

Diss. ETH No. 12440

Systems and Economic Analysis of the Seasonal Storage of Electricity with Liquid Organic Hydrides

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Science

presented by
GREGOR WOLFGANG HUGO SCHERER
Dipl. Phys. ETH
born 22.8.67
citizen of Meggen LU

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. Wokaun, examiner
Prof. Dr. L. Reh, co-examiner
Dr. E.J. Newson, co-examiner

1997

Summary

For those countries such as Canada, Norway and Switzerland with a significant production of hydroelectric power, the seasonal storage of electricity would satisfy the summer-winter supply and demand imbalance. One future alternative to hydraulic pump storage is hydrogen as an environmentally acceptable secondary energy source stored in the form of liquid organic hydrides, e.g. methylcyclohexane (MCH). This work considers the techno-economic potential of the seasonal storage of electricity with chemically bound hydrogen in liquid organic hydrocarbons in the Methylcyclohexane-Toluene-Hydrogen System (MTH). An important goal is an estimation of the future economics of the stationary MTH-System, therefore the cost and efficiency data of the plants are based on mature technology. A mobile application of the MTH-System is excluded based on inherent energetic inefficiencies and the weight of the system. Another solution for mobile applications of alternative fuels is based on methanol steam reforming with subsequent use of the hydrogen in a polymer electrolyte fuel cell (PEFC).

The seasonal MTH-System consists of five steps: using cheap summer electricity for water electrolysis to produce hydrogen and oxygen, hydrogenation of toluene to methylcyclohexane, storing the liquid organic hydrogen carrier in tanks (methylcyclohexane from summer to winter and toluene from winter to summer), dehydrogenation of methylcyclohexane, reelectrification of the hydrogen in a power plant for generating winter electricity. An initial cost estimation with sensitivity analyses showed the parameters which strongly influenced the costs of seasonally stored electricity using the MTH-System. It is shown that the efficiency of the electric power plant and its heat integration into the dehydrogenation plant are the most important system parameters in the complete MTH-System. Other important parameters are the costs and availability of the input electricity and the electrolyser costs. The heat integration and efficiency of the reelectrification by the power plant was estimated subsequently with energy and exergy analyses.

A more accurate analysis by simulation and thermodynamic calculations allowed a considerable improvement in the cost estimation of the MTH-System. Based on numerical modelling of the individual plants, simulations of several design alternatives of the total system were performed for 1000 *GWh* of stored summer electricity and 80 *MW* output. Since the reelectrification step of the winter process proved critical for the overall system efficiency, the three major design alternatives concerning the power plant used in the winter process of the MTH-System: MTH-SOFC (solid oxide fuel cells), MTH-MCFC (molten carbonate fuel cells) and MTH-Turbines (gas and steam turbines) were studied in detail. The overall efficiencies η_{tot} and the economic results of these simulations are $\eta_{tot} = 0.40$ and 0.26 $$/kWh$ for the MTH-SOFC system alternative, $\eta_{tot} = 0.33$ and 0.30 $$/kWh$ for the MTH-MCFC and $\eta_{tot} = 0.25$ and 0.36 $$/kWh$ for the MTH-System with gas and steam turbines.

For comparison, the costs of winter electricity produced with a hydroelectric plant was estimated at 0.21 $\$/kWh$ for a Swiss location. Compared with the cost of electricity production using fossil fuels (0.05-0.1 $\$/kWh$), the electricity produced by the MTH-System is expensive. With respect to CO_2 -emissions, the MTH-System (51 gCO_2/kWh) is superior to the best natural gas combined cycle plant (370 gCO_2/kWh). Therefore an economic comparison including a speculative energy tax was made to account for a possible scarcity of energy or the environmental impact due to the use of fossil energy resources. It concludes that the MTH-System is only competitive with a energy tax of more than 600 $\$/tonCO_2$ of an equivalent CO_2 -tax. This is much more than the energy taxes (13-175 $\$/tonCO_2$) proposed by various governments.

Due to the disparities in economics and energy taxes, a best case study of the MTH-System was made to reduce its economic disadvantages. This best case study results in a maximal efficiency of the MTH-System of 0.48 with corresponding winter electricity costs of 0.17 $\$/kWh$. A higher efficiency for the solid oxide fuel cells was assumed $\eta = 0.65$ (0.61), and for the electrolyser 0.75 (0.72). The respective costs were reduced i.e. SOFC: 1100 $\$/kW$ (1500 $\$/kW$), electrolyser: 250 $\$/kW$ (672 $\$/kW$).

The methanol - steam reforming - fuel cell alternative for mobile applications was estimated to have an overall efficiency of 28%, which in a full fuel cycle analysis, is comparable to Otto engines. However, the cost of the system compared to combustion engines is excessive, depending significantly on membrane separation technology which has a potential for reduction.

The experimental part of the thesis investigated a key technology for hydrogen systems, i.e. the improvement in the scale-up of hydrogen purification membranes using $Pd - Ag_{23\%}$ tubes and composite membranes to reduce costs. With a new membrane module consisting of 34 $Pd - Ag$ tubes it was possible to exceed the goal of 1 kW (0.00414 $molH_2/s$ LHV) in hydrogen permeation experiments. Diminished hydrogen permeation rates were observed in presence of carbon monoxide in a typical reformat gas mixture. The module has a length of 300 mm and a diameter of 70 mm . It was operated up to 10 bar pressure in the temperature range 320-430 $^\circ C$. The major problems of the economically interesting composite membrane (7 μm Pd on a ceramic tube support) are leaks in the membrane and its sealing. The delicate sealing was unsuitable mechanically for potential applications, but hydrogen permeation was superior to the tube module and palladium usage was reduced by a factor 25.

Zusammenfassung

Für Länder mit hohem Anteil von Wasserkraft in der Elektrizitätsversorgung wie Kanada, Norwegen und die Schweiz gleicht saisonale Elektrizitätsspeicherung die saisonalen Schwankungen in Nachfrage und Angebot aus. Eine zukünftige Alternative zur Pumpspeicherung ist Wasserstoff, gespeichert in Form von flüssigen Kohlenwasserstoffen wie z.B. Methylzyklohexan (MCH), ein ökologisch verträglicher Sekundär-Energieträger. Diese Arbeit untersucht das technisch-wirtschaftliche Potential der saisonalen Elektrizitätsspeicherung mit dem Methylzyklohexan-Toluol-Wasserstoff System (MTH). Ein wichtiges Ziel ist eine Abschätzung der zukünftigen Kosten des stationären MTH-Systems. Darum basieren die Annahmen über Kosten und Wirkungsgrade der Anlagen auf voll entwickelter Technologie. Eine mobile Anwendung des MTH-Systems wird ausgeschlossen aufgrund inhärenter energetischer Verluste und aus Gewichtsgründen. Eine andere Lösung für mobile Anwendung von alternativen Energieträgern basiert auf einem Methanol-Dampf-Reformer mit nachfolgender Verbrennung des Wasserstoffs in einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC).

Das saisonale MTH-System besteht aus fünf Verfahrensschritten: Umwandlung von billiger Sommerelektrizität in Wasserstoff und Sauerstoff mit Elektrolyse, Hydrierung von Toluol zu Methylzyklohexan, Speicherung der Kohlenwasserstoffe in Tanks (Methylzyklohexan vom Sommer in den Winter und Toluol vom Winter in den Sommer), Dehydrierung des Methylzyklohexans, Wiederverstromung des Wasserstoffs in einer Kraftwerksanlage zur Erzeugung von Winterelektrizität. Eine anfängliche Kostenabschätzung mit Sensitivitätsanalysen identifizierte die Parameter des MTH-Systems, welche die Kosten der gespeicherten Elektrizität am stärksten beeinflussen. Es zeigte sich, dass der Wirkungsgrad der Kraftwerksanlage und ihre thermische Kopplung mit der Dehydrieranlage die wichtigsten Parameter sind. Weitere wichtige Parameter sind die Kosten und die Verfügbarkeit der Eingangselektrizität und die Elektrolysekosten. Die thermische Kopplung und der Wirkungsgrad der Kraftwerksanlage wurden nachfolgend mit Energie- und Exergie-Analysen abgeschätzt.

Eine exaktere Analyse mit Simulation und thermodynamischen Berechnungen ermöglichte eine signifikante Verbesserung in der Kostenabschätzung des MTH-Systems. Basierend auf numerischen Modellen der Einzelanlagen wurden Simulationen von verschiedenen Anlagen-Alternativen mit 1000 *GWh* gespeicherter Sommerelektrizität und 80 *MW* Ausgangsleistung durchgeführt. Weil der Wirkungsgrad der Wiederverstromung (Kraftwerksanlage) als kritisch für den gesamten Wirkungsgrad des Systems identifiziert wurde, beziehen sich die drei wichtigsten Anlagen-Alternativen auf die Wiederverstromung im Winterprozess des MTH-Systems: MTH-SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), MTH-MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) und MTH-Turbinen (Gas- und Dampfturbinen). Die Gesamtwirkungsgrade η_{tot} und die

ökonomischen Resultate der Simulationen sind: $\eta_{tot} = 0.40$ und 0.26 $\$/kWh$ für die MTH-SOFC System Alternative, $\eta_{tot} = 0.33$ und 0.30 $\$/kWh$ für MTH-MCFC und $\eta_{tot} = 0.25$ und 0.36 $\$/kWh$ für das MTH-System mit Gas- und Dampfturbinen.

Als Vergleich wurden die Kosten der Produktion von Winterelektrizität mit Wasserspeicherkraftwerken für Schweizer Verhältnisse geschätzt auf 0.21 $\$/kWh$. Die Kosten der Elektrizitätproduktion mit dem MTH-System sind sehr hoch, verglichen mit denen konventioneller, fossiler Kraftwerke (0.05 - 0.1 $\$/kWh$). In Bezug auf die CO_2 -Emissionen zeigt das MTH-System (51 gCO_2/kWh) Vorteile gegenüber weitest entwickelten Naturgas Kombianlagen (370 gCO_2/kWh). Deshalb wurde ein ökonomischer Vergleich mit einer spekulativen Energiesteuer gemacht, um eine eventuelle Verknappung der Energieresourcen oder Umweltschäden infolge Nutzung von fossilen Energieträgern zu berücksichtigen. Daraus folgte, dass das MTH-System nur mit einer Energiesteuer von mehr als 600 $\$/tonCO_2$ der entsprechenden CO_2 -Steuer ökonomisch konkurrenzfähig ist. Dies ist ein Mehrfaches der Steuervorschläge (13 - 175 $\$/tonCO_2$) verschiedener Regierungen.

Aufgrund dieser Missverhältnisse von Kosten und Energiesteuern wurde der beste mögliche Fall für das MTH-System studiert. Aus dieser Best Case Analyse resultierte ein maximaler Gesamtwirkungsgrad von 0.48 mit Kosten von 0.17 $\$/kWh$ für die Winterelektrizität. Dabei wurden für die SOFC höhere Wirkungsgrade angenommen $\eta = 0.65$ (0.61), und für die Elektrolyse 0.75 (0.72). Die entsprechenden Kosten sind reduziert auf SOFC: 1100 $\$/kW$ (1500 $\$/kW$), Elektrolyse: 250 $\$/kW$ (672 $\$/kW$).

Der Wirkungsgrad der Alternative Methanol-Dampfreformer-Brennstoffzellen für mobile Anwendungen wurde auf 28% geschätzt, vergleichbar mit Otto-Motoren. Die Kosten dieses Systemes sind zu hoch, hängen aber im wesentlichen von der Membranseparation ab, deren Kosten noch reduziert werden können.

Im experimentellen Teil der Arbeit wird eine Schlüsseltechnologie für Wasserstoffsysteme untersucht, nämlich die Anwendung von metallischen Wasserstoff-Trennmembranen basierend auf $Pd - Ag_{23\%}$ Röhren und von Kompositmembranen. Mit einem Membranmodul, bestehend aus 34 $Pd - Ag$ Röhren, konnte das Ziel von 1 kW (0.00414 $molH_2/s$ LHV) Wasserstoffdurchfluss in Permeationsexperimenten überschritten werden. Dabei wurde der verminderte Einfluss von Kohlenmonoxid auf die Permeationsraten von Wasserstoff wurde mit einer typischen Reformergasmischung untersucht. Das Modul hat eine Länge von 300 mm und einen Durchmesser von 70 mm . Es kann mit Drücken bis zu 10 bar und im Temperaturbereich von 320 - $430^\circ C$ eingesetzt werden. Die Hauptprobleme einer Anwendung der ökonomisch interessanten Kompositmembranen (7 μm Pd auf einer porösen Keramik) liegen bei Lecks in der Membran und ihrer Dichtung. Die Dichtung war mechanisch ungeeignet für potentielle Anwendungen, hingegen war der Wasserstoffdurchsatz grösser als in den Membranröhren und die Palladiummenge um den Faktor 25 verringert.