

prof. dr hab. inż. Krzysztof Badyda
Instytut Techniki Ciepłej
Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa
Politechnika Warszawska

Recenzja rozprawy doktorskiej autorstwa mgr inż. Aleksandry M. Walewskiej,
zatytułowanej „*Badanie układu produkcji metanolu i jego energetycznego
wykorzystania*”

1. Podstawa formalna. Sylwetka Doktorantki

Recenzja została opracowana na zlecenie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska Górnictwo i Energetyka Politechniki Śląskiej z dnia 12.03.2024 r. w wyniku uchwały Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska Górnictwo i Energetyka tej Uczelni z dnia 22.02.2024 r.

2. Cel pracy, zasadność podjęcia tematu

W przedstawionej do oceny pracy przeprowadzona została analiza procesu produkcji odnawialnego metanolu w oparciu o wodór wytwarzany z energii wygenerowanej z odnawialnych źródeł energii.

W wyniku przyjętych przez społeczność międzynarodową zobowiązań do odchodzenia od wykorzystania paliw kopalnych do produkcji energii mamy do czynienia z dynamicznym rozwojem energetyki opartej o źródła odnawialne, w głównej mierze są to elektrownie wiatrowe oraz fotowoltaiczne. W obu tych kategoriach mamy do czynienia z brakiem stabilnej podaży energii. Konsekwencją jest poszukiwanie możliwości magazynowania w okresach wysokiej podaży. Najczęściej wskazywaną możliwością magazynowania okresowo nadmiarowej energii OZE w dużej skali jest wytwarzanie „zielonego”, wolnego od śladu węglowego wodoru drogą elektrolizy. Wielkoskalowe magazynowanie wodoru, choć jest możliwe, powiązane jest z szeregiem trudności. Podstawowym ich źródłem jest bardzo niska gęstość gazowego wodoru, kolejnym energochłonność magazynowania pod wysokim ciśnieniem. Problem stanowi również magazynowanie wodoru w postaci skroplonej, z uwagi na konieczność utrzymywania niskiej jego temperatury oraz trudność składowania w szczelnych zbiornikach i związane z tym straty odparowania.

Wodór może być magazynowany poprzez związanie w postaci substancji chemicznych będących jego nośnikami, a stanowiących równocześnie paliwa pozbawione wspomnianych wad. Do tej kategorii zaliczany jest metanol, który można otrzymać wiążąc wodór z dwutlenkiem węgla. Zalety tego paliwa to znacznie łatwiejsze przechowywanie, opanowane techniki wykorzystania energetycznego, wysoka gęstość magazynowania wodoru.

Politechnika Śląska, a w szczególności Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki tej Uczelni to ośrodek akademicki, mający długoletnie tradycje badań nad nowymi technologiami energetycznymi. Autorka ocenianej rozprawy, mgr inż. Aleksandra M. Walewska wykorzystała możliwość skorzystania z kompetencji tego ośrodka ulokowanych w

Katedrze Maszyn i Urządzeń Energetycznych (do niedawna Instytutu Maszyn i Urządzeń Energetycznych) do podjęcia zadania badawczego, polegającego na kompleksowej analizie możliwości zbudowania koncepcji efektywnego wytwarzania metanolu w oparciu o wykorzystanie wodoru z OZE. Temat rozprawy uważam za ważny, interesujący z punktu widzenia poznawczego, stwarzający szereg możliwości przeprowadzenia ciekawych badań i otwierający interesujące perspektywy rozwiązania jednego z najtrudniejszych zadań związanych z transformacją gospodarki energetycznej w kierunku neutralności klimatycznej.

Jako cel pracy Doktorantka wskazała „*zbadać proces produkcji odnawialnego metanolu zaczynając od wykorzystania odnawialnej energii elektrycznej do produkcji metanolu w zmodernizowanej instalacji celem osiągnięcia najwyższej sprawności*”.

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

3. Charakterystyka i ocena rozprawy

Oceniana rozprawa, jest obszerna, podzielona została na 9 ponumerowanych rozdziałów, w tym trzy o charakterze wprowadzenia stanowią:

- „*Wprowadzenie*” obejmujące prezentację, celu i zakresu pracy;
- „*Emisje zanieczyszczeń wprowadzanych do atmosfery ziemskiej*” w którym przedstawione zostało uzasadnienie dotyczące redukcji emisji zanieczyszczeń atmosferycznych;
- „*Przegląd literatury naukowej w zakresie produkcji, charakterystyki i zagrożenia stosowania składników procesu produkcji metanolu*” zawierający opisy własności fizykochemicznych wodoru i dwutlenku węgla jako substratów w reakcji wytwarzania metanolu i przedstawienie dróg zagospodarowania nadmiarowej energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych poprzez wykorzystanie wodoru z OZE.

Rozdział czwarty zatytułowany „*Produkcja energii elektrycznej z OZE dla procesu wytwarzania wodoru*” zawiera prezentację analiz zrealizowanych w oparciu o dane historyczne dotyczące zmienności w czasie generacji energii elektrycznej dla wybranej przez Doktorantkę farmy wiatrowej (Projekt Marszewo – farma 100 MW) oraz farmy słonecznej (instalacja o mocy około 100 kW należąca do zasobów Politechniki Śląskiej). Dane z pomiarów zostały przeskalowane dla obu tych obiektów do analizowanego w rozprawie przypadku farm o mocy po 50 MW, łącznie 100 MW. W oparciu analizę pracy farm określono możliwości wytwórcze generatorów wodoru w zależności od stosunku mocy elektrolizerów i farm. Dla maksymalnych rozpatrzonych wartości stosunku mocy $N_{HG, nom}/N_{F, nom} = 50\%$ średnie zdolności wytwórcze wodoru miałyby osiągnąć odpowiednio 111,14 kg/h dla farmy wiatrowej oraz 45 kg/h dla farmy słonecznej, łącznie można by przyjąć oczekiwaną wydajność nieco ponad 150 kg/h.

W rozdziale piątym, zatytułowanym „*Badania doświadczalne systemów magazynowania wodoru w technologii metalków wodoru*” Doktorantka przedstawiła wyniki badań laboratoryjnych zbiornika adsorpcyjnego (zawierającego stop typu AB2) wykazując możliwość zmagazynowania w nim znacznie większej ilości wodoru (9 do 10 razy) niż z zbiorniku tradycyjnym o tych samych wymiarach.

Rozdział szósty „*Produkcja metanolu w instalacji procesowej*” stanowi najobszerniejszą i kluczową od strony merytorycznej część rozprawy. W pierwszej części tego rozdziału omówione zostały własności metanolu oraz przegląd literaturowy technologii jego produkcji. Znaczna część przeglądu dotyczy możliwości wykorzystania do tego celu odpadów, przede wszystkim komunalnych. Autorka rozprawy skupiła się w dalszej części rozdziału na produkcji metanolu odnawialnego, zwracając uwagę, że w procesie uwodornienia dwutlenku węgla pochodzącego ze spalin wykorzystanie wodoru z elektrolizy na bazie energii z OZE powstaje podwójny efekt ekologiczny. Dzięki temu powstają warunki do uzyskania ujemnych wskaźników emisji CO₂. W podrozdziałach od 6.2 do 6.8 przedstawiony został model i wyniki symulacji numerycznych produkcji odnawialnego metanolu w procesie uwodornienia zrealizowanych w środowisku oprogramowania Aspen Plus. Doktorantka rozważyła wpływ ciśnienia i temperatury w reaktorze na sprawność i uzysk z instalacji. Kolejnym działaniem było wprowadzenie modyfikacji technologicznych polegających na wprowadzeniu, celem poprawy osiągnięć badanego układu, układów ORC zamiast dwóch wymienników ciepła, alternatywnie silników Stirlinga.

Wszystkie symulacje zostały przeprowadzone dla jednostkowego strumienia masy (1 kg/h) wodoru dostarczanego do instalacji wytwarzania metanolu. Poskutkowało to bardzo małymi wartościami mocy układów ORC i silników Stirlinga. Zabrakło mi tu próby przeniesienia skali i wskazania stosownych mocy dla skali technicznej instalacji wynikającej z przyjętej wielkości farmy OZE (na przykład wskazana w rozdziale 4 moc 100 MW). Jako najbardziej odpowiedni czynnik roboczy układów ORC na podstawie tablicy 6.2 wskazany został heptan. Moc układów ORC, w przeliczeniu na kg/s dostarczanego wodoru byłaby tu równa 0,152 kW oraz 0,049 kW. Biorąc pod uwagę oczekiwaną zdolność wytwórczą farmy 100 MW na poziomie 150 kg/h wodoru moc tych układów byłoby to odpowiednio: 22,8 kW oraz 7,35 kW. Wielkości te wydają się bardzo niewielkie, mam wątpliwość co do celowości zastosowania układów ORC w takiej skali. Podobna jest też skala mocy silników Stirlinga (0,1972 kW oraz 0,0133 kW – tabl.6.21 i tabl.6.22). Sprawność elektryczna silników Stirlinga wskazana w tabl.6.21 i tabl.6.22 to odpowiednio 0,0167 oraz 0,3386. Jest ona bardzo silnie zróżnicowana. Wzrost sprawności całej instalacji w wyniku wspomnianych modyfikacji (0,5÷06 p.p.) wydaje się umiarkowany. Mam prośbę do Doktorantki o skomentowanie tych wyników. Wydaje się, że stosownych komentarzy i wniosków zabrakło w treści rozprawy.

Rozdział siódmy „*Produkcja metanolu w obiegu turbiny gazowej*” dotyczy interesującego pomysłu polegającego na integracji turbozespołu gazowego z instalacją wytwarzania metanolu (reaktorem). Jak wynika z przedstawionych wyników obliczeń mamy tu do czynienia z sytuacją nie umożliwiającą pokrycia zapotrzebowania na moc napędzanych przez turbinę rozprężającą powstały w reaktorze metanol sprężarek dwutlenku węgla oraz wodoru. Produkcja metanolu w takiej instalacji wymagać więc powinna dostarczania dodatkowej mocy z zewnątrz. Mam pewne wątpliwości dotyczące przedstawionych w tej części pracy wyników obliczeń. Wynikają one z uwag przedstawionych w następnym rozdziale recenzji. Będę zobowiązany za wyjaśnienie przyczyny zauważonej niespójności danych prezentowanych w tabl.7.1 oraz tabl.7.2.

Obliczenia ekonomiczne są przedmiotem rozważań w kolejnym rozdziale rozprawy „*Obliczenia kosztów procesu produkcji metanolu*”. Wskazana została tu na początek wysoka opłacalność ekologiczna rozważanej instalacji procesowej wynikająca między innymi z wykorzystania większej ilości dwutlenku węgla niż w niej emitowana. Analiza finansowa przedstawiona została na podstawie parametrów rynkowych dla roku 2023. Wynik 1,28 EUR/kg został zasadniczo potwierdzony w symulacji metodą Monte Carlo. Cena uzyskana z

pomocą tej metody drogą okazała się nieco wyższa od wynikającej z przyjętych pierwotnie danych rynkowych. Wskazany poziom ceny okazuje się znacząco (około 3-krotnie) wyższy w porównaniu z paliwami kopalnymi. Moim zdaniem nie musi to przekreślać efektywności ekonomicznej instalacji na przyszłość. Przyjęty przez Doktorantkę do obliczeń koszt pozyskania „odnawialnego” wodoru – 6 EUR/kg jest zgodny z obecnie wskazywanym w literaturze. W raportach prognozujących perspektywiczny rozwój kosztu wodoru pozyskiwanego drogą elektrolizy w oparciu o energię z OZE wskazuje się na możliwość jego redukcji w dłuższej perspektywie czasowej do porównywalnego z obecnym kosztem wodoru pozyskiwanego drogą reformingu parowego gazu ziemnego (1,5-2,5 USD/kg).

Przedstawione w ostatnim rozdziale podsumowanie stanowi dobrze przygotowaną syntezę jej treści. Przedstawione zostały w klarowny sposób najważniejsze wnioski wynikające z treści poszczególnych rozdziałów.

Bibliografia cytowana w rozprawie zawiera znaczną liczbę 172 pozycji: w postaci monografii, związanych tematycznie artykułów w czasopismach, dokumentacji bloku oraz licznych odwołań do stron internetowych. Doktorantka znalazła się na liście autorów 9 pozycji literatury cytowanych w rozprawie. Pani Aleksandra M. Walewska jest więc współautorką znacznej liczby publikacji, w tym w siedmiu spośród cytowanych - w czasopiśmie Rynek Energii, jednej w czasopiśmie Energies.

Należy zwrócić uwagę na kompleksowe podejście Doktorantki do zrealizowanego zadania. Struktura pracy stanowi logicznie skomponowaną sekwencję zrealizowanych zadań badawczych obejmujących wszystkie istotne związane zagadnienia. W zakresie przeprowadzonych prac znalazły się zarówno badania laboratoryjne jak i analizy oparte na symulacjach numerycznych. Bazę wyjściową do rozważań dotyczących oczekiwanej skali produkcji wodoru/metanolu stanowiła analiza wyników pomiarów dla elektrowni słoneczno-wiatrowej, które uzyskano drogą przeskalowania dwóch obiektów rzeczywistych, odwzorowujących warunki generacji energii elektrycznej z OZE. Wszystko to wskazuje na wykorzystane w trakcie prac nad rozprawą wszechstronne umiejętności operowania przez mgr inż. Aleksandrę Walewską pozyskanym materiałem badawczym o różnorodnym charakterze.

Strona redakcyjna rozprawy została oceniona w kolejnym rozdziale niniejszej opinii.

3. Uwagi krytyczne, uwagi redakcyjne

Liczba zauważonych przeze mnie w trakcie lektury usterek redakcyjnych w pracy jest dość znaczna. Sam tekst napisany został językiem poprawnym i czytelnym. Napotyka się jednak dość dużo literówek, głównie polegających na braku ostatnich liter w słowach. Są również zdania w których widać brak spójności.

Przykładowe usterki redakcyjne wymieniam poniżej:

str. 15, przedostatni akapit „*Wiele działań podejmowanych przez państwa członkowskie Unii Europejskiej regulowane są aktami...*”, typowa usterka w konstrukcji zdania;

str.45, „*wskaźnik mocy znamionowej (zal. 4.10)*” Zależność 4.10 dotyczy wskaźnika określającego maksymalne wykorzystanie czasu pracy. Autorce zapewne chodziło o zależność 4.2;

str.52, nad rysunkiem, „*fotografii własne*” – brak ostatniej litery w słowie „*własnej*”;

str.72, pierwszy akapit ostatnie zdania „Pojemniki, w których jest przechowywany powinien być wykonany ze szkła, stali lub stali nierdzewnej. Jeżeli pojemniki zostałyby narażone na wysoką temperaturę, powinny zostać schłodzone rozpyloną z odległości wodą.” Usterki jak wcześniej;

str. 72, trzeci akapit „W aspekcie środowiskowym należy pamiętać, że opary metanolu są cięższe niż powietrze i mogą się rozprzestrzeniać zwiększając obszar narażenia.” Podobnie;

str. 86, „Ilość pochłanianego CO₂ (obliczony zgodnie z zał. 6.11) w procesie osiąga najniższe wartości dla niskich ciśnień i wysokich temperatur.” – do wyjaśnienia, chyba najwyższe jak wynika z rysunku i dalszej części komentarza;

str.90, nad wzorem (6.15) „entalpi” zamiast „entalpii”;

str.96, tabl.6.19 wyniki obliczeń ORC_{wym2} dla 210°C oraz ORC_{CO2} dla każdej temperatury są identyczne. Czy na pewno, prosba o wyjaśnienie;

str.130, „Wartości sprawności instalacji do produkcji odnawialnego metanolu zaprezentowane na rys.7.12 zostały uzyskane z zależności (7.7). Jak sprawdziłem, w otrzymanym egzemplarzu rozprawy brak jest zależności o tym numerze. Chodziło, jak należy przypuszczać, o zależność (7.5);

str.135, pod wzorem (8.10) „stanowi sumę mocy sprężarek wszystkich sprężarek”.

Listę z uzupełnieniami takich usterek przekażę Doktorantce do dyspozycji, celem wykorzystania przy ewentualnych dalszych publikacjach.

Pytania do Doktorantki oraz uwagi i wątpliwości, które nasunęły się po lekturze rozprawy:

Na stronie 41 rozprawy zamieszczone zostało zdanie: „Wyniki zaprezentowane na Rys. 4.8 pokazują, że farma wiatrowa generuje wyższe moce niż farma słoneczna”. Moim zdaniem przydatny byłby nieco inny komentarz do tego rysunku, na którym przedstawiono wykresy uporządkowane wartości wskaźnika mocy maksymalnej dla obu przeskalowanych do 50 MW farm, definiując ten parametr w legendzie rysunku. Stąd nie mam pewności czy cytowane zdanie dokładnie odzwierciedla informację, którą Doktorantka chciała w nim przedstawić. Nieco poniżej zacytowanego zdania można odnaleźć definicję wskaźnika znamionowej mocy farm (zależność 4.2). W treści pracy pojawiają się więc zarówno wskaźnik znamionowej mocy, jak we wspomnianej definicji, jak i wskaźnik mocy maksymalnej, jak w opisie rysunku 4.8. Na wykresach (rys.4.2 oraz rys.4.3) zilustrowana została zmienność mocy generowanej w kolejnych godzinach roku (zapewne wartości średniogodzinowe). Moc maksymalna uzyskana w pomiarach, jak można zauważyć na rys.4.2 w przypadku farmy fotowoltaicznej nieznacznie przekraczała tylko 40 MW, moc farmy wiatrowej jako maksymalne osiągała wartości nieznacznie tylko od 50 MW niższe. Mam prośbę do Doktorantki o stanowisko i komentarz.

Na stronie 64, 3 akapit od góry, pojawił się zapis: „moc potrzeb własnych odpowiednio na poziomie 45 i 15 kWh” – prosba o wyjaśnienie czy chodzi o moc, czy energię.

Na stronie 73 zaprezentowana została Tabl.6.8 w której podano informacje o konwersji CO₂ w zależności od typu katalizatora oraz parametrów pracy reaktora (w dolnej części tabeli). Tabela ma zawierać „Wszystkie stosowane obecnie katalizatory wraz z parametrami, przy których osiągają optymalne wyniki”. Poniżej tabeli znalazł się komentarz: „Przeprowadzony przegląd literaturowy pokazuje, że produkcja metanolu jest skuteczniejszym procesem w przypadku zastosowania wyższych ciśnień. Z tego względu proponowanym rozwiązaniem jest stosowanie katalizatora Cu/Zn/ZrO₄.” Brakuje mi tu szerszego komentarza uzasadniającego ten wybór i jego konsekwencje. W kolejnym rozdziale, w Tabl.6.11 wskazane zostały parametry pracy analizowanej przez Doktorantkę instalacji produkcji metanolu. Ciśnienie pracy reaktora jest tu rzędu 5.5 MPa (około 55 bar), a więc różne od

wskazanego jako optymalne dla wybranego katalizatora (8 bar według Tabl.6.8). Mam prośbę o komentarz.

Na stronie 118 rozprawy zamieszczony został zapis: „*Sprawność turbin gazowych wynosi około 34-44%, a na jej wartość wpływ mają m.in. strata wylotowa, promieniowania ciepła, wentylacji*”, polemizowałbym z poglądami na temat strat tak wyszczególnionych i przyczyn sprawności na wskazanym poziomie. Turbiny/sprężarki traktuje się zwykle w modelach obliczeniowych jako maszyny adiabatyczne. Straty ciepła do otoczenia, w tym straty promieniowania są traktowane w nich jako pomijalne. Strata wentylacji - będę zobowiązany za wyjaśnienie mechanizmu strat wentylacji w turbinach gazowych oraz ich roli w bilansie strat. Poziom sprawności turbin gazowych w zasadniczej mierze jest rezultatem ograniczeń charakterystycznych dla silników cieplnych wynikających z II zasady termodynamiki. W przypadku turbozespołu gazowego praca ekspandera jest w znacznej części (nawet zauważalnie powyżej 50%) zużywana na napęd sprężarki.

Na str.120 rozprawy, w tabl.7.1 ciśnienie CO₂ na wlocie instalacji (2) podane jako równe 0,15 MPa jest identyczne z ciśnieniem na wylocie z turbiny (150 kPa). Oznacza to, że w analizowanym modelu układu produkcji metanolu w turbinie gazowej przyjęto brak strat ciśnienia w układzie HX2-SEP1-MR-SEP2. Znajduje to potwierdzenie w wynikach obliczeń bilansowych przedstawionych w tabl.7.2, ale wartości ciśnienia w pkt 10, podobnie w pkt 2, podane w obu tabelach (0,1 MPa) nie są zgodne z tymi z tabl.7.1. Wątpliwości budzi bilans masy czynnika w obrębie sprężarki S1: strumień 15 (wlot) 0,84 kg/h zmienia się w 5,11 kg/h na wylocie, tymczasem za wymiennikiem HX3 (strumień 3) następuje kolejna zmiana, na 0,11 kg/h. W pozostałych wymiennikach ciepła rozważanego układu strumień masy czynnika nie ulega zmianom. Będę zobowiązany za komentarz wyjaśniający, dotyczący przeprowadzonych obliczeń bilansowych zrealizowanych z wykorzystaniem oprogramowania Epsilon Professional oraz założeń do tych obliczeń. Pominięcie strat ciśnienia w licznych elementach układu wydaje mi się daleko idącym uproszczeniem.

4. Ostateczna ocena pracy

Do najważniejszych osiągnięć własnych Doktorantki w przedstawionej do recenzji pracy należy, według mojej oceny, zaliczyć:

- opracowanie kompleksowego podejścia do badań nad doбором technologii produkcji metanolu z uwzględnieniem wykorzystania do tego celu energii elektrycznej pozyskiwanej z OZE;
- przeprowadzenie badań laboratoryjnych nad efektywnością magazynowania wodoru w technologii wodorków metali z wykorzystaniem opracowanego do tego celu stanowiska.

W podsumowaniu opinii informuję, że przedstawione uwagi krytyczne nie podważają pozytywnej oceny rozprawy. Doktorantka zrealizowała przedstawiony w rozdziale 1 rozprawy cel pracy. Uważam, że należy podkreślić kompleksowy charakter, pracowitość oraz wieloaspektowy charakter przeprowadzonych badań.

Autorka rozprawy, mgr inż. Aleksandra M. Walewska, wykazała się wiedzą praktyczną i teoretyczną w dyscyplinie Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka, niezbędną do przygotowania rozprawy. Wynika to jednoznacznie z treści ocenianej pracy doktorskiej.

Na podstawie przedstawionej do recenzji rozprawy stwierdzam, że jej Autorka, mgr inż. Aleksandra M. Walewska wykazała umiejętność formułowania zadania naukowego,

oppanowanie podstaw teoretycznych badanego problemu, znajomość stanu osiągnięć w obszarach wiedzy związanych z pracą oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań.

Będąca przedmiotem oceny rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry M. Walewskiej pt.: **„Badanie układu produkcji metanolu i jego energetycznego wykorzystania”** stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, spełnia wymogi określone w Ustawie o Stopniach Naukowych i Tytule Naukowym oraz Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki a także w Ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce. W oparciu o powyższe stawiam wniosek o skierowanie rozprawy doktorskiej do publicznej obrony.

Podpisał Krzysztof Badyda