί από οποιονδήποτε πόρο που μπορεί να μετατραπεί σε αέριο σύνθεσης. Χρησιμοποιώντας ώριμες τεχνολογίες αεριοποίησης, το αέριο σύνθεσης μπορεί να παραχθεί από οτιδήποτε είναι ή ήταν ποτέ φυτό. Αυτό περιλαμβάνει βιομάζα, απόβλητα γεωργίας και ξυλείας, αστικά στερεά απόβλητα και πολλές άλλες πρώτες ύλες. Το σχήμα 4 δείχνει τις πρώτες ύλες που παράγεται η μεθανόλη και το σχήμα 5 τα προϊόντα και τις χρήσεις μεθανόλης.



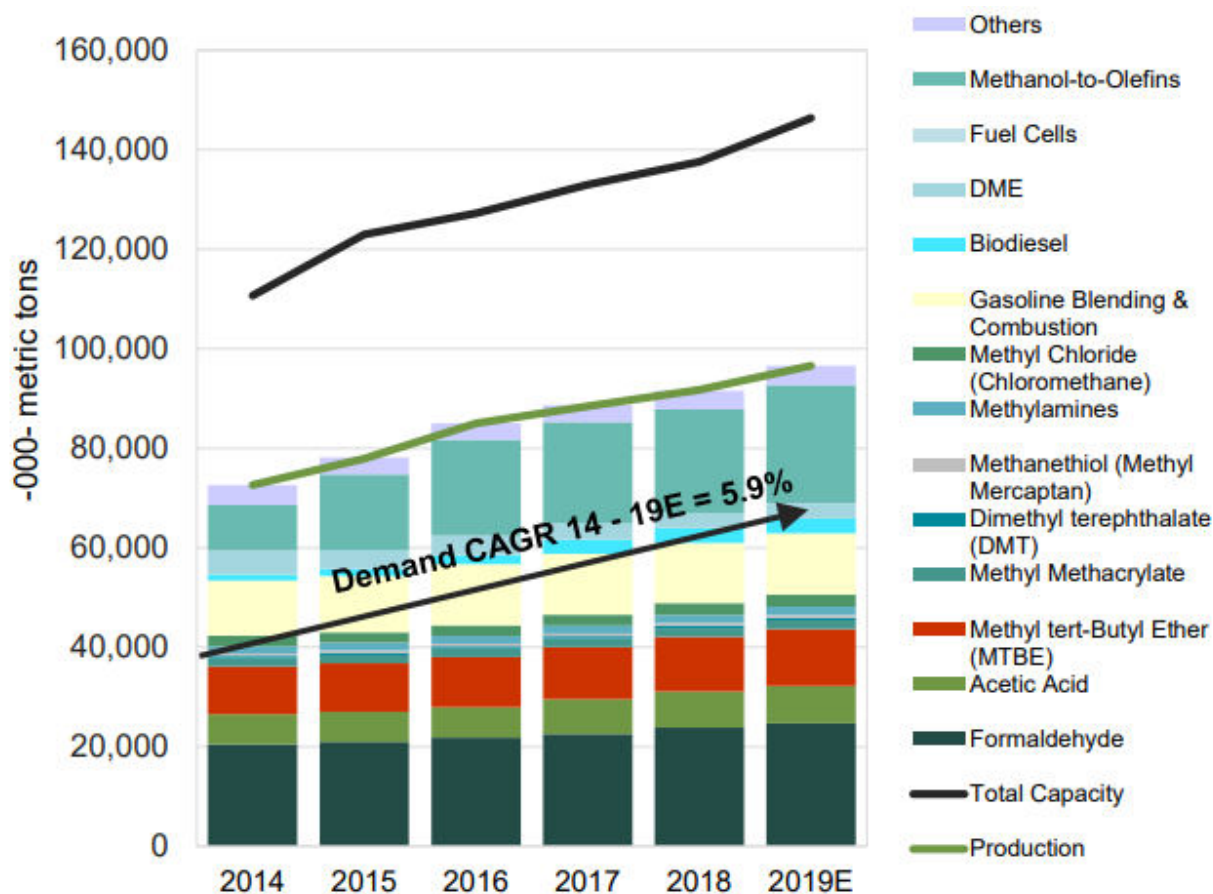
Σχήμα 4: Πρώτες ύλες για την παράγωση μεθανόλης καθώς και μεταγενέστερα προϊόντα που είναι δυνατόν να παραχθούν από μεθανόλη(2)



Σχήμα 5:Χρησιμότητα προϊόντων μεθανόλης στην καθημερινή ζωή(2)

Το αέριο σύνθεσης μπορεί επίσης να παραχθεί συνδυάζοντας τα απόβλητα CO₂, από την κατασκευή ή τους σταθμούς παραγωγής ενέργειας, με υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιώντας ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια για την παραγωγή ηλεκτροκαυσίμων. Η μεθανόλη μπορεί να κατασκευαστεί από μονάδες μικρής κλίμακας που παράγουν μερικές εκατοντάδες γαλόνια ή λίτρα την ημέρα, καθώς και σε παγκόσμια κλίμακα, με εργοστάσια «μεθανόλης» που παράγουν 5000 μετρικούς τόνους (1,6 εκατομμύρια γαλόνια) κάθε μέρα. Υπάρχουν επί του παρόντος 90 εργοστάσια μεθανόλης παγκόσμιας κλίμακας ικανά να παράγουν 110 εκατομμύρια μετρικούς τόνους (36,6 δισεκατομμύρια γαλόνια) μεθανόλης ετησίως. Οπουδήποτε στον κόσμο, υπάρχει πρώτη ύλη και τεχνολογία παραγωγής που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μεθανόλης. Η πολυπαραγωγή, η ικανότητα κλιμάκωσης αποτελεσματικά και οικονομικά, η ευελιξία σε τόσα πολλά προϊόντα και εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των καυσίμων μεταφοράς, της βιοαποικοδομησιμότητας και της 100χρονης ιστορίας της ασφαλούς παραγωγής, χρήσης και χειρισμού είναι αυτό που καθιστά τη μεθανόλη απόδειξη στο μέλλον. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ιδιαίτερα κρίσιμα σε έναν κόσμο που αρχίζει να δρα πιο επιθετικά για τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου για την καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής. Η μεθανόλη που παράγεται από

ανανεώσιμες πηγές μειώνει δραστικά τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG) έως και 95% και μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο σε έναν κόσμο που κινείται προς μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου ή με μηδενικές συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου από καύσιμα για τους τομείς της ενέργειας και των μεταφορών. Η μεθανόλη ενισχύει επίσης νέες τεχνολογίες που είναι πιθανό να αποτελούν μέρος αυτού του καθαρού μηδενικού μέλλοντος όπως ηλεκτροκαύσιμα, υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα και οχήματα κυψελών καυσίμου υδρογόνου και άλλα προηγμένα καύσιμα μεταφοράς όπως διμεθυλαιθέρας (DME) και οξυμεθυλενο-αιθέρας (OME). Λαμβάνοντας υπόψη πόσο άφθονες και ευρέως ανανεώσιμες είναι οι πρώτες ύλες μεθανόλης, η ανανεώσιμη μεθανόλη μπορεί συχνά να παράγεται από τοπικά διαθέσιμους πόρους, αυξάνοντας την ενεργειακή ασφάλεια για χώρες που εξαρτώνται από εισαγόμενα προϊόντα πετρελαίου και βελτιώνοντας τα δημοσιονομικά τους ισοζύγια μειώνοντας την εξάρτησή τους από τις εισαγωγές πετρελαίου. Αυτό είναι μια ισχυρή κινητήριος δύναμη για την ανάπτυξη αγορών μεθανόλης, συμπεριλαμβανομένων των καυσίμων μεταφοράς, σε χώρες όπως η Ινδία και η Κίνα. Η καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και η μείωση των αερίων του θερμοκηπίου για την επίτευξη καθαρών μηδενικών εκπομπών και η ανάγκη αποκαρβονισμού της ατμόσφαιρας είναι δύο άλλοι εξαιρετικά σημαντικοί παράγοντες για την παραγωγή και χρήση μεθανόλης. Η παγκόσμια αγορά μεθανόλης έχει αυξηθεί κατά μέσο όρο περίπου 6% ετησίως από το 2014, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.



Σχήμα 6: Απεικόνιση της παγκόσμιας παράγωγης μεθανόλης και κατανομή των προϊόντων που χρησιμοποιείται(3)

1.4 Μεθανόλη ως εναλλακτικός φορέας παραγωγής ενέργειας

Ενεργειακές εφαρμογές για μεθανόλη είναι τα ταχύτερα αναπτυσσόμενα τμήματα της ζήτησης μεθανόλης και τώρα αντιπροσωπεύουν το 40% της παγκόσμιας κατανάλωσης μεθανόλης. Η μεθανόλη είναι ένα από τα πιο εμπορεύσιμα χημικά προϊόντα στον κόσμο και είναι ένα από τα πέντε κορυφαία χημικά που διακινούνται παγκοσμίως. Έχει αποθηκευτεί, μεταφερθεί και χειριστεί με ασφάλεια για πάνω από 100 χρόνια. Δεδομένου ότι παραμένει υγρό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση, η υποδομή που απαιτείται για να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο υπάρχει σε μεγάλο βαθμό: οι κινητήρες καύσης, οι κυψέλες καυσίμου και τα μπλοκ ισχύος θα μπορούσαν εύκολα και οικονομικά να προσαρμοστούν για χρήση μεθανόλης.

Η μεθανόλη που χρησιμοποιείται στα καύσιμα μεταφοράς αυξάνεται. Ως η πιο βασική αλκοόλη, η μεθανόλη είναι ένα ευέλικτο, προσιτό εναλλακτικό καύσιμο μεταφοράς λόγω της αποτελεσματικής καύσης, της ευκολίας διανομής και της ευρείας διαθεσιμότητας σε όλο τον κόσμο. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται σε μίγματα βενζίνης σε όλο τον κόσμο σε χαμηλά (3-5%), μεσαία (15-30%) και υψηλά ποσοστά όγκου (50-100%), ως υποκατάστατο ντίζελ για χρήση σε βαρέα οχήματα και ως καύσιμο πλοίων. Τα μείγματα βιομεθανόλης χρησιμοποιούνται σε χώρες όπως το Ηνωμένο Βασίλειο και νέα καύσιμα που προέρχονται από μεθανόλη όπως το A20, ένα μείγμα 15% μεθανόλης-5% βιοαιθανόλης, δοκιμάζονται στην Ιταλία. Η μεθανόλη είναι επίσης ένα σημαντικό δομικό στοιχείο για μελλοντικά καύσιμα όπως διμεθυλαιθέρας (DME), ηλεκτροκαύσιμα και υδρογόνο. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ακόμη και στη Δανία για να παρέχει επέκταση εμβέλειας για ηλεκτρικά οχήματα μπαταρίας. Η ανώτερη ποιότητα της μεθανόλης ως καύσιμο ήταν ήδη γνωστή από τις πίστες και τη χρήση σε μοτοσικλέτες ταχύτητας. Μεγιστοποίησε την ισχύ εξόδου από ένα δεδομένο μέγεθος κινητήρα. Στην πίστα, η μεθανόλη θεωρήθηκε επίσης ως συγκριτικά ασφαλέστερο καύσιμο από τη βενζίνη. Μετά από μια σοβαρή σύγκρουση με αυτοκίνητα με βενζίνη στον αγώνα Indy-500 το 1964, η βενζίνη αντικαταστάθηκε από μεθανόλη, εξαλείφοντας τους θανάτους που σχετίζονται με τα καύσιμα. Το 2005, η Indycar άλλαξε από μεθανόλη σε αιθανόλη, αποτέλεσμα της έντονης πίεσης από τη βιομηχανία αιθανόλης. Η μεθανόλη έχει αρκετές φυσικές ιδιότητες που την καθιστούν ιδανικό καύσιμο μεταφοράς. Για τα διυλιστήρια, η χρήση μεθανόλης επιτρέπει την επέκταση της προσφοράς βενζίνης σε μεγαλύτερο αριθμό οχημάτων και την αναβάθμιση της κανονικής βενζίνης σε υψηλές ποιότητες με την αύξηση του οκτανίου. Για τις αυτοκινητοβιομηχανίες, η μεθανόλη περιέχει οξυγόνο για καθαρότερη καύση καυσίμου, χαμηλότερη θερμοκρασία βρασμού για καλύτερη εξάτμιση καυσίμου και υψηλότερο οκτάνιο ανάμειξης για ομαλότερη καύση με μειωμένο «χτύπημα».

Η ανάμιξη μεθανόλης παρέχει μεγάλη συμβολή οκτανίου σε διυλιστήρια που μπορούν στη συνέχεια να μειώσουν την κατανάλωση ενέργειας της διαδικασίας. Αυτό το τελευταίο σημείο έχει γίνει ένα κρίσιμο ζήτημα για την αυτοκινητοβιομηχανία, η οποία αναγνωρίζει όλο και περισσότερο το όφελος από τη χρήση περισσότερου αλκοόλ. Το υψηλό οκτάνιο της μεθανόλης διευκολύνει την υψηλότερη απόδοση του κινητήρα για την επίτευξη των στόχων οικονομίας καυσίμου. Για ένα διυλιστήριο που περιορίζεται από την ικανότητα οκτανίου, κάθε βαρέλι μεθανόλης που προστίθεται στις προμήθειες βενζίνης μπορεί να αποδώσει έως και 2,4 επιπλέον βαρέλια βενζίνης. Σε αντίθεση με τα αρωματικά, η χρήση μεθανόλης για το οκτάνιο στη βενζίνη έχει αποδειχθεί ότι έχει περιβαλλοντικά οφέλη, καθώς τα μείγματα

μεθανόλης μειώνουν τις εκπομπές υδρογονανθράκων (HC), μονοξειδίου του άνθρακα (CO), αιωρούμενα σωματίδια (PM) και άλλων καυσαερίων από τα περισσότερα οχήματα.

Η ανάμειξη μεθανόλης σε βενζίνη σε χαμηλά επίπεδα στην αγορά καταναλωτών εισήχθη για πρώτη φορά στα μέσα της δεκαετίας του 1970 ως απάντηση στις κρίσεις αργού πετρελαίου και στην ανάγκη αύξησης της ενεργειακής ασφάλειας. Επειδή τα συστήματα καυσίμων με καρμπυρατέρ ήταν πιο διαδεδομένα στους στόλους οχημάτων στο δρόμο εκείνη την εποχή, και επειδή αυτά τα οχήματα είχαν περιορισμένη ικανότητα χειρισμού υψηλών επιπέδων οξυγόνου στα καύσιμα, τα μείγματα μεθανόλης περιορίζονταν γενικά σε 3 έως 5 (M3-M5) τοις εκατό του όγκου το μείγμα βενζίνης. Με τα σύγχρονα συστήματα ψεκασμού καυσίμου θύρας υπό πίεση (PFI) και απευθείας έγχυσης βενζίνης (GDI) με ηλεκτρονικές μονάδες ελέγχου κινητήρα, η εμπειρία έχει δείξει ότι η μεθανόλη αναμιγνύεται με βενζίνη έως και 15% κατ'όγκο (M15) μπορεί τώρα να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στα πιο μοντέρνα οχήματα που βρίσκονται στο δρόμο σήμερα. Η Γερμανία ήταν μια από τις πρώτες χώρες που δοκιμάστηκαν μίγματα M15. Οι αυτοκινητοβιομηχανίες και οι βιομηχανίες πετρελαίου διεξήγαγαν δοκιμές μικρών οχημάτων που οδηγούν στην μεγαλύτερη ανάμειξη M15 στη χώρα. Άλλες χώρες που δοκιμάστηκαν μεθανόλη σε διαφορετικά επίπεδα κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου περιελάμβαναν: Σουηδία, Νορβηγία, Νέα Ζηλανδία και Κίνα. Το ενδιαφέρον για την ανάμειξη μειώθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1980 καθώς οι τιμές του αργού πετρελαίου σταθεροποιήθηκαν και τελικά κατέρρευσαν, παραμένοντας σε χαμηλά επίπεδα μέχρι τη δεκαετία του 1990.

Η πολιτεία της Καλιφόρνια στις ΗΠΑ διεξήγαγε επίσης ένα πρόγραμμα δοκιμών μείγματος μεθανόλης για το M85 στη δεκαετία του 1980 που συνεχίστηκε στη δεκαετία του 1990, παρά την κατάσταση των τιμών του πετρελαίου. Ήταν εκείνη την εποχή το πιο εκτεταμένο πρόγραμμα δοκιμών στον κόσμο. Κατά τη διάρκεια του προγράμματος, 17.500 οχήματα ευέλικτου καυσίμου M85 (FFV) συμπεριλαμβανομένων των ελαφρών οχημάτων (LDV) λεωφορείων και φορτηγών. Στην πραγματικότητα, το FFV, το οποίο μπορεί να λειτουργήσει σε οποιοδήποτε μείγμα βενζίνης και έως και 85% μεθανόλη στην ίδια δεξαμενή καυσίμου, εφευρέθηκε για το M85 κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου από τη FordMotorCo. (έως E85). Πάνω από 200 εκατομμύρια μίλια οδήγησαν στην Καλιφόρνια χρησιμοποιώντας το M85 χωρίς περιστατικά υγείας ή ασφάλειας. Το κράτος ενδιαφερόταν για το M85 τόσο από άποψη ενεργειακής ασφάλειας όσο και από πλευράς βελτίωσης της ποιότητας του αέρα. Η χρήση του M85 συμβάλει και στους δύο στόχους. Η μείωση των άκαυτων υδρογονανθράκων (HC), των οξειδίων του αζώτου (NO_x) και των σωματιδίων (PM) ήταν σημαντική. Επιπλέον, η τεχνικά επιτυχημένη δοκιμή στόλου στην Καλιφόρνια έδειξε ότι δεν υπήρχαν πραγματικά εμπόδια στην εισαγωγή μεθανόλης σε υψηλούς ρυθμούς ανάμειξης. Εάν συνέβαινε αυτό, τότε γιατί δεν ξεκίνησε η αγορά M85; Οι χαμηλές τιμές του αργού πετρελαίου στα μέσα της δεκαετίας του 1990 σίγουρα συνέβαλαν. Αλλά πιο ουσιαστικά, η βιομηχανία διύλισης εισήγαγε αναδιαμορφωμένη βενζίνη χρησιμοποιώντας το συστατικό που προέρχεται από τη μεθανόλη, τον τριτοταγές βουτυλαιθέρα του μεθυλίου (MTBE), το οποίο πέτυχε επίσης μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Καθώς το κράτος υιοθέτησε την αναδιαμορφωμένη βενζίνη, το ενδιαφέρον μετατοπίστηκε γενικά από εναλλακτικά καύσιμα, συμπεριλαμβανομένου του M85. Οι εξελικτικές αλλαγές στους κινητήρες και τους κινητήρες, όπως η υπόσχεση για μελλοντικά οχήματα μηδενικών εκπομπών, ήταν επίσης συντελεστής.

Κατά τη διαδικασία παραγωγής καυσίμου βιοντίζελ, υποκατάστατο καυσίμου ντίζελ, η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως βασικό συστατικό σε μια διαδικασία που ονομάζεται διεστεροποίηση, η οποία αντιδρά μεθανόλη με τα τριγλυκεριδικά έλαια που περιέχονται σε φυτικά έλαια, ζωικά λίπη ή ανακυκλωμένα γράσα, σχηματίζοντας μεθυλο λιπαρό οξύ εστέρες (FAME ή βιοντίζελ) και το υποπροϊόν γλυκερίνη. Η παραγωγή βιοντίζελ συνεχίζει να αυξάνεται σε όλο τον κόσμο. Το βιοντίζελ αναμειγνύεται σε πολλές χώρες σε όλο τον κόσμο σε μείγματα χαμηλού, μεσαίου και υψηλού επιπέδου έως και B100.

Η αυξανόμενη αναγνώριση της απειλής που δημιουργεί η ανθρωπογενής κλιματική αλλαγή ώθησε τους κυβερνητικούς θεσμούς, τη βιομηχανία και την επιστήμη να βρουν καθαρά καύσιμα για την οικονομική δραστηριότητα. Σε αυτό το πλαίσιο, η ανανεώσιμη μεθανόλη έχει εξελιχθεί ως καθαρή εναλλακτική λύση έναντι των ορυκτών καυσίμων, προσφέροντας μια σαφή διαδρομή για τη δραστική μείωση των εκπομπών στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, στις χερσαίες μεταφορές, στη ναυτιλία και στη βιομηχανία. Αλλά, δεν πρόκειται μόνο για καθαρότερα καύσιμα. Πρόκειται για την εξεύρεση εναλλακτικών καυσίμων, ειδικά στις μεταφορές, που μειώνουν σημαντικά τα GHGs, ακόμη και έως και 100%, για να επιτύχουν καθαρά μηδενικά (και ακόμη και καθαρές αρνητικές εκπομπές) αλλιώς γνωστά ως αποκαρβονισμό. Η μεθανόλη όταν παράγεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες βιομάζας, επιτυγχάνει τα περιβαλλοντικά οφέλη που αναφέρθηκαν . Το ίδιο ισχύει και για μελλοντικά καύσιμα που προέρχονται από μεθανόλη, όπως ηλεκτροκαύσιμα, DME, OME και υδρογόνο για ηλεκτρικά οχήματα κυψελών καυσίμου (FCEVs) και ηλεκτρικά οχήματα μπαταρίας (BEV).

1.5 Στόχος της εργασίας

Στην εργασία αυτή θα αναδειχτούν οι κυριότεροι και πιο διαδεδομένοι τρόποι παράγωγης μεθανόλης που εφαρμόζονται μέχρι και αυτό το χρονικό διάστημα. Στόχος της εργασίας είναι να αναλύσει το περιβαλλοντικό, το οικονομικό και το ενεργειακό υπόβαθρο κάθε μιας από τις διεργασίες που έχουν ερευνηθεί και να συγκρίνει μεταξύ τους αυτά τα δεδομένα έτσι ώστε να υπάρχουν ασφαλή συμπεράσματα που υπερτερεί κάθε τρόπος παραγωγής μεθανόλης από αυτούς που εξετάζονται.

Οι τρόποι παραγωγής μεθανόλης που εξετάζονται στην εργασία αυτή είναι η παραγωγή μεθανόλης από άνθρακα (διεργασία Coal-To-Methanol), η παραγωγή μεθανόλης από βιομάζα (διεργασία Biomass-To-Methanol) .

Επίσης στα επόμενα κεφάλαια παρουσιάζονται τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος με βάση την μεθανόλη και η χρήση της μεθανόλης ως καύσιμο. Οι τεχνολογίες αυτές συγκρίνονται με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται και τελικά εξετάζεται αν οι τεχνολογίες αυτές μπορούν να αποτελέσουν βιώσιμες λύσεις για την παράγωγή ενέργειας.

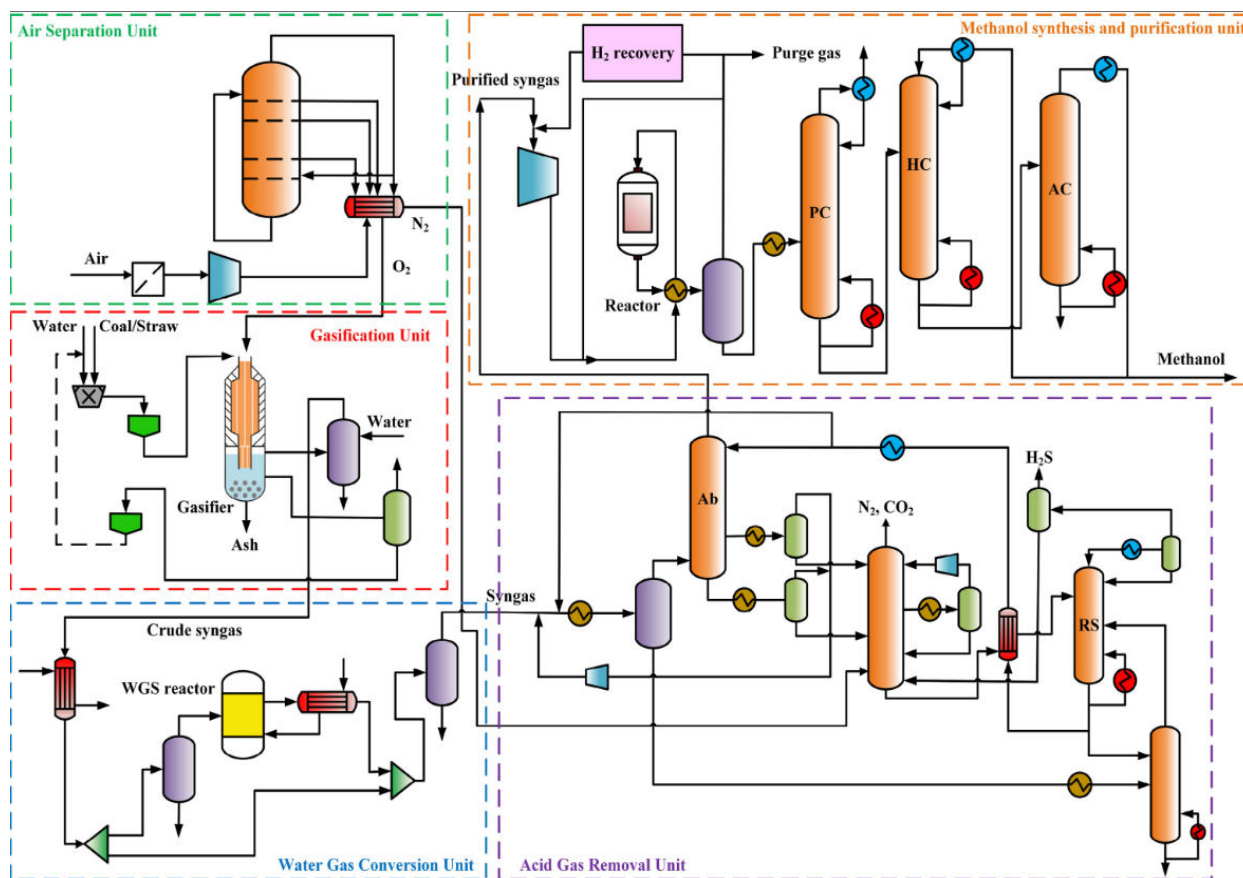
Κεφάλαιο 2

Κεφάλαιο 2: Παραγωγή Μεθανόλης με τις διεργασίες Coal-To-Methanol (CTM) και Biomass-To-Methanol (BTM)

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν οι δυο (2) πρώτες διεργασίες που εξετάζονται στην εργασία αυτή. Αυτές οι δυο διεργασίες που είναι η παραγωγή μεθανόλης από Άνθρακα (CTM) , όπως και η παραγωγή μεθανόλης από Βιομάζα (BTM). Αρχικά θα υπάρξει μια επεξήγηση των βασικών λειτουργιών των παραπάνω διεργασιών καθ'όλη την διαδικασία παραγωγής , και στην συνέχεια θα επακολουθήσουν οι ενεργειακές ,οι οικονομικές καθώς και οι περιβαλλοντικές αναλύσεις και των δυο διεργασιών (CTM,BTM) διαδοχικά.

2.1 Περιγραφή Διεργασιών Coal-To-Methanol (CTM), Biomass-To-Methanol (BTM)

Οι διαδικασίες coal-to-methanol (CTM) και biomass-to-methanol (BTM) μπορούν να χωριστούν στις ακόλουθες μονάδες: μονάδα διαχωρισμού αέρα (ASU), μονάδα προεπεξεργασίας πρώτων υλών, μονάδα αεριοποίησης, αντιδραστήρας μετατόπισης νερού (WGC), μονάδα απομάκρυνσης όξινων αερίων (AGR) και μονάδα σύνθεσης και διύλισης μεθανόλης . Πρώτον, η ASU διαχωρίζει τον αέρα σε υψηλής καθαρότητας N_2 (άζωτο) και O_2 (οξυγόνο) για χρήση από ολόκληρο το σύστημα παραγωγής μεθανόλης. Οι πρώτες ύλες (άνθρακας ή βιομάζα) εισέρχονται στον αεριοποιητή μαζί με νερό μέσω της διαδικασίας ξήρανσης, σύνθλιψης και άλλων διεργασιών. Υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης, οι πρώτες ύλες αντιδρούν με O_2 (οξυγόνο) για να παράγουν αέριο με CO (μονοξείδιο του άνθρακα) και H_2 (υδρογόνο) ως κύρια συστατικά. Στη συνέχεια, το αέριο διέρχεται από τη μονάδα WGC για να ρυθμίσει την αναλογία CO / H_2 και στη συνέχεια εισέρχεται στη μονάδα AGR για την απομάκρυνση των όξινων αερίων όπως το CO_2 (διοξείδιο του άνθρακα)και το H_2S (υδρόθειο). Τέλος, το καθαρισμένο syngas συμπιέζεται και τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης για να συνθέσει ακατέργαστη μεθανόλη υπό τη δράση καταλυτών. Αφού η ακατέργαστη μεθανόλη διέρχεται από τη μονάδα διύλισης(φιλτραρίσματος), λαμβάνεται το προϊόν μεθανόλης.



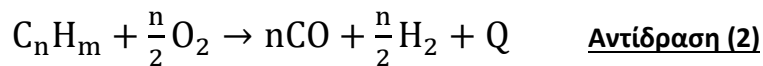
Σχήμα 7: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της παραγωγής μεθανόλης των διεργασιών Coal-To-Methanol, Biomass-To-Methanol(4)

2.1.1 Μονάδα διαχωρισμού αέρα(ASU)

Όλη η ποσότητα O_2 (οξυγόνου) και N_2 (αζώτου) που απαιτούνται για τη διαδικασία παρέχονται από το ASU. Ο αέρας συμπιέζεται σε υγρή κατάσταση υπό συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης και στη συνέχεια διαχωρίζονται με απόσταξη O_2 (99,5% mole) και N_2 (99,5% mole). Ο πύργος διαχωρισμού χωρίζεται σε τμήματα άνω και κάτω πύργου. Το O_2 λαμβάνεται στο κάτω μέρος του άνω τμήματος πύργου για να παρέχει στον αεριοποιητή τον απαιτούμενο O_2 . Το N_2 λαμβάνεται στη βάση του κάτω τμήματος πύργου, και χρησιμοποιείται κυρίως ως αέριο καθαρισμού για τη μονάδα AGR.

2.1.2 Μονάδα αεριοποίησης(GasificationUnit)

Η παραγωγή syngas πραγματοποιείται με την αεριοποίηση των πρώτων υλών. Υπό συνθήκες υψηλής πίεσης στον αεριοποιητή, ο άνθρακας και το οξυγόνο αντιδρούν για να σχηματίσουν αέριο σύνθεσης (syngas) με CO και H_2 ως συστατικά. Η διαδικασία είναι πολύπλοκη και περιλαμβάνει πολλές χημικές αντιδράσεις. Γενικά, η συνολική αντίδραση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

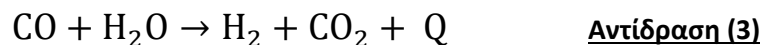


όπου + Q υποδεικνύει ότι η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στον αεριοποιητή είναι εξώθερμη δηλαδή παράγει θερμότητα .

Μετά από διεργασίες προεπεξεργασίας, όπως σύνθλιψη και διαλογή, οι πρώτες ύλες (άνθρακας ή βιομάζα) αναμιγνύονται με νερό για να σχηματίσουν πολτό άνθρακα-νερού, το οποίο μεταφέρεται στον αεριοποιητή μαζί με οξυγόνο από το ASU. Ο ατμός υψηλής πίεσης μπορεί να παραχθεί όταν χρησιμοποιείται πολτός άνθρακα-νερού για την παραγωγή ακατέργαστου αερίου σύνθεσης (rawsyngas) στον αεριοποιητή. Αφού ολοκληρωθεί η αντίδραση, το προϊόν της αντίδρασης εισέρχεται στον θάλαμο ψύξης του αεριοποιητή και το αέριο σύνθεσης αποστέλλεται από το άνω μέρος του θαλάμου σβέσης, εισέρχεται στον πύργο πλύσης άνθρακα και ψύχεται και αποσπάται για την παραγωγή αερίου σύνθεσης.

2.1.3 Αντιδραστήρας μετατόπισης νερού (WGS)

Γενικά, το syngas είναι πλούσιο σε CO, ενώ το syngas για σύνθεση μεθανόλης απαιτεί υψηλό ποσοστό υδρογόνου. Θεωρητικά, η καλύτερη αναλογία άνθρακα υδρογόνου (H_2 / CO) της σύνθεσης μεθανόλης είναι 2 . Ο σκοπός της μονάδας WGS είναι να προσαρμόσει την αναλογία H_2 / CO στο syngas για να βελτιώσει τον ρυθμό μετατροπής και την απόδοση της μεθανόλης. Η αντίδραση WGS είναι μια αναστρέψιμη εξώθερμη αντίδραση με σταθερό όγκο. Η εξίσωση της αντίδρασης έχει ως εξής:



Η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα WGS κυμαίνεται μεταξύ 200°C και 450°C, επειδή ο καταλύτης μπορεί να απενεργοποιηθεί όταν οι θερμοκρασίες είναι πολύ υψηλές. Επομένως, το αέριο σύνθεσης υψηλής θερμοκρασίας περνά μέσα από ένα λέβητα για ανταλλαγή θερμότητας πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα, δημιουργώντας ατμό μέσης πίεσης καθώς μειώνεται η θερμοκρασία του. Πριν από την είσοδο στη μονάδα AGR, το syngas ψύχεται στους 40°C με λέβητα χαμηλής πίεσης.

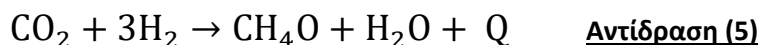
2.1.4 Μονάδα αφαίρεσης βλαβερών αέριων (AGR)

Τα βλαβερά αέρια στο αέριο σύνθεσης πρέπει να απομακρυνθούν , γιατί διαφορετικά η σύνθεση μεθανόλης θα επηρεαστεί αρνητικά. Η τεχνολογία Rectisol είναι μια μέθοδος αφαίρεσης βλαβερών ουσιών που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία. Χρησιμοποιεί ψυχρή μεθανόλη ως διαλύτη και ταυτόχρονα και απομακρύνει αποτελεσματικά CO_2 και H_2S από το αέριο σύνθεσης (syngas) σε έναν πύργο. Καθώς η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στον καθαρισμό του θείου από το syngas, είναι πολύ ωφέλιμη για την παραγωγή μεθανόλης και χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή μεθανόλης. Υιοθετούμε την τεχνολογία Rectisol χωρίς ανάκτηση CO_2 όπου το CO_2 στον διαλύτη

απελευθερώνεται N_2 και καπνό στον αέρα, και το H_2S αφαιρείται με θερμική αναγέννηση και εισέρχεται στην επόμενη αντίστοιχη μονάδα επεξεργασίας.

2.1.5. Μονάδα σύνθεσης και καθαρισμού μεθανόλης

Το syngas που παράγονται από τη μονάδα αεριοποίησης υφίστανται επεξεργασία από τις μονάδες WGC και ARG για την παραγωγή καθαρισμένου syngas. Αφού συμπιεστεί, αντλείται στον αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης. Υπό τη δράση των καταλυτών, χρησιμοποιείται συμπιεσμένο syngas για τη σύνθεση ακατέργαστης μεθανόλης. Η σύνθεση μεθανόλης περιλαμβάνει δύο κύριες αντιδράσεις:



Το καθαρισμένο αέριο αναμιγνύεται με υδρογόνο μετά από ανάκτηση υδρογόνου. Αφού συμπιεστεί, η μεθανόλη συντίθεται στον αντιδραστήρα σύνθεσης μεθανόλης. Παράλληλα, παράγονται διμεθυλαιθέρας, νερό, αιθανόλη και άλλα υποπροϊόντα. Οι τρεις μέθοδοι πύργων υιοθετούνται για καθαρισμό μεθανόλης. Συστατικά όπως αλκάνιο και διμεθυλαιθέρας σε ακατέργαστη μεθανόλη απομακρύνονται από τη στήλη προ-απόσταξης (PC). Η εξευγενισμένη μεθανόλη εξάγεται από την κορυφή της στήλης απόσταξης υψηλής πίεσης (HC) και της στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης (AC), και τα λύματα απορρίπτονται από τον πυθμένα της στήλης ατμοσφαιρικής απόσταξης. Η καθαρότητα του προϊόντος είναι μεγαλύτερη από 99,5%.

2.2 Σχεδιασμός και προσομοίωση των διεργασιών BTM / CTM

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν στην έρευνα αυτή βασίζονται στον παρακάτω πίνακα. Ο πίνακας 1 απεικονίζει αναλυτικά τα σημαντικότερα στοιχεία που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες BTM και CTM καθώς και τα παράγωγα που προκύπτουν από τις διεργασίες CTM και BTM.

Στον πίνακα 1 συμπεριλαμβάνονται οι κυριότερες συνιστώσες που χρειάζονται για την ενεργειακή ανάλυση και την περιβαλλοντική ανάλυση των διεργασιών BTM και CTM, καθώς και τα παράγωγα των διεργασιών αυτών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μεθανόλης ή άλλες χρήσιμες χημικές ουσίες.

Στην εργασία αυτή η κάθε διεργασία διαχωρίζεται σε 4 στάδια για να προκύψει τελικά η ενεργειακή ανάλυση, η περιβαλλοντική ανάλυση και επιπροσθέτως η παραγωγή μεθανόλης όπως και άλλες διαφορές χρήσιμες χημικές ουσίες.

Τα 4 αυτά στάδια διακρίνονται ως εξής:Εξόρυξη άνθρακα (για την διεργασία CTM)/παράγωγή και προεργασία υπολειμμάτων άχυρου από φυτείες βαμβακιού (για την διεργασία BTM)

1. Προεπεξεργασία πρώτων υλών (άνθρακα-CTM, άχυρο-BTM)
2. Είσοδος στους αντιδραστήρες μετατόπισης νερού (WGS) και στην μονάδα αφαίρεσης βλαβερών αέριων (AGR) μετά την προεπεξεργασία των πρώτων υλών για παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas)
3. Σύνθεση και καθαρισμός μεθανόλης

Σε κάθε στάδιο από αυτά ο πίνακας 1 προβάλλει τα δεδομένα εισόδου (πρώτες ύλες) και τα δεδομένα εξόδου (παραγόμενα προϊόντα) μέχρι το τελικό προϊόν μεθανόλης.

Με βάση αυτά τα δεδομένα που προκύπτουν από την βιβλιογραφία στην συνέχεια διενεργείται ενεργειακή και περιβαλλοντική ανάλυση των διεργασιών BTMκαι CTM.

Η ενεργειακή ανάλυση βασίζεται στην ενεργειακή κατανάλωση των υπό-διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε κάθε διεργασία (BTM , CTM) ,καθώς και στην ενεργειακή κατανάλωση ορυκτών καύσιμων.

Η περιβαλλοντική ανάλυση βασίζεται στην παραγωγήαέριων που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου από τις διεργασίες που ερευνούνται (BTM ,CTM).Τα αέρια που επηρεάζουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι το CO₂(διοξείδιο του άνθρακα), N₂O (Οξείδιο του αζώτου), Freon (Φρέον-φθοροχλωράνθρακες), CH₄(μεθάνιο)κ.τ.λ.

Τα αέρια θερμοκηπίου που εξετάστηκαν σε αυτήν την εργασία περιλαμβάνουν CO₂, N₂O και CH₄.Το GWP (GlobalWarmingPotential–Δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη)των διεργασιών BTM,CTM εκφράζεται ως ισοδύναμο εκπομπών CO₂ στην εργασία αυτή.

Πίνακας 1: Δεδομένα εισόδου και εξόδου κάθε μονάδας των διεργασιών CTM και BTM(4)

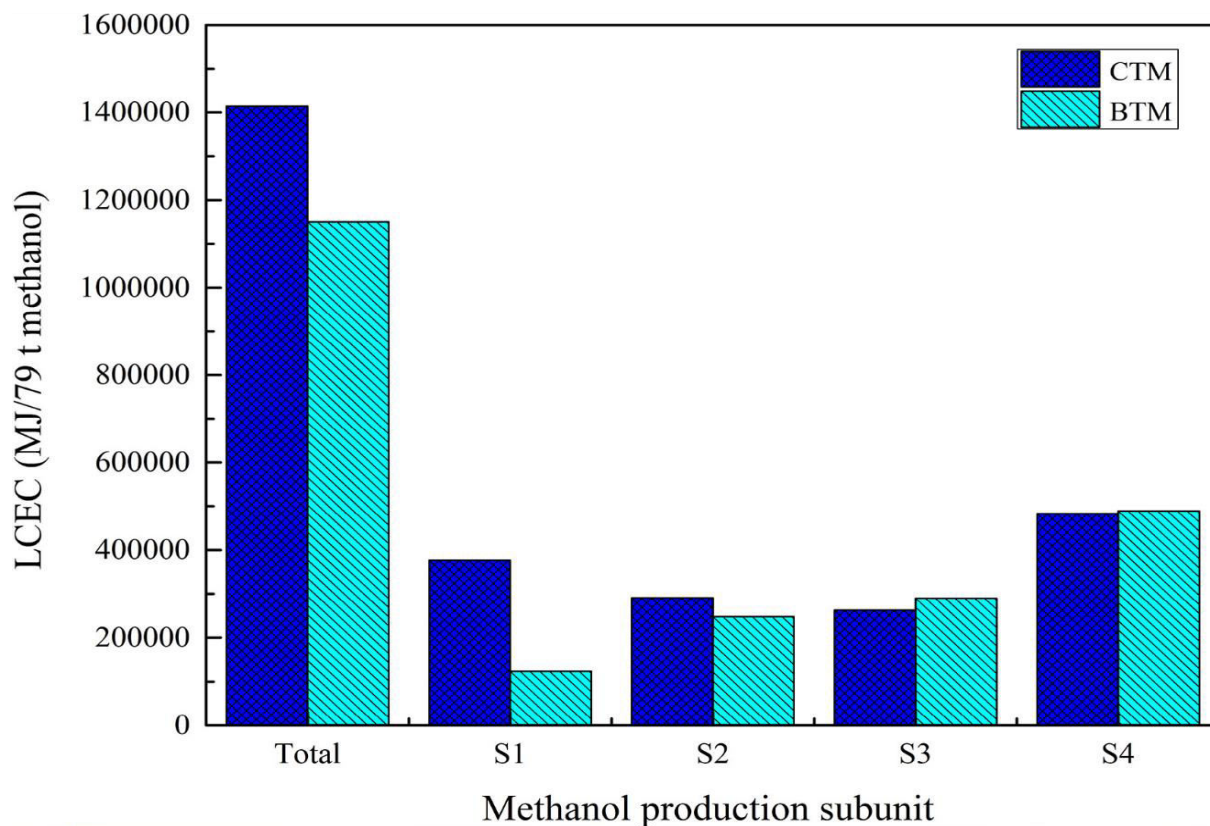
CTM(Άνθρακας-προς-Μεθανόλη)				BTM(Βιομάζα-προς-Μεθανόλη)			
Input(Εισαγωγή)		Output(Παραγωγή)		Input(Εισαγωγή)		Output(Παραγωγή)	
S1: Coalmining/Strawproductionandprocessing(Εξόρυξηάνθρακα/Παραγωγήκαιεπεξεργασίαάχυρου)							
Rawcoal (Ακατέργαστος άνθρακας)	133,4 t	Coal (Κάρβουνο)	120,5 t	CO ₂ (Διοξείδιο του άνθρακα)	446,4 t	Straw (Άχυρο)	137,6 t
Fuelcoal (καύσιμο κάρβουνο)	9004,56 kg	Coalcinder ^a (τεφρώδης άνθρακας)	12,9 t	Diesel (πετρέλαιο)	563,42 kg		
Natural	86,34 m ³			Gasoline (Βενζίνη)	250,4 kg		
Gas	72,08 kg			Electricity (Ηλεκτρική ενέργεια)	31,3 kWh		
Diesel (πετρέλαιο)	66,54 kWh			Fertilizer (Λίπασμα)	1,76 t		
Gasoline (Βενζίνη)	8533,29 kWh			Land (Γη)	82871 m ³		
Electricity (Ηλεκτρική ενέργεια)							
Transportation(Μεταφορά)							
Highway (Αυτοκινητόδρο μος)	100 km	Coal (Κάρβουνο)	120,5 t	Highway (Αυτοκινητ όδρομος)	100 km	Straw (Άχυρο)	137,6 t
Railway (Σιδηροδρομική γραμμή)	500 km			Railway (Σιδηροδρο μική γραμμή)	500 km		
S2: Pretreatment(Προεπεξεργασία)							
Electricity (Ηλεκτρική ενέργεια)	3583,46 kWh	Coal (Κάρβουνο)	120,4 t	Electricity (Ηλεκτρική ενέργεια)	5276,59 kWh	Straw (Άχυρο)	137,6 t
Fuelgas (Αέριο καυσίμου)	22495,64 MJ	Ash ^a (Στάκτη)	321,59 kg			Ash ^a (Στάκτη)	162,77 kg
Steam(Ατμός)	549,86 MJ						
Gasification(Αεριοποίηση)							
O ₂ (Οξυγόνο)	105,8 t	Crude (Ακατέργασ τος)	431,06 t	O ₂ (Οξυγόνο)	96,05 t	Crude (Ακατέργασ τος)	417,63 t
Electricity (Ηλεκτρική ενέργεια)	3237,14 kWh	Syngas (Αέριο σύνθεσης)	189,01 t	Electricity (Ηλεκτρική ενέργεια)	6777,95 kWh	Syngas (Αέριο σύνθεσης)	132,13 t

		Steam (Ατμός)	12,24 t			Steam (Ατμός)	3,7 t
		Ash ^a (Στάκτη)				Ash ^a (Στάκτη)	1,33 t
						Tar ^a	
S3: WGS + AGR							
N ₂ (Αζωτο)	45,36 t	Syngas (Αέριο σύνθεσης)	93,13 t	N ₂ (Αζωτο)	24,21 t	Syngas (Αέριο σύνθεσης)	101,8 t
Electricity (Ηλεκτρική ενέργεια)	716,62 kWh	H ₂ S (Υδροθείο)	729,17 kg	Electricity (Ηλεκτρική ενέργεια)	386,97 kWh	H ₂ S (Υδροθείο)	52,88 kg
Steam(Ατμός)	231463,2 MJ	CO ₂ ^a (Διοξείδιο του άνθρακα)	169,12 t	Steam (Ατμός)	134248,7 MJ	CO ₂ ^a (Διοξεί διο του άνθρακα)	92,24 t
		N ₂ ^a (Αζωτο)	45,36 t			N ₂ ^a (Αζωτο)	24,21 t
S4: Methanol synthesis and purification(Σύνθεση και καθαρισμός μεθανόλης)							
Electricity (Ηλεκτρική ενέργεια)	782,79 kWh	Methanol (Μεθανόλη)	78,98 t	Electricity (Ηλεκτρική ενέργεια)	782,79 kWh	Methanol (Μεθανόλη)	79,08 t
Steam(Ατμός)	430773 MJ	CO ₂ ^a (Διοξείδιο του άνθρακα)	296,13 kg	Steam (Ατμός)	436053 MJ	CH ₄ (Μεθάνι ο)	9425,96 kg
		CO ^a (Μονοξείδι ο του άνθρακα)	45,64 kg			CO ₂ ^a (Διοξείδιο του άνθρακα)	262,68 kg
		VOC ^a (Πτητικές οργανικές ενώσεις)	534,04 kg			CO ^a (Μονοξείδι ο του άνθρακα)	49 kg
		Waste (Απόβλητα)	5004 kg			VOC ^a (Πτητικές οργανικές ενώσεις)	780,36 kg
		water ^a (νερό)				Waste (Απόβλητα)	5210 kg
						water ^a (νερό)	
a: substances discharged out of the system(ουσίες που απορρίπτονται από το σύστημα)							

2.3 Εκτίμηση ενεργειακών απαιτήσεων των διεργασιών CTM / BTM

Οι διεργασίες Coal-To-Methanol (CTM) και Biomass-To-Methanol (BTM) αναλύονται μέσω εκτίμησης κύκλου ζωής ή αλλιώς Life-Cycle Assessment (LCA), η αξιολόγηση κύκλου ζωής ή LCA (επίσης γνωστή ως ανάλυση κύκλου ζωής) είναι μια μεθοδολογία για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται με όλα τα στάδια του κύκλου ζωής ενός εμπορικού προϊόντος, διαδικασίας ή υπηρεσίας. Για παράδειγμα, στην περίπτωση ενός μεταποιημένου προϊόντος, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις εκτιμώνται από την εξόρυξη και επεξεργασία πρώτων υλών, μέσω της παραγωγής, διανομής και χρήσης του προϊόντος, έως την ανακύκλωση ή την τελική διάθεση των υλικών που το συνθέτουν. Δύο παράγοντες επηρεάζουν την κατανάλωση ενέργειας του κύκλου ζωής, η κατανάλωση ενέργειας διεργασιών και ο παράγοντας κατανάλωσης ορυκτών. Συγκρίνοντας τις δύο διεργασίες, διαπιστώνουμε ότι με την ίδια παραγωγική ικανότητα, η κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας Coal-To-Methanol (CTM) είναι 1.413.779 MJ και αυτή της διεργασίας Biomass-To-Methanol (BTM) είναι 1.150.620 MJ. Η κατανάλωση ενέργειας, υπολογίζεται με βάση τις εκτιμήσεις που προκύπτουν από την βιβλιογραφία. Δηλαδή την ενεργεία που χρησιμοποιείται στα εργοστάσια των διεργασιών coal-to-methanol, biomass-to-methanol για την παραγωγή 79 τόνων μεθανόλης. Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν 6 διαδοχικά στάδια επεξεργασίας από την συλλογή έως το τελικό προϊόν, τα οποία είναι η συλλογή-επεξεργασία πρώτων υλών (άνθρακα, βιομάζα) και παραγωγή μεθανόλης (συμπεριλαμβάνονται και τα πέντε στάδια για την παραγωγή του τελικού προϊόντος μεθανόλης). Επόμενος φαίνεται ότι η διεργασία Coal-To-Methanol (CTM) καταναλώνει 17.895,93 MJ για κάθε τόνο παράγωγης μεθανόλης με τη διεργασία Biomass-To-Methanol (BTM) να καταναλώνει 14.564,81 MJ ανά τόνο παράγωγης μεθανόλης.

Η κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας Coal-To-Methanol (CTM) στο αρχικό στάδιο επεξεργασίας πρώτων υλών είναι 3,04 φορές μεγαλύτερο από αυτό της διεργασίας Biomass-To-Methanol (BTM), καθώς η εξόρυξη άνθρακα και η επεξεργασία είναι ενεργειακά πιο απαιτητικές. Από την ανάλυσή μας για κάθε διαδικασία, το στάδιο παραγωγή μεθανόλης (σύνθεση-καθαρισμός) καταναλώνει την περισσότερη ενέργεια, αντιπροσωπεύοντας το 34,2% της ενέργειας που καταναλώνεται στη διεργασία Coal-To-Methanol (CTM) και το 42,5% της ενέργειας που καταναλώνεται στη διεργασία Biomass-To-Methanol (BTM). Επομένως, είναι απαραίτητο να διεξαχθεί σχετική έρευνα για τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας κατά την παραγωγή και τον καθαρισμό μεθανόλης. Στο σχήμα που ακολουθεί συνοψίζονται τα αποτελέσματα που αναλύονται. Η μελέτη αυτή διαχωρίζει τις διεργασίες σε τέσσερα υποσυστήματα S1, S2, S3, S4 (subsystem 1, subsystem 2, subsystem 3, subsystem 4), τα οποία αφορούν για το πρώτο υποσύστημα (S1) επεξεργασία και μεταφορά πρώτων υλών (βιομάζα, άνθρακα), το δεύτερο υποσύστημα (S2) προεπεξεργασία και αεριοποίηση για την παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas), το τρίτο υποσύστημα (S3) τον αντιδραστήρα μετατόπισης νερού (WGS) και μονάδα αφαίρεσης βλαβερών αερίων (AGR) για παραγωγή αερίου σύνθεσης (syngas) κατάλληλο για σύνθεση μεθανόλης και το τέταρτο υποσύστημα (S4) σύνθεση και καθαρισμός μεθανόλης.



Σχήμα 8: Κατανάλωση ενέργειας για την παραγωγή μεθανόλη των διεργασιών Coal-To-Methanol, Biomass-To-Methanol(4)

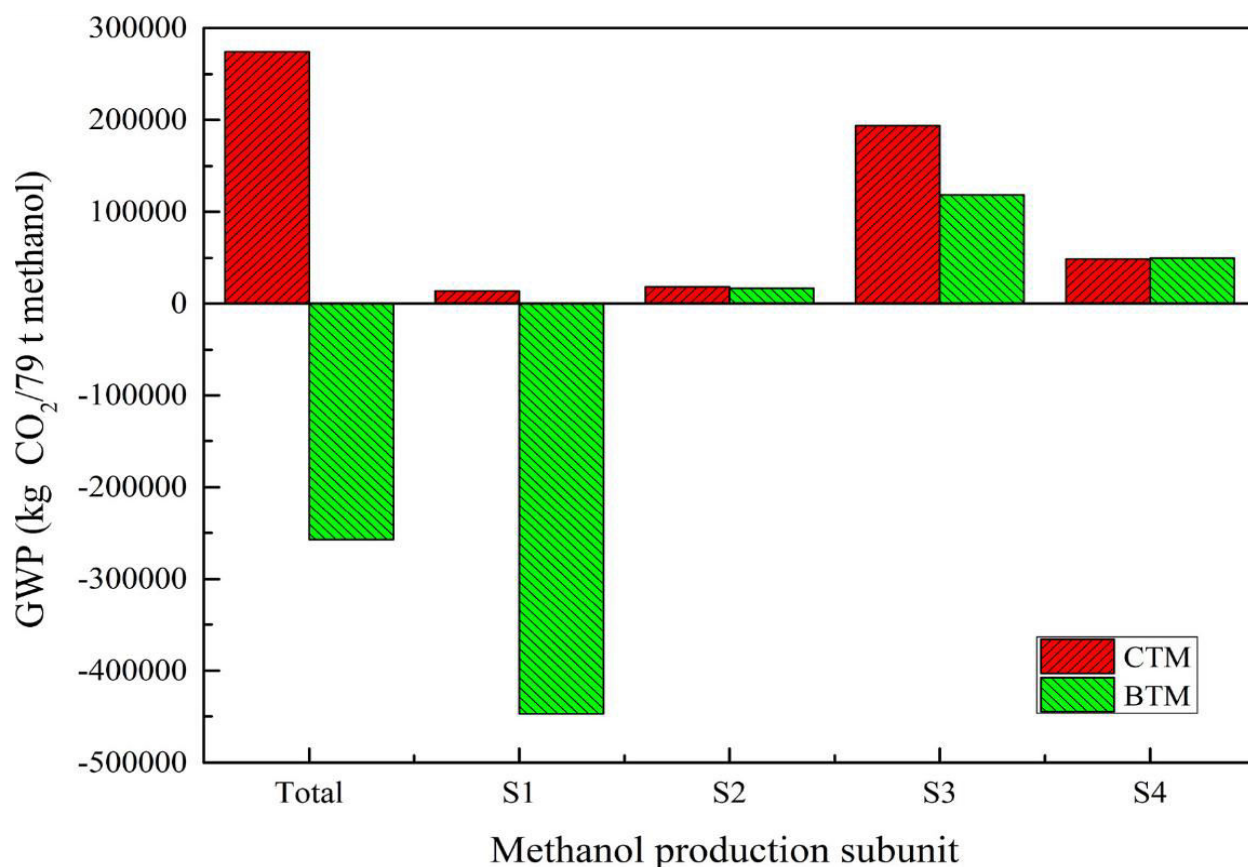
2.4 Εκτίμηση εκπομπής αερίων CO₂ των διεργασιών Coal-To-Methanol(CTM) και Biomass-To-Methanol (BTM)

Οι υπολογισμοί εκπομπής αερίων CO₂(διοξειδίου του άνθρακα) υπολογίζονται σύμφωνα με το ίδιο μοντέλο που χρησιμοποιείται και στην ενέργεια. Δηλαδή υπολογίζονται οι τιμές εκπομπής αερίων CO₂(διοξειδίου του άνθρακα) κατά την διαδικασία παράγωγης της μεθανόλης και οι εκπομπές που προκύπτουν από την συλλογή της πρώτης ύλης. Στην περίπτωση της βιομάζας όπως περιγράφεται παραπάνω έχουμε μεγάλες ποσότητες δέσμευσης αερίων CO₂(διοξειδίου του άνθρακα) από τις καλλιέργειες που απαιτούνται για την παραγωγή της βιομάζας η οποία μετασχηματίζεται για την παραγωγή 79 τόνων μεθανόλης.

Η συνολική τιμή της εκπομπής αερίων CO₂(διοξειδίου του άνθρακα) της διεργασίας Biomass-To-Methanol(BTM) είναι αρνητική -250.000 kg(κιλά)CO₂(διοξειδίου του άνθρακα)για την παραγωγή 79 τόνων μεθανόλης, δείχνοντας ότι η διεργασία Biomass-To-Methanol(BTM) απορρόφα από το περιβάλλον 3,16 kg(κιλά)CO₂(διοξειδίου του άνθρακα)για κάθε kg(κilo)μεθανόλης που παράγεται. Αυτό αντικατοπτρίζει σε μεγάλο βαθμό τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα της διεργασίας Biomass-To-Methanol(BTM). Κατά την ανάπτυξη των καλλιεργειών, το CO₂ στην ατμόσφαιρα σταθεροποιείται, τα

περισσότερα άτομα άνθρακα στη βιομάζα μεταφέρονται στην παραγόμενη μεθανόλη και μερικά απορρίπτονται με τη μορφή εκπομπών. Το αποτέλεσμα αυτό είναι φυσιολογικό καθώς η βιομάζα προέρχεται σε μεγάλο βαθμό από βλάστηση-καλλιέργειες οι οποίες δεσμεύουν μεγάλες ποσότητες CO₂(διοξειδίου του άνθρακα) κατά την διάρκεια που φωτοσυνθέτουν.

Η συνολική τιμή εκπομπής αέριων CO₂(διοξειδίου του άνθρακα) της διεργασίας Coal-To-Methanol(CTM) είναι 274.428 kg(κιλά)CO₂για την παράγωγη 79 τόνων μεθανόλης, δείχνοντας ότι η διεργασία Coal-To-Methanol(CTM) εκπέμπει στο περιβάλλον 3,473 kg(κιλά)CO₂(διοξειδίου του άνθρακα) για κάθε kg(κιλό)μεθανόλης που παράγεται. Αυτό αντικατοπτρίζει σε μεγάλο βαθμό τα περιβαλλοντικά μειονεκτήματα της διεργασίας Coal-To-Methanol(CTM) σε σχέση με αυτή της διεργασίας Biomass-To-Methanol(BTM). Το αρνητικό αυτό αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο με δεδομένο ότι η εξόρυξη του άνθρακα(coal) όχι μόνο δεν δεσμεύει αέρια CO₂(διοξειδίου του άνθρακα) αλλά είναι υπεύθυνη για περισσότερες εκροές αέριων CO₂(διοξειδίου του άνθρακα) στην ατμόσφαιρα. (5)(6)



Σχήμα 9: Εκπομπές CO₂ (διοξειδίου του άνθρακα) από τις διεργασίες Coal-To-Methanol (CTM) και Biomass-To-Methanol (BTM)(4)

Η υπομονάδα (αεριοποίησης του άνθρακα) αποτελεί το τμήμα με την υψηλότερη τιμή εκπομπής αέριων CO₂(διοξειδίου του άνθρακα) της διεργασίας Coal-To-Methanol(CTM) λόγω της άμεσης εκπομπής αέριων CO₂(διοξειδίου του άνθρακα). Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να ανακτηθεί το CO₂ των καυσαερίων για να μειωθεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου στην παραγωγή μεθανόλης της διεργασίας Coal-To-Methanol(CTM). Μπορεί επομένως να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η διαδικασία

BTM έχει ένα τεράστιο πλεονέκτημα όσον αφορά τον μετριασμό των επιπτώσεων της υπερθέρμανσης του πλανήτη.

2.5 Εκτίμηση κόστους παραγωγής προϊόντος των διεργασιών Coal-To-Methanol(CTM) καιBiomass-To-Methanol (BTM)

2.5.1 Οικονομικό μοντέλο της διεργασίας CTM

Η οικονομική τεκμηρίωση που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή είναι μέσω της βιβλιογραφίας.Το μοντέλο υπολογισμού για το κόστος προϊόντος μεθανόλης της διεργασίας CTM προκύπτει από 3 παράγοντες.

Οι 3 αυτοί παράγοντες είναι οι εξής:

1. *Οικονομικές υποθέσεις με βάση πραγματικά στοιχεία*
2. *Υπολογισμός Κεφαλαιουχικών Δαπανών (CAPEX)*
3. *Υπολογισμός Λειτουργικής Δαπάνης (OPEX)*

Στην εργασία αυτή υπολογίζονται τα οικονομικά δεδομένα με τον ίδιο τρόπο για 2 διαφορετικές τροποποιήσεις της διεργασίας CTM.

Οι περιπτώσεις που εξετάζονται είναι οι εξής:

1. *Η περίπτωση 1 (case1) αντιπροσωπεύει την συμβατική coaltomethanol (CTM)διεργασία*
2. *Η περίπτωση 2 (case 2) αντιπροσωπεύει βελτιωμένες τεχνικές της συμβατικής διεργασίας που αποτελούνται από βελτίωση αεριοποίησης (με συνδυασμό τεχνολογιών αεριοποίησης) και την χρήση αναμόρφωσης φυσικού αερίου (μεθάνιο – CH_4) για την παραγωγή αερίου σύνθεσης καλύτερης ποιότητας κατάλληλο για σύνθεση μεθανόλης.*

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι βασικές υποθέσεις που λαμβάνονται υπόψιν στην εργασία αυτή. Μερικές από αυτές είναι η τιμή άνθρακα, η τιμή φυσικού αερίου (μεθάνιο – CH_4),τιμή ψύξης νερού, τιμή νερού τροφοδοσίας ,οικονομική επιβάρυνση για την διαχείριση αποβλήτων , ετήσιες ώρες λειτουργίας , χρόνος κατασκευής μονάδας , χρονικό διάστημα λειτουργίας της μονάδας κ.α.

Πίνακας 2: Βασικές οικονομικές και λοιπές υποθέσεις που είναι απαραίτητες για εργοστάσια παράγωγης μεθανόλης με βάση την διεργασία CTM(7)

Coal Price(Τιμή άνθρακα)	2,2 €/GJ
Natural Gas(Φυσικό αέριο)	5 €/GJ
Cooling Water price(Τιμή Ψύξης Νερού)	0,01 €/GJ
Boiler Feed Water (5% recharge) (Νερό Τροφοδοσίας Λέβητα)	0,33 €/m ³
Waste Disposal(Διαχείριση απορριμάτων)	10 €/t
Annual Operating Hours(Ετήσιο Ωράριο Λειτουργίας)	7000
Plantconstructiontime(Χρόνος κατασκευής εγκατάστασης)	3 Years
PlantLife(Χρόνος λειτουργίας εγκατάστασης)	30 Years
Maintenance(Συντήρηση)	3,5% of OPEX
Discount rate(Ποσοστό εξόφλησης)	8%
Administration(Διαχείριση)	30% Labor Cost
Labor Cost(Κόστος Εργασίας)	45.000 €/Person

Στον πίνακα 3 αναδεικνύονται τα οικονομικά δεδομένα της εργασίας που σχετίζονται με την εκτίμηση των κεφαλαιουχικών δαπανών και τη σύγκριση των δυο περιπτώσεων που εξετάζονται .Στην εργασία αυτή τα κεφαλαιουχικά κόστη είναι η αγορά εξοπλισμού , η εγκατάσταση του εξοπλισμού , το κόστος έκτακτης ανάγκης και το κόστος αδειών λειτουργίας της μονάδας CTM.

Υπενθυμίζεται ότι η περίπτωση 1 (case1) αντιπροσωπεύει την συμβατική coaltomethanol (CTM)διεργασία ενώ η περίπτωση 2 (case 2) αντιπροσωπεύει βελτιωμένες τεχνικές της συμβατικής διεργασίας που αποτελούνται από βελτίωση αεριοποίησης (με συνδυασμό τεχνολογιών αεριοποίησης) και την χρήση αναμόρφωσης φυσικού αερίου (μεθάνιο – CH₄)για την παραγωγή αερίου σύνθεσης καλύτερης ποιότητας κατάλληλο για σύνθεση μεθανόλης.

Πίνακας 3: Οικονομικά δεδομένα που σχετίζονται με την εκτίμηση των κεφαλαιουχικών δαπανών(7)[

Capitalexpenditure (CAPEX) Calculation(Υπολογισμός κεφαλαιουχικών δαπανών)		
	Case 1 (Μ€)	Case 2 (Μ€)
EquipmentandInstallationCost(Κόστος Εξοπλισμού και Εγκατάστασης)	2162,41	2412,55
ContingencyCost (15%)(Κόστος έκτακτης ανάγκης)	324,36	361,88
Permitting (5%)(Άδεια)	108,12	120,63
Total CAPEX(Σύνολο CAPEX)	2594,89	2895,06

Στον πίνακα 4 κατατάσσονται ο υπολογισμός της δαπάνης λειτουργίας μιας μονάδας παραγωγής μεθανόλης με βάση τις 2 περιπτώσεις διεργασιών CTM που εξετάζονται στην εργασία αυτή .Στην εργασία αυτή μερικά από τα λειτουργικά κόστη είναι το κόστος εργασίας , το κόστος συντήρησης , το διοικητικό κόστος , υποστήριξη και γενικά έξοδα , τα κόστη καταλυτών αντιδραστήρων , τα κόστη τροφοδοσίας ,πρώτων υλών κ.α.

Πίνακας 4: Εκτίμηση των λειτουργικών δαπανών για μονάδες παραγωγής μεθανόλης που στηρίζονται στην διεργασία CTM(7)]

Operational Expenditure (OPEX) Calculation(ΥπολογισμόςΛειτουργικώνΔαπανών)		
	Case 1 (Μ€/Year)	Case 2 (Μ€/Year)
Maintenance Cost (2% of Equipment and Installed Cost)(Κόστος συντήρησης)	43,24	48,25
Labor Cost(Κόστος Εργασίας)	4,5	4,5
Administrative,support&overheadcost(Διοικητικό, υποστηρικτικό και γενικό κόστος)	1,35	1,35
Fixed OPEX(Σταθερό OPEX)	49,09	54,10
Natural Gas(Φυσικό αέριο)	-	32,89
Coal(Κάρβουνο)	101,87	101,87
Boiler Feed Water (BFW)(ΝερόΤροφοδοσίαςΛέβητα)	0,78	0,90
Reforming Catalyst(Καταλύτες αναμόρφωσης)	-	0,02

MethanolCatalyst(Καταλύτες αντιδραστήρα μεθανόλης)	0,27	1,65
O ₂ for Gasification (Οξυγόνο για αεριοποίηση)	26,38	26,38
Waste Disposal(Διαχείριση απορριμμάτων)	19,63	19,63
Variable OPEX(Μεταβλητό OPEX)	148,92	183,34
Total OPEX (Fixed + Variable) (ΣυνολικόOPEX)	198,02	237,45
ElectricitySales(Πωλήσεις Ηλεκτρικής Ενέργειας)	7,88	11,69
Total OPEX/Year(ΣυνολικόOPEX)	190,14	225,76

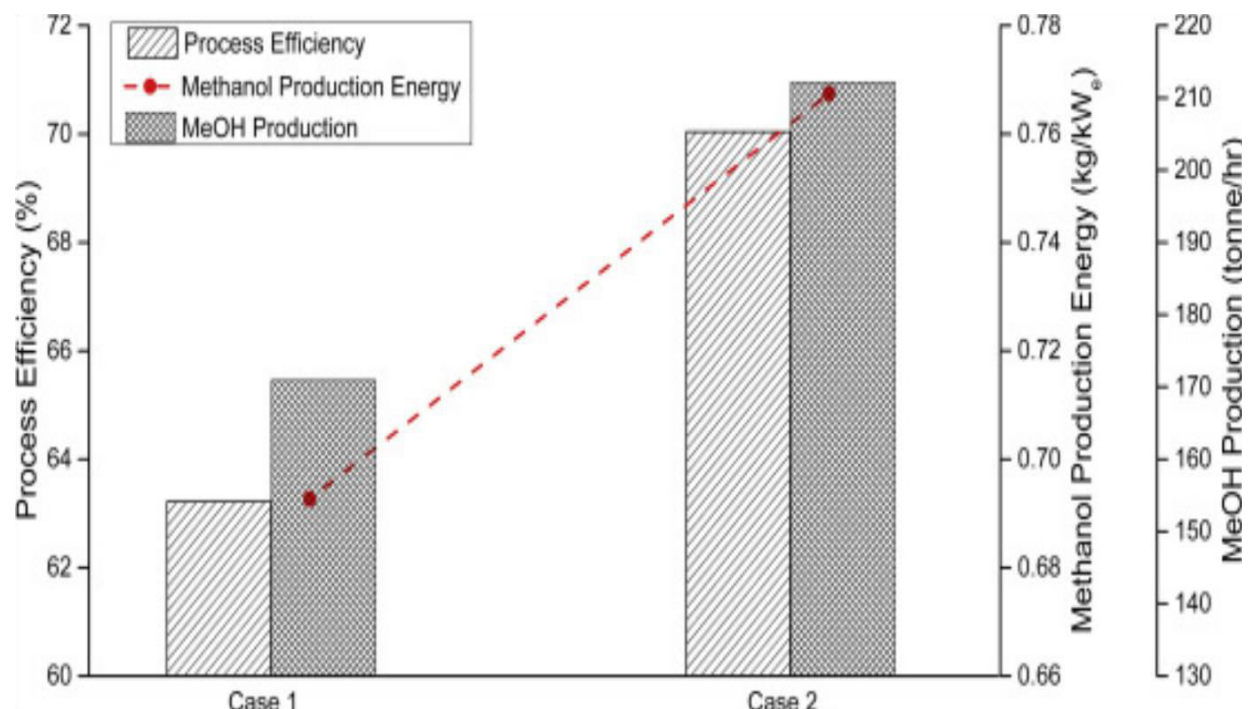
Στον πίνακα 5 απεικονίζονται οι βασικές συνθήκες λειτουργίας για τις 2περιπτώσεις που εξετάζονται στην διεργασία CTM(Coal-To-Methanol) καθώς και η παραγωγική δυνατότητα τους .

Πίνακας 5: Εκτίμηση της παραγωγικής δυνατότητας μεθανόλης και βασικών στοιχείων λειτουργίας που στηρίζονται στην διεργασία CTM (στις δυο περιπτώσεις που εξετάζονται)(7)

		T[°C](Θερμοκρασία)	P[bar](Πίεση)	MassFlow (kg/hr)(ρυθμός ροής μάζας)
Coal(Κάρβουνο)	Case1/Case2	60	72	223.911
Oxygen (Gasifier) (Οξυγόνο)	Case1/Case2	91	68	182.048
Gasifier(Αεριοποιητής)	Case1/Case2	1370	56	499.147
Reformer (Αναμορφωτής)	Case1			-
	Case2	947	55	83.584
Syngasmixer (Αναμικτής αερίου σύνθεσης)	Case1	211	55	619.159
	Case2	216	55	705.652
Methanol Synthesis (Σύνθεση Μεθανόλης)	Case1	53	1	171.914
	Case2	53	1	213.335

Η περίπτωση 1 χρησιμοποιεί άνθρακα για την παραγωγή μεθανόλης, αλλά η περίπτωση 2 χρησιμοποιεί άνθρακα και φυσικό αέριο για την παραγωγή μεθανόλης. Η διαφορά στις διαμορφώσεις της διαδικασίας και στη χρήση πολλαπλών καυσίμων δεν επηρεάζει μόνο τους ρυθμούς παραγωγής μεθανόλης αλλά και την ενέργεια που απαιτείται για κάθε μονάδα μεθανόλης που παράγεται. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παραγωγή μεθανόλης από την περίπτωση 1 και την περίπτωση 2 είναι 170,9 MT/h και 212,1 MT/h (μετρικός τόνος/ώρα), αντίστοιχα. Η συγκριτική ανάλυση έδειξε ότι ο

σχεδιασμός της περίπτωσης 2 έχει τη δυνατότητα να αυξήσει την παραγωγή μεθανόλης κατά 24% σε σύγκριση με το συμβατικό σχέδιο περίπτωσης 1 όπως αναπαρίσταται στο Σχ. 10 .



Σχήμα 10: Σχηματική απεικόνιση της παραγωγικής δυνατότητας και της ενεργειακής απόδοσης των δυο περιπτώσεων που εξετάζονται για την διεργασία Coal -To-Methanol (CTM)(7)

Το κόστος προϊόντος της της διεργασίας Coal-To-Methanol(CTM) υπολογίζεται να είναι 272,6 USD(δολάρια ΗΠΑ) / τόνο παράγωγης μεθανόλης. Για τον υπολογισμό του κόστους παραγωγής προϊόντος μεθανόλης μέσω της διεργασίας Coal-To-Methanol(CTM) γίνεται εκτίμηση κόστους για τις δαπάνες που απαιτούνται για την δημιουργία εγκαταστάσεων καταλλήλων για να μπορεί να παραχθεί μεθανόλη στις εγκαταστάσεις του εργοστάσιου συμφώνα με την διεργασία Coal-To-Methanol(CTM) που αναλύεται. Επίσης εκτιμάται το επιχειρησιακό κόστος του εργοστάσιου που χρησιμοποιεί την διεργασία Coal-To-Methanol(CTM) προς παράγωγή μεθανόλης. Στα κόστη που εκτιμώνται συμπεριλαμβάνονται εκτίμηση κόστους αγοράς τοποθεσίας εγκατάστασης, κόστος εξοπλισμού, κόστος άνθρακα και ηλεκτρισμού, κόστος στελέχωσης και διαχείρισης, έξοδα συντήρησης κ.α. (8)(9)(10)

2.5.2 Οικονομικό μοντέλο της διεργασίας BTM

Οι οικονομικές εκτιμήσεις για την διεργασία Biomass-To-Methanol (BTM)στην εργασία αυτή έχουν παρόμοια δομή με αυτές που πραγματοποιήθηκαν στην διεργασία Coal-To-Methanol (CTM).Στην έρευνα που χρησιμοποιήθηκε για να υπολογιστεί το κόστος παραγωγής μεθανόλης από βιομάζα εξετάζονται 2 εκδοχές παραγωγής μεθανόλης,δυμελαιθέρα(DME) και υδρογόνου από βιομάζα.

Οι εκδοχές που διερευνούνται είναι οι εξής:

1. Η 1^η (πρώτη) εκδοχή εξετάζει τα κόστη που απαιτούνται με βάση τις υπάρχουσες τεχνολογίες για παραγωγή μεθανόλης, δυμελαιθέρα(DME) και υδρογόνου από βιομάζα.
2. Η 2^η (δεύτερη) εκδοχή εξετάζει τα κόστη που απαιτούνται με βάση μελλοντικές τεχνολογίες για παραγωγή μεθανόλης, δυμελαιθέρα(DME) και υδρογόνου από βιομάζα.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την οικονομική ανάλυση που έχει πραγματοποιηθεί στην εργασία αυτή είναι 3 και στηρίζονται στην βιβλιογραφία .

Οι παράγοντες αυτοί είναι οι εξής:

1. Οικονομικές υποθέσεις με βάση πραγματικά στοιχεία που ισχύουν την δεδομένη στιγμή.
2. Υπολογισμός κεφαλαιουχικών δαπανών (CAPEX).
3. Υπολογισμός Λειτουργικής Δαπάνης (OPEX).

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται οι οικονομικές υποθέσεις που σχετίζονται με το προσωπικό μιας εγκατάστασης παραγωγής μεθανόλης με βάση την διεργασία Biomass-To-Methanol(BTM). Παρουσιάζεται αναλυτικά το προσωπικό και οι μισθοί τους σε ετήσια βάση που είναι αναγκαίοι για τέτοιου είδους μονάδας παραγωγής μεθανόλης. Στην πρώτη στήλη του πίνακα απεικονίζεται το είδος του εργαζομένου ,στην δεύτερη στήλη ο αριθμός των απαιτούμενων εργαζομένων σε κάθε κατηγορία εργαζομένου. Στην τρίτη στήλη το ατομικό ετήσιο κόστος ενώ στην τετάρτη στήλη απεικονίζεται το ετήσιο συνολικό κόστος των εργαζομένων κάθε κατηγορίας

Πίνακας 6:Εκτίμηση κόστους προσωπικού ενός εργοστασίου μεθανόλης που στηρίζεται στην παραγωγή από την διεργασία Biomass-To-Methanol (BTM)(11)

Type of staff(Τύπος προσωπικού)	No.(ποσοτητα)	Cost per person €/year (Κόστοςανάάτομο €/έτος)	Totalcost€/year (Συνολικό κόστος €/έτος)
MD/PlantManager(Διευθυντής του εργοστασίου)	1	100.000	100.000
Administration(διοίκηση)	3	60.000	180.000
Mechanical maintenance(Μηχανικός συντήρησης)	3	60.000	180.000
Electrical engineer(Ηλεκτρολόγος μηχανικός)	2	60.000	120.000
Purchasing ,product handling(Αγορά,	2	60.000	120.000

χειρισμός προϊόντων)			
Security & Gatekeepers(Φύλαξη εργοστασίου)	5	60.000	300.000
Assistant manager(Βοηθός διευθυντή)	3	80.000	240.000
Operator(διαχειριστής)	41	60.000	2.460.000
Process engineer(Μηχανικός διεργασιών)	3	60.000	180.000
Total(Σύνολο)			3.880.000

Στον πίνακα 7 και 8 παρουσιάζονται τα οικονομικά δεδομένα που αφορούν τον υπολογισμό των κεφαλαιουχικών δαπανών (CAPEX). Τα έξοδα αυτά συνήθως αφορούν τις αρχικές επενδύσεις που χρειάζονται για τέτοιες εργοστασιακές εγκαταστάσεις που είναι κυρίως τα κόστη εγκατάστασης, τα κόστη εξοπλισμού, τα κόστη που αφορούν τα οικόπεδα που πρέπει να αγοραστούν για να εγκατασταθεί εκεί το εργοστάσιο κ.α.

Ειδικότερα στον πίνακα 7 απεικονίζονται αναλυτικά τα κόστη εξοπλισμού που χρησιμοποιούνται στην διεργασία Biomass-To-Methanol (BTM). Μερικά βασικά μέρη του εξοπλισμού αυτού είναι η μονάδα διαχωρισμού αέρα (ASU), η μονάδα αεριοποίησης (Gasification unit), ο αναμορφωτής (Reformer), η μονάδα καθαρισμού του αερίου σύνθεσης (syngas), ο ατμοστροβίλος, η εναλλάκτης θερμότητας κ.α.

Πίνακας 7: Εκτίμηση κόστους εξοπλισμού για μονάδες παράγωγης μεθανόλης που παράγουν μέσω της διεργασίας Biomass-To-Methanol (BTM) (11)

Equipment or Section(Εξοπλισμός ή Τμήμα)	Present-day case(Σημερινή υπόθεση)			Near-future case(Υπόθεση για το μέλλον)		
	MeOH	DME	H ₂	MeOH	DME	H ₂
	Μ€	Μ€	Μ€	Μ€	Μ€	Μ€
Fuel preparation & storage(Προετοιμασία και αποθήκευση καυσίμου)	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9
Dryer(Στεγνωτήριο)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Air separation unit (ASU)(Μονάδα διαχωρισμού αέρα)	35,3	35,3	33,4	26,7	26,7	25,6
Gasification(Αεριοποίηση)	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7
Reformer(Αναμορφωτής)	13,5	13,5	13,5	15,5	15,5	15,5

HT Gas Filter(Φίλτροαερίου HT)	9,7	9,7	9,7	14,3	14,3	14,3
HT-Shift	3,3	3,3	4,3	2,9	2,9	4,3
AGR	22,8	22,8	0,0	22,8	22,8	0,0
Steam turbine(Ατμοστρόβιλος)	11,9	11,2	12,1	0,0	0,0	3,3
Heat exchangers(Εναλλάκτες θερμότητας)	19,6	19,6	18,4	13,6	13,6	12,4
Utilityboiler	2,9	2,9	7,9	3,4	4,4	8,8
Wasteheatcooler(Ψύκτης απόβλητης θερμότητας)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Condensor(Συμπυκνωτής)	5,2	4,1	7,7	0,0	0,0	2,9
Syngas-to-Fuel Plant	34,1	54,8	17,4	40,3	64,8	20,6
Total cost(Συνολικό κόστος)	194,9	213,8	161,0	176,1	201,6	144,3

Στον πίνακα 8 συνοψίζονται τα συνολικά κόστητων κεφαλαιουχικών δαπανών (CAPEX)

Πίνακας 8: Εκτίμηση κεφαλαιουχικών δαπανών για εργοστάσια παραγωγής μεθανόλης με βάση την παράγωγη μέσω της διεργασίας Biomass-To-Methanol (BTM)(11)

	Present-day design			Near-future design		
	MeOH	DME	H ₂	MeOH	DME	H ₂
	Μ€	Μ€	Μ€	Μ€	Μ€	Μ€
Equipment cost(Κόστος εξοπλισμού)	194,9	213,8	161,0	176,1	201,6	144,3
Civil Works & Buildings(Πολιτικά Έργα&Κτίρια)	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2
Balance of Plant(Ισοζύγιοεργοστασίου)	12,2	12,2	11,9	14,4	14,4	14,1
Totalplantcost(Συνολικό κόστος εγκατάστασης)	216,3	235,2	182,1	199,7	225,2	167,6
Land cost(Κόστος γης)	1,4	1,5	1,4	1,4	1,5	1,4
CAPEX	217,7	236,7	183,5	201,1	226,7	169,0

Στον πίνακα 9 απεικονίζονται τα οικονομικά δεδομένα που σχετίζονται με τις λειτουργικές δαπάνες(OPEX).Μερικές από αυτές είναι η τιμή αγοράς βιομάζας ,ηλεκτρικού ρεύματος ,το κόστος εργασίας του προσωπικού ,η συντήρηση του έργου κ.α.

Πίνακας 9: Εκτίμηση λειτουργικών δαπανών εργοστάσιου παραγωγής μεθανόλης με την διεργασία BTM (Biomass-To-Methanol)(11)

	Present-daydesign			Near-futuredesign		
	Methanol	DME	Hydrogen	Methanol	DME	Hydrogen
	M€/year	M€/year	M€/year	M€/year	M€/year	M€/year
Biomass(Βιομάζα)	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1
Electricity(Ηλεκτρική ενέργεια)	5,6	5,9	2,2	9,1	9,2	4,3
Staff(Προσωπικό)	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Maintenance(Συντήρηση)	7,6	8,2	6,4	5,0	5,6	4,2
Capital(Κεφάλαιο)	19,7	21,4	16,6	18,2	20,5	15,3
Totaloperationalexpenditure(Συνολικές λειτουργικές δαπάνες)	65,9	68,5	58,2	65,3	68,3	56,8
Revenues by sale of district heat (Έσοδα από πώληση θερμότητας)	9,0	7,6	17,6	1,7	0,2	12,6
Net cost(Καθαρό κόστος)	56,9	60,9	40,6	63,6	68,1	44,2

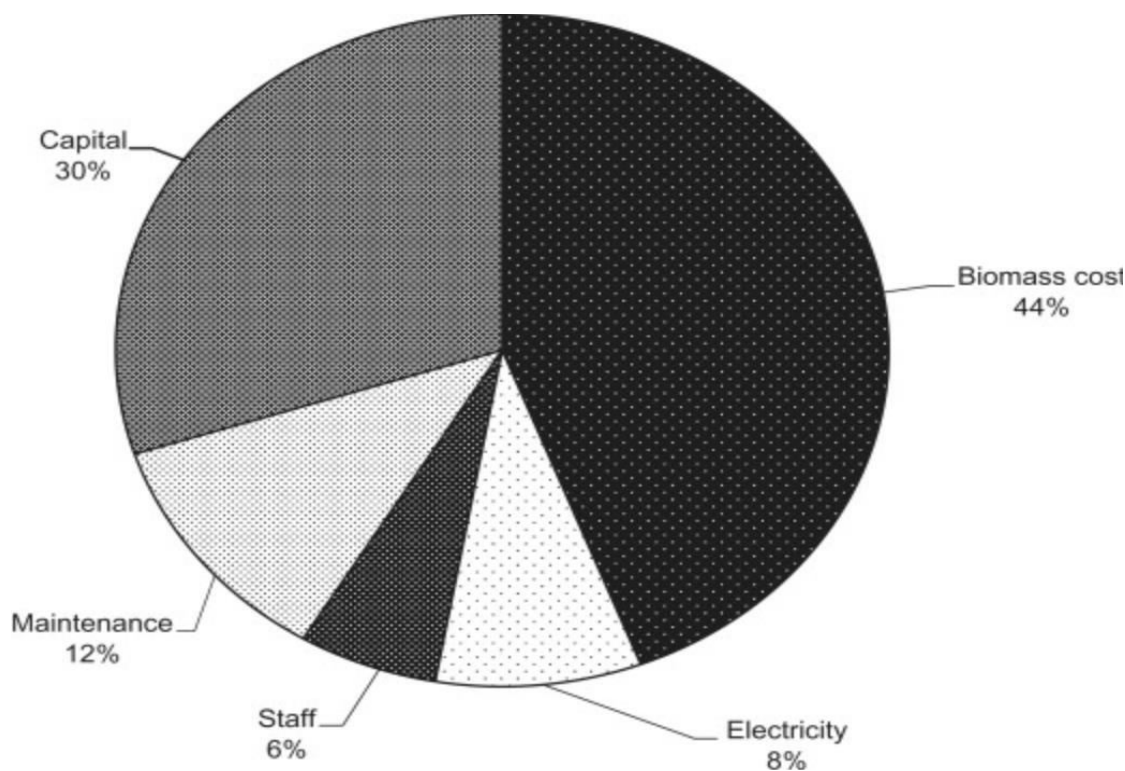
Στον πίνακα 10 συνοψίζεται το συνολικό κόστος της διεργασίας Biomass-To-Methanol (BTM) προς παραγωγή μεθανόλης.

Πίνακας 10: Εκτίμηση συνολικού κόστους τελικού προϊόντος μεθανόλης από εργοστάσια παραγωγής με βάση την διεργασία Biomass-To-Methanol (BTM)(11)

	Present-day design			Near-future design		
	Methanol	DME	Hydrogen	Methanol	DME	Hydrogen
Net cost (M€/year) (Καθαρό κόστος)	56,9	60,9	40,6	63,6	68,1	44,2
Production rate kt/year (Ρυθμός παραγωγής kt/έτος)	140,6	100,9	19,9	175,5	125,9	24,3
Specific production cost synthetic fuels(Ειδικό κόστος παραγωγής συνθετικά καύσιμα)						
€/t fuel	405	604	2041	362	541	1817
€/GJ HHV	17,7	19,0	14,4	15,8	17,0	12,8
€/GJ LHV	20,1	20,9	17,0	18,0	18,7	15,1

Το κόστος παραγωγής μεθανόλης από εργοστάσιατης διεργασίας Biomass-To-Methanol(BTM) στην Κίνα ήταν περίπου 2056–2284 CNY / τόνο δηλαδή 302–336 USD(δολάρια ΗΠΑ) / τόνο, με την ισοτιμία USD(δολάρια ΗΠΑ) / CNY(Κινεζικό γουάν) να θεωρείται ίση με 6,8 .Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι το εύρος κόστους παράγωγης μεθανόλης με βάση την διεργασίαBiomass-To-Methanol (BTM) σύμφωνα με την βιβλιογραφία κυμαίνεται μεταξύ 302–470USD(δολάρια ΗΠΑ)ανάλογα με τις οικονομικές εκτιμήσεις και την εκάστοτε τεχνολογία που χρησιμοποιείται.(12)(13)

Ενδιαφέρον έχει πως κατατάσσονται τα κόστη για να παραχθεί μεθανόλη από την διεργασία Biomass-To-Methanol (BTM). Το σχήμα 11 δείχνει πως μοιράζεται το συνολικό ετήσιο κόστος μιας τέτοιας επένδυσης.



Σχήμα 11: Κατανομή κόστους της διεργασίας Biomass-To-Methanol (BTM)

Πάνω από το 40% αυτού του κόστους προήλθε από το κόστος παράδοσης της πρώτης ύλης βιομάζας. Ως εκ τούτου, η ασταθής παροχή βιομάζας θα μπορούσε να είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που περιορίζει την ανάπτυξη της βιομηχανίας διεργασιών Biomass-To-Methanol(BTM).Αυτά τα αποτελέσματα έδειξαν πόσο κρίσιμη είναι μια αποτελεσματική και σταθερή αλυσίδα εφοδιασμού καταλοίπων βιομάζας για την ανάπτυξη της βιομηχανίας της διεργασίας Biomass-To-Methanol(BTM).

Ίδιο μοντέλο υπολογισμού με την παραπάνω διεργασία Coal-To-Methanol(CTM) χρησιμοποιήθηκε και για την περίπτωση αυτή. Για τον υπολογισμό του κόστους παραγωγής προϊόντος μεθανόλης μέσω της διεργασίαςBiomass-To-Methanol(BTM) γίνεται εκτίμηση κόστους για τις δαπάνες που απαιτούνται για την δημιουργία εγκαταστάσεων καταλλήλων για να μπορεί να παραχθεί μεθανόλη στις εγκαταστάσεις του εργοστάσιου σύμφωνα με την διεργασίαBiomass-To-Methanol(BTM) που αναλύεται. Επίσης εκτιμάται το επιχειρησιακό κόστος του εργοστάσιου αυτού που χρησιμοποιεί την διεργασίαBiomass-To-Methanol(BTM) προς παράγωγη μεθανόλης. Στα κόστη που εκτιμώνται συμπεριλαμβάνονται εκτίμηση κόστους αγοράς τοποθεσίας εγκατάστασης, κόστος εξοπλισμού, κόστος βιομάζας και ηλεκτρισμού, κόστος στελέχωσης και διαχείρισης, έξοδα συντήρησης,.

2.6 Διαθεσιμότητα πόρων (πρώτων υλών)

Τα αποθέματα αργού πετρελαίου, ουρανίου και φυσικού αερίου ανέρχονται σε 40-70 φορές την τρέχουσα ετήσια κατανάλωση. Για τον λιθάνθρακα(hardcoal), αυτός ο λόγος είναι 150 φορές την ετήσια κατανάλωση και για λιγνίτη(lignite) πάνω από 200 φορές.Ο άνθρακας είναι, παγκοσμίως, μια πρώτη ύλη ενέργειας με πολύ υψηλή ασφάλεια εφοδιασμού. Είναι ήδη δυνατό να πούμε ότι η διαθεσιμότητα λιγνίτη και σκληρού άνθρακα είναι εξασφαλισμένη έως τουλάχιστον 2100. (14)

Η σύγκριση μεταξύ του διαθέσιμου δυναμικού με την τρέχουσα χρήση δείχνει ότι, σε παγκόσμιο επίπεδο, χρησιμοποιούνται περίπου τα δύο πέμπτα του υπάρχοντος ενεργειακού δυναμικού βιομάζας. Στις περισσότερες περιοχές του κόσμου, η τρέχουσα χρήση βιομάζας είναι σαφώς κάτω από το διαθέσιμο δυναμικό. Μόνο για την Ασία η τρέχουσα χρήση υπερβαίνει το διαθέσιμο δυναμικό. Επομένως, η αυξημένη χρήση βιομάζας, είναι δυνατή στις περισσότερες χώρες. (15)

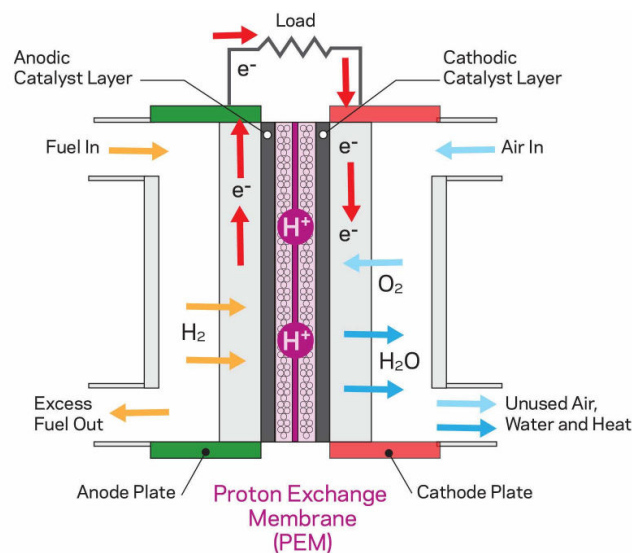
Κεφάλαιο 3

Κεφάλαιο 3: Χρήση της Μεθανόλης ως εναλλακτικός φορέας παραγωγής ενέργειας

Η μεθανόλη τα τελευταία χρόνια έχει απασχολήσει αρκετά την ερευνητική κοινότητα διότι έχει παρατηρηθεί ότι διαθέτει πολύ ελκυστικές ιδιότητες για την παραγωγή ενέργειας. Ο κυριότερος τρόπος παραγωγής ενέργειας από μεθανόλη που θα ερευνηθεί στο κεφάλαιο αυτό, είναι η παραγωγή ενέργειας από κυψέλες καυσίμου. Είναι μια τεχνολογία που έχει ερευνηθεί τα τελευταία χρόνια σε πολύ μεγάλο βαθμό και έχει βιομηχανοποιηθεί λόγω της πολύ ελκυστικής απόδοσης που παρέχει σε διαφόρους τομείς.

3.1 Λειτουργία κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μια τεχνολογία που παράγει ηλεκτρική ενέργεια από ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η βασική λειτουργία της είναι ουσιαστικά η αντίθετη αντίδραση της ηλεκτρόλυσης του νερού. Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι η διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο όταν μέσα από αυτό ρέει ηλεκτρικό ρεύμα. Στις κυψέλες καυσίμου υπάρχει μια συστοιχία εξαρτημάτων που παράγει την αντίστροφη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Δηλαδή στις κυψέλες καυσίμων γίνεται η αντίδραση ημικών στοιχείων και παράγεται σωρευτική ηλεκτρική ενέργεια.



Σχήμα 12: Λειτουργία κυψελών καυσίμου PEM(16)

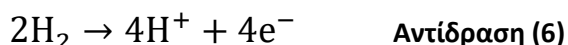
Τα κυριότερα δομικά στοιχεία μιας κυψέλης καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης (electrolyte), τα ηλεκτρόδια (electrodes), το στρώμα διάχυσης αερίων (Gas Diffusion Layers) και οι διπολικές πλάκες (Bipolar Plates). Ξεκινώντας από το κέντρο προς τα άκρα, ο ηλεκτρολύτης είναι στερεά πολυμερής μεμβράνη. Τα ηλεκτρόδια έχουν καταλυτική επιφάνεια και ακολουθεί το στρώμα διάχυσης αερίων. Η κυψέλη καυσίμου τελειώνει στις διπολικές πλάκες ανόδου και καθόδου, από τις οποίες εισέρχονται και εξέρχονται τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των αντιδράσεων.

3.1.1 Δομή και λειτουργία μιας τυπικής κυψέλης καυσίμου

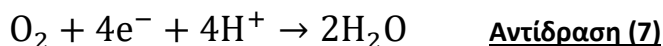
Η δομή και λειτουργία των επιμέρους αυτών στοιχείων της κυψέλης καυσίμου, αναλύεται συνοπτικά ακολούθως.

Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης είναι η καρδιά της κυψέλης καυσίμου. Η βασική του λειτουργία στηρίζεται στην ιδιότητα που έχει να επιτρέπει την μετακίνηση ιόντων στο εσωτερικό του. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να διαθέτει μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα και παράλληλα να εμποδίζει τη διέλευση των ηλεκτρονίων, ώστε να μην υπάρχουν απώλειες και να διατηρείται η ομαλή λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Εάν ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει τη διέλευση των ηλεκτρονίων, τότε παρουσιάζονται προβλήματα βραχυκύκλωσης, με αποτέλεσμα τη μη ομαλή λειτουργία του στοιχείου. Παράλληλα ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί και σαν διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο οξειδωτικό και το καύσιμο, έτσι ώστε να αποφεύγεται η απευθείας αντίδρασή τους. Ο ηλεκτρολύτης προσδιορίζει τις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Έτσι η θερμοκρασία λειτουργίας, εξαρτάται άμεσα από το είδος του ηλεκτρολύτη που αυτή διαθέτει. Στην άνοδο ενός ηλεκτρολύτη, το υδρογόνο ιονίζεται στο ηλεκτρόδιο, απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια και δημιουργώντας πρωτόνια.



Η αντίδραση απελευθερώνει ενέργεια. Στην κάθοδο, το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια και τα πρωτόνια, σχηματίζοντας νερό.



Έτσι ο ηλεκτρολύτης εκτελεί με επιτυχία το σκοπό του, δηλαδή την μετακίνηση των ιόντων υδρογόνου (H^+) από την άνοδο στην κάθοδο.

Ηλεκτρόδια

Η μετατροπή της χημικής ενέργειας που περιέχει το καύσιμο σε ηλεκτρική ενέργεια, γίνεται στα ηλεκτρόδια, καθώς από τα άτομα του καυσίμου και του αέρα, αποδεσμεύονται τα ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσα από εξωτερικό κύκλωμα, ενώ τα ιόντα διαπερνάνε τον ηλεκτρολύτη. Επομένως τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι πορώδη, διαπερατά, από τα αέρια μόρια, τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια, καθώς επίσης πρέπει να είναι καλοί αγωγοί ηλεκτρισμού. Ο ρυθμός με τον οποίο γίνονται οι αντιδράσεις, σχετίζεται με την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η πορώδης κατασκευή τους αυξάνει την ενεργό επιφάνειά τους. Τα μοντέρνα ηλεκτρόδια έχουν τέτοια μικροδομή, που τους δίνει ενεργό επιφάνεια εκατοντάδες ή ακόμα χιλιάδες φορές μεγαλύτερη από τις πραγματικές τους διαστάσεις. Η ταχύτητα των αντιδράσεων είναι μείζονος σημασίας για την απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Η αύξηση της ταχύτητας γίνεται, εκτός από την αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, είτε με την προσθήκη καταλυτικών επενδύσεων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, είτε με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Άνοδος: Η άνοδος είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου. Άγει τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τα μόρια του υδρογόνου, έτσι ώστε αυτά να οδηγηθούν στο εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα.

Κάθοδος: Η κάθοδος είναι το θετικό ηλεκτρόδιο της κυψέλης καυσίμου. Άγει τα ηλεκτρόνια που επιστρέφουν από την άνοδο, έτσι ώστε να μπορούν να ξαναενωθούν με τα ιόντα υδρογόνου και το οξυγόνο, για τον σχηματισμό νερού.

Στρώμα διάχυσης αερίων

Το στρώμα διάχυσης των αερίων, μπορεί είτε να αποτελεί μέρος του ηλεκτροδίου, τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου, είτε να είναι ξεχωριστό στρώμα. Ο πρωταρχικός του ρόλος είναι η διάχυση, η ισοκατανομή των αερίων πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Επιπλέον όμως, δημιουργεί ηλεκτρική σύνδεση ανάμεσα στον καταλύτη και στην διπολική πλάκα. Επίσης απομακρύνει το παραγόμενο νερό από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και σχηματίζει ένα προστατευτικό λεπτό στρώμα στην επιφάνεια του καταλύτη.

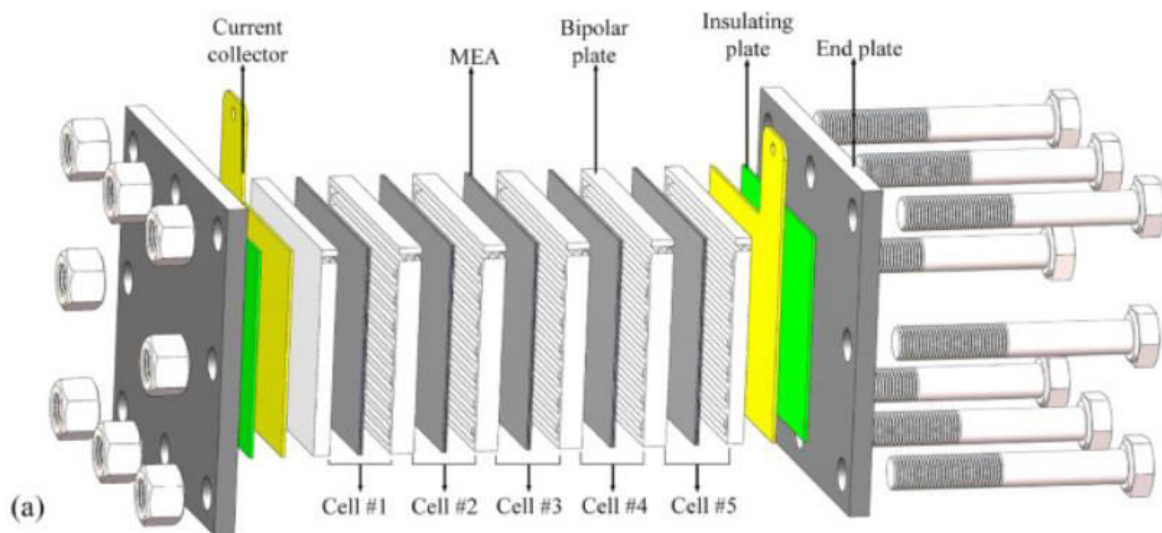
Διπολικές πλάκες

Η τάση μίας κυψέλης καυσίμου, υπό φορτίο είναι αρκετά μικρή, της τάξης του 0.7 Volt. Για να φτάσουμε το επιθυμητό επίπεδο της τάσης, πολλές κυψέλες καυσίμου θα πρέπει να ενωθούν στη σειρά. Η εν σειρά ένωση των κυψελών καυσίμου, δημιουργεί μία συστοιχία κυψελών καυσίμου. Ο πιο απλός τρόπος, είναι η σύνδεση της άκρης της καθόδου της μίας κυψέλης, στην άνοδο της επόμενης κυψέλης. Το πρόβλημα αυτής της μεθόδου είναι ότι θα πρέπει τα ηλεκτρόνια να διατρέξουν όλη την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μέχρι να φτάσουν στο άκρο της ηλεκτρικής σύνδεσης. Παρόλο που τα ηλεκτρόδια είναι καλοί αγωγοί, όταν η κυψέλη έχει τάση 0.7 Volt, ακόμα και η πιο μικρή πτώση τάσης είναι εξαιρετικά σημαντική. Μια πολύ καλύτερη μέθοδος σύνδεσης των κυψελών είναι η χρήση διπολικών πλακών. Οι πλάκες συνδέουν ολόκληρη την επιφάνεια της καθόδου μιας κυψέλης, με ολόκληρη την επιφάνεια της ανόδου της επόμενης κυψέλης. Την ίδια στιγμή οι διπολικές πλάκες

τροφοδοτούν με οξυγόνο την κάθοδο και με καύσιμο την άνοδο. Παρότι τα δύο ηλεκτρόδια πρέπει να έχουν καλή ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ τους, τα αέρια πρέπει να τροφοδοτούνται ξεχωριστά. Είναι κατασκευασμένη από αγωγικά υλικά, όπως ο γραφίτης ή το ανοξείδωτο ατσάλι. Αυτές οι πλάκες έχουν κανάλια έτσι ώστε τα αέρια να ρέουν στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Τα κατακόρυφα κανάλια είναι για τη ροή του υδρογόνου στην άνοδο, ενώ τα οριζόντια κανάλια είναι για τη ροή του οξυγόνου στην κάθοδο. Είναι επίσης κατασκευασμένες με τρόπο τέτοιο ώστε έχουν αγωγική επαφή με την επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου. Το αποτέλεσμα αυτής της σύνδεσης σε σειρά των κυψελών, είναι το ηλεκτρικό ρεύμα να περνά στην ουσία κατευθείαν από τη μία κυψέλη στην άλλη και όχι από την επιφάνεια του ενός ηλεκτροδίου στο άλλο. Η ιδανική διπολική πλάκα πρέπει να είναι λεπτή, για την ελαχιστοποίηση της ηλεκτρικής αντίστασης και του μεγέθους της κυψέλης. Αυτό όμως περιορίζει τη ροή των αερίων στα κανάλια και είναι δυσκολότερη η εισαγωγή τους μέσα στην κυψέλη. Στις χαμηλές θερμοκρασίες κυψέλες καυσίμου, ο αέρας που κυκλοφορεί πρέπει απομακρύνει μαζί του και το παραγόμενο νερό. Οι διπολικές πλάκες διαθέτουν επιπλέον κανάλια για την κυκλοφορία του ψυκτικού υγρού.

Καύσιμα κυψελών καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούν υγρά ή αέρια καύσιμα, όπως το υδρογόνο, τους υδρογονάνθρακες, βιοκαύσιμα, αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη) και το φυσικό αέριο. Όταν το καύσιμο είναι καθαρό υδρογόνο, το μόνο παραπροϊόν είναι το νερό και η θερμότητα. Το οξειδωτικό μέσο είναι αέριο οξυγόνο ή ατμοσφαιρικός αέρας.(17)

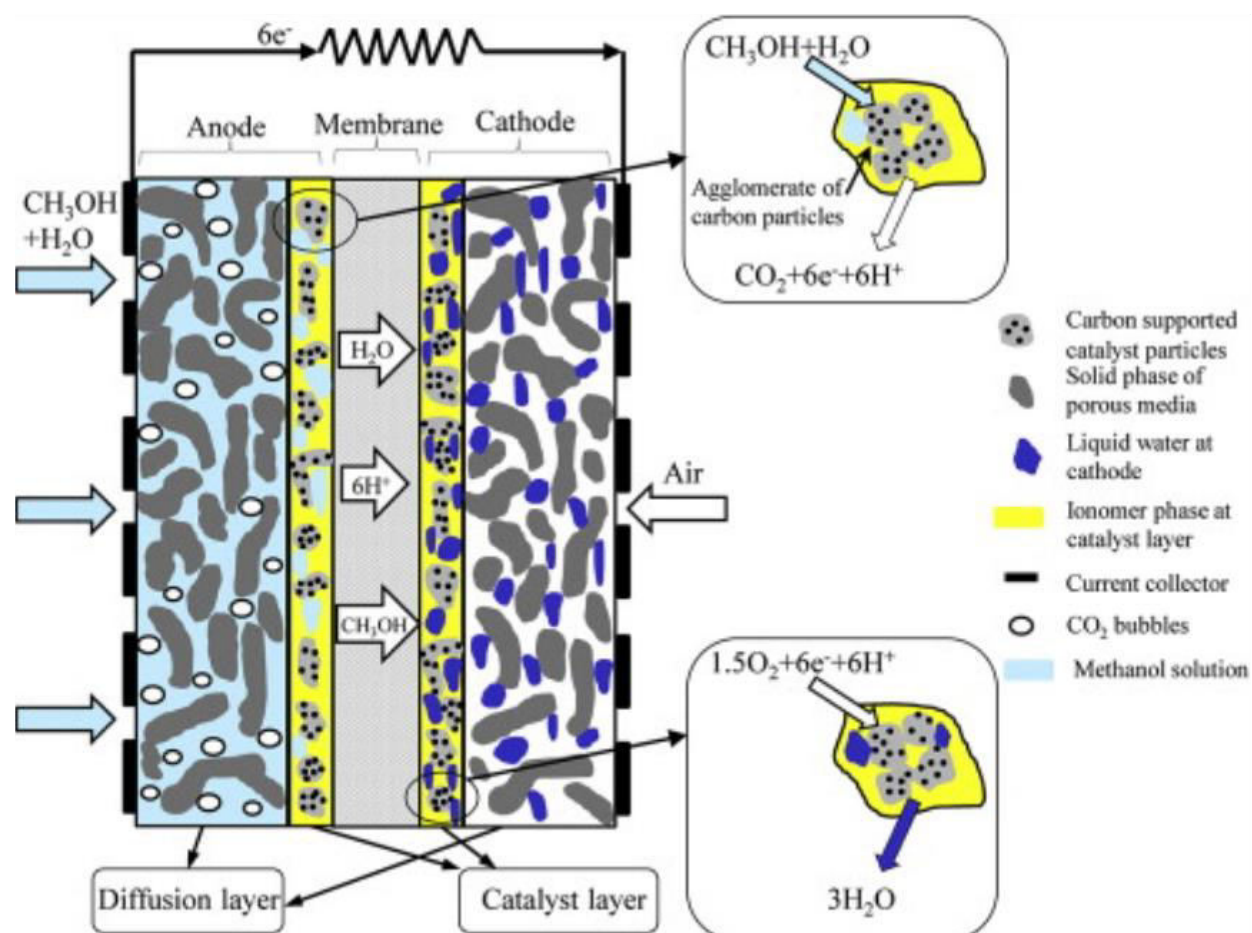


Σχήμα 13: Σχηματική απεικόνιση δομής συστοιχίας κυψελών καυσίμου(18)

3.2 Κυψέλες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC)

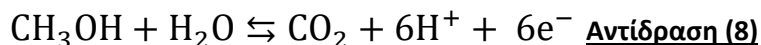
3.2.1 Περιγραφή και λειτουργία κυψελών καυσίμου DMFC

Ένα DMFC ταξινομείται ως κυψέλη καυσίμου με μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη χαμηλής θερμοκρασίας (PEMFC) που χρησιμοποιεί υγρή ή αέρια μεθανόλη ως καύσιμο. Το σχήμα 14 απεικονίζει τις αρχές λειτουργίας ενός DMFC που αποτελείται από πέντε κύρια στρώματα: στρώμα διάχυσης αερίου ανόδου (AGDL), στρώμα καταλύτη ανόδου (ACL), μεμβράνη πολυμερούς ηλεκτρολύτη (PEM), στρώμα καταλύτη καθόδου (CCL) και στρώμα διάχυσης αερίου καθόδου (CGDL).

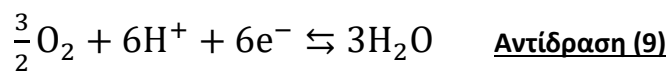


Σχήμα 14: Αναπαράσταση λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου DMFC (19)

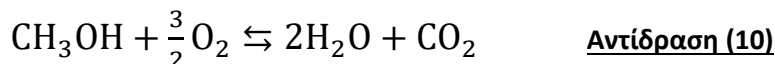
Το καύσιμο που τροφοδοτείται στην άνοδο διαχέεται μέσω του στρώμα διάχυσης αερίου ανόδου (AGDL) για να φτάσει στο στρώμα καταλύτη ανόδου (ACL). Η ημιαντίδραση ισορροπίας της οξείδωσης μεθανόλης στο στρώμα καταλύτη ανόδου ACL είναι:



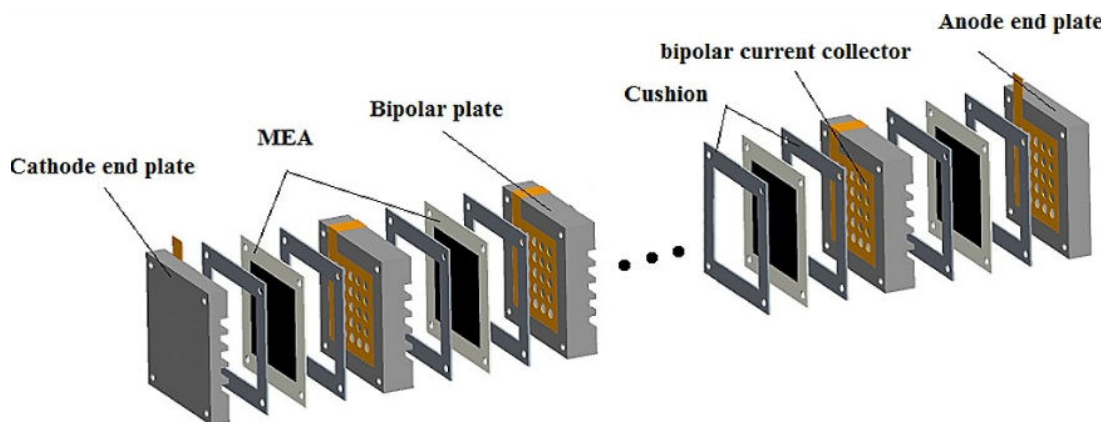
Κατά τη λειτουργία της κυψέλης, σύμφωνα με την η εξ. (8) παράγει διοξείδιο του άνθρακα, πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Τα παραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω του υποστηρίγματος άνθρακα για να φτάσουν στο στρώμα διάχυσης αερίου ανόδου (AGDL) και στον συλλέκτη ρεύματος ανόδου. Τα παραγόμενα πρωτόνια μεταφέρονται μέσω της ιονομερούς φάσης στη μεμβράνη και έπειτα στο στρώμα καταλύτη ανόδου (ACL). Σημειώστε ότι σε όλη αυτή την ανασκόπηση, η μεμβράνη ηλεκτρολυτών αναφέρεται στη μεμβράνη Nafion. Η μεμβράνη είναι αδιαπέραστη από τα ηλεκτρόνια και τα αέρια είδη. Στην κάθοδο, ο αέρας διαχέεται μέσω του στρώματος διάχυσης αερίου καθόδου (CGDL) στο στρώμα καταλύτη καθόδου (CCL), όπου το οξυγόνο ανάγεται σε θερμότητα και νερό παρουσία ηλεκτρονίων και πρωτονίων. Η αντίδραση ισορροπίας μισών κυττάρων στο στρώμα καταλύτη καθόδου (CCL) είναι:



Η συνολική αντίδραση που γίνεται σε μια κυψέλη καυσίμου DMFC είναι:

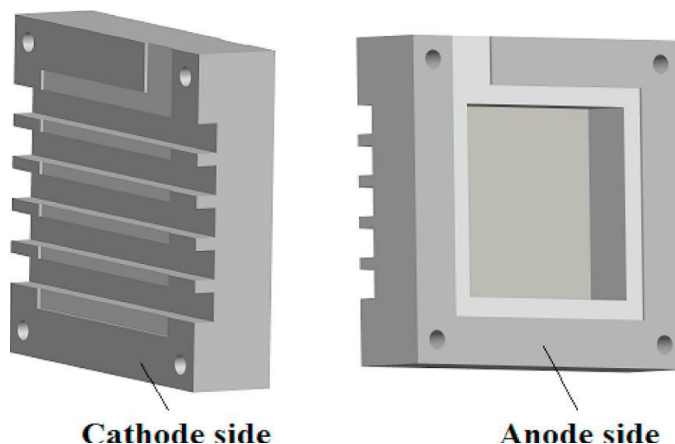


Η δομή του προτεινόμενου διπολικού παθητικού stack DMFC φαίνεται στο Σχ. 15.



Σχήμα 15: Δομή stack κυψελών καυσίμου DMFC(20)

Από το Σχ. 15, μπορεί να φανεί ότι αυτή η δομή μπορεί εύκολα να συναρμολογήσει πολλαπλά κελιά μαζί σε ένα stackDMFC. Αυτή η δομή αποτελείται κυρίως από διπολικές πλάκες, συλλέκτες διπολικού ρεύματος και συγκροτήματα ηλεκτροδίων μεμβράνης (MEA). Η δομή της διπολικής πλάκας φαίνεται στο Σχ. 16 .



Σχήμα 16:Απεικόνιση διπολικής πλάκας(20)

Στην πλευρά της ανόδου, κατασκευάζεται ένα τετράγωνο αυλάκι ως δεξαμενή διαλύματος μεθανόλης. Στην πλευρά της καθόδου, κατασκευάζονται πέντε μοτίβα ροής παράλληλου σχήματος για να οδηγήσουν το οξυγόνο από τον αέρα στην πλευρά της καθόδου. Δύο αυλακώσεις βάθους 300 m κατασκευάζονται και στις δύο πλευρές της διπολικής πλάκας, αντίστοιχα. Κάθε πλευρά της ανόδου έχει μια τρύπα τροφοδοσίας για την έγχυση μεθανόλης.

3.2.2 Βασικά χαρακτηριστικά κυψελών καυσίμου DMFC

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν τα βασικά χαρακτηριστικά μιας κυψέλης καυσίμου DMFC. Ο πίνακας 11 παρουσιάζει τα βασικά χαρακτηριστικά λειτουργίας μια κυψέλης καυσίμου DMFC, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που αυτές παρουσιάζουν.

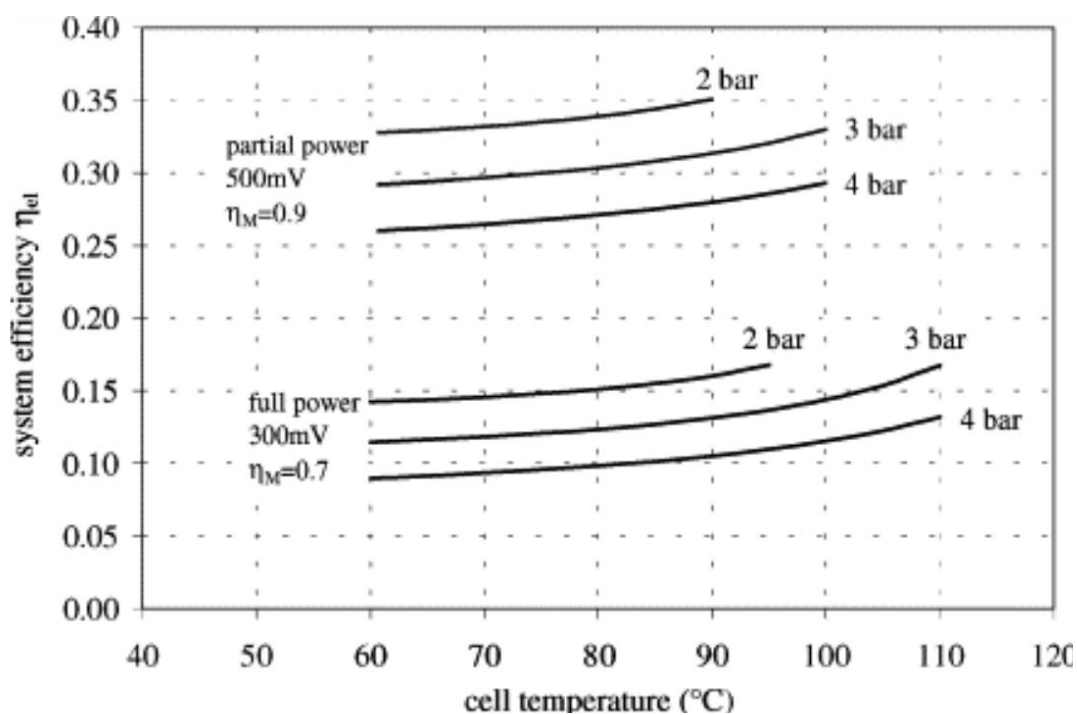
Πίνακας 11:Βασικά χαρακτηριστικά λειτουργίας μια τυπικής κυψέλης καυσίμου DMFC(21)

Τύπος	DMFC
Αντιπροσωπευτικός ηλεκτρολύτης	Nafion μεμβράνη
Καύσιμο	CH ₃ OH
Αποδοτικότητα (%)	~40
Εύρος θερμοκρασίας (°C)	60–200

Τάση κυψέλης (V)	0.2–0.4
Ισχύς (kW)	0.001–100
Πλεονέκτημα	<ul style="list-style-type: none"> • Δεν χρειάζεται αναμόρφωση καυσίμου • Εύκολη αποθήκευση καυσίμου
Μειονέκτημα	<ul style="list-style-type: none"> • Εύκολη δηλητηρίαση του καταλύτη. • Χαμηλή ενέργεια

Απόδοση συστήματος

Η απόδοση ενός συστήματος DMFC φαίνεται πως συμπεριφέρεται σε διαφορετικές τιμές ηλεκτρικής τάσης, θερμοκρασίας και πίεσης στην κάθοδο του συστήματος στο σχήμα 17.

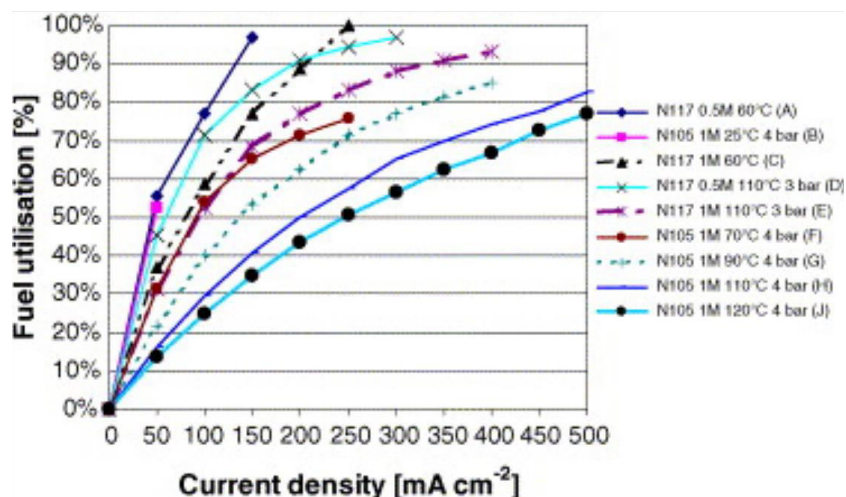


Σχήμα 17: Απόδοση ενός συστήματος DMFC(22)

Μπορεί να επιτευχθεί μέγιστη απόδοση συστήματος 35% για το εύρος μερικής ισχύος εάν η πίεση της καθόδου ρυθμιστεί στα 2 bar και η θερμοκρασία λειτουργίας στους 90 $^{\circ}\text{C}$.

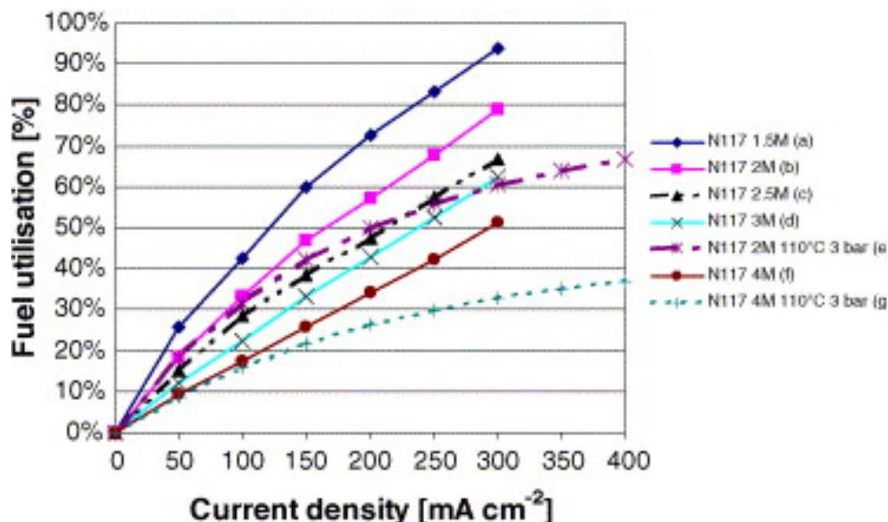
Αξιοποίηση καυσίμου

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η αξιοποίηση του καυσίμου μεθανόλης σε κυψέλες καυσίμου DMFC σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Πιο συγκεκριμένα στο σχήμα 18 παρουσιάζονται οι καμπύλες αξιοποίησης καυσίμου για διαφορετικές DMFC σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις με συγκέντρωση μεθανόλης έως 1 M.



Σχήμα 18: Καμπύλες αξιοποίησης καυσίμου σε DMFCs(23)

Το σχήμα 19 παρουσιάζει την επίδραση της συγκέντρωσης μεθανόλης στη διεύθυνση μεθανόλης στην κυψέλη με συγκεντρώσεις μεθανόλης στην άνοδο πάνω από 1 M. Οι περισσότερες από τις λειτουργούσες κυψέλες δεν φθάνουν καν σε κατανάλωση καυσίμου 80%.



Σχήμα 19: Καμπύλες αξιοποίησης καυσίμου σε συγκεντρώσεις μεθανόλης από 1,5 M έως 4M σε DMFCs(23)

Σχεδίαση

Μια τυπική περιγραφή σχεδίασης stackκυψελών καυσίμου DMFC παρουσιάζεται στον πίνακα 12

Πίνακας 12: Γεωμετρικές συνθήκες stackDMFC(24)

Περιγραφή	Τιμή
Πάχος στρώματος υποστήριξηςανόδου	190 μm
Πάχος στρώματος καταλύτη ανόδου	100 μm
Πάχος μεμβράνης	127 μm
Πάχος στρώματος καταλύτη καθόδου	50 μm
Πάχος στρώματος υποστήριξηςκαθόδου	235 μm
Περιοχή αντίδρασης	120 cm^2
Εξωτερικήπεριοχή	758.7 cm^2
Ισχύωνπυκνότητα	1333.33 A m^{-2}
Αριθμός κυψελών	65

Παραγωγή ενέργειας σε συνάρτηση με το καύσιμο μεθανόλης

Στην μελέτη που εξετάζει την εξάρτηση καυσίμου με την ενεργεία που παράγεται από ένα σύστημα DMFC σχεδιάζεται ένα σύστημα DMFC παραγωγής ισχύος 5,29 W (watt) που είναι κατάλληλο για κινητές εφαρμογές και είναι μια σχεδίαση που αφορά μια εργαστηριακή μελέτη. Στον πίνακα 13 παρουσιάζονται οι βασικές παράμετροι λειτουργίας της εφαρμογής αυτής. Ενώ στον πίνακα 14 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της εργαστηριακής έρευνας αυτής σε σχέση με την κατανάλωση καυσίμου μεθανόλης.

Πίνακας 13:Βασικά στοιχεία λειτουργίας του συστήματος DMFC παραγόμενης ισχύος 5,29 W(watt)(25)

Παράμετρος	Τιμή
Έξοδος ισχύος	5.29 W
Έξοδοςρεύματος	1400 mA
Πυκνότητα ισχύος	41.35 mWcm^{-2}
Συνολική περιοχή αντίδρασης	128 cm^2
Ενεργή περιοχή μιας κυψέλης	8 cm^2 (2.83 cm \times 2.83 cm)
Αριθμός κυψελών	16
Όγκος συστήματος	334.60 cm^3

Πίνακας 14: Κατανάλωση καυσίμου μεθανόλης του συστήματος DMFC παραγόμενης ισχύος 5.29 W(25)

Παράμετρος	Τιμή
Τροφοδοσία διαλύματος μεθανόλης (mg)	1058.0
Δέσμευση αέρα (150% αέρας πρόσβασης) (mg)	263.3
Τροφοδοσία οξυγόνου (mg)	55.3
Παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα (mg)	18.5

3.2.3 Κόστος παραγωγής DMFC

Για να επιτευχθεί ανταγωνιστικότητα στην εμπορευματοποίηση, το κόστος κατασκευής και κατανάλωσης ενέργειας του DMFC αποτελεί βασικό στόχο για κάθε κατασκευαστή. Το κόστος στο τέλος θα επηρεάσει την τιμή για τον τελικό χρήστη. Ένα από τα μεγαλύτερα εμπόδια για την εμπορευματοποίηση των DMFC είναι η απαίτηση σημαντικής ποσότητας καταλυτών πλατίνας για την επίτευξη αποδεκτής πυκνότητας ισχύος. Υιοθετήθηκαν δύο προσεγγίσεις προκειμένου να μειωθεί το κόστος των καταλυτών των κυψελών καυσίμου: η διερεύνηση μη ευγενών καταλυτών και η μείωση της φόρτωσης Pt. Όσον αφορά την προσέγγιση που χρησιμοποιεί μη ευγενείς καταλύτες, αρκετοί υποψήφιοι, όπως χαλκογονίδια μετάλλων μεταπτώσεως, οξείδια μετάλλων μεταπτώσεως και θερμικά επεξεργασμένοι μακρόκυκλοι κ.λπ., έχουν προταθεί όλα αυτά τα χρόνια για τα DMFC. Ωστόσο, οι δραστηριότητές τους είναι πολύ χαμηλές για να είναι εναλλακτικές της πλατίνας.(26)

Η κυψέλη καυσίμου SFC, μια από τις εταιρείες που εφαρμόζουν φορητές κυψέλες καυσίμου μεθανόλης, παράγει DMFC σε τιμές που κυμαίνονται από περίπου 2496–6666 £. Η ισχύς εξόδου σε αυτά τα συστήματα ποικίλλει μεταξύ 25 και 90 W με δεξαμενές μεθανόλης μεταξύ 5 και 28 L. Αυτή η εταιρεία διαθέτει DMFC τόσο προσανατολισμένους στον καταναλωτή όσο και στρατιωτικούς και βιομηχανικούς σκοπούς.(27)

Σε μια εργαστηριακή εφαρμογή που πραγματοποίησε κατασκευή DMFC ισχύος 200W (watt)πραγματοποιήθηκε οικονομική εκτίμηση κόστους με βάση τα υλικά που δαπανήθηκαν για την εφαρμογή αυτή και παρουσιάζονται στον πίνακα 15.

Πίνακας 15: Εκτίμηση κόστους για stack που παράγεται σε μικρή κλίμακα (αναφέρεται σε εργαστηριακό stack DMFC 10 κυψελών, ενεργή περιοχή 100 cm², ισχύς εξόδου 200 W)(28)

	Εξάρτημα	Κόστος(€)
MEA		
Καταλύτες	Άνοδος 50% Pt-Ru/Χμαύρος	€251
	Κάθοδος 30% Pt/C μαύρος	€169

Μεμβράνη	FUMATECHF1850	€71
	GDL	€160
	Εξαρτήματα stack	
	Διπολικές πλάκες	€680
	Πλάκες σύσφιξης	€413
	Συλλέκτες ρεύματος	€640
	Κατασκευή MEA/Κατασκευή διπολικών πλακών	€400
	Συναρμολόγηση και εξαρτήματα stack	€100
	Σύνολο	€2884

3.2.4 Περιπτώσεις εμπορικών εφαρμογών DMFC

3.2.4.1 Ensolsystems

Η EnsolSystems είναι ένας περήφανος ενσωματωτής των κυψελών καυσίμου OorjaDirectMethanol που λειτουργούν ως φορτιστής μπαταρίας για μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Τέλεια ως η κύρια πηγή ενέργειας για απομακρυσμένες τοποθεσίες ή σε συνδυασμό με ηλιακή ενέργεια σε ένα υβριδικό σύστημα, αυτές οι κυψέλες καυσίμου υψηλής απόδοσης παρέχουν εκτεταμένη αυτονομία με ελάχιστη μόνο ετήσια συντήρηση. Το Oorja μπορεί επίσης να χρησιμοποιήσει διάφορες συγκεντρώσεις εμπορικής ποιότητας μεθανόλης, καθιστώντας το την πιο ευέλικτη πλατφόρμα κυψελών καυσίμου μεθανόλης στην αγορά σήμερα.

Με βελτιωμένη παραγωγικότητα, αυξημένη απόδοση, μειωμένο κόστος λειτουργίας και μια καθαρή και ασφαλή λύση τροφοδοσίας καυσίμου, αυτή η κυψέλη καυσίμου προσφέρει συνήθως έγκαιρη απόδοση της επένδυσης ενώ παρέχει πλήρη ανεξαρτησία του δικτύου. Διατίθεται σε δύο μοντέλα με ισχύ εξόδου 1,5 kW και 2,5 kW.



Σχήμα 20:Λογότυποensolsystems(29)

3.2.4.2 CMTC

Η Oorja ηγείται της ανάπτυξης και της εμπορευματοποίησης υπερασύγχρονων λύσεων ισχύος DirectMethanolFuelCell (DMFC). Οι κυψέλες καυσίμου της Oorja που χρησιμοποιούν ευρέως διαθέσιμη υγρή μεθανόλη που παράγεται από διάφορες πηγές, συμπεριλαμβανομένων των ανανεώσιμων πηγών, έχουν σχεδιαστεί για να αντιμετωπίζουν τις παγκόσμιες προκλήσεις του αυξανόμενου ενεργειακού κόστους, της ενεργειακής ασφάλειας και της ποιότητας του περιβάλλοντος. Οι εξαιρετικά ισχυρές λύσεις DMFC μας μεταμορφώνουν πολλές μεγάλες αγορές όπως η Logistics, η τηλεπικοινωνιακή υποδομή και η καταναλωμένη παραγωγή ενέργειας. Η Oorja τοποθετείται ως κορυφαίος παγκόσμιος προμηθευτής προηγμένων και προσιτών λύσεων ισχύος FuelCell σε συνεργασία με κορυφαίους παγκόσμιους στρατηγικούς εταίρους.



Σχήμα 21:Λογότυπο CMTC(30)

3.3 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)

Η κυψέλη καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC) έχει λάβει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια. Στον τομέα των κυψελών καυσίμου PEM υπάρχουν κυρίως δύο τύποι, κυψέλες καυσίμου PEM χαμηλής θερμοκρασίας (LTPEM) και κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας (HTPEM). Η πιο κοινή κυψέλη καυσίμου PEM είναι η LTPEM που λειτουργεί στους 50-80 ° C περίπου και απαιτεί καθαρή παροχή H₂. Οι κυψέλες καυσίμου HTPEM χρησιμοποιούν μεμβράνη PBI και μπορούν να λειτουργήσουν σε πολύ υψηλότερη θερμοκρασία 125–200 ° C.

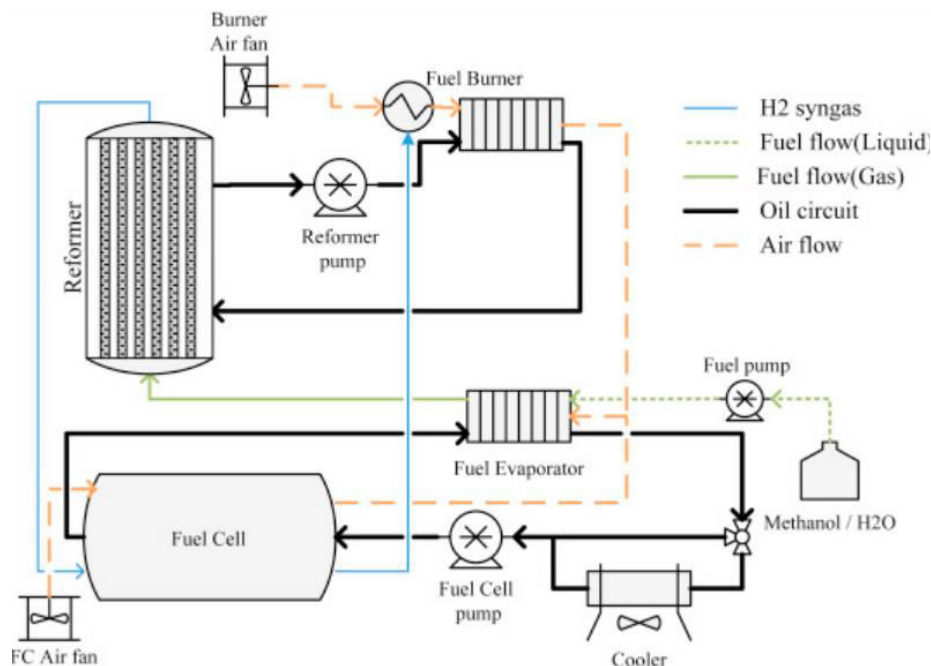
Οι κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας PEM (HTPEM) έχουν δείξει σταθερά αποτελέσματα σε υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και είναι σε θέση να ανεχτούν ακαθαρσίες στην τροφοδοσία αερίου, όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και μεθανόλη (CH₃OH), δεν χρειάζονται διαχείριση υγρασίας και έχουν διάρκεια ζωής 20.000 ώρες. Αυτό ανοίγει για τη δυνατότητα χρήσης αναμορφωμένου αερίου χωρίς τη χρήση διαδικασιών καθαρισμού H₂, αλλά, ωστόσο, αυξάνει την πολυπλοκότητα του συστήματος, προσθέτοντας πρόσθετα συστατικά όπως εναλλάκτες θερμότητας, εξατμιστές και χημικούς αντιδραστήρες.

Για να αποφευχθεί το υδρογόνο υπό υψηλή πίεση, το εξεταζόμενο σύστημα χρησιμοποιεί μεθανόλη ως κύριο καύσιμο. Η μεθανόλη είναι ένας εξαιρετικός φορέας υδρογόνου για αναμόρφωση ατμού (SR) λόγω της υψηλής αναλογίας υδρογόνου προς άνθρακα (4: 1), του χαμηλού σημείου βρασμού και της διαθεσιμότητας. Η μεθανόλη μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμους πόρους μειώνοντας έτσι την παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου.

Τα PEMFC είναι μακράν η πιο ελπιδοφόρα τεχνολογία κυψελών καυσίμου λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, του χαμηλού θορύβου, της δυνατότητας γρήγορης εκκίνησης, της ελαφριάς μάζας και της υψηλής πυκνότητας ισχύος. Τα PEMFC έχουν αναπτυχθεί για χρήση σε μικρές καταναεμημένες γεννήτριες ισχύος σε νοσοκομεία, ξενοδοχεία και κτίρια γραφείων λόγω του συμπαγούς σχεδιασμού τους (1 kW – 5 MW). Η πιο σημαντική και δυνητικά μεγάλης κλίμακας εφαρμογή των PEMFC είναι στις μεταφορές όπως σε λεωφορεία, αυτοκίνητα και μοτοσικλέτες λόγω των αυξανόμενων τιμών ορυκτών καυσίμων που προκαλούνται από την περιορισμένη διαθεσιμότητα ορυκτών καυσίμων και αυστηρότερων νομοθεσιών από πολλές χώρες σε όλο τον κόσμο για μείωση της έντασης του άνθρακα στις μεταφορές (5–500 kW)

3.3.1 Σύστημα κυψέλης καυσίμου PEM με αναμόρφωση μεθανόλης προς παραγωγή υδρογόνου

Τα κυριότερα συστήματα ενός τροφοδοτούμενου με καύσιμο μεθανόλης ,σε κυψέλες καυσίμου PEM, αποτελείται από τον καυστήρα ,τον εξατμιστή ,τον αναμορφωτή και την κυψέλη καυσίμου .Το ίδιο μοντέλο συστήματος έχει σχεδιαστεί και σε αυτήν την εργασία με τα τέσσερα αυτά κύρια στοιχεία. Αυτό το σύστημα χρησιμοποιεί ένα θερμικό λάδι για τη μεταφορά θερμότητας στο σύστημα. Στην κύρια διαμόρφωση λειτουργίας, το σύστημα συνδέεται με δύο κυκλώματα λαδιού. ένα με τον καυστήρα και τον αναμορφωτή και ένα με την κυψέλη καυσίμου και τον εξατμιστή. Αυτά τα δύο κυκλώματα διαχωρίζονται λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας περίπου 160 ° C στο κύκλωμα κυψελών καυσίμου και περίπου 260 ° C στο κύκλωμα καυστήρα.

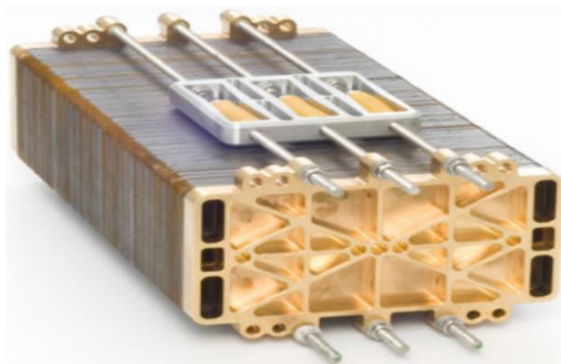


Σχήμα 22:Σχηματική απεικόνιση συστήματος αναμόρφωσης μεθανόλης εντοιχισμένο με κυψέλες καυσίμου PEM(31)

Το πρώτο κύκλωμα λαδιού είναι ο καυστήρας και ο αναμορφωτής. Ο καυστήρας μεταφέρει καυτά καυσαέρια σε εναλλάκτη θερμότητας που θερμαίνει το λάδι. Το λάδι αντλείται μέσω του εναλλάκτη θερμότητας του καυστήρα και στη συνέχεια μεταφέρεται στον αναμορφωτή. Το δεύτερο κύκλωμα λαδιού προορίζεται για ψύξη στο stackκυψελών καυσίμου και είναι περίπου 160 ° C. Όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί, η περίσσεια θερμότητας χρησιμοποιείται για την εξάτμιση του καυσίμου εισόδου μεθανόλης/νερού πριν φτάσει στον μετασχηματιστή. Ο αντιδραστήρας αναμόρφωσης που εξετάστηκε σε αυτό το έργο έχει μέγεθος για κυψέλη καυσίμου 5 kW και χρησιμοποιεί καταλύτη μεταμόρφωσης με βάση το CuZn. Η διάταξη σχεδίασης φαίνεται στο Σχ. 22.

3.3.1.1 Κυψέλη καυσίμου

Το stack που διαμορφώθηκε σε αυτό το σύστημα είναι μια κυψέλη καυσίμου PEM υψηλής θερμοκρασίας 5 kW με 120 κελιά από την Serenergy, απεικονίζεται στο Σχ. 23 και έχει καθαρή ισχύ 6 kW σε καθαρό H₂ και 5 kW σε αναμορφωμένο αέριο.



Σχήμα 23: Τυπική κυψέλη καυσίμου(31)

Το βάρος είναι 20,5 kg και 227 × 148 × 453 mm σε διαστάσεις όπου κάθε κελί έχει ενεργό εμβαδόν 165 cm².

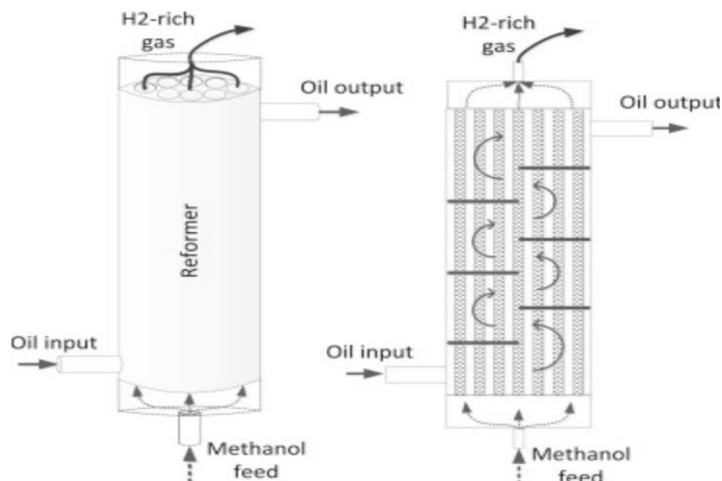
3.3.1.2 Εξατμιστής

Πριν το μείγμα μεθανόλης/νερού φτάσει στον αναμορφωτή, οδηγείται μέσω εναλλάκτη θερμότητας από ανοξείδωτο χάλυβα στον εξατμιστή για να γίνει η προεργασία του καυσίμου. Η εισροή θερμότητας σε αυτόν τον εξατμιστήρα παρέχεται από τον αέρα εξάτμισης, τον αέρα εξάτμισης από τον καυστήρα και το θερμαινόμενο λάδι από το κύκλωμα λαδιού.

3.3.1.3 Αναμορφωτής

Ο αναμορφωτής είναι ένας κυλινδρικός μεταλλικός σωλήνας ύψους περίπου 50 cm, γεμάτος με σφαιρίδια καταλύτη. Ο αναμορφωτής μετατρέπει το καύσιμο μεθανόλης σε υδρογόνο κατάλληλο για την τροφοδοσία μιας κυψέλης καυσίμου. Το εξωτερικό κέλυφος του αναμορφωτή καλύπτεται από ένα

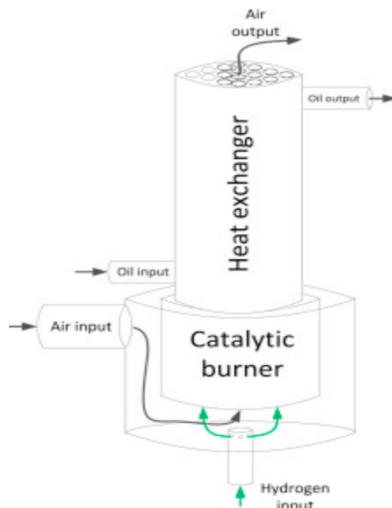
στρώμα απομόνωσης 5 cm και το καύσιμο μεθανόλης εισάγεται από τον πυθμένα. Ένα σκίτσο του αναμορφωτή φαίνεται στο Σχ. 24.



Σχήμα 24:Σχηματική αναπαράσταση του αναμορφωτή μεθανόλης(31)

3.3.1.4Καυστήρας

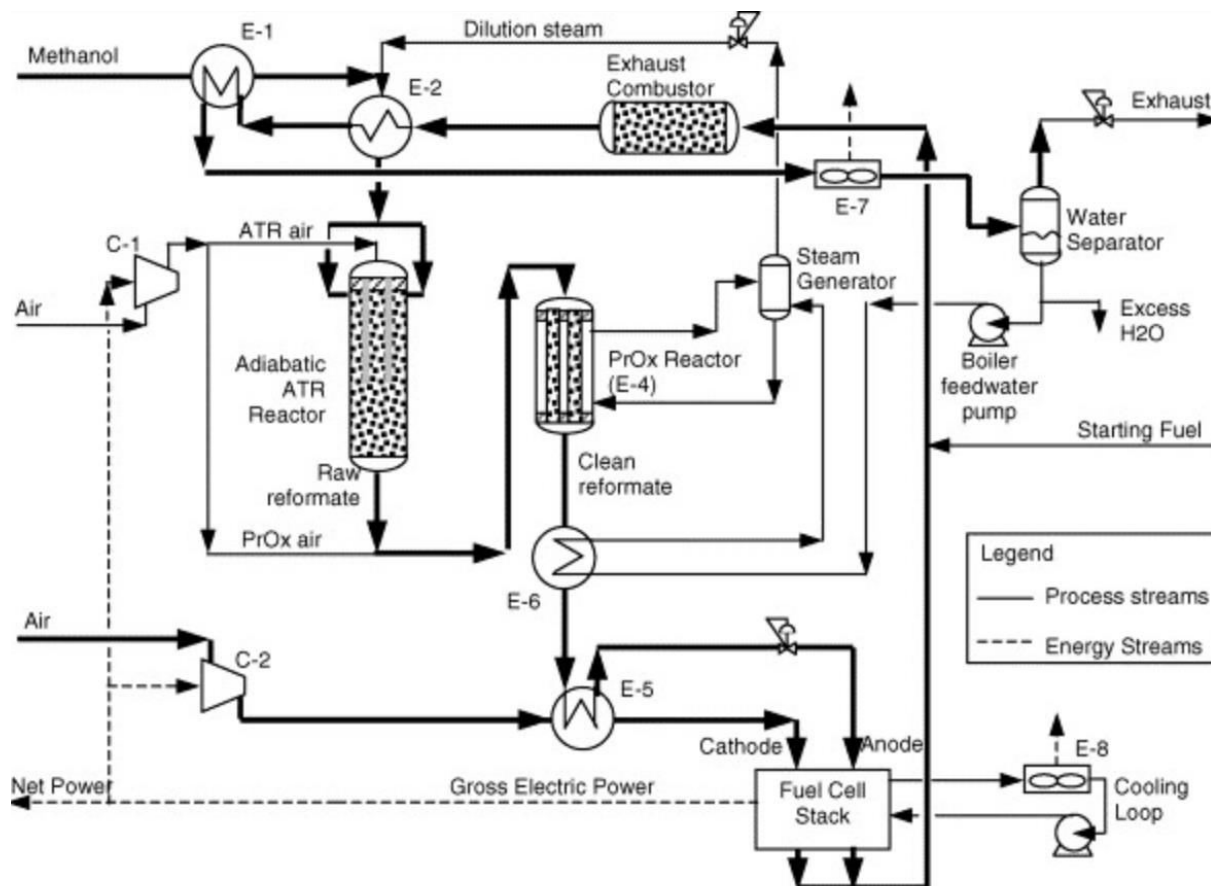
Ένας καυστήρας χρησιμοποιείται σε αυτό τέτοια συστήματα για να χρησιμοποιήσει τα αέρια απόβλητα ανόδου από την κυψέλη καυσίμου για να θερμάνει τη διαδικασία καταλυτικής αναμόρφωσης. Αυτό γίνεται κατευθύνοντας μια ροή υδρογόνου και αέρα μέσω του καταλύτη καυστήρα. Η αναλογία αέρα και υδρογόνου είναι πολύ σημαντική, γιατί σε περίπτωση χαμηλής ροής αέρα μπορεί να εμφανιστεί ενεργή φλόγα. Αυτό μπορεί να είναι επικίνδυνο και να δημιουργήσει ένα ασταθές σύστημα. Εάν η αναλογία αέρα είναι πολύ υψηλή, το υδρογόνο δεν θα αντιδράσει και ο καυστήρας θα κρυώσει. Ένα σκίτσο του καυστήρα που χρησιμοποιείται σε τέτοιες εφαρμογές φαίνεται στο Σχ. 25.



Σχήμα 25:Απεικόνιση του καυστήρα (31)

3.3.2 Βασικά τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου PEM

Στην ενότητα αυτή θα αναδείξουμε τα κυρία τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά που έχουν οι κυψέλες καυσίμων PEM. Η ερευνά που παρουσιάζονται τα παρακάτω δεδομένα λειτουργεί σύμφωνα με το διάγραμμα που απεικονίζεται στο σχήμα 26.



Σχήμα 26: Απεικόνιση παραγωγής ενέργειας από κυψέλη καυσίμου με αναμόρφωση μεθανόλης (32)

Στον πίνακα 16 που ακολουθεί εξετάζεται ένα σύστημα που έχει παραγωγική δυνατότητα 50 kW (kilo-Watt=1000 Watt) το οποίο χρησιμοποιεί το ίδιο σύστημα παράγωγης ηλεκτρικής ενέργειας, που τροφοδοτείται με καύσιμο μεθανόλης και περιέχει τον αντιδραστήρα αυτόθερμης αναμόρφωσης (ATR), τον αντιδραστήρα καθαρισμού μονοξειδίου του άνθρακα (CO) ή αλλιώς αντιδραστήρα προτίμησης οξείδωσης (PROX), ένα σύστημα εναλλακτών θερμότητας, ένα καυστήρα και φυσικά κυψέλες καυσίμου τύπου PEM. Τα αποτελέσματα του πίνακα αυτού αναδεικνύουν την συνολική απόδοση ενός τέτοιου συστήματος καθώς και το πόσο καύσιμο μεθανόλης χρειάζεται για να αποδώσει 50 kW.

Πίνακας 16:Παράμετροι λειτουργίας και σχεδιασμού των εξαρτημάτων του αντιδραστήρα αναμόρφωσης , του αντιδραστήρα καθαρισμού και της κυψέλης καυσίμου (32)

Ρυθμοί ροής (g mol/h)	
MeOHστον αντ. αναμόρφωσης	570.0
Παράμετροι στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης	
Θερμοκρασία τροφοδοσίας (°C)	200.0
Μέγιστη θερμοκρασία (°C)	325
Πίεση (bar)	3.0
Διάμετρος αντιδραστήρα (cm)	7.6
Μήκος αντιδραστήρα (m)	2.00
Μετατροπή μεθανόλης (%)	97.7
Μερική πίεση εξόδου H ₂ (bar)	1.88
Παράμετροι αντιδραστήρα PrOx (Αντιδραστήρας προτίμησης οξείδωσης)	
Πίεση (bar)	3.0
Θερμοκρασία (°C)	~200
Παράμετροι κυψελών καυσίμου (fuelcells)	
Πίεσηλειτουργίας (bar)	1.1
Τάση κυψέλης	0.75
LHV αποδοτικότητα (%)	60
Αξιοποίηση H ₂ (%)	85
Μικτή ενέργεια(MJ/h)	187.9
Καθαρή ενέργεια(MJ/h)	183.8
Συνολική απόδοση συστήματος (LHVbasis) (%)	50.3

Ο πίνακας αναδεικνύει ότι από 570g-mol(≈23,07 λίτρα)/h μπορεί να παραχθεί ενεργεία 183,8 MJ(≈51,05kilowatt)/h .Επίσης παρουσιάζει ότι οι κυψέλες καυσίμου PEM παρουσιάζουν αποδοτικότητα 60% ενώ η συνολική αποδοτικότητα του συστήματος είναι 50,3% .

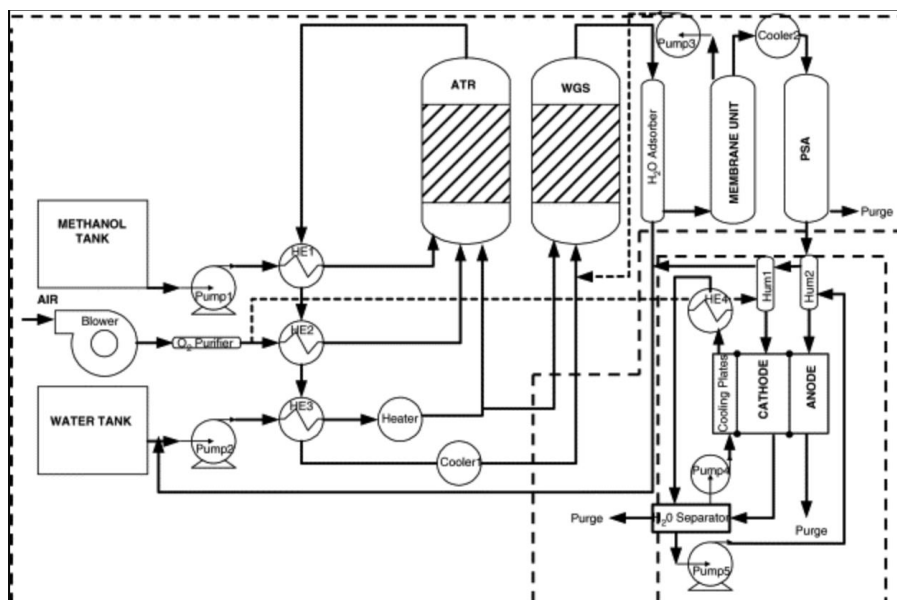
3.3.2.1Οικονομικό κόστος ενός συστήματος κυψελών καυσίμου PEM με αναμόρφωση μεθανόληςπρος παραγωγή υδρογόνου ως καύσιμο και σχεδιαστικά χαρακτηριστικά των κυψελών καυσίμου PEM

Στην ενότητα αυτή αναλύεται το οικονομικόκόστος μιας συστοιχίας που μετατρέπει την μεθανόλη σε υδρογόνο και την τροφοδοτεί σε κυψέλες καυσίμου PEM για την παράγωση ηλεκτρικής ενέργειας 5 kW. Στον πίνακα 17 παρουσιάζονται τα κύρια σχεδιαστικά και τεχνικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου που εξετάζεται.

Πίνακας 17:Χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου PEM(33)

Έξοδος ισχύος (kW)	5
Τάση για μια κυψέλη καυσίμου(V)	0.7
Ρεύμα (A)	225
Πυκνότητα ισχύος (mW cm^{-2})	660
Πυκνότητα ρεύματος(mA cm^{-2})	900
Αντίσταση μεμβράνης ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	0.05
Τύπος μεμβράνης	ETEK MEA Nafion 117
Πάχος μεμβράνης (μm)	200
Πάχος ηλεκτροδίου (μm)	260
Ενεργή επιφάνεια ($\text{cm}^2 \text{ cell}^{-1}$)	250
Μήκος × πλάτος	15.7 cm × 15.7 cm
Αριθμός κυψελών καυσίμου	30

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιεί το σύστημα 4 εναλλάκτες θερμότητας ένα αντιδραστήρα αυτόθερμης αναμόρφωσης (ATR),ένα συμπιεστή, ένας αντιδραστήρας μετατόπισης αερίου νερού (WGS), μια σωληνοειδής μονάδα κεραμικής μεμβράνης (TCM) , ένα σύστημα προσρόφησης ταλάντευσης πίεσης (PSA),καθαριστής αέρα,διαχωριστής νερού,αντλία τροφοδοσίας και την κυψέλη καυσίμου PEM. Στο σχήμα 27 παρουσιάζεται μια απλοποιημένη δομή της συστοιχίας που περιγράφεται.



Σχήμα 27: Αναπαράσταση παραγωγής ενέργειας από κυψέλη καυσίμου με αναμόρφωση μεθανόλης(33)

Στον πίνακα 18 παρουσιάζονται τα κύρια σχεδιαστικά στοιχεία των επιμέρους εξαρτημάτων.

Πίνακας 18:Σχεδιαστικά χαρακτηριστικά εξαρτημάτων της συστοιχίας(33)

No.	Αριθμός μονάδων	Όνομα	Παράμετροι
R-1	1	ATR	$V = 250 \text{ cm}^3, P = 3 \text{ bar}, T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$
R-2	1	WGS reactor	$V = 400 \text{ cm}^3, P = 5 \text{ bar}, T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$
M-1	1	TCM	$n = 1.5 \text{ nm}, P_1 = 5 \text{ bar}, P_2 = 1 \text{ bar}$
UP-1	1	Καθαριστής αέρα	$L = 15 \text{ cm}, D = 10 \text{ cm}$
UP-2	1	Διαχωριστής νερού	$L = 15 \text{ cm}, D = 10 \text{ cm}$
UP-3	1	PSA	$L = 25 \text{ cm}, D = 20 \text{ cm}, P = 6 \text{ bar}$
C-1	1	Συμπιεστής	$K = 0.09 \text{ kW}$
H-1	1	Εναλλάκτης θερμότητας	0.02 m^2
H-2	1	Εναλλάκτης θερμότητας	0.01 m^2
H-3	1	Εναλλάκτης θερμότητας	0.08 m^2
H-4	1	Εναλλάκτης θερμότητας	0.04 m^2
P-1	5	Αντλία τροφοδοσίας	-
S-1	30	Stackκυψελώνκαυσίμου	$A = 250 \text{ m}^2, P = 1 \text{ bar}, T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Στους πίνακες 19 και 20 που ακολουθούν αναλύονται τα κόστη των εξαρτημάτων και των υλικών που χρησιμοποιούνται στην κυψέλη καυσίμου. Πιο συγκεκριμένα στον πίνακα 19 εμφανίζονται τα κόστη των υλικών που χρειάζονται για μια κυψέλη καυσίμου PEM. Ενώ στον πίνακα 20 τα συνολικά κόστη του κάθε εξαρτήματος της συγκεκριμένης συστοιχίας.

Πίνακας 19:Κόστη εξαρτημάτων μια κυψέλης καυσίμου PEM(33)

Εξαρτήματα	Κόστος (US\$)
Nafion μεμβράνη	550 m^{-2}
Πλατίνα ($2\text{--}4 \text{ g m}^{-2}$)	$32\text{--}64 \text{ m}^{-2}$
Ηλεκτρόδιο (το μέγιστο 0.8 mmγια ένα κελί)	1423 m^{-2}
Διπολική πλάκα (το μέγιστο 4 mm)	1650 m^{-2}
Τελική πλάκα, βίδες, πλαστικό πλαίσιο	15.4 m^{-2}

Πίνακας 20:Κόστη εξαρτημάτων συστοιχίας κυψελών καυσίμου PEM με τροφοδοσία καυσίμου μεθανόλης(33)

Εξοπλισμός	Κόστος (US\$)
R-1	170
R-2	230
M-1	350
UP-1	20
UP-2	20
UP-3	55
C-1	320
H-1	400
H-2	400
H-3	400
H-4	400
P-1	106 × 5
<i>stack</i>	2500
Κόστος κατασκευής	5795

Συμφώνα με τα δεδομένα που παρουσιάζονται τα σημαντικότερα στοιχεία είναι ότι 5 kW κυψέλες καυσίμου PEM κοστίζουν 2500\$ δηλαδή 500\$ /kW ,ενώ τα επιμέρους στοιχεία της συστοιχίας κοστίζουν 3295 \$.

3.3.3 Περιπτώσεις εμπορικής εφαρμογής συστημάτων PEM με τροφοδοσία καυσίμου μεθανόλης που αναμορφώνεται προς παραγωγή υδρογόνου

Στην ενότητα αυτή θα παρουσιάσουμε κάποιες εταιρίες που παράγουν ενέργεια μέσω κυψελών καυσίμου που δέχονται ως καύσιμο την μεθανόλη. Οι εταιρίες αυτές απευθύνονται σε βιομηχανοποιημένες τεχνολογίες και όχι εργαστηριακές τεχνολογίες.

3.3.3.1 Palcan

Η Palcan είναι μια επιχείρηση υψηλής τεχνολογίας, η αποστολή της οποίας είναι να βοηθήσει στην προώθηση της οικονομίας του «υδρογόνου». Η Palcan παράγει, αξιόπιστα, προσιτά, συστήματα ισχύος για τη βιομηχανία μεταφορών που τροφοδοτούνται από «υδρογόνο» και όχι από βενζίνη ή ντίζελ. Η εκρηκτική ανάπτυξη της Κίνας είχε ως αποτέλεσμα περιβαλλοντικό κόστος και τώρα αναπτύσσονται γρήγορα οι περιβαλλοντικές στρατηγικές της Κίνας για καθαρότερο αέρα και νερό, στο οποίο ανήκει και το Palcan. Η Palcan είναι η πρώτη εταιρεία στην Κίνα που έλαβε έγκριση για τη δική της σχεδιασμένη κυψέλη καυσίμου με μεταμόρφωση μεθανόλης (MRFC), η οποία θα ενσωματωθεί σε οχήματα στόλου σε όλη την Κίνα από το 2020.

Ο Palcan έχει εμπλακεί στην κατασκευή κυψελών καυσίμου για πολλά χρόνια, αρχικά στον Καναδά, όπου μεγάλο μέρος της βιομηχανίας κυψελών καυσίμου άρχισε να εμπορεύεται. Από το 2016 η Palcan έκανε επιχειρηματικές κινήσεις στην Κίνα καθώς η Κίνα δεσμεύτηκε να υποστηρίξει μια κοινωνία υδρογόνου ενώ άλλες χώρες έμειναν ακίνητες. Η προνοητικότητα της Κίνας να δημιουργήσει μια διανομή μεθανόλης σε όλη την χώρα, ένα καύσιμο που περιέχει την υψηλότερη συγκέντρωση υδρογόνου, βοηθά να αναπτυχθεί το MRFC του Palcan. Τα οφέλη του MRFC περιλαμβάνουν: επέκταση της εμβέλειας ενός οχήματος, αυξάνουν τη διάρκεια ζωής των μπαταριών, μειώνουν το λειτουργικό κόστος και έχουν εκπομπή μόνο ζεστού νερού και μικρής ποσότητας CO₂.

Προς το παρόν, η Palcan ολοκληρώνει τις εγκαταστάσεις παραγωγής και έρευνας που βρίσκονται κοντά στη Σαγκάη. Αυτό το νέο συγκρότημα έχει συνολική επιφάνεια 60.000 m², με προγραμματισμένη κλίμακα παραγωγής 500.000 διαφόρων συστημάτων κυψελών καυσίμου. Με την ολοκλήρωση, η εγκατάσταση θα είναι η μεγαλύτερη εγκατάσταση παραγωγής κυψελών καυσίμου στην Ασία.



Σχήμα 28 :Λογότυπο εταιρίαςPalcan(34)

3.3.3.2 SerEnergy

Οι κυψέλες καυσίμου SerEnergy μετατρέπουν τη μεθανόλη σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς επιβλαβείς εκπομπές, χαμηλό θόρυβο, ανοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και δυνατότητες απομακρυσμένης παρακολούθησης και αυτοσυντήρησης. Το SerEnergy προσφέρει κλιμακούμενες λύσεις τόσο για εσωτερική όσο και για εξωτερική χρήση. Οι κυψέλες καυσίμου μεθανόλης SerEnergy διατίθενται σε μικρά συστήματα, που κυμαίνονται σε μέγεθος από 5 κιλοβάτ (kW) έως 15kW, μεγάλα συστήματα από 30kW έως 300kW και ως απεριόριστα παράλληλα συστήματα. Οι κυψέλες καυσίμου SerEnergy είναι μια ιδανική λύση για κρίσιμη τροφοδοσία και δημιουργία αντιγράφων ασφαλείας,για απομακρυσμένες τοποθεσίες εκτός δικτύου και για αναπτυσσόμενες και βοηθητικές ανάγκες ρεύματος.



Σχήμα 29 :Λογότυπο εταιρίας SerEnergy(35)

3.3.3.3 Element1

Το e1 είναι ο παγκόσμιος ηγέτης στην τεχνολογία μικρής έως μεσαίας κλίμακας μεθανόλης προς παράγωγή H_2 σε κυψέλες καυσίμου με λύσεις για σταθερές και κινητές εφαρμογές . Σταθμούς ανεφοδιασμού υδρογόνου (HRS) και στις γεννήτριες υδρογόνου οχημάτων (φορτηγά, τρένα και θαλάσσια σκάφη). Η εταιρεία διατηρεί εγκαταστάσεις ανάπτυξης και δοκιμών προϊόντων παγκόσμιας κλάσης στο Bend, του Oregon, στις Ηνωμένες Πολιτείες, με θυγατρική εταιρεία στο Jiaxing της Κίνας. Τα προϊόντα αναμόρφωσης της μεθανόλης του e1 είναι κλιμακούμενα, αξιόπιστα και προσιτά.

Τα προϊόντα του e1 είναι ενσωματωμένα με κυψέλες καυσίμου PEM που παρέχονται από την Ballard, Hydrogenics, Intelligent Energy, Nedstack, Horizon και σύντομα, PowerCell. Το e1 διαθέτει αρκετούς υφιστάμενους συνεργάτες άδειας που θα κινηθούν γρήγορα προς την κατασκευή και την εμπορευματοποίηση της τεχνολογίας μας στην Κίνα και τις ΗΠΑ.



Σχήμα 30 :Λογότυπο εταιρίας Element1(34)

3.3.3.4 BlueWorld

Η Blue World Technologies, με έδρα το Aalborg της Δανίας, είναι ένας προηγμένος προγραμματιστής και κατασκευαστής εξαρτημάτων και συστημάτων κυψελών καυσίμου μεθανόλης για χρήση σε εφαρμογές αυτοκινητοβιομηχανίας. Το αποτέλεσμα είναι ηλεκτρικά οχήματα με αυτονομία 1000 χλμ., 3 λεπτά ανεφοδιασμός καυσίμου με την υπάρχουσα υποδομή και μηδενικές επιβλαβείς εκπομπές.

Το αποκλειστικό καύσιμο για τα συστήματα Blue World είναι η μεθανόλη, η οποία είναι ένα απλό υγρό καύσιμο - ανανεώσιμο και οικονομικά αποδοτικό, το οποίο μπορεί να αποθηκευτεί για χρόνια και να μεταφερθεί σε όλο τον κόσμο σε αντίθεση με άλλες εναλλακτικές λύσεις.

Η Blue World Technologies επικεντρώνεται στην τεχνολογία PEM υψηλής θερμοκρασίας σε συνδυασμό με τη μεταμόρφωση μεθανόλης. Ο συνδυασμός εξασφαλίζει έναν απλό σχεδιασμό συστήματος με υψηλή απόδοση μετατροπής και συμμόρφωση με τις απαιτήσεις σχεδιασμού αυτοκινήτων. Η τελική

λύση είναι ένα όχημα με όλα τα οφέλη. μεγάλη αυτονομία, γρήγορος ανεφοδιασμός, μηδενικές επιβλαβείς εκπομπές και χαμηλό κόστος καυσίμου.



Σχήμα 31 : Λογότυπο εταιρίας Blueworld(34)

3.4 Σύγκριση των δυο τεχνολογιών κυψέλων καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) με αναμόρφωση μεθανόλης και απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC)

Στην ενότητα αυτή θα συγκριθούν μεταξύ τους οι δυο τεχνολογίες που παρουσιάστηκαν στην εργασία αυτή. Σκοπός της σύγκρισης είναι να βρεθούν τα σημεία υπεροχής κάθε τεχνολογίας. Στον πίνακα 21 απεικονίζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά κάθε μιας από τις τεχνολογίες με βάση την ερευνά που έχει πραγματοποιηθεί στις προηγούμενες ενότητες του κεφαλαίου αυτού.

Πίνακας 21: Σύγκριση βασικών χαρακτηριστικών των τεχνολογιών κυψελών καυσίμου με αναμόρφωση μεθανόλης (MRFC) και με απευθείας τροφοδοσία μεθανόλης (DMFC).

Χαρακτηριστικά	Τεχνολογία	
	MRFC	DMFC
Ισχύς	1kW – 5MW	0.001–100(kW)
Απόδοση συστήματος (%)	45-55	30-40
Εύρος θερμοκρασίας λειτουργίας(°C)	50-200	60-200
Τάση κυψέλης (V)	0.3-0.9 (στην εργασία αυτή 0.7)	0.2-0.4
Αξιοποίηση καυσίμου(%)	97	97

Απόδοση ενέργειας / καύσιμο μεθανόλης	2212,83 watt / λίτρο μεθανόλης	3957 watt/ λίτρο μεθανόλης
Ενέργεια / κόστος κατασκευής	0,9719 €/ watt	14,42€/ watt

Με βάση τα στοιχεία που έχουν συγκεντρωθεί στην εργασία αυτή μπορούν να βγουν ορισμένα συμπεράσματα για τις δυο τεχνολογίες που εξετάστηκαν. Η τεχνολογία MRFC υπερτερεί της DMFC στην δυνατότητα παραγωγής ενέργειας που είναι το πιο σημαντικό στοιχείο. Οι τεχνολογίες DMFC αποτελούν κυρίως τεχνολογίες που απευθύνονται σε μικρής κλίμακας εφαρμογές σε αντίθεση με την τεχνολογία MRFC που αποδίδει καλά σε μικρής, μεσαίας καθώς και σε μεγάλες κλίμακας εφαρμογές. Η απόδοση ενός συστήματος MRFC είναι αρκετά μεγαλύτερη έναντι ενός συστήματος DMFC. Και οι δυο τεχνολογίες έχουν υψηλή αξιοποίηση του καυσίμου μεθανόλης ($\approx 97\%$) και λειτουργούν σε ίδιες περίπου θερμοκρασίες και πιέσεις. Τα συστήματα MRFC παράγουν περισσότερη τάση σε σχέση με τα συστήματα DMFC. Ενώ οι τεχνολογίες DMFC χρειάζονται λιγότερο καύσιμο σε σχέση με τις τεχνολογίες MRFC παρ'όλα αυτά έχουν περιορισμένες δυνατότητες για μικρής κλίμακας παραγωγή ενέργειας. Το κόστος κατασκευής μιας συστοιχίας MRFC είναι πολύ μικρό σε σύγκριση με αυτό μιας συστοιχίας DMFC.

Οι τεχνολογίες MRFC υπερτερούν σε μεγάλο βαθμό στα περισσότερα χαρακτηριστικά τους όμως αυτό είναι λογικό διότι οι τεχνολογίες αυτές είναι ώριμες και βιομηχανοποιημένες σε μεγάλο βαθμό, ειδικά τα τελευταία χρόνια, σε αντίθεση με τις τεχνολογίες DMFC που ακόμα είναι σε πειραματικό στάδιο.

Οι τεχνολογίες MRFC αποτελούν ένα ελπιδοφόρο τομέα παραγωγής εναλλακτικής ενέργειας η οποία είναι φιλική προς το περιβάλλον και χρησιμοποιείται ήδη σε κάποιους τομείς από εταιρίες που υποστηρίζουν ότι, εκτός από περιβαλλοντικό όφελος παρουσιάζουν και οικονομικό όφελος σε σχέση με άλλες συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας.

Κεφάλαιο 4

Κεφάλαιο 4: Χρήση της Μεθανόλης ως προσθετικό καυσίμων σε κινητήρες εσωτερικής καύσης.

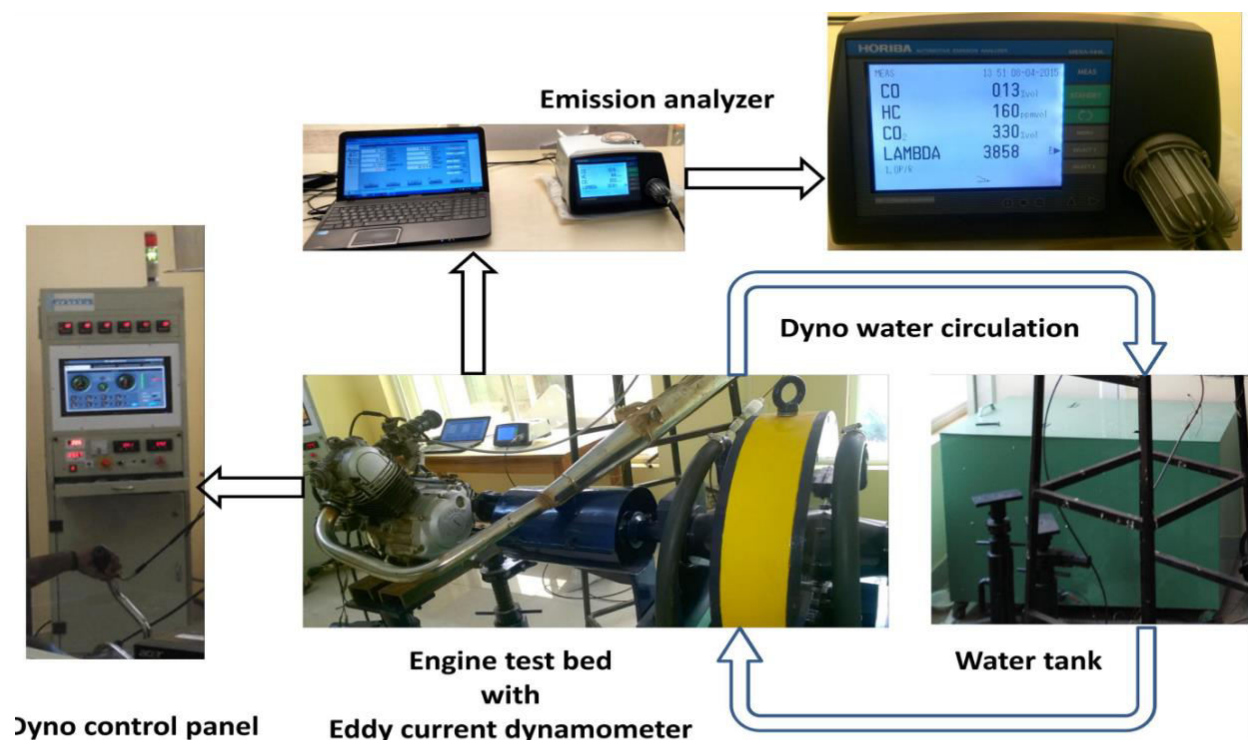
Τα περιβαλλοντικά ζητήματα που προκαλούνται από τις εκτεταμένες ανθρώπινες δραστηριότητες ευθύνονται για την υπερθέρμανση του πλανήτη. Από τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί μια τέτοια ανησυχητική κατάσταση και έχουν ληφθεί επίσης κάποια προληπτικά μέτρα για τη μείωση αυτού του κινδύνου. Οι εκπομπές ρύπων αυτοκινήτων θεωρείται ένα τέτοιο μείζον ζήτημα, το οποίο χρήζει άμεσης προσοχής. Αν και το επίπεδο απειλής λόγω των υπερβολικών εκπομπών από έναν ολοένα αυξανόμενο αριθμό αυτοκινήτων είναι ξεκάθαρο, είναι σχεδόν αδύνατο να μειωθούν οι αριθμοί των οχημάτων λόγω της σημασίας τους για την καθημερινή ζωή. Ως εκ τούτου, οι κατασκευαστές κινητήρων ξεκίνησαν ορισμένα βήματα για τη βελτίωση της απόδοσης και των εκπομπών του κινητήρα προκειμένου να συμμορφωθούν με τους περιορισμούς που έχουν τεθεί από διάφορες κρατικές υπηρεσίες για τις εκπομπές NO_x (οξειδία του αζώτου), UHC (Άκαυτοι Υδρογονάνθρακες) και PM (αιωρούμενα σωματίδια). Αυτό δίνει κίνητρο για τη συνεχή έρευνα για τη μείωση των εκπομπών χωρίς να διακυβεύεται η απόδοση του κινητήρα και επίσης χωρίς να αυξηθεί το κόστος κατασκευής. Η αντικατάσταση των αλκοολούχων καυσίμων με τα υπάρχοντα ορυκτά καύσιμα είναι ένα τέτοιο αξιόπαινο βήμα που έχει ξεκινήσει τα τελευταία χρόνια. Η μεθανόλη είναι ένα τέτοιο απλό αλκοολικό συστατικό για μικτά καύσιμα, το οποίο μπορεί να αντικαταστήσει τα παραδοσιακά ορυκτά καύσιμα για καλύτερη απόδοση και μειωμένες εκπομπές. Αυτή η έρευνα είναι μια προσπάθεια να δικαιολογήσει το μείγμα μεθανόλης-βενζίνης καθώς και μείγματα diesel-μεθανόλης ως εναλλακτικό καύσιμο και την επακόλουθη επίδρασή του στην απόδοση του κινητήρα και τις εκπομπές ρύπων που εκλύει αυτός. Χώρες με σοβαρό ατμοσφαιρικό πρόβλημα ήδη έχουν υιοθετήσει τέτοιου είδους καύσιμα στην προσπάθεια να μειώσουν την ατμοσφαιρική επίπτωση των ρύπων ενός κινητήρα εσωτερικής καύσης. Τέτοιες χώρες είναι η Κίνα και Ινδία που προσπαθούν να βελτιώσουν την ποιότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. (36)

4.1 Απόδοση καυσίμου κινητήρα για μείγματα καυσίμου μεθανόλης με βενζίνη και diesel

4.1.1 Μείγματα μεθανόλης-βενζίνης

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιείται ένας τετράχρονος κινητήρας βενζίνης. Τοποθετείται σε μια βάση δοκιμής κινητήρα γενικής χρήσης. Ο κινητήρας συνδέεται με ένα δυναμόμετρο χρησιμοποιώντας έναν άξονα. Ο άξονας είναι εύκαμπτος και μπορεί να διατηρήσει τη γωνιακή ροπή συστροφής. Το

δυναμόμετρο υποστηρίζεται με πίνακα ελέγχου που βασίζεται σε υπολογιστή. Ο τελευταίος, συλλέγει τα δεδομένα απόδοσης καυσίμου και κινητήρα καθώς και τους ρύπους από την εξάτμιση και τα αποθηκεύει στον υπολογιστή. Το κύκλωμα αυτό παρουσιάζεται στο σχήμα 32.

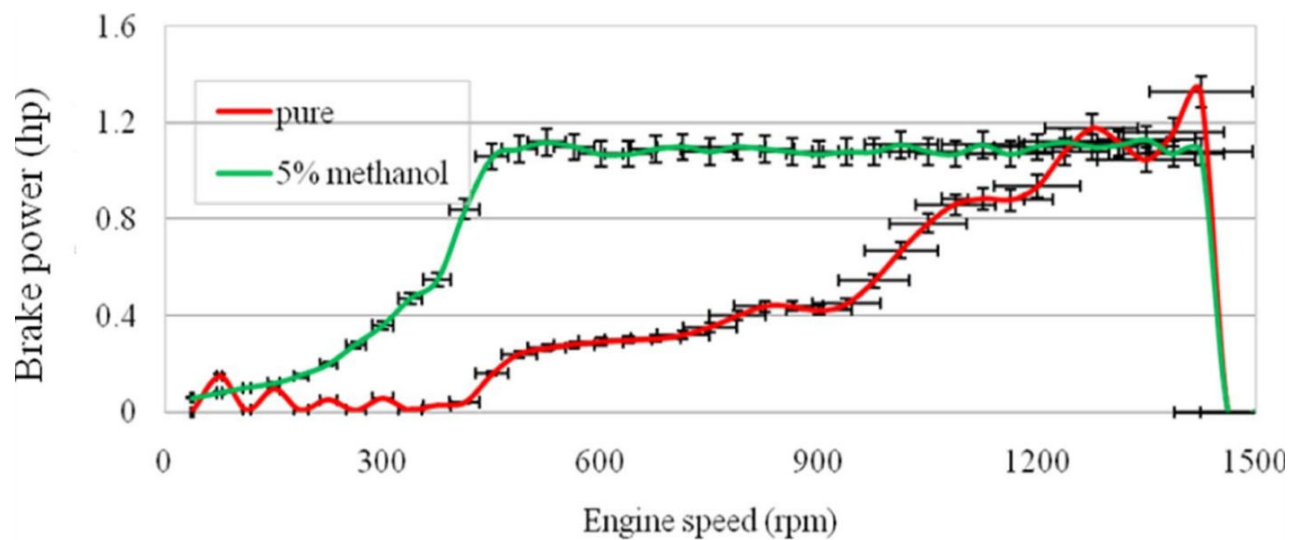


Σχήμα 32 : Απεικόνιση της πειραματικής συστοιχίας του κινητήρα και του συστήματος μέτρησης αποτελεσμάτων(36)

Τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν στην έρευνα αυτή είναι καθαρή βενζίνη (pure), μείγμα μεθανόλης 5% και 95% βενζίνης (B5), μείγμα μεθανόλης 10% και 90% βενζίνης (B10), καθώς και μείγμα μεθανόλης 15% και 85% βενζίνης (B15).

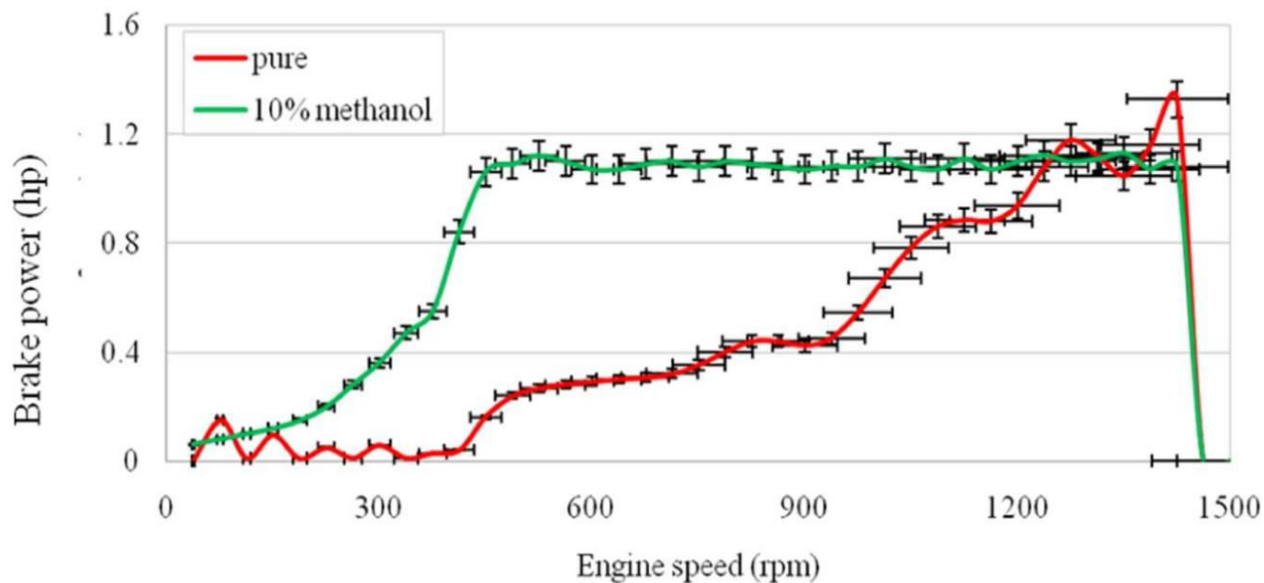
Breakpower: Ως Breakpower αναφέρεται η πραγματική διαθέσιμη ισχύς στον άξονα εξόδου στον στροφαλοφόρο άξονα ενός κινητήρα εσωτερικής καύσης.

Στο σχήμα 33 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της απόδοσης του κινητήρα σε ισχύ σύμφωνα με το πείραμα που έγινε στην μελέτη αυτή. Πιο αναλυτικά συγκρίνει και τρία καύσιμα που είναι αποτέλεσμα ανάμειξης βενζίνης και μεθανόλης (B5, B10, B15) με καθαρή βενζίνη (pure) και αναδεικνύει πιο από τα 4 καύσιμα αποδίδει την μεγαλύτερη ισχύ εξόδου του κινητήρα. Στον οριζόντιο άξονα των διαγραμμάτων παρουσιάζεται η λειτουργία του κινητήρα σε στροφές το λεπτό (rpm), ενώ στον κάθετο άξονα η πραγματική ισχύς που αποδίδει ο κινητήρας σε υποδύναμη (hp -horsepower). Με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η συμπεριφορά των μειγμάτων μεθανόλης- βενζίνης και με κόκκινο χρώμα καθαρή βενζίνη (pure). Τέλος το υπόμνημα δείχνει το ποσοστό μείξης μεθανόλης σε κάθε πείραμα.



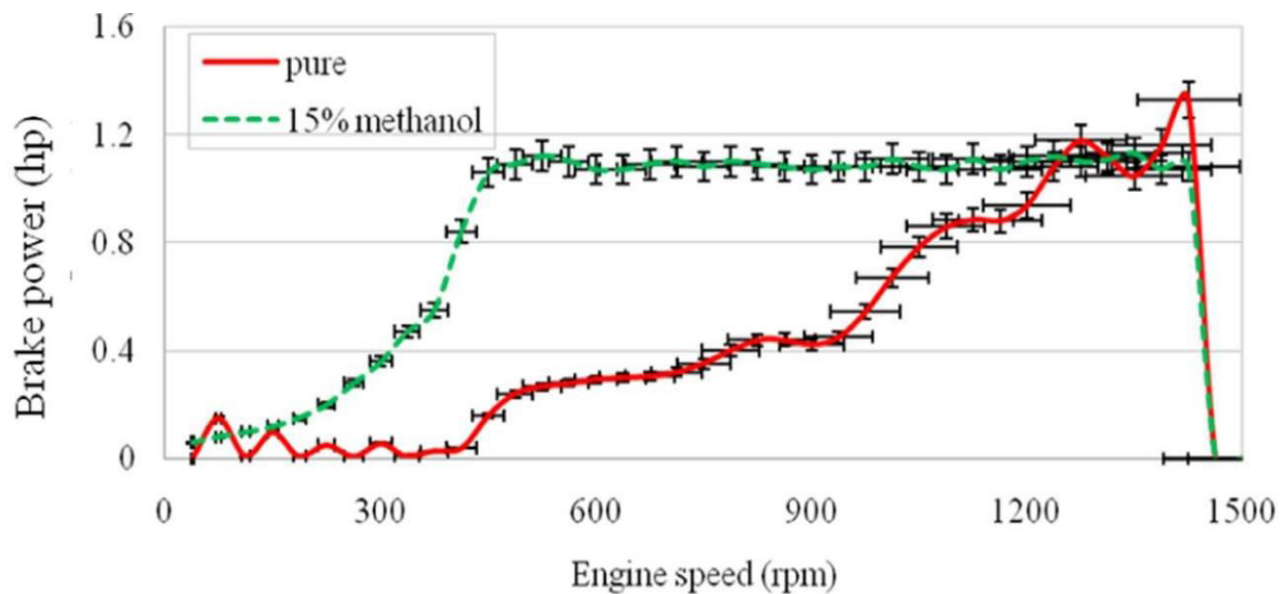
(a) Brake power variation with speed (Pure vs. 5% blend)

Σχήμα 33α : Απεικόνιση της πραγματικής ισχύς εξόδου του κινητήρα σε συνάρτηση με τις στροφές λειτουργίας του κινητήρα για καθαρή βενζίνη και για μείγμα βενζίνης 95% και 5% μεθανόλης (36)



(b) Brake power variation with speed (Pure vs. 10% blend)

Σχήμα 33β : Απεικόνιση της πραγματικής ισχύς εξόδου του κινητήρα, σε συνάρτηση με τις στροφές λειτουργίας του κινητήρα, για καθαρή βενζίνη και για μείγμα βενζίνης 90% και 10% μεθανόλης (36)



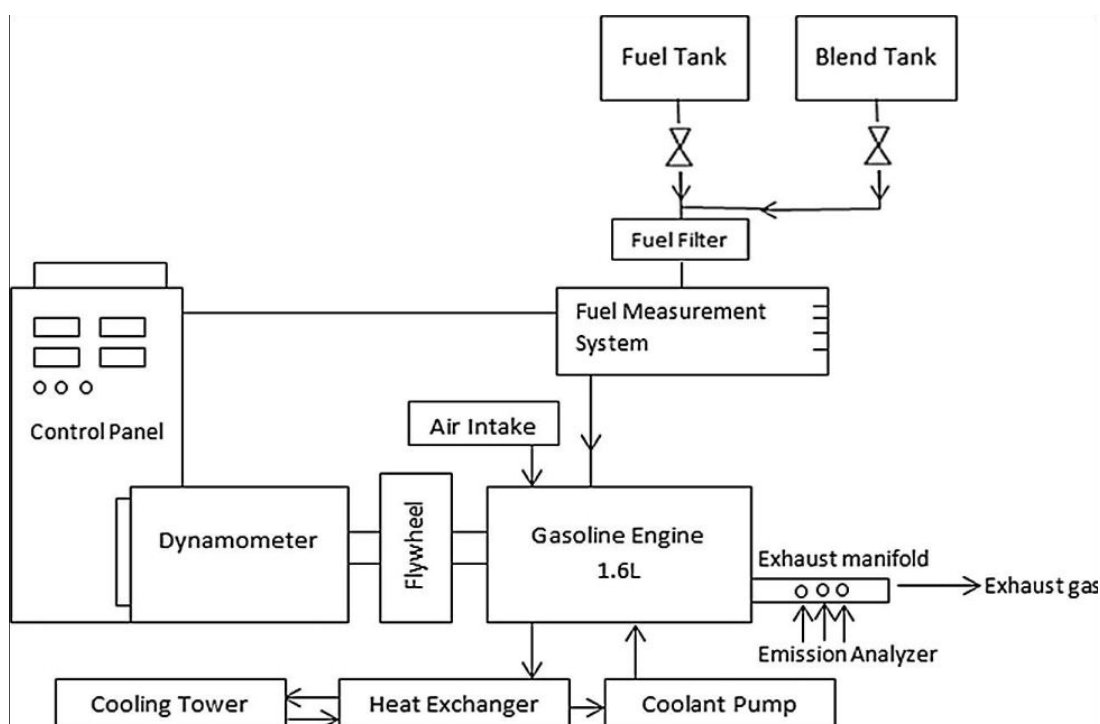
(c) Brake power variation with speed (Pure vs. 15% blend)

Σχήμα 33γ : Απεικόνιση της πραγματικής ισχύς εξόδου του κινητήρα,σε συνάρτηση με τις στροφές λειτουργίας του κινητήρα,για καθαρή βενζίνηκαι για μείγμα βενζίνης85% και 15% μεθανόλης(36)

Το Σχ. 33 δείχνει την ισχύ του κινητήρα που καταγράφεται από το σύστημα συλλογής δεδομένων. Η ισχύς είναι υψηλότερη σε περίπτωση χαμηλότερου μείγματος μέχρι κάποια ταχύτητα (μέχρι τις 800 στροφές ανά λεπτό -rpm). Πέρα από αυτό, το μείγμα με υψηλότερο % (όπως 10% και 15% μεθανόλη σε σύγκριση με 5% και 10% αντίστοιχα) παράγει περισσότερη ισχύ. Σε χαμηλότερες ταχύτητες έως τις 900 rpm και στις τρεις περιπτώσεις, υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ της ισχύος για καθαρό και μικτό καύσιμο, με το μικτό καύσιμο να αποδίδει καλύτερη ισχύ μέχρι αυτή την ταχύτητα. Επομένως, διαπιστώθηκε ότι (με ελάχιστες έως ασήμαντες διαφορές) το μείγμα με μεθανόλη υψηλού % παρέχει υψηλότερη ισχύ σε υψηλότερες ταχύτητες ,ενώ σε χαμηλότερες ταχύτητες αποδίδει μικρότερη ισχύ σε σύγκριση με το μείγμα με λιγότερο % μεθανόλης ή βενζίνη. Σημειώστε ότι οι μέγιστες 1500 rpm ρυθμίζονται μέσω της ρύθμισης του γκαζιού. Η μέγιστη ισχύς είναι 1,36 ίπποι σε περίπτωση μικτού καυσίμου 5%, ενώ είναι 1,14 ίπποι για 10% μείγμα και 1,13 ίπποι για μείγμα 15%. Η αυξημένη περιεκτικότητα σε μεθανόλη ενισχύει την πίεση καύσης. Ως εκ τούτου, η ισχύς αυξάνεται.

Brakespecificfuelconsumption:ΩςBrakespecificfuelconsumptionαναφέρεται η ποσότητα καυσίμου που καίει ένας κινητήρας ανά μονάδα μηχανικού έργου (ενέργειας) που παράγει , ή ισοδύναμα , ο ρυθμός με τον οποίο ένας κινητήρας καίει καύσιμο ανά μονάδα ισχύος εξόδου.

Παρόμοιο πείραμα με πρινπραγματοποιήθηκε για να προσδιοριστεί η ποσότητα καυσίμου που απαιτείται για να παραχθεί ενέργεια 1 kWh. Η συστοιχία του πειράματος αποτελείται από τον κινητήρα εσωτερικής καύσης βενζίνης ,από το νεπόζιτο καυσίμου ,από σύστημα μέτρησης καυσίμου ,από δυναμόμετρο ,από πίνακα ελέγχου από εξάτμιση κινητήρα και από αναλυτή εκπομπών όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 34.



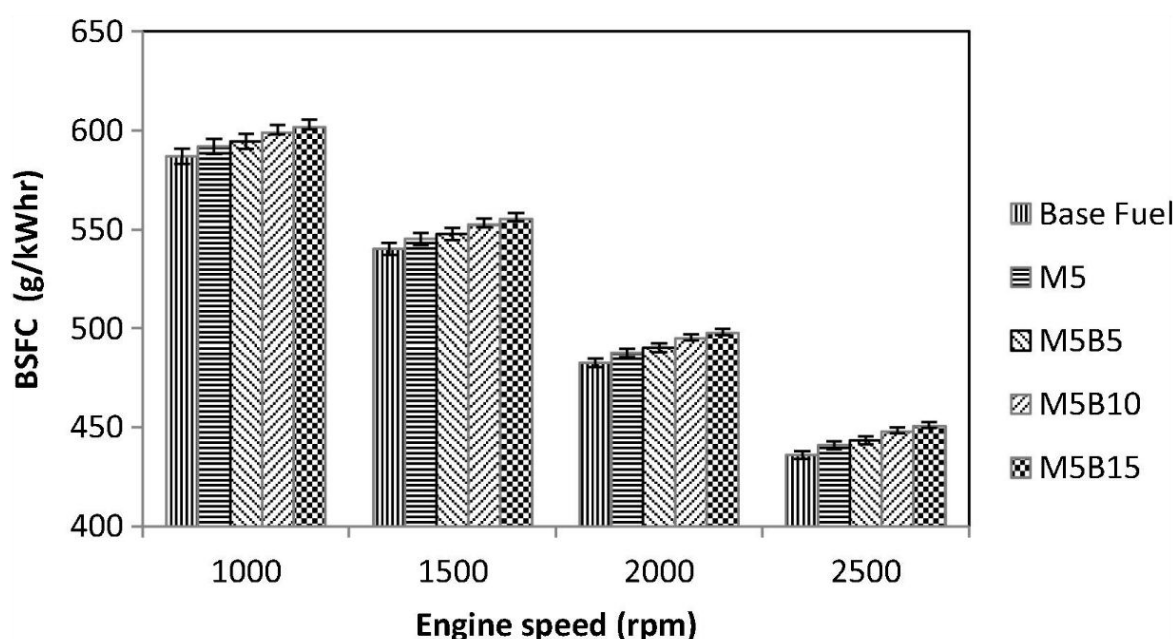
Σχήμα 34 : Απεικόνιση της πειραματικής συστοιχίας του κινητήρα και του συστήματος μέτρησης αποτελεσμάτων(37)

Στην έρευνα αυτή τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα αυτό είναι καθαρή βενζίνη , 5% μεθανόλη – 95% βενζίνη , 5% μεθανόλη-5%βουτανόλη-90%βενζίνη,5% μεθανόλη-10%βουτανόλη-85%βενζίνη και 5% μεθανόλη-15%βουτανόλη-80%βενζίνη .Τα αποτελέσματα που προκύπτουν σχετικά με το BSFC (Brakespecificfuelconsumption) απεικονίζονται στο σχήμα 35.

Πιο συγκεκριμένα στον οριζόντιο άξονα παρουσιάζονται οι στροφές του κινητήρα ανά λεπτό (rpmή ταχύτητα λειτουργίας του κινητήρα) ενώ στον κάθετο άξονα η κατανάλωση καυσίμου σε γραμμάρια (grams) ανά kWh.Ενώ στο υπόμνημα υποδεικνύεται το κάθε καύσιμο από τα πέντε που συγκρίνονται στην έρευνα αυτή.

Σε γενικές γραμμές, το BSFC των μικτών καυσίμων αλκοόλης-βενζίνης είναι συγκρίσιμο με το βασικό καύσιμο σε όλο το εύρος ταχύτητας του κινητήρα με μικρές μόνο διαφορές. Μπορεί να παρατηρήσει

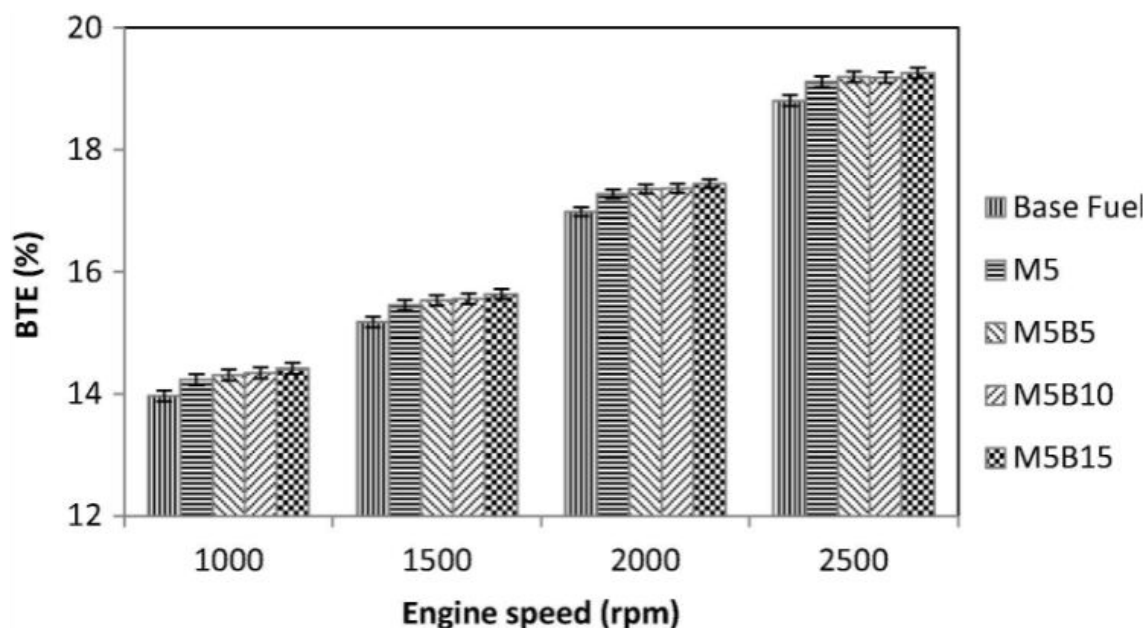
κάποιος ότι το βασικό καύσιμο παρουσιάζει το χαμηλότερο BSFC σε σύγκριση με άλλα μείγματα αλκοόλης-βενζίνης σε όλες τις στροφές του κινητήρα. Ο κύριος λόγος αυτής της διαφοράς οφειλόταν στο ότι η βενζίνη είχε υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο σε σύγκριση με άλλα μείγματα αλκοόλης-βενζίνης. Επιπλέον, η ελάχιστη τιμή BSFC παρατηρήθηκε στις 2500 rpm στροφές κινητήρα για όλα τα καύσιμα που δοκιμάστηκαν. Κατά μέσο όρο, οι τιμές BSFC των M5, M5B5, M5B10 και M5B15 ήταν υψηλότερες από το βασικό καύσιμο κατά 0,5%, 0,73%, 1,16% και 1,42% αντίστοιχα. Αυτό οφειλόταν επίσης στο χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο των μιγμάτων αλκοολών-βενζίνης που ενίσχυσε το BSFC προκειμένου να αποκτήσει την ίδια ισχύ κινητήρα που εφαρμόστηκε χωρίς καμία τροποποίηση του κινητήρα. Έτσι, απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου για την παροχή της ίδιας ποσότητας ενέργειας στον κύλινδρο. Επιπλέον, η υψηλή κατανάλωση αλκοολούχων καυσίμων θα μπορούσε να σχετίζεται με την παρουσία υψηλής πυκνότητας αλκοόλης.



Σχήμα 35 : Απεικόνιση αποτελεσμάτων σχετικά με την απόδοση των καυσίμων (BSFC)(37)

Brakethermalefficiency: Ως Brakethermalefficiency αναφέρεται η θερμική απόδοση του κινητήρα και αποτελεί την αναλογία του BP (BrakePower) και FP (FuelPower). BP είναι η πραγματική διαθέσιμη ισχύς στην έξοδο του κινητήρα και FP η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου τροφοδοσίας του κινητήρα εσωτερικής καύσης. Η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου, ορίζεται ως η ποσότητα ενέργειας (θερμικής ενέργειας) που παράγεται όταν 1kg (κιλό) καυσίμου καίγεται πλήρως .

Η ίδια ακριβώς συστοιχία χρησιμοποιείται και εδώ με το παραπάνω πείραμα που έγινε σχετικά με το BSFC (Brakespecificfuelconsumption) καθώς για και τα ίδια καύσιμα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 36. Πιο συγκεκριμένα στον οριζόντιο άξονα παρουσιάζεται η ταχύτητα περιστροφής του κινητήρα και στον κάθετο άξονα η θερμική απόδοση που παρουσιάζει , ενώ στο υπόμνημα φαίνεται το κάθε καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 36 : Απεικόνιση αποτελεσμάτων σχετικά με την θερμική απόδοση του κινητήρα για τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν (BTE)(37)

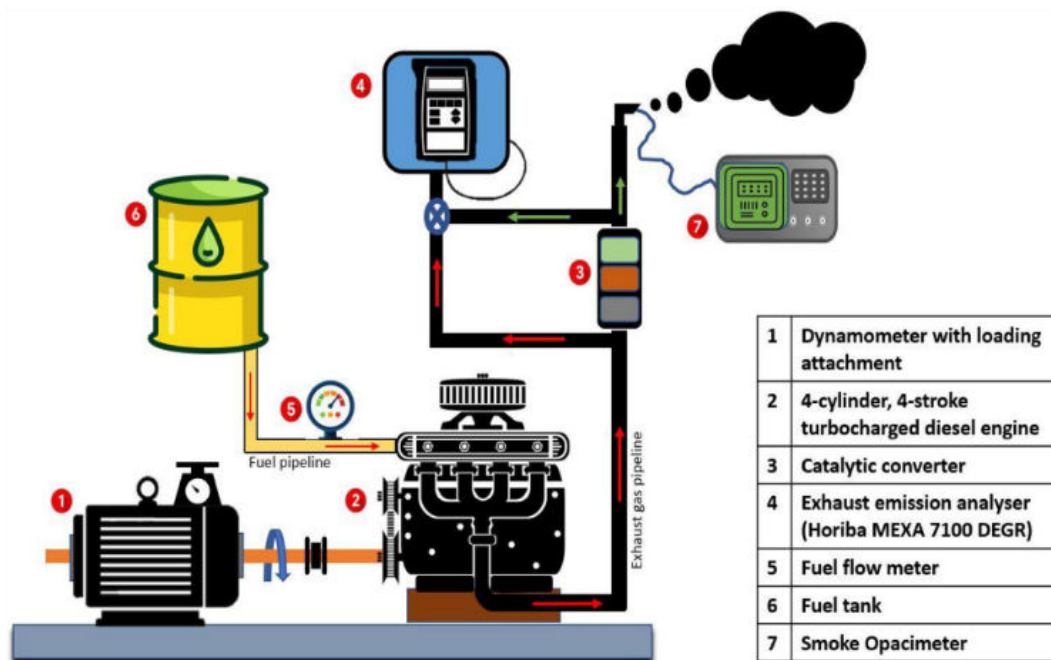
Το αποτέλεσμα έδειξε ότι όλα τα μείγματα αλκοόλης-βενζίνης έδωσαν υψηλότερες τιμές θερμικής απόδοσης πέδησης (BTE) σε σύγκριση με το βασικό καύσιμο. Το μέγιστο BTE επιτεύχθηκε από το M5B15 με 19,3% στις 2500 στροφές κινητήρα. Το άλλο μέγιστο BTE εμφανίστηκε επίσης στις 2500 rpm στροφές κινητήρα με 18,8%, 19,1%, 19,2% και 19,2% για τα καύσιμα βενζίνης, M5, M5B5 και M5B10 καύσιμα δοκιμής αντίστοιχα. Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί επίσης να εξηγηθεί λέγοντας ότι τα μείγματα αλκοόλης-βενζίνης έχουν υψηλότερη θερμότητα εξάτμισης σε σύγκριση με τη βενζίνη.

Η παρουσία μεθανόλης και ισοβουτανόλης στα μείγματα μείωσε την αναγκαιότητα παραγωγής μηχανικού έργου για τη συμπίεση του μείγματος αέρα-καυσίμου και τελικά αύξησε τη θερμική απόδοση. Η θερμική απόδοση ορίζεται ως ο λόγος της θερμικής ισχύος που υπάρχει στο καύσιμο προς την ισχύ που παρέδωσε ο κινητήρας στον στροφαλοφόρο άξονα.

4.2 Μείγματα μεθανόλης-diesel

Η πειραματική μελέτη και η συλλογή δεδομένων διεξήχθησαν με τη βοήθεια ενός τετρα-κύλινδρου κινητήρα ντίζελ τετρά-χρονου σε συνδυασμό με δυναμόμετρο. Ο κινητήρας περιλαμβάνει έναν αισθητήρα για τη μέτρηση της θερμοκρασίας των καυσαερίων. Ο αισθητήρας, ο διακόπτης ανάφλεξης, καθώς και η παροχή αέρα και καυσίμου, συνδέθηκαν στη συσκευή μέτρησης των δοκιμών του κινητήρα. Οι στροφές του κινητήρα διατηρήθηκαν σταθερές. Ένας μετρητής ροής καυσίμου εγκαταστάθηκε επίσης στην εξέδρα δοκιμής του κινητήρα για τη μέτρηση του ρυθμού ροής καυσίμου ντίζελ. Τα υπόλοιπα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν στο κύκλωμα για την ολοκλήρωση της συστοιχίας του πειράματος αυτού είναι ένας καταλυτικός μετατροπέας, ένας αναλυτής εκπομπών καυσαερίων, ένα

ρεζερβουάρ καυσίμου και ένα νεφελόμετρο καπνού και συνδέονται μεταξύ τους όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 37.

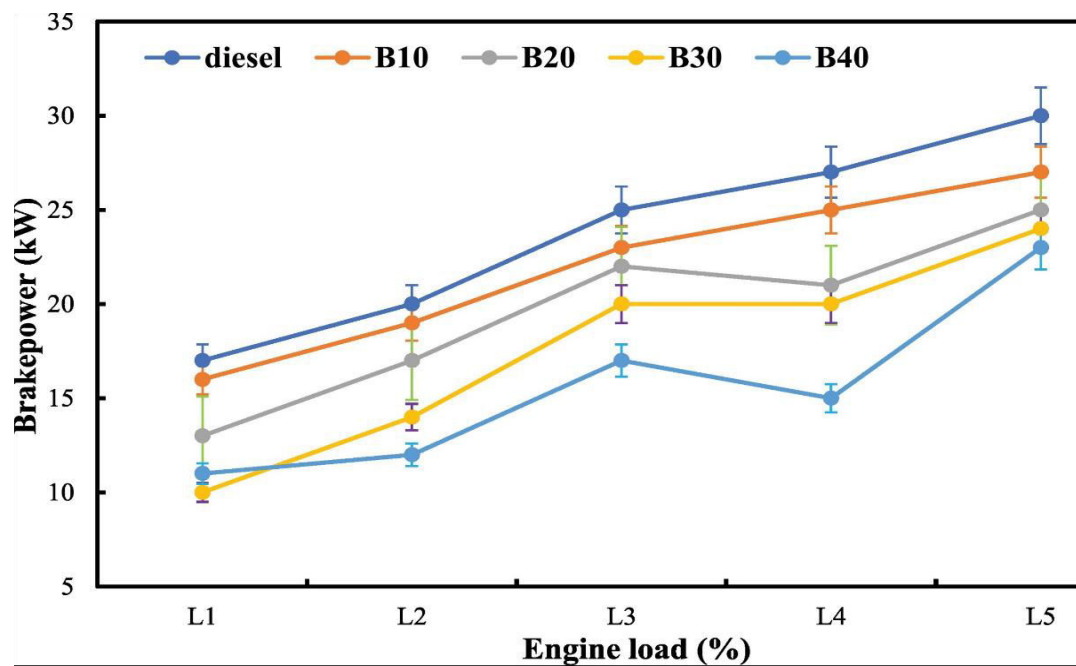


Σχήμα 37 : Απεικόνιση συστοιχίας πειράματος (1.δυναμόμετρο,2.Κινητήρας πετρελαίου,3.καταλυτικός μετατροπέας,4.αναλυτής εκπομπών,5.μετρητής ροής καυσίμου,6.ρεζερβουάρ,7.συσκευή μέτρησης εκπομπών)(38)

Σε αυτή την πειραματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν τυπικά εμπορικά καύσιμα ντίζελ και μεθανόλης. Για το μείγμα καυσίμου, το ντίζελ αναμειγνύεται με 10%, 20%, 30% και 40% μεθανόλη (σε βάση όγκου) σε αυτή τη μελέτη και παρουσιάζεται ως B10 ,B20 ,B30 και B40 αντίστοιχα.

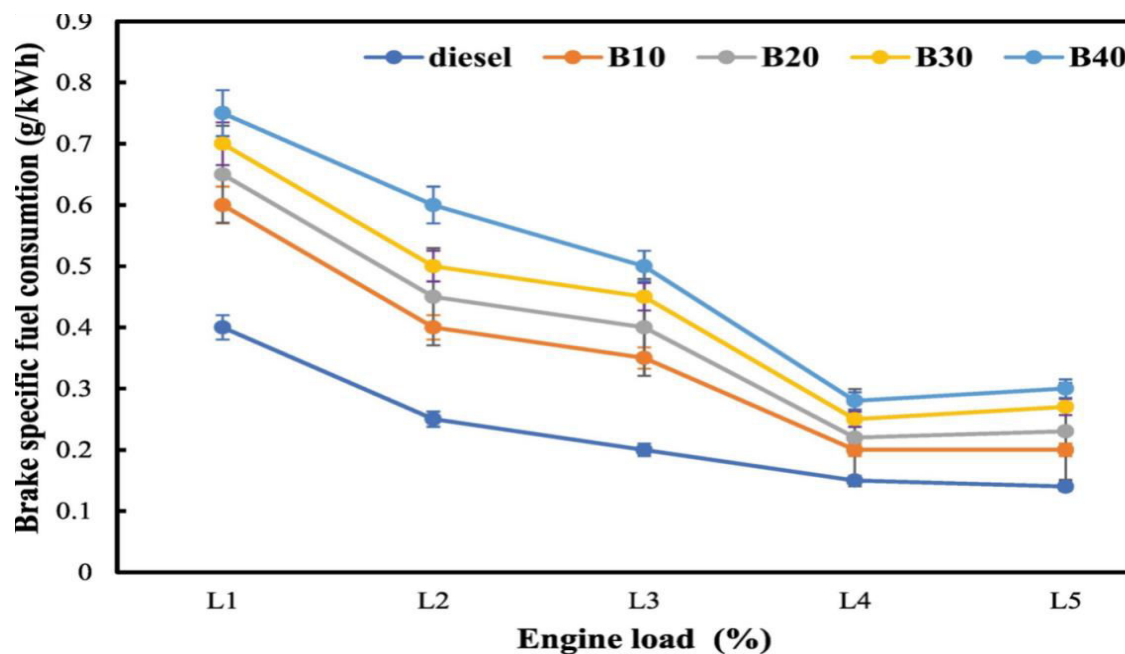
Enginebrakepower:Στο σχήμα 38 απεικονίζεται η πραγματική ισχύς που παράγει κάθε καύσιμο για σταθερές ταχύτητες κινητήρα (3000 rpm)σε kW στον κάθετο άξονα, ενώ στον οριζόντιο άξονα απεικονίζεται η περιεκτικότητα καυσίμου στον κινητήρα με το L1,L2,L3,L4 και L5 να αντιστοιχούν σε ποσοστά 15%,30%,45%,60% και 75% αντίστοιχα. Τέλος στο υπόμνημα παρουσιάζονται τα καύσιμα που ήταν υπό έρευνα στην εργασία αυτή.

Παρουσιάζεται ότι η ισχύς αυξήθηκε αυξάνοντας το φορτίο του κινητήρα όταν χρησιμοποιούνται μείγματα μεθανόλης-ντίζελ. Ωστόσο, επιτεύχθηκε λιγότερη ισχύς κινητήρα σε σύγκριση με το καθαρό καύσιμο ντίζελ. Η μέγιστη ισχύς του κινητήρα επιτεύχθηκε όταν χρησιμοποιείται καθαρό ντίζελ σε συνθήκες υψηλότερου φορτίου. Η υψηλότερη ισχύς των 30 kW επιτεύχθηκε για καθαρό ντίζελ με 75% φορτίο κινητήρα. Από την άλλη πλευρά, η χαμηλότερη ισχύς των 10 kW βρέθηκε για το μείγμα B30 με φορτίο κινητήρα 15%. Όλο το μικτό καύσιμο παρουσίασε χαμηλότερη ισχύ σε όλες τις διαφορετικές συνθήκες κινητήρα. Γενικά, παρατηρήθηκε αύξηση στην ισχύ του κινητήρα για κάθε καύσιμο με αύξηση του φορτίου. Η χαμηλή ισχύς για μείγματα μεθανόλης-ντίζελ σε σύγκριση με εκείνη του καθαρού ντίζελ οφείλεται κυρίως στην χαμηλότερη θερμογόνο δύναμη των μιγμάτων μεθανόλης-ντίζελ σε σχέση με το καθαρό ντίζελ.



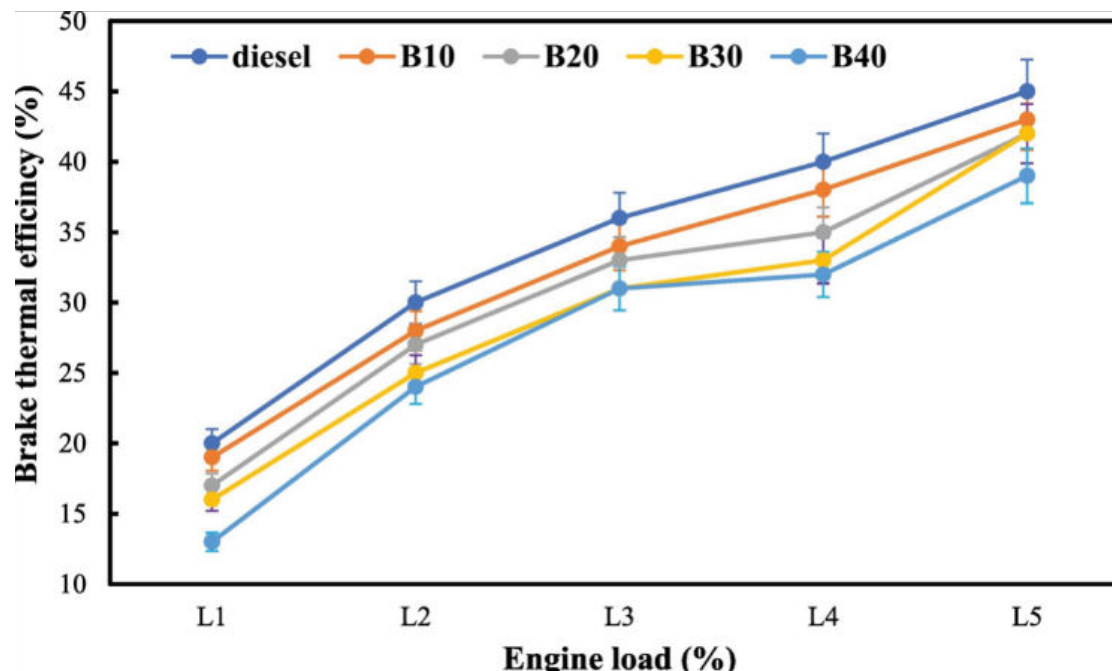
Σχήμα 38 : Πραγματική ισχύς των καύσιμων(38)

Brakespecificfuelconsumption (BSFC):Στο σχήμα 39 παρουσιάζεται το BSFC των μειγμάτων ντίζελ-μεθανόλης και πιο συγκεκριμένα στον κάθετο άξονα είναι η κατανάλωση καυσίμου σε γραμμάρια ανά kWh,ενώ στον οριζόντιο άξονα παρουσιάζεται η ποσότητα καυσίμου στον κινητήρα σε ποσοστό.Τέλος στο υπόμνημα υποδεικνύονται τα καύσιμα που ερευνήθηκαν.



Σχήμα 39 : Απεικόνιση αποτελεσμάτων σχετικά με την απόδοση των καύσιμων (BSFC)(38)

Brake thermal efficiency: Στο σχήμα 40 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμικής απόδοσης του κινητήρα. Πιο συγκεκριμένα στον οριζόντιο άξονα παρουσιάζεται η ποσότητα καυσίμου στον κινητήρα σε ποσοστό και στον κάθετο άξονα η θερμική απόδοση που παρουσιάζει το κάθε καύσιμο, ενώ στο υπόμνημα φαίνεται το κάθε καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 40 : Απεικόνιση αποτελεσμάτων σχετικά με την θερμική απόδοση του κινητήρα για τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν (BTE)(38)

Η θερμική απόδοση (BTE) ενός κινητήρα αντιπροσωπεύει κυρίως την αποτελεσματικότητα της μετατροπής της χημικής ενέργειας που υπάρχει μέσα σε ένα καύσιμο σε μια μηχανική μορφή ενέργειας. Είναι ο λόγος της ισχύος εξόδου προς την είσοδο ισχύος. Η αύξηση του φορτίου του κινητήρα χρησιμοποιώντας τα μείγματα μεθανόλης-ντίζελ έχει αυξήσει το BTE με διαφορετική απόδοση. Ωστόσο, η χρήση μη αναμεμιγμένου καυσίμου (καθαρό ντίζελ) κατέγραψε τον υψηλότερο BTE, περίπου 45%, σε υψηλότερο φορτίο. Επιπλέον, κατά την προσθήκη τεσσάρων διαφορετικών ποσοστών μεθανόλης, 10%, 20%, 30% και 40%, οι τιμές BTE ήταν 43%, 42%, 42% και 39% αντίστοιχα.

4.3 Εκπομπές καυσαερίων για μείγματα μεθανόλης-diesel και μείγματα μεθανόλης-βενζίνης

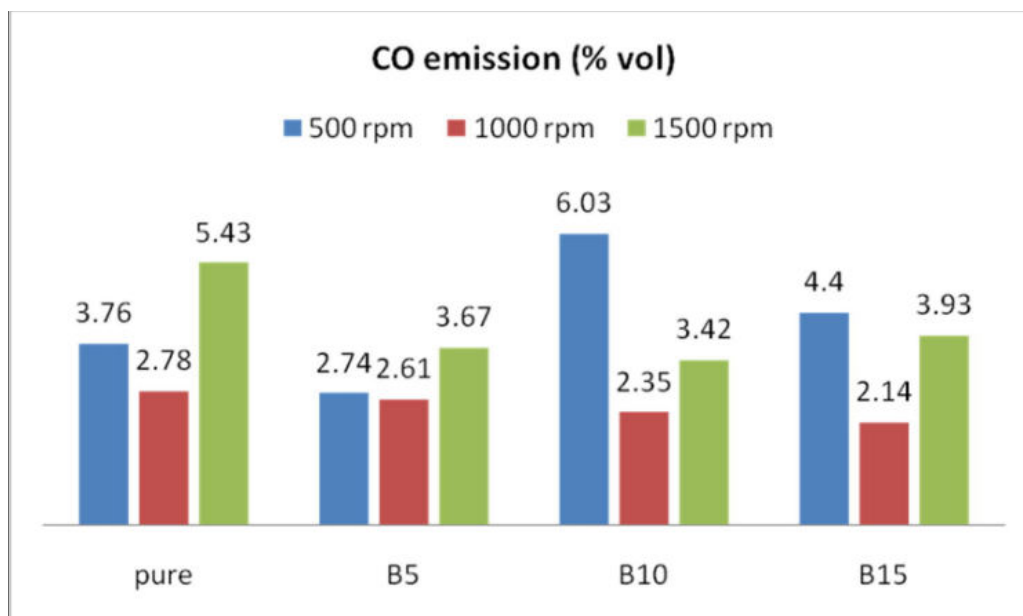
4.3.1 Μείγματα μεθανόλης-βενζίνης

Οι ίδιοι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στην απόδοση του κινητήρα και του καυσίμου για μείγματα μεθανόλης-βενζίνης στο κεφάλαιο 4.1.1 (36), χρησιμοποιήθηκαν και στο κεφάλαιο 4.2.1 που αφορά την ανάλυση των εκπομπών ρύπων για το κεφάλαιο αυτό. Η ανάλυση εκπομπών ρύπων

στηρίχτηκε σε τέσσερις παράγοντες. Στην εκπομπή ρύπων CO (μονοξειδίου του άνθρακα), στην εκπομπή ρύπων CO₂ (διοξειδίου του άνθρακα), στην εκπομπή ρύπων HC (άκαυτοι υδρογονάνθρακες) και στην εκπομπή ρύπων NO_x (οξειδίων του αζώτου).

Εκπομπές ρύπων CO (μονοξειδίου του άνθρακα)

Στο σχήμα 41 απεικονίζονται οι εκπομπές ρύπων CO (μονοξειδίου του άνθρακα) για 4 διαφορετικά καύσιμα καθαρής βενζίνης, 5% μεθανόλης-95% βενζίνης, 10% μεθανόλης-90% βενζίνης και 15% μεθανόλης-85% βενζίνης. Επίσης οι μετρήσεις αυτές γίνονται και σε 3 διαφορετικές ταχύτητες κινητήρα η κάθε μια σε 500 rpm, 1000 rpm και 1500 rpm. Οι ρύποι μετρώνται σε ποσοστό σε σχέση με την αρχική ποσότητα καυσίμου που εισήχθη στον κινητήρα.

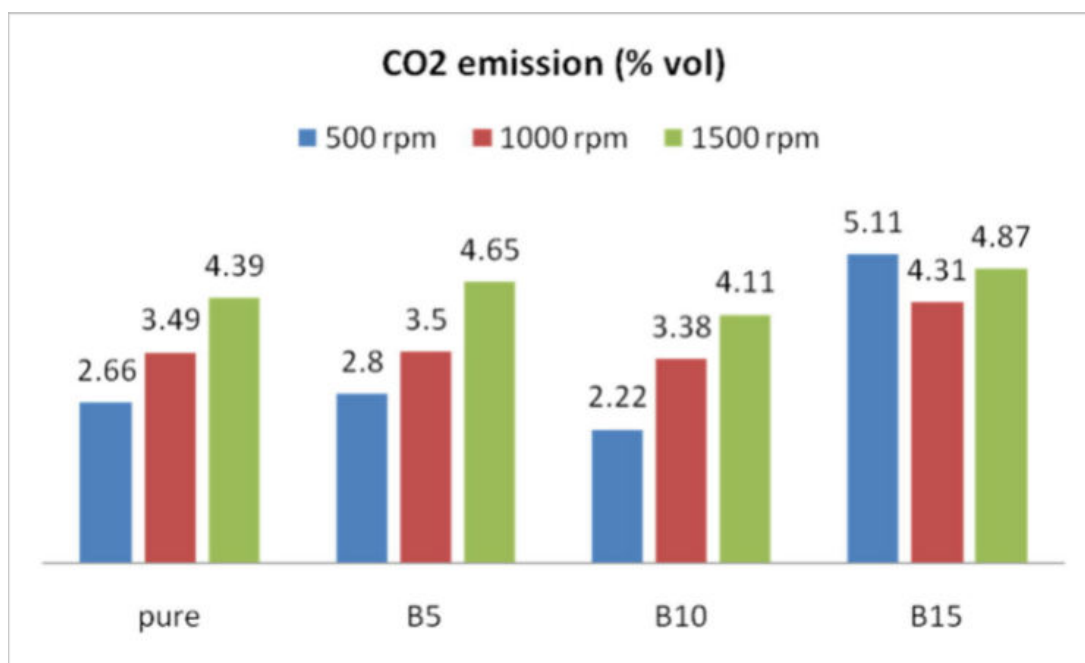


Σχήμα 41 : Απεικόνιση εκπομπών ρύπων CO (μονοξειδίου του άνθρακα) (36)

Το Σχ. 41 παρουσιάζει τη σύγκριση των εκπομπών CO για διαφορετικά μείγματα μεθανόλης και βενζίνης. Παρατηρείται ότι σε χαμηλότερες στροφές (500 rpm), η καθαρή βενζίνη με 5% μεθανόλη έχει λιγότερες εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα, ενώ στις μεσαίες στροφές των 1000 rpm το 5% μεθανόλη έχει το υψηλότερο επίπεδο εκπομπών CO από τα μείγματα. Το μείγμα 5% μεθανόλη-95% βενζίνη έχει τους χαμηλότερους ρύπους CO (μονοξειδίου του άνθρακα) σε σύγκριση με όλα τα καύσιμα που διερευνήθηκαν στην εργασία αυτή και αυτό παρατηρείται σε όλες τις ταχύτητες του κινητήρα είτε αυτές είναι μικρές (500 rpm) είτε αυτές είναι μεσαίες (1000 rpm) ή μεγάλες (1500 rpm).

Εκπομπές CO₂ (διοξειδίου του άνθρακα)

Στο σχήμα 42 απεικονίζονται οι εκπομπές CO₂ (διοξειδίου του άνθρακα)για 4 διαφορετικά καύσιμα καθαρής βενζίνης, 5% μεθανόλης-95% βενζίνης, 10% μεθανόλης-90% βενζίνης και 15% μεθανόλης-85% βενζίνης.Επίσης οι μετρήσεις αυτές γίνονται και σε 3 διαφορετικές ταχύτητες κινητήρα η κάθε μια σε 500rpm , 1000 rpmκαι 1500rpm. Οι ρύποι μετρώνται σε ποσοστό σε σχέση με την αρχική ποσότητα καυσίμου που εισήχθη στον κινητήρα.

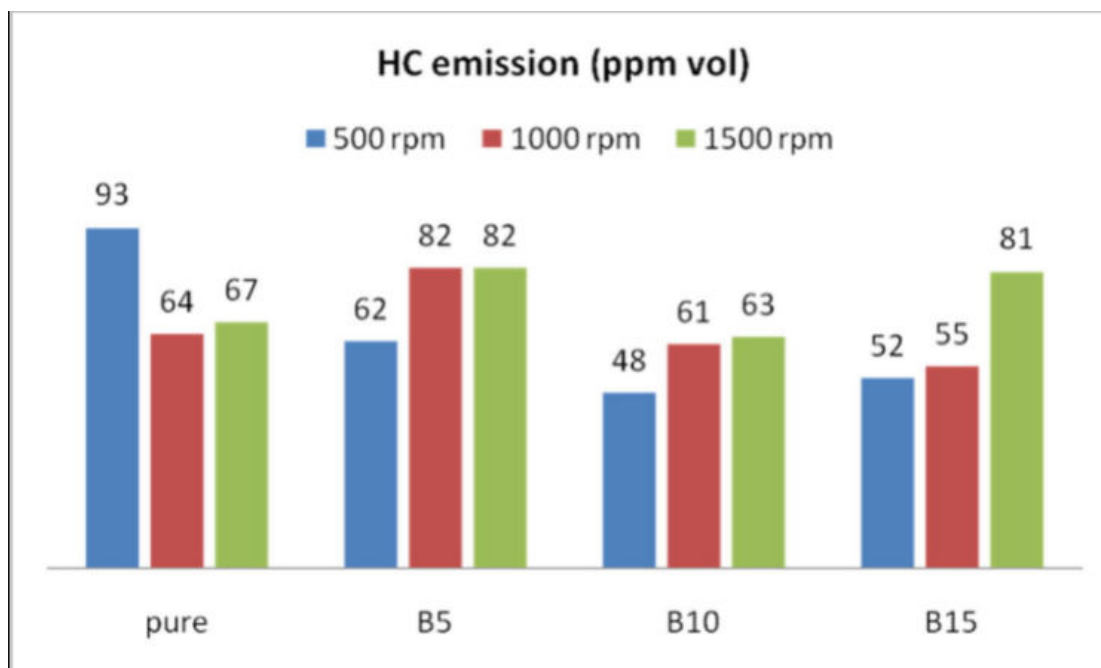


Σχήμα 42 :Απεικόνιση εκπομπών ρύπων CO₂ (διοξειδίου του άνθρακα)(36)

Διαπιστώθηκε και στις τρεις περιπτώσεις ότι οι εκπομπές CO₂ είναι υψηλότερες σε περίπτωση ανάμειξης με μεθανόλη 15%. Η εκπομπή CO₂ είναι μικρότερη σε χαμηλότερη ταχύτητα και μεγαλύτερη σε υψηλότερη ταχύτητα. Με την αύξηση των στροφών, το επίπεδο εκπομπών CO₂ αυξάνεται. Αυτό οφείλεται στο ότι η ειδική κατανάλωση καυσίμου αυξάνεται με την αύξηση των rpm. Για τις ίδιες στροφές το B10 έχει μικρότερο ρυθμό εκπομπής CO₂ σε σύγκριση με το καθαρό, το B5 και το B15

Εκπομπές ρύπων HC (άκαυτοι υδρογονάνθρακες)

Στο σχήμα 43 απεικονίζονται οι εκπομπές ρύπων HC (άκαυτοι υδρογονάνθρακες) για 4 διαφορετικά καύσιμα καθαρής βενζίνης, 5% μεθανόλης-95% βενζίνης, 10% μεθανόλης-90% βενζίνης και 15% μεθανόλης-85% βενζίνης.Επίσης οι μετρήσεις αυτές γίνονται και σε 3 διαφορετικές ταχύτητες κινητήρα η κάθε μια σε 500rpm , 1000 rpmκαι 1500rpm. Οι ρύποι μετρώνται σε ppm.



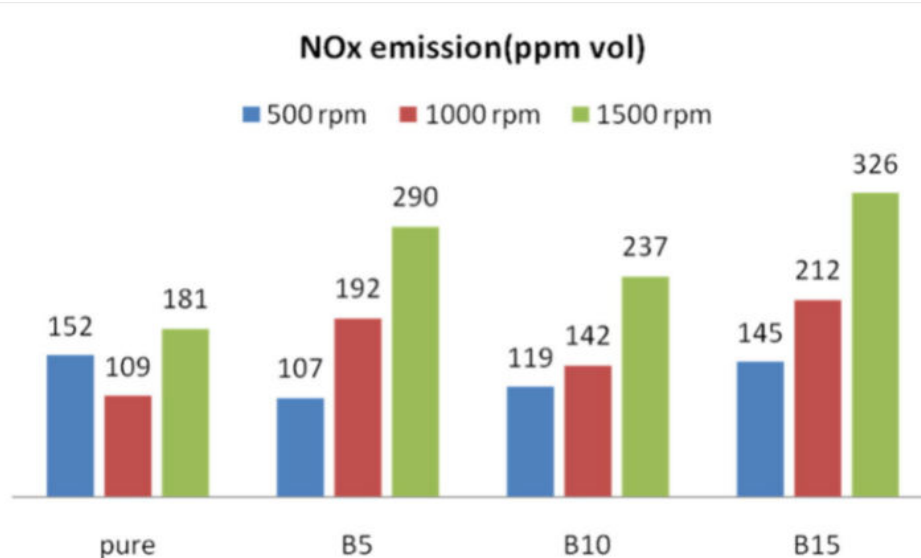
Σχήμα 43:Απεικόνιση των εκπομπών ρύπων HC (άκαυτοι υδρογονάνθρακες)(36)

Η εκπομπή HC είναι οι άκαυτοι υδρογονάνθρακες που διαφεύγουν λόγω της κακής καύσης του καυσίμου. Τα μείγματα 10% μεθανόλης-90% βενζίνης φαίνεται ότι αποτελούν τα καταλληλότερα καύσιμα σε σχέση με τις εκπομπές HC (άκαυτοι υδρογονάνθρακες) καθώς παρουσιάζουν σε όλες τις ταχύτητες του κινητήρα που ελέγχθηκαν λιγότερους ρύπους από τα υπόλοιπα καύσιμα που ελεγχτήκαν.

Εκπομπές ρύπων NO_x(οξειδίων του αζώτου)

Στο σχήμα 44 απεικονίζονται οι εκπομπές ρύπων NO_x(οξειδίων του αζώτου)για 4 διαφορετικά καύσιμα καθαρής βενζίνης, 5% μεθανόλης-95% βενζίνης, 10% μεθανόλης-90% βενζίνης και 15% μεθανόλης-85% βενζίνης.Επίσης οι μετρήσεις αυτές γίνονται και σε 3 διαφορετικές ταχύτητες κινητήρα η κάθε μια σε 500rpm , 1000 rpmκαι 1500rpm. Οι ρύποι μετρώνται σε ppm.

Σε αντίθεση με τους προηγούμενους ρύπους , στους ρύπους του NO_x(οξειδίων του αζώτου) παρατηρήθηκε ότι τα μείγματα μεθανόλης-βενζίνης παρουσιάζουν μεγαλύτερους ρύπους από την καθαρή βενζίνη για ταχύτητες κινητήρα μεγαλύτερες από 1000rpm ενώ στην ταχύτητα κινητήρα 500 rpmόλα τα μείγματα μεθανόλης-βενζίνης παρουσιάζουν μικρότερες εκπομπές ρύπων του NO_x(οξειδίων του αζώτου) σε σύγκριση με την καθαρή βενζίνη.



Σχήμα 44:Απεικόνιση των εκπομπών ρύπων NO_x(οξειδίων του αζώτου)(36)

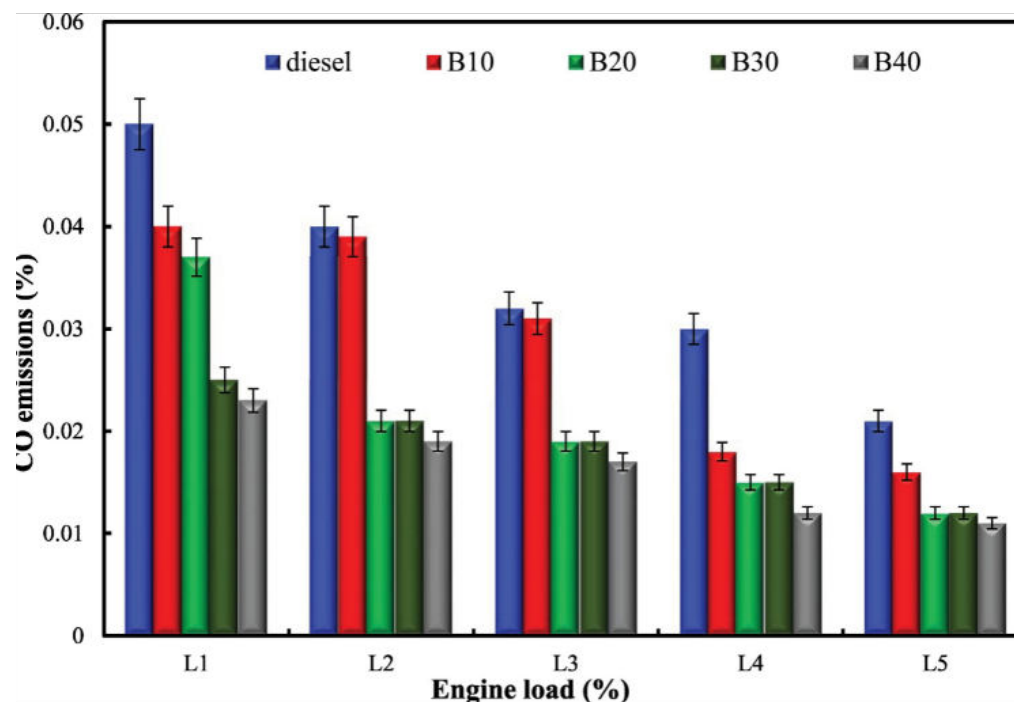
4.3.2 Μείγματα μεθανόλης-diesel

Οι ίδιοι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στην απόδοση του κινητήρα και του καυσίμου για μείγματα μεθανόλης-βενζίνης στο κεφάλαιο 4.1.2(38),χρησιμοποιήθηκαν και στο κεφάλαιο 4.2.2 που αφορά την ανάλυση των εκπομπών ρύπων για το κεφάλαιο αυτό. Η ανάλυση εκπομπών ρύπων στηρίχτηκε σε τέσσερις παράγοντες. Στην εκπομπή ρύπων CO (μονοξειδίου του άνθρακα) ,στην εκπομπή ρύπων CO₂(διοξειδίου του άνθρακα),στην εκπομπή ρύπων HC(άκαυτοιυδρογονάνθρακες)και στην εκπομπή ρύπων NO_x(οξειδίων του αζώτου).

Εκπομπές ρύπων CO(μονοξειδίου του άνθρακα)

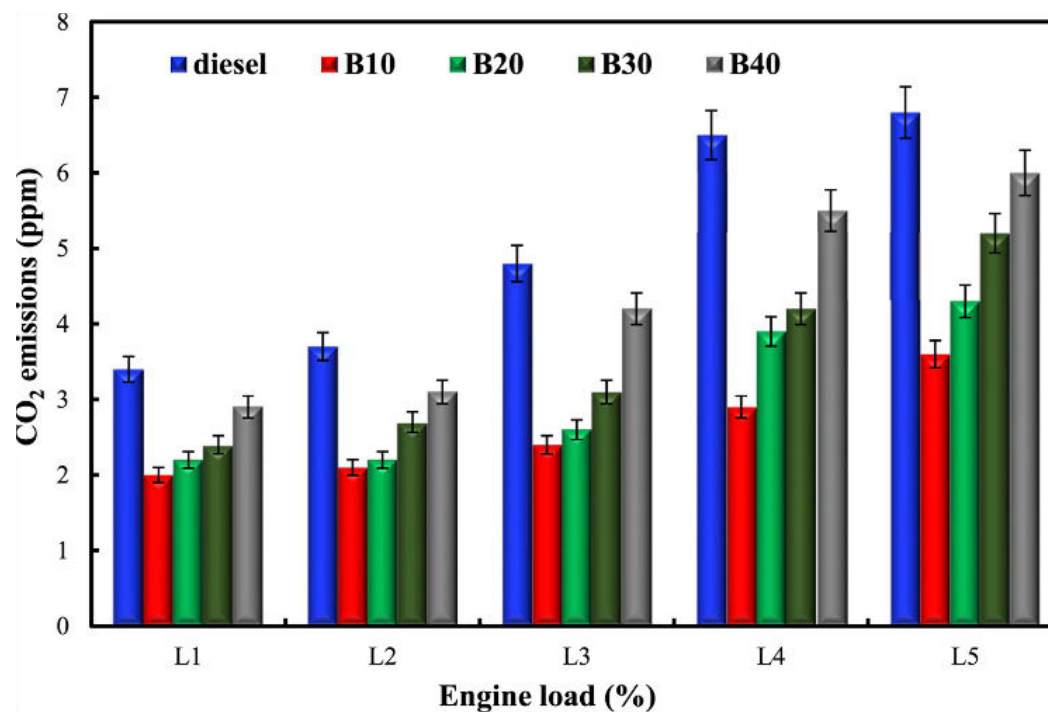
Στο σχήμα 45 απεικονίζονται οι εκπομπές ρύπων CO(μονοξειδίου του άνθρακα) για 4 διαφορετικά καύσιμα καθαρού ντίζελ, 10% μεθανόλης-90% ντίζελ, 20% μεθανόλης-80% ντίζελ , 30% μεθανόλης-70% ντίζελ και 40% μεθανόλης-60% ντίζελ .Επίσης οι μετρήσεις αυτές γίνονται και σε 5 διαφορετικές περιεκτικότητες καυσίμου στον κινητήρα με L1(15%),L2(30%),L3(45%),L4(60%) και L5(75%),δηλαδή ποσό τις 100 της χωρητικότητας του κινητήρα σε καύσιμο παρέχεται κάθε φορά. Οι ρύποι μετρώνται σε ποσοστό σε σχέση με την αρχική ποσότητα καυσίμου που εισήχθη στον κινητήρα.

Σε υψηλότερο φορτίο μιγμάτων μεθανόλης-ντίζελ, μια σημαντική μείωση στις εκπομπές CO μπορεί να φανεί. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις εκπομπών CO που βρέθηκαν στα L1, L2, L3, L4 και L5 του καυσίμου ντίζελ ήταν 0,05%, 0,04%, 0,032%, 0,030% και 0,021%, αντίστοιχα. Για το μείγμα μεθανόλης-ντίζελ B10, η μέγιστη ποσότητα CO στα L1, L2, L3, L4 και L5 βρέθηκε να είναι 0,04%, 0,039%, 0,031%, 0,018% και 0,016% αντίστοιχα.Η μείωση του φορτίου του κινητήρα οδηγεί σε υψηλές εκπομπές CO.



Σχήμα 45:Απεικόνιση των εκπομπών ρύπων CO(μονοξειδίου του άνθρακα)(38)

Εκπομπές CO₂ (διοξειδίου του άνθρακα)



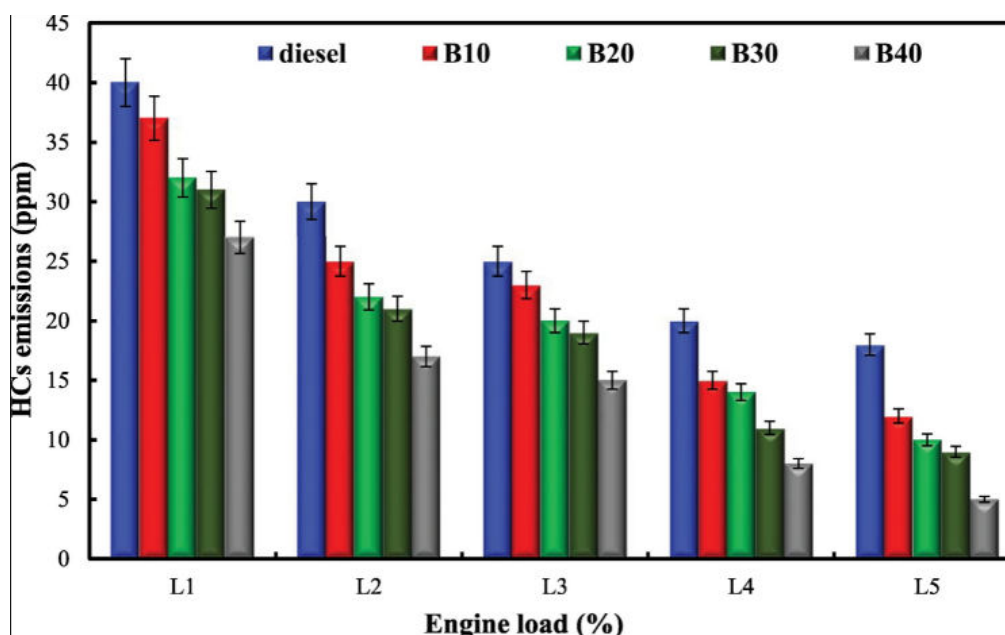
Σχήμα 46:Απεικόνιση των εκπομπών ρύπων CO₂ (διοξειδίου του άνθρακα)(38)

Στο σχήμα 46 απεικονίζονται οι εκπομπές ρύπων CO₂ (διοξειδίου του άνθρακα) για 4 διαφορετικά καύσιμα καθαρού ντίζελ, 10% μεθανόλης-90% ντίζελ, 20% μεθανόλης-80% ντίζελ , 30% μεθανόλης-70% ντίζελ και 40% μεθανόλης-60% ντίζελ .Επίσης οι μετρήσεις αυτές γίνονται και σε 5 διαφορετικές περιεκτικότητες καυσίμου στον κινητήρα με L1(15%),L2(30%),L3(45%),L4(60%) και L%(75%). Οι ρύποι μετρώνται σε ppm.

Φαίνεται ότι η αυξημένη ποσότητα μεθανόλης στα μείγματα μεθανόλης-ντίζελ αύξησε τις εκπομπές CO₂. Οι εκπομπές CO₂ για το καθαρό ντίζελ ήταν υψηλότερες από αυτές των μιγμάτων ντίζελ μεθανόλης σε οποιοδήποτε σταθερό φορτίο.Επιπλέον, οι εκπομπές CO₂ αυξήθηκαν με το φορτίο και για τα μείγματα καθαρού ντίζελ και μεθανόλης-ντίζελ. Σε υψηλότερο φορτίο (L5), το B40 βρέθηκε να εκπέμπει περισσότερο CO₂, σε σύγκριση με αυτό των μιγμάτων B10, B20 και B30.

Εκπομπές ρύπων HC (άκαυτοιυδρογονάνθρακες)

Στο σχήμα 46 απεικονίζονται οι εκπομπές ρύπων HC (άκαυτοιυδρογονάνθρακες) για 4 διαφορετικά καύσιμα καθαρού ντίζελ, 10% μεθανόλης-90% ντίζελ, 20% μεθανόλης-80% ντίζελ , 30% μεθανόλης-70% ντίζελ και 40% μεθανόλης-60% ντίζελ .Επίσης οι μετρήσεις αυτές γίνονται και σε 5 διαφορετικές περιεκτικότητες καυσίμου στον κινητήρα με L1(15%),L2(30%),L3(45%),L4(60%) και L%(75%). Οι ρύποι μετρώνται σε ppm.



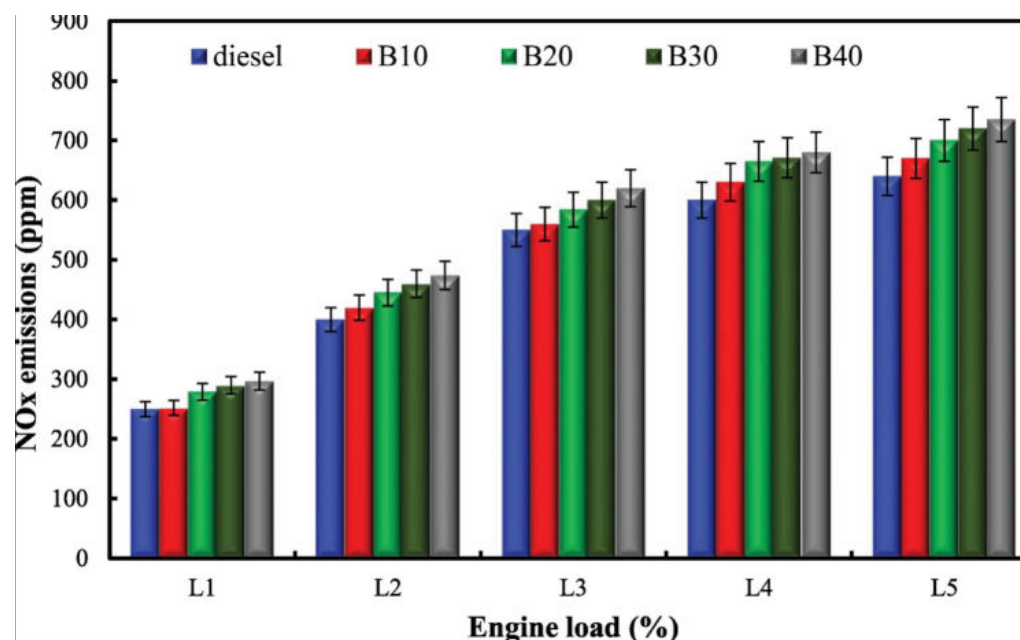
Σχήμα 47:Απεικόνιση των εκπομπών ρύπων HC (άκαυτοιυδρογονάνθρακες)(38)

Υψηλότερες εκπομπές HC παρατηρήθηκαν στο χαμηλότερο φορτίο L1. Η αύξηση του φορτίου του κινητήρα βελτίωσε τις εκπομπές HC σε υψηλότερο φορτίο L5. Η προσθήκη μεθανόλης στο καθαρό ντίζελ έχει επηρεάσει έντονα τη μείωση των εκπομπών HC έως και 13 ppm. Όπως φαίνεται οι εκπομπές

HC ήταν χαμηλότερες σε μείγματα μεθανόλης-ντίζελ από το καθαρό ντίζελ. Μείωση των εκπομπών HC παρατηρήθηκε με τα μείγματα μεθανόλης-ντίζελ σε σύγκριση με το καθαρό ντίζελ.

Εκπομπές ρύπων NO_x(οξειδίων του αζώτου)

Στο σχήμα 48 απεικονίζονται οι εκπομπές ρύπων NO_x(οξειδίων του αζώτου) για 4 διαφορετικά καύσιμα καθαρού ντίζελ, 10% μεθανόλης-90% ντίζελ, 20% μεθανόλης-80% ντίζελ , 30% μεθανόλης-70% ντίζελ και 40% μεθανόλης-60% ντίζελ .Επίσης οι μετρήσεις αυτές γίνονται και σε 5 διαφορετικές περιεκτικότητες καυσίμου στον κινητήρα με L1(15%),L2(30%),L3(45%),L4(60%) και L5(75%). Οι ρύποι μετρώνται σε ppm.



Σχήμα 48:Απεικόνιση των εκπομπών ρύπων NO_x(οξειδίων του αζώτου)(38)

Γενικά, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεθανόλη αναμεμιγμένη με ντίζελ προκάλεσαν αύξηση των εκπομπών NO_x σε σύγκριση με το καθαρό πετρέλαιο

4.4 Συμπεράσματα σχετικά με την ανάμειξη μεθανόλης σε καύσιμα βενζίνης και πετρελαίου.

Συμφώνα με αυτά που αναδείχτηκαν στα παραπάνω κεφάλαια στην εργασία αυτή θα ακολουθήσει μια συνοπτική αποτύπωση συμπερασμάτων για το αν η ανάμειξη μεθανόλης με βενζίνη και πετρέλαιο αποτελεί ένα αποτελεσματικό καύσιμο.

Αρχικά ξεκινώντας με τα μείγματα μεθανόλης-βενζίνης (χαμηλές ποσότητες μεθανόλης έως 5%) αποτελούν ελπιδοφόρα μείγματα καυσίμου καθώς σύμφωνα με τις μελέτες που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο αυτό φαίνεται ότι αυξάνεται η θερμική απόδοση του κινητήρα καθώς και αύξηση στην καθαρή ενέργεια που παράγει ο κινητήρας σε σχέση με το καύσιμο της καθαρής βενζίνης. Επιπρόσθετος τα μείγματα μεθανόλης-βενζίνης σε σύγκριση με την καθαρή βενζίνη παρουσιάζουν μειωμένες εκπομπές των κύριων ρύπων που εξεταστήκαν στην εργασία αυτή όπως οι ρύποι CO (μονοξειδίου του άνθρακα) ,οι ρύποι CO₂(διοξειδίου του άνθρακα),οι ρύποι HC(άκαυτοι υδρογονάνθρακες)και οι ρύποι NO_x(οξειδίων του αζώτου).

Σε παρόμοιο κλίμα κινούνται και τα μείγματα πετρελαίου-μεθανόλης σε σχέση με τους ρύπους εκπομπής , σε σχέση με τα μείγματα μεθανόλης-βενζίνης .Δηλαδή η προσθήκη μεθανόλης σε καύσιμα πετρελαίου μειώνει σημαντικά τους αέριους ρύπους που παράγονται από την καύση τους ,το οποίο είναι σημαντικό σε καύσιμα όπως το πετρέλαιο που είναι αρκετά ρυπογόνο καύσιμο .Σε αντίθεση όμως με τα μείγματα βενζίνης-μεθανόλης τα μείγματα πετρελαίου-μεθανόλης παρουσιάζουν αρνητική επίπτωση στην απόδοση του κινητήρα .

Τελικά η παράγωγή μειγμάτων μεθανόλης-βενζίνης αποτελεί μια θετική εξέλιξη καυσίμου σε σχέση με το αντίστοιχο καθαρό καύσιμο βενζίνης. Επίσης τα μείγματα πετρελαίου-μεθανόλης μειώνουν σημαντικά τους ρύπους που εκλύονται οπότε υπάρχει η αίσθηση ότι παρόλο που υπάρχει αρνητική επίπτωση στην απόδοση του κινητήρα στην περίπτωση αυτή αποτελεί μια θετική εξέλιξη του καθαρού καυσίμου του πετρελαίου αφού είναι ένα αρκετά ρυπογόνο καύσιμο και είναι σημαντικό στην παρούσα κατάσταση να βρεθούν εναλλακτικές έτσι ώστε να μειωθεί η ατμοσφαιρική ρύπανση.

Κεφάλαιο 5

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Η συνεχώς αυξανόμενη κλίμακα θερμοκρασιών που παρατηρείται με την πάροδο των χρόνων στην γη έχει προβληματίσει ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα καθώς και την κοινωνία. Συνέπεια αυτού είναι η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών που είναι ικανές να συμβάλλουν στη μείωση των ρύπων των αερίων του θερμοκηπίου και κατ'επέκταση της θερμοκρασίας του πλανήτη. Η μεθανόλη αποτελεί ένα χρήσιμο χημικό προϊόν το οποίο τα τελευταία χρόνια εμπλέκεται σε τέτοιες τεχνολογίες που συμβάλλουν στη μείωση των αερίων ρύπων. Η ανάγκη για την ενεργειακή μετάβαση έτσι ώστε να παράγεται καθαρότερη ενέργεια έχει παρατηρηθεί και από τις κρατικές κυβερνήσεις όπου σιγά-σιγά τίθενται στόχοι για να επιτευχθεί αυτή η ενεργειακή μετάβαση με κύριο χαρακτηριστικό την καθαρότερη ενέργεια. Όπως παρατηρήθηκε στα παραπάνω κεφάλαια της εργασίας αυτής υπάρχουν τρόποι παραγωγής της μεθανόλης σε ευρεία κλίμακα. Επίσης υπάρχει τεχνογνωσία καθώς και τα μέσα για την παραγωγή μεθανόλης με διαδικασίες οι οποίες εξασφαλίζουν ότι βλαβεροί αέριοι ρύποι για το περιβάλλον δεν εκλύονται μέσω αυτών. Η μεθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορους τομείς παραγωγής ενέργειας και καυσίμων. Αυτό την καθιστά ένα ελκυστικό χημικό προϊόν, καθώς μπορεί να παραχθεί και να αποθηκευθεί με ευκολία και σε μεγάλη κλίμακα με την υπάρχουσα τεχνολογία της εποχής. Οι τεχνολογίες που ερευνήθηκαν στην εργασία αυτή δεν αφορούν όλες τις τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας από μεθανόλη αλλά τις κυριότερες από αυτές. Φαίνεται ότι η τεχνολογία των κυψελών καυσίμων μεθανόλης με αναμόρφωση προς υδρογόνο (MRFC) αποτελεί μία πολύ ελπιδοφόρα τεχνολογία προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και είναι πρακτική για εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία καθώς ήδη υπάρχουν αυτοκίνητα τα οποία χρησιμοποιούν αποκλειστικά την τεχνολογία αυτή. Επίσης τεχνολογία κυψελών καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC) αν και είναι ακόμα σε πειραματικό στάδιο μπορούν να αποτελέσουν μία καλή λύση για μικρές εφαρμογές καθώς και για εφαρμογές όπου χρειάζεται εφεδρική ενέργεια σε περίπτωση βλάβης του ηλεκτρικού δικτύου έτσι ώστε να μην υπάρχουν συνέπειες κατά τη διάρκεια της βλάβης. Τέλος η μεθανόλη χρησιμοποιείται και ως καύσιμο ανάμειξης σε βενζίνη και πετρέλαιο. Στην εργασία αυτή ερευνούνται μικρά μείγματα αναμίξης μεθανόλης σε βενζίνη και πετρέλαιο και πώς αυτά συμβάλλουν στην απόδοση του κινητήρα αλλά και στην εκπομπή ρύπων. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι στα μείγματα βενζίνης-μεθανόλης εμφανίζεται βελτίωση της απόδοσης του κινητήρα και ταυτόχρονα οι αέριοι ρύποι που εκλύονται από την εξάτμιση είναι χαμηλότεροι σε σχέση με απλό καύσιμο βενζίνης. Σε αντίθεση μετά μίγματα πετρελαίου-μεθανόλης όπου η απόδοση του κινητήρα μειώνεται είναι εμφανές ότι και σε αυτή την περίπτωση οι αέριοι ρύποι είναι εμφανώς χαμηλότεροι σε σύγκριση με καθαρό καύσιμο πετρελαίου. Αυτό δείχνει ότι η μεθανόλη ως καύσιμο επιτυγχάνει τους στόχους που έχουν τεθεί για μείωση των αερίων ρύπων από την αυτοκινητοβιομηχανία. Γενικά από τις τεχνολογίες που ερευνήθηκαν η τεχνολογία των κυψελών καυσίμων μεθανόλης με αναμόρφωση προς υδρογόνο (MRFC) αποτελεί μία άμεσα υλοποιήσιμη τεχνολογία η οποία έχει εμπορευματοποιηθεί και προσφέρει οφέλη

οικονομίας για την παραγωγή ενέργειας καθώς και καθαρή ενέργεια ή ακόμα και ενέργεια που απορροφά αέριους ρύπους σε κάποιες περιπτώσεις ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής της μεθανόλης. Είναι μία ευέλικτη τεχνολογία που στο μέλλον με τη βοήθεια περιβαλλοντικών νόμων θα είναι εύχρηστη σε πολλούς τομείς για την παραγωγή ενέργειας η οποία θα βασίζεται σε μηδενικούς αέριους ρύπους που είναι βλαβεροί για το περιβάλλον.

Βιβλιογραφία

1. Dalena F, Senatore A, Marino A, Gordano A, Basile M, Basile A. Methanol Production and Applications: An Overview. *Methanol Sci Eng*. 2018 Jan 1;3–28.
2. Methanol Institute.
3. Tammy Klein. Methanol: A Future-Proof Fuel A Primer Prepared for the Methanol Institute.
4. Liu Y, Li G, Chen Z, Shen Y, Zhang H, Wang S, et al. Comprehensive analysis of environmental impacts and energy consumption of biomass-to-methanol and coal-to-methanol via life cycle assessment. *Energy*. 2020;
5. Khalafalla, Siddig S., Umer Zahid, Abdul Gani Abdul Jameel UA. Conceptual Design Development of Coal-to-Methanol Process with Carbon Capture and Utilization [Internet]. Available from: <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/23/6421/htm>
6. Qin Z, Zhai G, Wu X, Yu Y, Zhang Z. Carbon footprint evaluation of coal-to-methanol chain with the hierarchical attribution management and life cycle assessment. *Energy Convers Manag*. 2016 Sep 15;124:168–79.
7. Ahmed U. Techno-economic feasibility of methanol synthesis using dual fuel system in a parallel process design configuration with control on green house gas emissions. *Int J Hydrogen Energy*. 2020 Feb 28;45(11):6278–90.
8. Zhang D, Duan R, Li H, Yang Q, Zhou H. Optimal design, thermodynamic, cost and CO2 emission analyses of coal-to-methanol process integrated with chemical looping air separation and hydrogen technology. *Energy*. 2020 Jul 15;203:117876.
9. Chen Q, Gu Y, Tang Z, Sun Y. Comparative environmental and economic performance of solar energy integrated methanol production systems in China. *Energy Convers Manag*. 2019 May 1;187:63–75.
10. Chen J, Yang S, Qian Y. A novel path for carbon-rich resource utilization with lower emission and higher efficiency: An integrated process of coal gasification and coking to methanol production. *Energy*. 2019 Jun 15;177:304–18.
11. Huisman GH, Van Rens GLMA, De Lathouder H, Cornelissen RL. Cost estimation of biomass-to-fuel plants producing methanol, dimethylether or hydrogen. *Biomass and Bioenergy*. 2011 Oct 1;35(SUPPL. 1):S155–66.
12. Xiang D, Li P, Yuan X, Cui P, Huang W. Highly efficient carbon utilization of coal-to-methanol process integrated with chemical looping hydrogen and air separation technology: Process modeling and parameter optimization. *J Clean Prod*. 2020 Jun 10;258:120910.
13. Yang S, Li B, Zheng J, Kankala RK. Biomass-to-Methanol by dual-stage entrained flow gasification: Design and techno-economic analysis based on system modeling. *J Clean Prod*. 2018 Dec 20;205:364–74.
14. Thielemann T, Thielemann T. Coal: An Energy Source for Future World Needs. *Non-Renewable Resour Issues Geosci Soc Challenges* [Internet]. 2012 Jan 1 [cited 2022 Jan 20];83–90. Available from: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-90-481-8679-2_5
15. Parikka M. Global biomass fuel resources. *Biomass and Bioenergy*. 2004 Dec

- 1;27(6):613–20.
16. Nafion [Internet]. Available from: <https://www.nafion.com/en/support/white-papers/membranes-for-fuel-cells-white-paper>
 17. ΖΟΥΝΤΟΥΡΙΔΟΥ ΕΙ. ΑΝΑΛΥΣΗ - ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΗΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC) ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ [Internet]. Available from: <https://www.electricallab.gr/e-yliko/fuel-cell-hydrogen/864-pemfc/file>
 18. Rashidi S, Karimi N, Sunden B, Kim KC, Olabi AG, Mahian O. Progress and challenges on the thermal management of electrochemical energy conversion and storage technologies: Fuel cells, electrolyzers, and supercapacitors. *Prog Energy Combust Sci*. 2022 Jan 1;88:100966.
 19. Bahrami H, Faghri A. Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation. *J Power Sources*. 2013 May 15;230:303–20.
 20. Wang L, Yuan Z, Wen F, Cheng Y, Zhang Y, Wang G. A bipolar passive DMFC stack for portable applications. *Energy*. 2018 Feb 1;144:587–93.
 21. Luo Y, Wu Y, Li B, Mo T, Li Y, Feng S-P, et al. Development and application of fuel cells in the automobile industry. *J Energy Storage*. 2021 Oct 1;42:103124.
 22. Dohle H, Mergel J, Stolten D. Heat and power management of a direct-methanol-fuel-cell (DMFC) system. *J Power Sources*. 2002 Sep 23;111(2):268–82.
 23. Schaffer T, Hacker V, Hejze T, Tschinder T, Besenhard JO, Prenninger P. Introduction of an improved gas chromatographic analysis and comparison of methods to determine methanol crossover in DMFCs. *J Power Sources*. 2005 Aug 18;145(2):188–98.
 24. Lee J, Lee S, Han D, Gwak G, Ju H. Numerical modeling and simulations of active direct methanol fuel cell (DMFC) systems under various ambient temperatures and operating conditions. *Int J Hydrogen Energy*. 2017 Jan 19;42(3):1736–50.
 25. Ismail A, Kamarudin SK, Daud WRW, Masdar S, Hasran UA. Development of optimisation model for direct methanol fuel cells via cell integrated network. *Int J Hydrogen Energy*. 2019 Nov 22;44(58):30606–17.
 26. Kamarudin SK, Achmad F, Daud WRW. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *Int J Hydrogen Energy*. 2009 Aug 1;34(16):6902–16.
 27. Kulikovskiy AA. Chapter Six Analytical Models of a Direct Methanol Fuel Cell. *Adv Fuel Cells*. 2007;1:337–417.
 28. Sgroi MF, Zedde F, Barbera O, Stassi A, Sebastián D, Lufrano F, et al. Cost analysis of direct methanol fuel cell stacks for mass production [Internet]. Vol. 9, *Energies*. 2016. Available from: <https://www.mdpi.com/1996-1073/9/12/1008/htm>
 29. Ensol systems [Internet]. Available from: <https://www.ensolsystems.com/products/oorja-direct-methanol-fuel-cells/>
 30. CMTC [Internet]. Available from: <https://www.cmtc.com/made-in-california-profile/oorja-protonics>
 31. Sahlin SL, Andreasen SJ, Kær SK. System model development for a methanol reformed 5 kW high temperature PEM fuel cell system. *Int J Hydrogen Energy*. 2015 Oct 15;40(38):13080–9.
 32. Lattner JR, Harold MP. Comparison of methanol-based fuel processors for PEM fuel cell systems. *Appl Catal B Environ*. 2005 Mar 10;56(1–2):149–69.

33. Kamarudin SK, Daud WRW, Md.Som A, Takriff MS, Mohammad AW. Technical design and economic evaluation of a PEM fuel cell system. *J Power Sources*. 2006 Jul 3;157(2):641–9.
34. Methanol Institute [Internet]. Available from: <https://www.methanol.org/fuel-cells/>
35. SerEnergy [Internet]. Available from: <https://www.sereenergy.com/>
36. Mishra PC, Gupta A, Kumar A, Bose A. Methanol and petrol blended alternate fuel for future sustainable engine: A performance and emission analysis. *Measurement*. 2020 Apr 1;155:107519.
37. Sharudin H, Abdullah NR, Najafi G, Mamat R, Masjuki HH. Investigation of the effects of iso-butanol additives on spark ignition engine fuelled with methanol-gasoline blends. *Appl Therm Eng*. 2017 Mar 5;114:593–600.
38. Hasan AO, Osman AI, Al-Muhtaseb AH, Al-Rawashdeh H, Abu-jrai A, Ahmad R, et al. An experimental study of engine characteristics and tailpipe emissions from modern DI diesel engine fuelled with methanol/diesel blends. *Fuel Process Technol*. 2021 Sep 1;220:106901.