

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Almacenamiento híbrido de energía y CO₂: Análisis económico y medioambiental de un sistema Power to Gas de metanización catalítica

Autor Manuel Bailera Martín

Directora M^a Pilar Lisbona Martín

Ponente Luis Miguel Romeo Giménez

Máster en Energías Renovables y Eficiencia Energética

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA 2014

Repositorio de la Universidad de Zaragoza – Zaguan http://zaguan.unizar.es

Almacenamiento híbrido de energía y CO₂: Análisis económico y medioambiental de un sistema Power to Gas de metanización catalítica

Resumen

La imposibilidad de regular la producción nuclear en periodos cortos de tiempo trae consigo una serie de inconvenientes al parque eléctrico de generación y al mercado eléctrico. Con el fin de buscar una alternativa que permita variar la electricidad que vierten a la red, se ha querido plantear un nuevo método de regulación mediante la operación comercial conjunta de una central de carbón con captura en postcombustión, una central nuclear y una instalación Power to Gas. Así, a través del diseño de la instalación híbrida y su posterior análisis económico y medioambiental, se evalúa la rentabilidad de las inversiones en esta tecnología y su capacidad para reducir las emisiones de dióxido de carbono mediante el consumo del mismo en el proceso de metanización. Se verá que, debido principalmente al aumento de las horas de funcionamiento en la central de carbón, la propuesta no termina resultando viable medioambientalmente. Sin embargo, puesto que a medio y largo plazo (2020-2030) pueden alcanzarse beneficios en una instalación PtG, se propone un uso alternativo futuro cuya finalidad sea almacenar CO_2 y excesos de energía renovables.

Índice

Ín	dice de figuras	III			
Ín	dice de tablas	IV			
1.	Objetivo del estudio	1			
2.	Introducción y planteamiento del problema 2.1. Funcionamiento técnico de una CT Nuclear 2.2. Demanda energética variable 2.3. Disminución de rendimiento a cargas parciales en centrales de carbón 2.4. Emisiones de CO ₂	2 . 2 . 3 . 6 . 7			
3.	Fundamentos del Power to Gas 3.1. Metanización	9 . 10 . 16 . 18			
4.	 Diseño y análisis de un sistema PtG 4.1. Diseño de un sistema PtG acoplado a una central de carbón con captura de CO₂ en postcombustión	23 . 23 . 31 . 33 . 38			
5. Conclusiones 39					
Aı	A. Cálculo de emisiones en la central térmica de carbón	40 . 40 . 42 . 43 . 43 . 46 . 47			

Índice de figuras

1.	Generación peninsular acumulada (2013) distribuida por tipos de generación	3
2.	Potencia peninsular instalada (2013) distribuida por tipos de generación	4
3.	Demanda por tecnologías en el sistema eléctrico español (2013)	4
4.	Energía vendida y precios horarios del mercado ibérico diario (19 de Marzo de 2013)	5
5.	Energía vendida y precios horarios del mercado ibérico diario (18 de Marzo de 2013)	6
6.	Relación entre el rendimiento global de una central termoeléctrica de carbón y su factor de carga	7
7.	Kilogramos de CO_2 emitidos por cada MWh producido en una central de carbón $\ldots \ldots \ldots$	8
8.	Esquema básico de integración de una planta de producción de metano renovable en el sistema	
	eléctrico	9
9.	Esquema de integración en el sistema eléctrico de una planta PtG con una central de oxicombustión	10
10.	Fracción molar teórica de los productos de la metanización de CO_2 en función de la temperatura	11
11.	Porcentaje de dióxido de carbono reaccionado, metano obtenido y selectividad del proceso en	
	función de la temperatura para la metanización teórica del CO_2	11
12.	Esquema de la energía de activación para una reacción con y sin catalizador $\ldots \ldots \ldots \ldots$	12
13.	Catalizador haciendo de soporte físico para la metanización del CO_2	12
14.	Esquema de metanización del $\rm CO_2$ en un catalizador de paladio con sustrato de óxido de magnesio	13
15.	Tipos de reactores clasificados por su dinámica catalizador-gas	14
16.	Esquema de un sistema de metanización con tres etapas de reactores adiabáticos	14
17.	Esquema de refrigeración para reactores de metanización isotermos	15
18.	Esquema simplificado de la instalación PtG del proyecto "Biogas-SOEC"	15
19.	Esquema de una celda de un electrolizador alcalino	17
20.	Esquema de una celda de un electrolizador de membrana polimérica	17
21.	Esquema de conexión entre la red eléctrica y la red de gas natural, utilizando como punto de	
	unión la hibridación de una planta de biogás con una central de metanización	18
22.	Esquema de la planta PTG del actual proyecto MeGa-stoRE	20
23.	Esquema de la planta y flujo de energías del proyecto "Biogas-SOEC"	21
24.	Eficiencias típicas en un proceso PtG de metanización catalítica	23
25.	Esquema simplificado de la instalación híbrida a analizar	24
26.	Esquema detallado de la instalación híbrida propuesta	26
27.	Eficiencia de la central de carbón en función de la potencia enviada a los electrolizadores y del	
•	factor de carga	27
28.	Eficiencia de la etapa de metanización en función de las recirculaciones al primer y tercer reactor	30
29.	Estrategia comercial actual de las centrales de carbón	31
30.	Estrategia comercial propuesta para las centrales de carbón	31
31.	Energía anual producida por una central de carbón en función del factor de carga	32
32.	Horas de funcionamiento reales realizadas por una central de carbón en función del factor de carga	
	(periodo anual)	32
33.	Esquema de los conceptos que entran en juego a la hora de vender la energía	34
34.	Beneficio frente al rendimiento del proceso PtG	37
35.	Beneficio obtenido en función de las horas de funcionamiento y el coste de la electricidad consumida	<u> </u>
	en una planta PtG	37

Índice de tablas

1.	Centrales nucleares en España actualmente en operación o con capacidad para operar	2
2.	Características principales de los tres tipos de electrolizadores existentes	16
3.	Principales proyectos de metanización catalítica power to gas desarrollados actualmente en el mundo	19
4.	Características básica del sistema propuesto (central nuclear, central de carbón, planta de meta-	
	nización y planta de aminas)	25
5.	Resultados de la simulación realizada (caudal, temperatura y presión)	28
6.	Flujos de calor que intervienen en la instalación híbrida simulada	29
7.	Composición (en volumen) del gas que circula por la planta de metanización	29
8.	Horas de funcionamiento reales realizadas, para diferentes intervalos de factor de carga, por una	
	central de carbón durante un periodo anual	33
9.	Inversión, coste anual y beneficio para la instalación PtG diseñada, desde un punto de vista	
	comercial actual	35
10.	Inversión, coste anual y beneficio para la instalación PtG diseñada, desde un punto de vista técnico	
	y comercial futuro	36
11.	Parámetros utilizados para el cálculo de las emisiones de CO_2 en la central de carbón $\ldots \ldots \ldots$	40
12.	Centrales de carbón que operaron en España durante el año 2012	42
13.	Horas de funcionamiento anuales que opera una central de carbón para cada valor de potencia $\$.	46
14.	Datos económicos proporcionados por Sterner para la evaluación económica de una planta ${\rm PtG}~$.	47
15.	Datos económicos proporcionados por Benjaminsson para la evaluación económica de una planta	
	$PtG \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $	47
16.	Datos económicos utilizados en el análisis económico de la planta PtG, con Ka o $\left(2014\right)$ como	
	referencia principal	48

1. Objetivo del estudio

España, desde el año 1998 con la Ley 54/1997, goza de un mercado eléctrico liberalizado en el que los precios horarios de producción de energía se establecen en subastas diarias reguladas por la oferta y la demanda. Las centrales nucleares, aunque están dentro de este mercado, parece que no juegan con las mismas reglas que las demás plantas de generación. Sus peculiares condiciones técnicas les obligan a olvidarse de la variabilidad de la demanda y a operar continuamente en carga base. Ofrecen su producción a precio nulo y fuerzan a que sean los demás participantes los que fijen el precio y se adapten a las fluctuaciones del consumo energético de la sociedad.

Este hecho, que puede parecer anecdótico a priori, trae una serie de consecuencias negativas para el conjunto del parque eléctrico de generación, no sólo desde un punto de vista técnico sino también medioambiental. Se pueden resumir los principales efectos, directos e indirectos, en los siguientes aspectos:

- Falta de competitividad comercial en las centrales nucleares: La obligación técnica de operar 24 horas al día implica la necesidad de casar las ofertas de venta, para cada hora, en la subasta diaria del mercado eléctrico. La pérdida que acarrea vender electricidad durante periodos con precio marginal inferior al coste de producción, se compensa con el sobreprecio de las franjas horarias con mayor demanda. Como resultado de este ciclo de consumo diario, se obtienen beneficios dejando a un lado la estrategia comercial competitiva. La inclusión de un método capaz de regular la cantidad de energía ofertada permitiría decidir los momentos de venta adecuados que impliquen una optimización en los ingresos.
- Traspaso de la regulación a otras centrales: Las centrales nucleares, por cuestiones técnicas, y las renovables, por motivos naturales, no tienen la versatilidad suficiente para adaptarse a los continuos cambios de consumo. La regulación de la producción va a recaer principalmente sobre las plantas de carbón y gas natural. Si bien es cierto que existen centrales diseñadas para operar a cargas parciales y realizar sucesivos ciclos de arranque, no es lo habitual, quedando este tipo de producción destinada a cubrir la regulación secundaria y terciaria. La mayoría de centrales fósiles del parque de generación sufre constantes penalizaciones en el rendimiento por tener que operar fuera de su carga nominal. Esta desventaja, que se ven obligadas a soportar, trae consigo tres consecuencias directas:
 - Aumento del coste de producción: Disminuir el rendimiento implica necesitar más combustible para suministrar la misma energía, ergo los costes de producción se ven aumentados. Este efecto perjudicará más a aquellas centrales que utilicen una materia prima de alta calidad, como puede ser el gas natural. Además, este tipo de centrales sólo pueden operar dentro de un rango concreto de cargas parciales, obligándolas a parar y disminuir sus beneficios si no logran vender un mínimo de energía determinado.
 - Aumento de las emisiones de CO₂: El dióxido de carbono emitido a la atmósfera es proporcional a la cantidad de combustible que se utiliza en la central. Aunque trabajando a cargas parciales el carbono total disminuye, se incrementan las emisiones por unidad de energía producida, debido a las pérdidas en la eficiencia.
 - Reducción desigual de la vida útil del parque de generación: Realizar una gran cantidad de ciclos de arranque y trabajar continuamente fuera del punto de diseño nominal, acarrea una reducción en la vida útil de las centrales. No supondría un excesivo problema si todas las plantas de generación estuviesen en igualdad de condiciones pero, nuevamente, salen beneficiadas las centrales nucleares al no verse perjudicadas por este patrón de funcionamiento.

La imposibilidad de regular el funcionamiento de una central nuclear en intervalos de tiempo relativamente cortos, similares a la variación del mercado, es el pilar fundamental de todos los inconvenientes comentados y el punto de partida de este trabajo.

Como posible solución, se propone y estudia la viabilidad de una integración Power to Gas en las centrales nucleares. Dicha técnica, aunque no modifica el comportamiento propio de la generación nuclear, permite desviar la energía eléctrica sobrante, en cada instante de tiempo, a un proceso de producción de metano a partir de dióxido de carbono e hidrógeno. De esta forma, será posible modificar la cantidad de energía que se quiere ofrecer al mercado para cada hora de cada día, quedando el resto disponible para la obtención de un combustible gaseoso de alta calidad.

2. Introducción y planteamiento del problema

Estudiar y analizar el origen de un problema ha de ser la base de toda solución. Por ello, en esta primera parte del trabajo se profundizará en los aspectos a resolver más importantes: funcionamiento técnico de una central nuclear, el patrón de consumo energético variable, la disminución del rendimiento en centrales que operan a cargas parciales, y las emisiones de CO₂. De esta forma también se pretende dar una visión más global y ofrecer razones puramente objetivas que fortalezcan la razón de ser de este proyecto.

2.1. Funcionamiento técnico de una CT Nuclear

Desde el 28 de diciembre de 2012, fecha en la que se ratificó el cese de la actividad en la planta de Santa María de Garoña¹, operan en España únicamente siete centrales nucleares (tabla 1). Todas ellas poseen potencias ligeramente superiores a los 1.000 MW, con tiempos de operación equivalentes por encima de las 7.400 horas durante el 2013, llegando en algún caso particular (Ascó I) a tener un porcentaje de tiempo equivalente a plena carga del 99,96 %.

Tabla 1: Centrales nucleares en España actualmente en operación o con capacidad para operar. El factor de disponibilidad representa el porcentaje de tiempo equivalente a plena carga durante el año 2013. Fuente: UNESA y Foro de la Industria Nuclear Española.

Central	Potencia (MW)	Reactor	\mathbf{Estado}	factor de disponibilidad (%)
Santa María de Garoña <i>(Burgos)</i>	466	BWR (General Electric)	Esperando renovación de licencia	0
Almaraz I (Cáceres)	1.049,4	PWR (Westinghouse)	En operación	88,37
Almaraz II (Cáceres)	1.044,5	PWR (Westinghouse)	En operación	85,94
Ascó I (Tarragona)	1.032,5	PWR (Westinghouse)	En operación	99,96
Ascó II (Tarragona)	1.027,2	PWR (Westinghouse)	En operación	84,55
Cofrentes (Valencia)	1.092	BWR (General Electric)	En operación	88,07
Vandellós II (Tarragona)	1.087,1	PWR (Westinghouse)	En operación	85,93
Trillo I (Guadalajara)	1.066	PWR (Siemens-KWU)	En operación	86,54

El comportamiento típico de una central nuclear es operar a carga base durante todo el año exceptuando aquellos momentos en los que se debe recargar el combustible. Esta operación se realiza con la planta parada haciendo que los factores de disponibilidad disminuyan hasta el 85% normalmente, o se mantengan cerca del 100% si no ha sido necesario el cambio de uranio.

En las recargas es habitual sustituir un tercio de todo el combustible por otro nuevo y recolocar el conjunto para optimizar el grado de quemado del mismo. El procedimiento tiene una duración media de 30 días y el tiempo entre cada parada de recarga oscila de 12 a 24 meses, dependiendo de las características de la central.

 $^{^{1}}$ El 27 de mayo de 2014, Nuclenor decidió solicitar al Ministerio de Industria Energia y Turismo la renovación de la autorización de explotación de la central nuclear de Santa María de Garoña.

El resto del tiempo se intenta mantener la criticidad del reactor controlada para producir y verter a la red la energía de diseño nominal. El hecho de estar trabajando con una reacción en cadena que sigue un comportamiento exponencial en cuanto al flujo de neutrones producidos, hace que los cambios de potencia se deban realizar con especial cuidado y con tiempos de variación relativamente largos que permitan controlar el reactor en todo momento. Por esta razón, se necesita en la mayoría de los casos no menos de 30 minutos para parar el reactor, lo cual es inviable en un mercado spot que funciona con ofertas horarias de energía.

Además, durante los periodos transitorios de cambio de potencia hay más propensión a generar envenenamiento en el reactor, es decir, producir más cantidad de elementos que absorban neutrones y que disminuyan la eficiencia.

2.2. Demanda energética variable

Los precios del mercado eléctrico diario, la producción, la demanda y la potencia instalada son factores a tener en cuenta en el estudio de viabilidad económica de una planta de generación. Con el fin de establecer un marco común para todo el proyecto, se toma como referencia el año 2013. De esta forma existirá disponibilidad completa, fiable y actualizada de la información necesaria en cada momento.

Durante el pasado año se generaron 266.503 GWh eléctricos en el territorio peninsular español (figura 1). Dentro del total producido cabe destacar la gran participación eólica, siendo la segunda que más contribuyó alcanzando el 20,38%, y la nuclear, liderando con el 21,32%.



GENERACIÓN PENINSULAR ACUMULADA (2013)

Figura 1: Generación peninsular acumulada, para el año 2013, distribuida por tipos de generación. Fuente: Elaboración propia con datos estadísticos públicos de REE (17 de Marzo de 2014).

Contrastando los datos de la figura anterior con la potencia instalada para cada una de las generaciones (figura 2), se puede empezar a ver la descompensación en la energía nuclear debido a su no regulación. Dejando a un lado la producción hidráulica, cuya variabilidad es puramente climática y no controlable, el resto gozan de un equilibrio entre generación y potencia instalada, salvo tres: ciclos combinados, carbón y nuclear.

Al operar ininterrumpidamente en carga base, la generación nuclear le come terreno a la fósil, siendo esta última la que se adapta al mercado disminuyendo la energía ofertada. A su vez, debido al alto coste del gas natural en comparación con el carbón, los ciclos combinados pierden cada vez más importancia. Por ello, aunque las consecuencias del problema inicial afectan a ambas, el estudio desarrollado hará un mayor hincapié en las centrales de carbón, debido a su creciente relevancia en el parque de generación.

POTENCIA PENINSULAR INSTALADA (2013)



Figura 2: Potencia peninsular instalada, para el año 2013, distribuida por tipos de generación. Fuente: Elaboración propia con datos estadísticos públicos de REE (17 de Marzo de 2014).

Observando la demanda en barras de la central² para cada tecnología (figura 3), durante el año 2013, queda claro que no sólo la nuclear incurre en la desregulación. Aunque las plantas eólicas e hidráulicas guarden una buena proporción entre la producción y la potencia instalada, su generación es demasiado inestable por verse obligadas a seguir los poco previsibles cambios climáticos. Al ser una parte importante dentro del mix energético, su comportamiento tiene trascendencia real en el mercado, siendo susceptibles de necesitar una solución similar a la estudiada en este proyecto.





Figura 3: Demanda en barras de la central por tecnologías en el sistema eléctrico español (2013). Fuente: OMIE (2013).

Las centrales de carbón y gas natural varían su producción para completar el total de la demanda energética. Para paliar dicha desventaja existen las restricciones por garantía de suministro, en las que pueden participar ciertas plantas de carbón, y por las que reciben una remuneración regulada por estar dispuestas a seguir este tipo de comportamiento. El resto de generación carbonera será la que pueda aprovecharse del presente estudio.

 $^{^{2}}$ Energía inyectada en la red procedente de las centrales de régimen ordinario, régimen especial y de las importaciones, una vez deducidos los consumos en bombeo y las exportaciones.

El Operador del Mercado Ibérico Español (OMIE) gestiona el mercado mayorista de electricidad en la península ibérica, donde se vende el 74,73 % de toda la energía producida en España. Los precios se fijan diariamente por subasta para los veinticuatro intervalos horarios del día siguiente, en función de la oferta y la demanda.

Por ser este método de venta el más extendido en el país, se supondrá que las centrales involucradas en el estudio de viabilidad económica operan siempre bajo este mercado, dejando a un lado contratos bilaterales.

A partir de la base de datos de las subastas de OMIE se puede observar la variabilidad de la demanda, así como la volatilidad en los precios, para diferentes días del año a lo largo de las horas. De entre todas las situaciones, destacan por su interés en nuestro estudio las siguientes: Alta variabilidad en demanda y precios, y precios nulos.

Alta variabilidad en demanda y precios

Lo más común es que el mercado eléctrico siga el comportamiento típico de la vida laboral, con máximos de consumo durante el día y disminución de la demanda por la noche. Así mismo, los precios se acomodan a este ciclo con reducciones en el horario nocturno. Como ejemplo tenemos el 19 de marzo de 2013 (figura 4) en el que tanto la demanda como los precios se llegan a duplicar con respecto a los mínimos registrados ese día. Bajo esta situación las centrales de carbón y gas natural deben variar su producción de forma considerable de hora a hora, incluso con posibles paradas en las franjas de menor demanda. Por su parte, en esta situación concreta, las centrales nucleares se pueden aprovechar de los precios altos a lo largo de todo el día.





Figura 4: Energía vendida y precios horarios del mercado ibérico diario (19 de Marzo de 2013). Fuente: OMIE.

También hay que contemplar la posibilidad de que los elevados precios obtenidos en subasta ese día sean consecuencia de la no participación de las centrales eólicas e hidráulicas (por la falta de viento y lluvias), que son las causantes de que el coste de la energía disminuya al ofertar a cero euros. En tal caso, querría decir que las centrales de carbón podrían haber operado con mayor comodidad al no tener que complementar a las renovables. Todas estas suposiciones se habrán de confirmar consultando las ofertas realizadas por cada empresa de generación, para el día deseado, en la base de datos de OMIE.

Precios nulos

Las condiciones meteorológicas, caprichosas a su manera, son la materia prima de algunas tecnologías: energía solar térmica, energía solar fotovoltaica, hidráulica y eólica. Cuando todas ellas gozan de buena producción los efectos son percibibles en el mercado diario. Al disponer de una retribución mínima garantizada por el gobierno, se pueden permitir el lujo de ofertar a cero en la subasta sin miedo a perder dinero. De esta forma el precio medio final disminuye, pudiéndose alcanzar coste nulo en algunas franjas horarias (figura 5).



Figura 5: Energía vendida y precios horarios del mercado ibérico diario (18 de Marzo de 2013). Fuente: OMIE.

Las centrales nucleares, que se ven obligadas a vender su electricidad las veinticuatro horas del día, quedan desprotegidas cuando existen periodos de precios muy bajos. Como ejemplo tenemos el 18 de marzo del pasado año, día en el cual no se superaron los $11 \notin$ /MWh hasta las 19 horas. El coste de producción típico de las plantas nucleares queda por encima de esta casación, habiéndose obtenido pérdidas durante el 75 % del día analizado. A su vez, las centrales fósiles se quedaron fuera del mercado durante la mayor parte del día por no poder operar con la misma estrategia, y viéndose forzadas a trabajar durante unas pocas horas que ni siquiera habían decidido ellas.

El mercado diario de la electricidad puede depender de múltiples y muy diversas variables dando como resultado situaciones dispares que requieren análisis no triviales. Aquí se han presentado dos de los casos más típicos que podemos encontrar y que fundamentan las bases de este proyecto. Además, se han escogido las subastas eléctricas de dos días consecutivos queriendo remarcar la variabilidad e imprevisibilidad de este procedimiento.

2.3. Disminución de rendimiento a cargas parciales en centrales de carbón

Trabajar a cargas parciales en centrales de carbón puede implicar cambios en el intercambio radiativo y convectivo dentro de la caldera, y variaciones en el trabajo producido por las turbinas de vapor. Al introducir menos combustible y querer mantener el exceso de aire para una buena combustión, se genera un caudal de gases inferior cuyo paso por los intercambiadores de calor será más ineficiente. A su vez, se genera menos vapor haciendo que el rendimiento de la turbina disminuya.

Este tipo de fenómenos encadenados se pueden simular, disponiendo de la información adecuada, para obtener la relación entre eficiencia y factor de carga. Puesto que dicha tarea excede los límites del presente trabajo, se establecerá una curva 'tipo' para posteriores tratamientos analíticos en base a información bibliográfica. Tal y como se recoge en la publicación de Linnenberg (2009), una central de carbón pulverizado de vapor supercrítico puede operar hasta cargas parciales del 40 % con una disminución en el rendimiento de 2,8 puntos porcentuales. Para el caso que se va a analizar, se toma la misma tendencia con la salvedad de que el máximo de la curva corresponda a una eficiencia del 35,9 %, la media española para centrales de carbón³. Además, cuando se representa la eficiencia en función de una única variable (factor de carga), es recomendable ajustarlo a una función cuadrática⁴, como se muestra en la figura 6.



Figura 6: Relación típica entre el rendimiento global de una central termoeléctrica de carbón y su factor de carga (por debajo del 40% se considera la central en parada). Fuente: Estimación realizada con datos de Linnenberg (2009), IDAE (2014) y DesignBuilder.

El límite de funcionamiento inferior lo marca la estabilidad de la combustión así como la viabilidad económica de producción a tan bajas eficiencias; sin embargo, el límite superior es puramente técnico. Este tipo de penalización es lo que se pretende corregir al introducir un sistema híbrido de almacenamiento de energía y CO_2 que permita a las centrales fósiles trabajar cerca de su eficiencia máxima de forma continuada.

2.4. Emisiones de CO_2

La producción nuclear, basada en la fisión atómica, no emite dióxido de carbono durante la generación. No obstante, como ya se ha visto, su patrón de funcionamiento perjudica a las centrales fósiles también en el aspecto medioambiental. La reducción en el rendimiento de una planta de carbón durante las cargas parciales (figura 6) implica directamente un aumento en el consumo específico de combustible y en las emisiones (figura 7).

³Calculado a partir de los datos proporcionados por la referencia IDAE (2014).

 $^{{}^{4}} Design Builder, http://www.design builder.co.uk/helpv3.1/Content/Boilers.htm {\rm (Appl and Appl and App$



Figura 7: Kilogramos de dióxido de carbono emitidos por cada MWh producido en una central de carbón 'tipo' que siga el comportamiento de la figura 6. Se ha supuesto un carbón de importación usado en la Central Litoral de Almería (Ver Anexo A). Fuente: Elaboración propia.

Pese a que la eficiencia disminuye menos de 3 puntos porcentuales, las emisiones unitarias de CO_2 pueden llegar a incrementarse hasta en un 9,4 % si se trabaja al 40 % de la capacidad nominal. Por tanto, combinando un patrón de funcionamiento en carga base para las centrales térmicas, con un proceso de metanización que consuma dióxido de carbono, se podrían llegar a reducir las emisiones totales de CO_2 en este tipo de industria.

3. Fundamentos del Power to Gas

El concepto Power to Gas crea una conexión adicional entre la red eléctrica y la red de gas natural, haciendo de esta última un almacenamiento energético para la electricidad sobrante en el sistema (figura 8). Permite regular aquellos tipos de generación que están sometidos a variables fuera de su control (energías renovables) o a aspectos técnicos limitantes (nuclear).



Figura 8: Esquema básico de integración de una planta de producción de metano renovable en el sistema eléctrico. Fuente: Adaptado de Sterner (2009).

En el esquema de la figura 8 se puede ver la integración más simple de una planta de producción de metano renovable en el sistema eléctrico. Mediante hidrógeno molecular y dióxido de carbono se obtiene el metano que sería retornado a la red de gas natural, almacenado, o llevado a un ciclo combinado directamente. La procedencia del CO_2 puede ser cualquiera: aire atmosférico, gasificación de biomasa, residuos, industria, centrales de combustibles fósiles, etc. Por su parte, el hidrógeno se obtiene mediante la disociación del agua en un electrolizador que consumirá la electricidad que no se quiera vender en cada momento o que no sea necesaria en la red eléctrica. Cuanto mayor sea la regulación, más H_2 se producirá y más metano se obtendrá.

Se pueden desarrollar integraciones más elaboradas como, por ejemplo, combinar una central de oxicombustión con la generación de metano renovable (figura 9). El oxígeno obtenido en el electrolizador es llevado a la planta de oxicombustión para disminuir el consumo eléctrico de la unidad de separación de aire (ASU). Parte del dióxido de carbono capturado en la central de carbón se consume directamente en la metanización, y el calor producido en este proceso, que es exotérmico, es integrado en el ciclo de oxicombustión para una mayor optimización.



Figura 9: Esquema de integración de una planta de producción de metano renovable con una central de carbón en oxicombustión, conectadas al sistema eléctrico. Fuente: Adaptado de Sterner, 2009.

Independientemente de lo complejo que se quiera hacer el esquema, siempre van a entrar en juego la metanización y la electrólisis. Siendo este último mecanismo el sumidero de energía al que va a parar la electricidad que se quiere regular en la central nuclear o renovable.

3.1. Metanización

La metanización del CO_2 es un proceso exotérmico dado por la siguiente reacción global

$$4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$
 $\Delta H_{298^\circ K} = -164, 9 \text{ kJ/mol}$

Es una técnica que se sigue estudiando a día de hoy para llegar a conocer cada detalle del procedimiento. A continuación se van a resumir las características teóricas más importantes del método, que fueron estudiadas por Jiajian Gao (2012), para observar la influencia de las diferentes variables en el trascurso de la metanización.

Se considera que la reacción global anterior consta a su vez de dos fases intermedias. Primero una reacción de desplazamiento inversa (endotérmica) y después la metanización del CO en presencia de vapor de agua (exotérmica).

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons H_2O + CO + 3H_2 \qquad \Delta H_{298^\circ K} = +41,5 \text{ kJ/mol}$$
$$CO + 3H_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H_{298^\circ K} = -206,4 \text{ kJ/mol}$$

La fracción molar teórica de todos los posibles productos finales $(H_2, CO, CH_4, CO_2, H_2O)$ a 1 atmósfera y en equilibrio, obtenida mediante la minimización de la energía libre de Gibbs, se muestra en la figura 10 en función de la temperatura.



Figura 10: Fracción molar teórica de los productos de la metanización de CO_2 en función de la temperatura. Condiciones: 1 atmósfera y ratio inicial $H_2/CO_2 = 4$. Fuente: Gao J. (2012).

Se puede ver que los productos son principalmente metano y agua si se mantienen temperaturas relativamente bajas (200-250°C). Conforme la temperatura aumenta se inhibe la fase exotérmica, disminuyendo el CH₄ y el H₂O y aumentando los productos intermedios, CO y H₂, a la vez que empieza a existir CO₂ sin reaccionar.

En las siguientes gráficas se representan, para el mismo estudio teórico, los efectos de la presión sobre el porcentaje de CO_2 transformado (figura 11a), la cantidad de metano obtenido (figura 11b) y la selectividad del proceso (figura 11c).



Figura 11: Porcentaje de dióxido de carbono reaccionado (a), metano obtenido (b) y selectividad del proceso (c) en función de la temperatura y en diferentes presiones, para la metanización teórica del CO₂. La selectividad se define como el porcentaje de metano que existe dentro de los productos finales que poseen carbono. Ratio inicial $H_2/CO_2 = 4$. Fuente: Gao J. (2012).

La segunda fase de la metanización del CO_2 reduce el volumen un 53,6 %, quedando por tanto favorecida frente a posibles reacciones secundarias cuando se aumenta la presión. El equilibrio se desplaza hacia la derecha obteniendo más metano y mejorando el proceso.

En definitiva, las condiciones deseadas para el proceso son temperaturas relativamente bajas y presiones altas. El límite en estas variables vendrá dado por las condiciones técnicas y económicas que se impongan.

Catalizadores

Tal y como se acaba de mostrar, para obtener altos porcentajes de gas natural durante la metanización es recomendable trabajar a bajas temperaturas (por debajo de 300°C para 1 atmósfera). Sin embargo, la reducción de los ocho electrones que componen los enlaces del dióxido de carbono, utilizando hidrógeno molecular, establece unas altas barreras energéticas⁵. Por ello, se emplean catalizadores que favorezcan la ruptura de los enlaces, disminuyendo así la temperatura de operación necesaria. Son capaces de disminuir la energía de activación de una reacción termodinámicamente favorable (figura 12), sin ser consumidos en el proceso.



Figura 12: Esquema de la energía de activación para una reacción con y sin catalizador. G representa la energía libre de Gibbs. Fuente: Adaptado de Benjaminsson G. (2013).

Los catalizadores hacen, además, de soporte físico para que interaccionen los reactivos (figura 13). Cuando las moléculas de dióxido de carbono e hidrógeno se encuentran próximas al catalizador (1), difunden hacia su interior por diferencia de concentraciones (2). Los reactivos quedan adsorbidos en una región activa del catalizador (3) y reaccionan para producir metano y agua (4). Posteriormente son desadsorbidos (5), difunden hacia el exterior (6) y escapan (7).



Figura 13: Catalizador haciendo de soporte físico para la metanización del CO_2 (Ver texto). Fuente: Adaptado de Benjaminsson G. (2013).

Dependiendo de la composición del catalizador, el punto (4) estará llevado a cabo por reacciones intermedias diferentes. Por ejemplo, en la figura 14 se representa el proceso completo para una metanización con catalizador de paladio en un sustrato de óxido de magnesio.

 $^{^5\}mathrm{V\acute{e}ase}$ THAMPI K.R. (1987).



Figura 14: Esquema de metanización del CO_2 en un catalizador de paladio con sustrato de óxido de magnesio. Fuente: Adaptado de Benjaminsson G. (2013).

El dióxido de carbono difunde dentro del material y se produce la reacción de desplazamiento inversa, dando como productos agua y CO ligado al sustrato (MgOCO). Después, este monóxido de carbono se metaniza mediante seis reacciones intermedias, obteniendo agua como producto en la primera de ellas.

Las dos fases principales del proceso se mantienen, pero las transiciones parciales variarán de un catalizador a otro dependiendo de su composición y propiedades. Aquí entra en juego la investigación para encontrar el material idóneo que proporcione las mejores prestaciones.

Hoy en día ya se pueden encontrar catalizadores comerciales para procesos de metanización. La mayoría de empresas (Clariant Catalysts, Haldor Topsoe, JGC Catalyst and Chemicals, Liaoning Haitai Sci-Tech Development Co.) comercializan catalizadores que contienen níquel como elemento activo, pudiendo ser el sustrato de alúmina o cerámico, principalmente. Clariant también ofrece catalizadores de rutenio para procesos de muy baja temperatura ($<170^{\circ}$ C), con sustrato de alúmina.

Reactores

El lugar donde se produce la metanización y, por tanto, la interacción entre gases y catalizador, es el llamado reactor de la instalación. Se pueden establecer dos tipos de clasificaciones distintas: dependiendo de la dinámica que sigan las partículas en su interior o en función de la termodinámica del mismo.

El dióxido de carbono y el hidrógeno se introducen por la parte inferior del dispositivo donde se encuentra el catalizador, de forma que la velocidad de los gases puede dar lugar a diferentes tipos de lechos (figura 15).



Figura 15: Tipos de reactores clasificados por su dinámica catalizador-gas. Fuente: Adaptado de Benjaminsson G. (2013).

El estado fluidizado que ocurre entre el lecho fijo y el régimen de transporte neumático se puede dividir en tres fases: lecho fluidizado burbujeante, lecho fluidizado turbulento y lecho de fluidización rápida. El primero se distingue por la presencia de grandes burbujas y una superficie límite bien diferenciada entre la región con catalizador y el resto del reactor. Conforme aumenta la velocidad se pasa al lecho fluidizado turbulento donde las grandes burbujas se rompen y reducen su tamaño. El sistema se vuelve más homogéneo y se forman canales preferentes por los que circulan los gases, desapareciendo prácticamente la zona límite sólido-gas. La velocidad máxima del régimen turbulento es la llamada velocidad de transporte, a partir de la cual empieza a producirse el lecho de fluidización rápida. Aquí el catalizador es arrastrado fuera del reactor, por lo que habría que recircularlo o introducir nuevos sólidos.

La ventaja principal del lecho fijo es su facilidad para ser refrigerado y su menor desgaste mecánico sobre el catalizador, mientras que cuanto mayor sea el movimiento interior del reactor, más velocidad de reacción existirá en el proceso.

Por otra parte, se pueden establecer dos tipos de reactores diferentes en función del tratamiento termodinámico a realizar: reactor adiabático o reactor isotérmico.

En un reactor adiabático el proceso se desarrolla sin intercambio de calor con el exterior, pudiéndose alcanzar elevadas temperaturas debido a que la metanización es altamente exotérmica. Un exceso de temperatura puede inhibir el proceso, obteniendo a la salida un bajo porcentaje de metano, y siendo necesario establecer varias etapas (o recirculaciones) (figura 16) para conseguir transformar la mayor parte de los reactivos.



Figura 16: Esquema de un sistema de metanización con tres etapas de reactores adiabáticos. Existe refrigeración entre cada etapa para obtener vapor sobrecalentado, además de permitir condensar y extraer el agua obtenida como residuo a la salida de los reactores. Fuente: Adaptado de Benjaminsson G. (2013).

La ventaja de este tipo de sistemas es la posibilidad de utilizar agua como refrigerante entre cada una de las etapas, obteniendo así vapor sobrecalentado que puede ser llevado a otros procesos (por ejemplo, permitiría realizar una integración idónea con los electrolizadores de tipo SOEC).

En los reactores isotérmicos, como su propio nombre indica, se busca mantener la temperatura constante. Para ello debe existir una refrigeración continua, eficiente y lo más homogénea posible. Como consecuencia se tiene una temperatura moderada que no permite obtener grandes cantidades de vapor sobrecalentado; no obstante, se favorece la reacción de metanización en todo momento siendo así necesaria una única etapa.

El método de refrigeración puede ser cualquiera (helicoidal, tubos rectos, etc.), pero siempre con circuitos separados para no interferir en la metanización (figura 17).



Figura 17: Esquema de refrigeración para reactores de metanización isotermos. Fuente: Adaptado de Benjaminsson G. (2013).

Como ejemplo importante podemos mencionar a Haldor Topsøe, empresa comercializadora de catalizadores y pilas de combustible, que está actualmente investigando en la metanización con electrolizadores de tipo SOEC en Foulum, Dinamarca, bajo el proyecto "Biogas-SOEC". Trabajan a una escala de 40 kW eléctricos (potencia del electrolizador) con el esquema de la figura 18.



Figura 18: Esquema simplificado de la instalación de metanización en el proyecto "Biogas-SOEC" desarrollado en Foulum, Dinamarca, por la empresa Haldor Topsøe. Fuente: Adaptado de Benjaminsson G. (2013).

Consiste en la integración de un reactor adiabático con un electrolizador SOEC, al cual le suministran gran parte del calor que necesita mediante el uso del vapor sobrecalentado procedente de la refrigeración. Además, puesto que trabajan con biogás (alto contenido inicial de metano) como fuente de dióxido de carbono, en vez de utilizar CO_2 puro, sólamente necesitan una etapa en su sistema; es decir, la inhibición del proceso como consecuencia de las altas temperaturas no les afecta.

Existen otros ejemplos de diversas compañías, aunque de momento todas trabajan con reactores de lecho fijo por simplicidad. Sunfire, por ejemplo, tiene planeado construir una instalación similar a la de Haldor Topsøe para el año 2016, con la salvedad de utilizar CO_2 puro como reactivo y, por tanto, necesitar dos etapas en su sistema (una primera etapa adiabática que proporcione calor al SOEC, y una segunda etapa isoterma para completar la metanización). ETOGAS, suministradora de equipo para la primera planta 'Power to Gas' de metanización comercial en el mundo (Audi e-gas project), opta por sistemas más sencillos: reactor isotermo de una etapa con lecho fijo y catalizadores de níquel.

3.2. Electrólisis

El hidrógeno involucrado en la metanización se obtiene a partir de electrolizadores. Estos disocian la molécula de agua, mediante reacciones de oxidación-reducción, cuando se hace pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos separados por un electrolito.

$$2H_2O(l) \rightarrow O_2(g) + 2H_2(g)$$

Para el caso que aquí se contempla, este sistema es el verdadero conversor de energía eléctrica en gas combustible y, por tanto, el fundamento del power to gas. Por ello, es importante que este primer paso hacia la obtención de metano sea lo más eficiente posible.

Pueden clasificarse según el tipo de electrolito, que es el medio por el que se conduce la carga de un electrodo a otro. El material empleado, así como su constitución física (líquida o sólida), determina las reacciones químicas que se producen en el cátodo y el ánodo. Podemos distinguir tres tipos: Alcalinos, PEM y SOEC (tabla 2).

	Alcalino	PEM	SOEC	
Carga	011-	11+	0	
${f transportada}$	OH	п	0	
Reactivo	Agua	Agua	Agua / CO_2	
Electrolito	Hidróxido de sodio/potasio	Membrana polimérica	Cerámico	
Electrodos	Níquel o Cobalto	Grafito con plata o polímero	Níquel o cerámico	
Reacción cátodo	$\rm 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2\mathrm{H^+} + 2\mathrm{e^-} \rightarrow \mathrm{H_2}$	$\mathrm{H_2O} + \mathrm{2e^-} \rightarrow \mathrm{H_2} + \mathrm{O^{}}$	
Reacción ánodo	$2\mathrm{OH^-} \rightarrow \mathrm{H_2O} + \tfrac{1}{2}\mathrm{O_2} + 2\mathrm{e^-}$	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$	$2\mathrm{O}^{} \rightarrow \mathrm{O}_2 + 4\mathrm{e}^-$	
Estatus	Comercial	Pre-comercial	Investigación	
Eficiencia PCI	62 82	67 99	<u>85 05</u>	
(%)	02 - 02	07 - 82	00 - 90	
Consumo		45 75	< 3.54	
$(\mathrm{kWh}/\mathrm{m}_\mathrm{N}^3\mathrm{H}_2)$	4,0 - 7	4,0 - 7,0	< 0,04	
Potencia (kW) < 3.800		< 150	< 50	
Mínima carga	5 10	0 10		
parcial (%)	5 - 10	0 - 10	-	
Temperatura (°C)	50 - 80	60 - 80	700 - 1.000	
Presión de	< 20	< 20		
$\mathbf{trabajo} \ (\mathrm{bar})$	< 50	< 30	-	
Tiempo de		10 minutos	horea	
arranque		10 millutos	noras	
Tiempo variación	sogundos	sogundos	> 15 minutos	
carga	seguildos	seguildos	> 10 minutos	

Tabla 2: Características principales de los tres tipos de electrolizadores existentes. Fuente: Asociación española del Hidrógeno, Benjaminsson (2013) y Grond (2013).

Electrolizador Alcalino

Los electrolizadores alcalinos (figura 19) son los que tienen un uso más extendido por su simplicidad y veteranía en el campo comercial (alta durabilidad y bajo coste). Sus celdas están constituidas por dos electrodos, un separador microporoso y un electrolito cuya composición es aproximadamente 70 % agua y 30 % hidróxido (KOH o NaOH).



Figura 19: Esquema de una celda de un electrolizador alcalino. Fuente: Adaptado de Grond (2013).

El agua se introduce en el cátodo donde se descompone en H_2 y OH^- . El ión viaja por el electrolito, atraviesa la membrana, y llega al ánodo donde se forma oxígeno molecular. El hidrógeno se queda en la disolución inicial y ha de separarse a posteriori.

Estas celdas electrolíticas se agrupan en serie para elevar la tensión de trabajo, formando así el electrolizador.

Electrolizador PEM (Proton Exchange Membrane)

La principal característica de estos electrolizadores es que su electrolítico es una membrana sólida conductora de protones pero impermeable a electrones y gases. La membrana funciona como separador de los electrodos además de como electrolito (figura 20).



Figura 20: Esquema de una celda de un electrolizador PEM. Fuente: Adaptado de Grond (2013).

El agua se introduce en el ánodo donde se separa en protones y oxígeno. Los protones atraviesan la membrana en dirección al cátodo donde se recombinan con los electrones del circuito externo para formar hidrógeno gaseoso. El O_2 permanece en el agua que no haya reaccionado, y el hidrógeno sale por el cátodo con una gran pureza sin necesidad de separarlo.

Electrolizador SOEC (Solid Oxide Electrolyser Cell)

Los electrolizadores con celdas de óxido sólido trabajan a altas temperaturas y, por tanto, necesitan una fuente de energía térmica para su funcionamiento. El electrolito es un material cerámico, de carácter sólido, que conduce iones oxígeno. Están hechos normalmente con óxidos metálicos no porosos de circonio e itrio $(ZrO_2 - Y_2O_3)$.

Funcionan de forma similar a los electrolizadores alcalinos, donde el oxígeno viaja a través del electrolito mientras que el hidrógeno permanece en la corriente de agua sin reaccionar. Las eficiencias pueden llegar a ser próximas al 100 % si no se tiene en cuenta el calor necesario para operar; en el caso de que se incluya, el rendimiento gira en torno al 50-90 %. También existe la posibilidad de utilizar como reactivos una mezcla de agua y CO_2 para producir gas de síntesis (H₂ y CO), aunque es una técnica todavía por explorar.

3.3. Plantas piloto

Todos los proyectos power to gas que incluyen producción de metano están siendo desarrollados en Europa. Se pueden clasificar en dos grandes grupos, atendiendo al objetivo principal con el que se usa la metanización: obtención directa de gas natural o purificación de biogas.

Los primeros siguen el esquema típico de la figura 8, donde la metanización es el proceso principal de producción de metano y es llevado a cabo en una planta independiente. El segundo grupo es una hibridación que une la producción de biogás con la purificación del mismo a través de la metanización (figura 21).



Figura 21: Esquema de conexión entre la red eléctrica y la red de gas natural, utilizando como punto de unión la hibridación de una planta de biogás con una central de metanización. Fuente: Adaptado de Sterner, 2009.

El biogás se produce por fermentación o digestión anaeróbica de material biomásico, obteniendo como resultado un gas compuesto principalmente de metano (50-60 %) y dióxido de carbono (50-40 %). Se pueden separar ambos compuestos y utilizar únicamente el CO_2 en el reactor de metanización o, como hacen la mayoría de proyectos, introducir directamente el biogás en el proceso. Esta última técnica es más económica y sencilla desde un punto de vista técnico, consiguiendo aumentar la cantidad de metano en el biogás por encima del 90% y superando las condiciones mínimas necesarias para ser inyectado en la red de gas natural. A este método power to gas se le denominará, en el presente trabajo, como metanización secundaria.

En la tabla 3 se listan los proyectos más recientes destinados al power to gas con metanización como método principal o secundario. Existen doce proyectos en total: siete en Alemania, cuatro en Dinamarca y uno en Holanda.

Tabla 3: Principales proyectos de metanización catalítica 'power to gas' desarrollados actualmente en el mundo. La eficiencia del proceso está tomada como el cociente entre la energía sobre PCI del gas natural obtenido y la energía eléctrica suministrada al electrolizador. *Nota: Producción de metano incluyendo el contenido del biogás inicial; entre paréntesis se da la cantidad real de metano producida en la instalación. Fuente: Elaboración propia.

Ciudad, País	Potencia (kW)	Electrolizador	Metanización	Carga	$ m CH_4$ ($ m m_N^3/ m h$)	Estatus	η (%)
Werlte, Alemania	6.300	Alcalino	Principal	Base	325	Comercial	54-60
Midtjylland, Dinamarca	4.705	Alcalino	Secundaria	Flexible	$858,6^{*}$ (286,2)	En curso	60,6
Gräben, Alemania	1.000	-	Secundaria	-	60	En curso	59,8
Copenhague, Dinamarca	1.000	Alcalino	Secundaria	Flexible	-	En curso	-
Emden, Alemania	312	Alcalino	Secundaria	-	59	En curso	53,5
Niederaußem, Alemania	300	PEM	Principal	Flexible	-	En curso	-
Stuttgart, Alemania	250	Alcalino	Principal	Flexible	12,5	Finalizado (Mar. 2014)	61,6
Schwandorf, Alemania	120 / 275	Alcalino / PEM	Secundaria	-	5,3 / 7,5	En curso	-
Foulum, Dinamarca	10-100	PEM	Principal	Flexible	-	Finalizado (Nov. 2013)	-
Foulum, Dinamarca	40	SOEC	Secundaria	Flexible	10	En curso	74-76
Morbach, Alemania	25	Alcalino	Principal	Flexible	-	En curso	-
Rozenburg, Holanda	7	PEM	Principal	-	2	En curso	-

• Proyecto "Audi e-gas" de Audi en Werlte (Alemania)

La multinacional Audi ha construido la primera planta comercial power to gas para la obtención de metano. Está formada por tres unidades de 2,1 MW cuya producción está destinada principalmente al suministro de combustible para sus nuevos vehículos. El CO_2 utilizado procede de una planta de biogás cercana a las instalaciones, que ha sido previamente separado y procesado. Por su parte, la energía eléctrica se genera en un parque eólico marino, construido por la propia Audi, de 14,4

MW (cuatro turbinas de 3,6 MW). La eficiencia del proceso es del 54 % y, si se aprovecha el calor residual, aumentaría hasta el 60 %. El contenido típico del gas obtenido es 92 % metano, 4 % CO_2 y 4 % hidrógeno.

Las investigaciones preliminares para llegar a esta escala se realizaron en Stuttgart, con un electrolizador alcalino de 250kW eléctricos. El procedimiento es similar al seguido actualmente en el proyecto Audi e-gas, y alcanzaban rendimientos del 61,6 % con caudales de gas natural de 12,5 m_N^3/h .

• Proyectos "Towards the Methane Society" y "MeGa-stoRE", Midtjylland (Dinamarca)

En la región central de Dinamarca se ha llevado a cabo recientemente el proyecto "Towards the Methane Society" que ha sido continuado mediante el proyecto "MeGa-stoRE". Se está estudiando la producción de biometano utilizando un reactor biológico apoyado del proceso de metanización (figura 22).

El biogás inicial que obtienen está formado principalmente de dióxido de carbono y metano (58 % CH_4 , 38 % CO_2 , 50ppm H_2S , 0,5 % O_2 y 3,5 % N_2), que posteriormente limpian y llevan al proceso de metanización. El electrolizador está alimentado por el exceso de producción eólica de la región, creando así el enlace power to gas. Consiguen aumentar la producción de CH_4 en un 50 % respecto de los valores del biogás inicial (87 % CH_4 final), y se están centrando ahora en el proceso de limpieza para conseguir alargar la vida útil del reactor de metanización.



Figura 22: Esquema PtG del proyecto MeGa-stoRE, en Dinamarca. Fuente: Adaptado de Iskov y Bjarne (2013).

• Proyecto de Erdgas Schwaben GmbH en Gräben (Alemania)

Este proyecto de demostración a escala 1MW utiliza biogás como fuente de CO_2 para aumentar el contenido en metano y posteriormente introducirlo a la red. Consiguen producir hasta 60 m_N^3/h de metano, con eficiencias del 59,8%.

Proyecto precomercial en Foulum (Dinamarca) y proyecto comercial "Power-to-Gas via Biological Catalysis" (P2G-BioCat) en Avedøre (Dinamarca)

La empresa Electrochaea llevó a cabo durante 2013 un proyecto a escala precomercial de metanización en Foulum, Dinamarca, que va a ser continuado en 2014 con el proyecto "Power-to-Gas via Biological Catalysis". El primero tuvo un tamaño variable entre 10 y 100 kW que les ha permitido diseñar el nuevo sistema de 1 MW de potencia eléctrica. En esta nueva instalación en Avedøre, Copenhague, se procesará biogás para mejorarlo hasta la calidad de gas natural e inyectarlo directamente a la red. Sus estudios se caracterizan por utilizar un catalizador biológico patentado por ellos mismos (bacteria metanogénica). Afirman obtener una alta eficiencia de conversión con gran tolerancia a otras especies químicas en el ambiente, pudiendo así usar gases de alimentación procedentes de digestores biomásicos o gases de escape de centrales de oxicombustión. Además, gozan de alta selectividad para el metano y una cinética rápida. Tampoco hace falta hacer recambios periódicos del catalizador puesto que los microobios se auto-duplican.

• Proyecto de Stadtwerke Emden GmbH en Emden (Alemania)

Proyecto alemán de metanización secundaria capaz de obtener hasta 59 m_N^3/h de gas natural con un contenido de metano del 88 % en volumen. El biogás inicial que utilizan proviene de aguas residuales y tiene una proporción 70-30 de metano y dióxido de carbono, con un caudal de 52 m_N^3/h .

• Proyecto de *RWE Power AG* en Niederaußem (Alemania)

El objetivo principal de este proyecto es poner a prueba diversos catalizadores comerciales bajo las mismas condiciones (5 m_N^3/h de hidrógeno y 2 m_N^3/h de dióxido de carbono). El CO₂ procede de gases de escape recogidos en una planta de captura que también está en fase piloto.

• Proyecto de Viessmann en Schwandorf (Alemania)

La empresa Viessmann, con previsiones de trabajar a escalas mayores (1 MW) en un futuro, está realizando investigaciones a 120 y 275 kW eléctricos. La primera de las instalaciones utiliza un electrolizador alcalino y la otra de tipo PEM, con unos caudales finales de 5,3 y 7,5 m_N^3/h de metano. Las dos utilizan biogás como fuente de CO₂, siendo la metanización secundaria, y elevando el contenido en metano del biogás desde el 52% hasta el 75%.

• Proyecto "Biogas-SOEC", Foulum (Dinamarca)

Este proyecto de metanización secundaria (transformación de biogás) estudia la posibilidad de utilizar los nuevos electrolizadores de óxido sólido (figura 23). El calor desprendido durante la metanización se emplea para generar vapor de agua que entra al SOEC. Ponen a prueba la tecnología a una escala de 40 kW obteniendo eficiencias de hasta un 76 $\%^6$, completándolo con un estudio económico de viabilidad.



Figura 23: Esquema de la planta y flujo de energías del proyecto "Biogas-SOEC". El flujo de energías está referenciado a 1 unidad eléctrica utilizada en el electrolizador, y la energía del gas natural está tomada en PCI. Fuente: Adaptado de HALDOR TOPSOE (2012).

⁶Energía de metano obtenida (en PCI) por unidad de energía eléctrica enviada al electrolizador.

• Proyecto de Juwi en Morbach (Alemania)

La empresa Juwi está estudiando la escalabilidad del proceso de metanización a partir de un pequeño laboratorio de 25 kW eléctricos. El dióxido de carbono utilizado procede de una planta de biogás cercana, y la electricidad puede ser tomada tanto de fuente solar como eólica.

• Proyecto en Rozenburg (Holanda)

En un área residencial de Rozenburg se está llevando a cabo este pequeño proyecto, que fue planificado para desarrollarse entre 2012 y 2014. Se obtiene gas natural, para inyectar a la red local, utilizando un electrolizador PEM de 7 kW eléctricos y CO_2 embotellado. El caudal obtenido es de 2 m_N^3/h .

4. Diseño y análisis de un sistema PtG

Una vez conocido el proceso, las técnicas y posibilidades, se va a proceder a diseñar un sistema de metanización para su posterior integración en las centrales eléctricas del parque de generación español. Se analizará, desde diferentes puntos de vista, la optimización en la reducción de emisiones y maximización del beneficio, además de la viabilidad económica de los métodos de actuación.

El éxito o fracaso de dichas integraciones dependerá en gran parte de las eficiencias del proceso. De forma genérica se puede observar, en la figura 24, los rangos de rendimientos del proceso.



ALMACENAMIENTO HÍBRIDO DE CO, Y ENERGÍA

Figura 24: Eficiencias típicas (sobre el PCI del metano e hidrógeno) en un proceso power to gas de metanización catalítica. Fuente: Adaptado de Sterner (2009).

Si el metano obtenido se volviese a utilizar para producir electricidad en un ciclo combinado, con eficiencia alrededor del 60 %, el rendimiento final sería del 36 % aproximadamente. Es decir, almacenar una energía que no se puede dejar de producir y volverla a utilizar posteriormente en un momento más adecuado, con este conjunto de técnicas, supone la pérdida de dos tercios de la energía inicial. Por tanto, grosso modo, se ha de elegir el momento adecuado de venta en la subasta mayorista para que el precio sea el triple que el inicial (sin tener en cuenta la amortización de la inversión).

En el caso que aquí se presenta, se supondrá que el metano obtenido es vendido directamente, obteniendo como beneficio el precio de venta del mismo (entorno a 24,8 \in /MWh⁷). Con una eficiencia power to gas del 60% y en una primera aproximación, la venta de energía inicial ha de estar por debajo de 14,88 \in /MWh⁸ para que sea preferible realizar la metanización y vender el gas natural, en vez de acudir al mercado spot de electricidad.

4.1. Diseño de un sistema PtG acoplado a una central de carbón con captura de CO_2 en postcombustión

La instalación híbrida propuesta para llevar a cabo este estudio va a constar de una central nuclear, una central de carbón, una planta de captura de CO_2 por aminas y la planta de metanización (figura 25).

Para la planta nuclear se toma una potencia de 1.056,9 MW, es decir, la potencia media de las siete centrales en operación actualmente en España (ver tabla 1). En lo referente al carbón, se hace lo propio con las potencias de los grupos que operaron durante el año 2012 (datos disponibles más actuales, tabla

 $^{^7 \}rm YCharts$ Junio 2014, http://ycharts.com/indicators/europe_natural_gas_price

 $^{^{8}}$ Sin tener en cuenta el margen necesario para amortizar la inversión y costear la operación y mantenimiento.

12), obteniendo una potencia media de 351 MW. Aunque existe mucha más variación de potencias y combustibles dentro del conjunto de centrales térmicas, más de la mitad de plantas de carbón poseen una potencia entorno a los 350 MW; es decir, se puede considerar que el valor escogido entra dentro de los límites realistas.

Para la planta de metanización el verdadero problema reside en decidir el tamaño, puesto que se plantean dos posibilidades: ceñirse a datos actuales reales o plantear un posible caso futuro analizándolo objetivamente. La primera de las opciones implicaría trabajar en órdendes cercanos a los 6 MW eléctricos, que es la potencia empleada en el mayor proyecto de estas características (Audi e-gas project). La segunda posibilidad abarcaría cualquier potencia necesaria, y sería el posterior análisis económico el que daría validez o no a dicha hipótesis. Hay que pensar que 6 MW no llega ni al 0,5 % de la potencia total del modelo propuesto, por lo que la modulación sobre la generación sería realmente escasa. Es por ello que aquí se planteará una situación a futuro, con una potencia de modulación de 210 MW.

Se ha decidido tomar como máximo 105 electrolizadores (210 MW), para no presentar un caso demasiado irreal, ya que es el equivalente al 60 % de capacidad de producción de la central termoeléctrica de carbón. De esta forma, la mayor modulación gestionable sobre la generación (manteniendo la producción real al máximo) es la misma que se realizaría si la planta de carbón decide funcionar a su mínima carga parcial, 40 %. Así, se comparará adecuadamente el mismo patrón de funcionamiento, cambiando únicamente el método de regulación: variar el factor de carga o desviar el exceso de energía a la metanización.

El dióxido de carbono que se utiliza como materia prima procede de la central de carbón, gracias a la captura de CO_2 y, por tanto, existirán unas pérdidas en el rendimiento global de la central que habrá que cuantificar. Por su parte, el gas natural obtenido se inyectará a la red, siendo las condiciones propuestas un porcentaje de metano superior al 95% en volumen y 6 bares de presión.



Figura 25: Esquema simplificado de la instalación híbrida a analizar. Los flujos están referenciados a 1 MWh eléctrico producido en las centrales y llevado a los electrolizadores. Fuente: Elaboración propia.

En la tabla 4 se muestran las características básicas del sistema híbrido.

Tabla 4: Características del sistema propuesto (central nuclear, central de carbón, planta de metanización y planta de aminas). Los catalizadores MCR y PK-7R están desarrollados por Haldor Topsoe de forma comercial. Fuente: Elaboración propia.

CENTRAL NUCLEAR		
Potencia	1.056, 9	MW
CENTRAL CARBÓN		
Potencia	351	MW
Factor de carga (f_c)	Entre 40 v 100	%
Rendimiento PCI	$28 + 0.163 \cdot f_c - 0.00084 \cdot f_c^2$	%
Emisiones CO_2	$1184 - 4,84 \cdot f_c + 0,0253 \cdot f_c^2$	$\rm kg/MWh_e$
PCI Carbón	25.403	kJ/kg
Carbono en el Carbón	66,1	% masa b.h.
PLANTA DE METANIZACIÓN		
Electrolizadores		
Tipo	Alcalino	
Potencia	2	MW/electrolizador
Unidades	105	electrolizadores
Rendimiento (PCI)	75	%
Producción de hidrógeno	22,51	kg/MWh
Reactores de metanización		0,
Tipo	Adiabáticos	
Cantidad	3	reactores
Catalizador Reactor 1	MCR (Alta temperatura)	$<$ 700 $^{\circ}\mathrm{C}$
Catalizador Reactor 2	PK-7R (Baja temperatura)	190 - 450 °C
Catalizador Reactor 3	PK-7R (Baja temperatura)	190 - 450 °C
Consumo H_2	22,51	$\rm kg/MWh$
Consumo CO_2	122,8	$\rm kg/MWh$
Producción Gas Natural	45,7	kg/MWh
PLANTA DE AMINAS		
Tipo de amina	Monoetanolamina (MEA)	
Concentración disolución	30%amina - $70%$ agua	peso
Masa Molar	61,09	m kg/kmol
Ср	3,36	$\rm kJ/kg^{o}K$
Rendimiento de absorción	0,05	$\rm kg_{CO2}/kg_{amina}$
Energía desorción	1,92	MJ/kg_{CO2}

Bajo estos supuestos se desarrolla el esquema interno mostrado en la figura 26. El caudal de gases de combustión que se deben tratar depende de la cantidad de energía que se decida desviar en cada momento a los electrolizadores. Esta fracción de gases es introducida al sistema (0) y comprimida hasta 1,5 bares para alcanzar la presión de trabajo de la planta de aminas (1). Debido a la compresión los gases aumentan su temperatura y deben ser refrigerados (R1), para posteriormente introducirlos (2) a la torre de absorción de aminas (TA).

Los gases se introducen a 45° C para evitar que en la torre de absorción se alcance una temperatura excesiva, ya que la captura del CO₂ por las aminas es exotérmica (1,92 MJ/kg_{CO2}). Los gases limpios de CO₂ salen por la parte alta del absorbedor (3), y la solución de aminas ricas⁹ y agua fluye por la parte baja (4). Este caudal se envía a la torre de desorción (TD), con un precalentamiento previo para alcanzar la temperatura suficiente (5) que se requiere en el proceso.

En la torre de desorción es necesario aportar la energía de desorción, que es la misma que se liberó durante la captura del CO_2 ; además, el contenido del reactor se calentará a la vez que las aminas absorben la energía para liberar el dióxido de carbono. Todo este calor necesario es aportado por la central de carbón

⁹Aminas que han capturado el CO_2 .

mediante una extracción de vapor del ciclo de las turbinas (12). Este calor es transmitido a una pequeña recirculación que existe a la salida de la torre (7), de forma que se genera un vapor (vapor de arrastre) que se reintroduce por la parte baja (8), y asciende por la torre aportando el calor necesario. El caudal que provenía de la turbina (12) es devuelto a la central de carbón como líquido saturado a 3 bares de presión (13).



Figura 26: Esquema detallado de la instalación híbrida propuesta. La planta de aminas empieza en el punto 0 con la inyección de gases de combustión y termina en el punto 17 con la extracción de un gas puro en CO_2 . La planta de metanización consta del resto de puntos, terminando en el 36 con la inyección a la red de gas natural (ver texto para una mayor explicación). Fuente: Elaboración propia.

De la torre de desorción salen dos caudales: la solución de aminas pobres (6) y una mezcla de CO_2 con un pequeño porcentaje de agua en estado vapor (15). Del caudal de aminas pobres una parte es recirculado para generar el vapor de arrastre comentando anteriormente (7), y el resto es enviado hacia la torre de absorción nuevamente (9). Existe un paso a través de un intercambiador para precalentar la amina rica (10) y enfriar la amina pobre. Aunque la mezcla se enfría no es lo suficiente y, por ello, existe otra fase de refrigeración (R2), para que finalmente la amina pobre vuelva cíclicamente a la torre de absorción a una temperatura adecuada (11).

La salida del CO_2 por la parte alta de la torre de desorción tiene típicamente una composición en volumen de 90 % dióxido de carbono y 10 % agua evaporado (15). Por ello, hay que refrigerar hasta condensar todo el agua (R3) y separarlo para devolverlo a la torre (16). Tras esto, obtenemos el caudal de CO_2 (17) que por simplicidad se supondrá que es puro.

Hasta aquí la instalación es únicamente la planta de captura con aminas. Este proceso previo que ha sido necesario para la separación del dióxido de carbono, trae consigo una reducción del rendimiento en la central de carbón. La penalización es más fuerte cuanto más vapor haya que extraer y, por ende, cuánto más CO_2 se quiera tratar (cuánta más energía se desvíe a los electrolizadores). El compresor inicial de la instalación también acarrea una pérdida de rendimiento, pero de un orden de magnitud menor. El comportamiento que sigue la eficiencia total de la central de carbón, frente a la variación en la potencia desviada a los electrolizadores y frente a la carga parcial sobre la que se esté operando la central, se puede ver en la figura 27.



Figura 27: Eficiencia de la central termica de carbón en función de la potencia enviada a los electrolizadores (lineal) y en función del factor de carga (cuadrático). Fuente: Elaboración propia.

El efecto que produce la extracción de vapor de las turbinas, para la captura de aminas, es una reducción lineal del rendimiento de la central. Funcionando a plena carga, se pasa del 35,9% al 33,98% (penalización de 1,92 puntos porcentuales) cuando se desvía el máximo de energía posible a los electrolizadores (210 MW). Puesto que sólo se necesita limpiar el 12,9% de los gases emitidos por la central, la pérdida de rendimiento no es muy acusada. Normalmente, las plantas de captura con aminas que procesan la totalidad del caudal de gases acarrean disminuciones de eficiencia entorno a 10 puntos porcentuales.

Tras esta primera parte del esquema, se inicia el proceso en la planta de metanización. El dióxido de carbono que ha sido separado se precalienta (R4) para que al entrar en el primer reactor de metanización (M1) no existan cambios demasiado bruscos de temperatura (18). También hay que dejar que el CO_2 se expanda para pasar a tener 1 bar de presión, que será la presión de trabajo en la planta de metanización. Por su parte, gracias a la energía transmitida a los electrolizadores se obtiene un caudal de oxígeno (24) y otro de hidrógeno (19). Este último es también precalentado (R5) y enviado al reactor inicial de metanización (20).

La mezcla de CO_2 y H_2 que se introduce inicialmente en el reactor 1 tiene una proporción molar 1:4. Dentro se van a dar las reacciones de desplazamiento inversa (endotérmica) y metanización de monóxido de carbono (exotérmica). El conjunto de ambos procesos resulta en la generación de una cantidad de energía considerable que puede hacer que el reactor se caliente en exceso y se estropee el catalizador. Además, las temperaturas altas hacen que se inhiba la metanización del CO, dando lugar a altas concentraciones finales de hidrógeno y monóxido de carbono, y poco metano (es decir, la reacción global se estanca entre ambos procesos parciales). Por tanto, una de las principales preocupaciones del proceso es controlar en todo momento la temperatura de los reactores.

Para controlar la temperatura de la primera fase de metanización, se realiza una recirculación de los gases de salida tras haberlos enfriado (80 % del caudal total). Estos salen por la parte baja del reactor (21), son refrigerados hasta la temperatura adecuada (R6), y son devueltos al reactor (23). Así, gran parte del calor generado en la metanización se emplea para calentar los gases recirculados. Si no se hiciese esto, el caudal inicial sería demasiado pequeño y la temperatura se dispararía.

La parte de caudal que no se recircula se manda al segundo reactor (25). En este segundo reactor (M2) se pretende seguir aumentando la concentración de metano. Puesto que el contenido de hidrógeno se ha reducido (porque ya ha reaccionado una parte), no se liberará tanto calor exotérmico. Por eso mismo, la temperatura alcanzada en este segundo reactor es menor que la alcanzada en el primero, y se consigue desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de metano.

Para conseguir terminar el proceso con unas altas concentraciones de metano (>95 % volumen), hay que incluir una última etapa de metanización. Los gases que salen del segundo reactor (26) son refrigerados para condensar parte del agua que contienen (R7). Al eliminar el agua (28) la reacción se desplaza fuertemente hacia la obtención de metano. No obstante, sólo se elimina el 90 % del contenido en agua, ya que tener presencia de vapor de agua en la mezcla de gases inhibe de forma muy eficaz la formación de carbono sólido puro.

Tras condensar el agua (27), los gases pierden la presión parcial que ejercía este compuesto. Por tanto, se debe aumentar la presión nuevamente (29) para introducir la mezcla de gases al tercer reactor (M3). Al forzar el desplazamiento del equilibrio, la cantidad de hidrógeno que reaccionará en este tercer reactor va a ser elevada, y se vuelve a necesitar la recirculación de gases (32) para controlar el proceso, y que la inhibición debido a las altas temperaturas no impida obtener un porcentaje de metano elevado (recirculación del 76 % del caudal).

La parte que no se recircula es el caudal final de gases obtenido de la planta de metanización. Estos gases, que tienen un porcentaje de agua elevado debido a la metanización del monóxido de carbono, se vuelven a refrigerar (R9) para condensar el agua y eliminarlo (35). Tras esto, el gas natural obtenido (34) es comprimido hasta los 6 bares de presión y enviado a la red de gas natural (36).

Los resultados principales de la simulación realizada se presentan a continuación (tabla 5), mientras que el desarrollo de los cálculos se presentan en el anexo C. Se recomienda acudir a dicho apartado para conocer en detalle el modelado del proceso (constantes de equilibrio, entalpías de reacción, dependencias con la temperatura, etc.).

Punto	Caudal	Temperatura	Presión	Punto	Caudal	Temperatura	Presión
	(kg/s)	$(^{\circ}C)$	(bar)		(kg/s)	(°C)	(bar)
0	$33,\!45$	130,00	1,00	19	1,31	80,00	1,00
1	$33,\!45$	175,50	1,50	20	1,31	150,00	1,00
2	$33,\!45$	45,00	1,50	21	42,39	441,80	1,00
3	26,29	57,09	1,00	22	42,39	150,00	1,00
4	477,70	57,09	1,50	23	33,91	150,00	1,00
5	477,70	$95,\!00$	1,50	24	10,42	80,00	1,00
6	$503,\!20$	110,00	1,50	25	8,48	150,00	1,00
7	$25,\!54$	110,00	1,50	26	8,48	$363,\!90$	1,00
8	$25,\!54$	160,00	1,50	27	3,76	84,03	0,50
9	477,70	110,00	1,50	28	4,72	84,03	-
10	477,70	72,19	1,50	29	3,76	145,20	1,00
11	477,70	50,00	1,50	30	$15,\!66$	249,40	1,00
12	19,23	166,50	3,00	31	$15,\!66$	145,20	1,00
13	19,23	133,60	3,00	32	11,90	145,20	1,00
14	19,23	32,88	$0,\!05$	33	3,76	145,20	1,00
15	$7,\!49$	110,00	1,50	34	$2,\!67$	66, 16	0,74
16	0,33	$53,\!98$	1,50	35	1,09	66,16	-
17	7,17	$53,\!98$	$1,\!35$	36	$2,\!67$	67,75	6,00
18	7,17	150,00	1,00				

Tabla 5: Resultados de la simulación realizada del esquema de la figura 26 para un funcionamiento de la central de carbón a plena carga y una desviación de potencia hacia los electrolizadores por valor de 210 MW. Fuente: Elaboración propia.

De esta tabla cabe destacar que el único caudal importante que hay que hacer circular son los del ciclo de aminas, llegando casi a la media tonelada por segundo. Por otra parte, se observa que las temperaturas alcanzadas en los reactores de metanización son 441,8°C, 363,9°C y 249,4°C para M1, M2 y M3, respectivamente. Incluso una recirculación del 80 % en volumen, para el primer reactor, no logra evitar las altas temperaturas de funcionamiento, haciéndose necesario utilizar un catalizador de alta temperatura (MCR - Haldor Topsoe).

Un inconveniente de la instalación es el gran número de caudales de refrigeración que tenemos que instalar, y los precalentamientos existentes. Esta situación da pie a la optimización con la técnica de análisis "pinch" para mejorar el proceso global (cuestión no abordada en el presente trabajo). La lista de flujos de calor es la de la tabla 6.

Tabla 6: Flujos de calor que intervienen en la instalación híbrida de la figura 26. La energía está en valor absoluto, siendo necesario sustraerla cuando exista una refrigeración, y aportarla para los precalentamientos. Condiciones: Funcionamiento de la central de carbón a plena carga y desviación de potencia hacia los electrolizadores por valor de 210 MW. Fuente: Elaboración propia.

Punto	Tipo	Energía (kJ/s)
R1	Refrigeración	4.600
R2	Refrigeración	41.725
R3	Refrigeración	1.181
$\mathbf{R4}$	Precalentamiento	660
R5	Precalentamiento	1.327
R6	Refrigeración	30.488
R7	Refrigeración	16.218
$\mathbf{R8}$	Refrigeración	3.963
$\mathbf{R9}$	Refrigeración	3.275

Se puede ver que ciertamente existe la posibilidad de realizar una integración para que los precalentamientos no supongan un coste adicional de la instalación. Debido a esto, y a pesar de que no se ha realizado dicha integración, se supondrá que no existe penalización en el rendimiento ni en los costes económicos por la necesidad de precalentar los puntos R4 y R5.

Por último, la composición del gas que circula por la planta de metanización se presenta en la tabla 7, sólo para ciertos puntos de interés.

Tabla 7: Composición en volumen del gas (%) que circula por la planta de metanización en diferentes puntos de
la instalación de la figura 26. Condiciones: Funcionamiento de la central de carbón a plena carga y desviación de
potencia hacia los electrolizadores por valor de 210 MW. Fuente: Elaboración propia.

	Situación inicial (Puntos 18+20)	Salida de M1 (Punto 21)	Salida de M2 (Punto 26)	Entrada a M3 (90% agua eliminada) (Punto 29)	Salida de M3 (Punto 30)	Situación final (100 % agua eliminada) (Punto 36)
CH₄	0	22,74	27.80	55,70	70,25	95,39
H_2	80	$25,\!02$	$13,\!23$	$26,\!51$	2,72	$3,\!68$
$\rm CO_2$	20	5,96	$3,\!28$	$6,\!56$	0,68	0,93
CO	0	$0,\!40$	$0,\!04$	0,08	0	0
H_2O	0	$45,\!88$	$55,\!65$	$11,\!15$	$26,\!35$	0

La composición final cumple las condiciones para que se pueda inyectar el gas generado en la red de gas natural (>95 % metano y <5 % hidrógeno). En el primer reactor reacciona el 77,83 % del hidrógeno inicial que provenía del electrolizador, en el segundo reactor el 10,78 %, y en el tercero el 9,59 %, quedándo finalmente sin reaccionar el 1,8 % del hidrógeno que hemos producido.

Bajo estas condiciones de operación, se obtiene una eficiencia del 61,8% en la planta de metanización, siendo contabilizada como la energía obtenida en forma de gas natural partido por la energía utilizada en el electrolizador y los compresores.

En la figura 28 se puede observar el cambio de eficiencia final en función de los caudales recirculados en los reactores 1 y 3. Estas recirculaciones hacen que cambien las temperaturas internas de los reactores y, por tanto, también cambia el equilibrio de la reacción, variando así el porcentaje de metano final que tiene el gas de salida.



Figura 28: Eficiencia de la etapa de metanización en función de las recirculaciones al primer y tercer reactor. Se representa también el punto de operación utilizado en la simulación. La zona negra proporciona concentraciones finales de metano inferiores al 95 % en volumen, que implican la imposibilidad de inyectar el gas a la red de gas natural. Fuente: Elaboración propia.

Cuanta menos recirculación existe, más temperatura se alcanza y menos metano se produce, haciendo que el gas final tenga mayor poder calorífico debido al alto contenido energético del hidrógeno. De esta forma, la eficiencia aumenta al disminuir la recirculación. No obstante, existe un límite mínimo de recirculación (zona negra en la figura 28), ya que se exige que el gas natural que se inyecte a la red tenga un contenido mínimo de metano del 95 % en volumen.

Aparte de la configuración presentada, podrían existir muchas variantes del esquema propuesto en la figura 26, como por ejemplo la utilización de un número diferente de reactores, cambios en las recirculaciones, eliminación del agua en otras partes de la instalación o trabajar a sobrepresión. En principio es recomendable hacer las menos eliminaciones de agua posibles ya que requiere enfriar los gases demasiado, y el precalentamiento que habría que hacer después para reintroducir la mezcla en el reactor supondría un coste adicional a la instalación. Por su parte, la utilización de únicamente dos reactores, eliminando el proceso intermedio (M2) de la instalación propuesta, podría suponer una liberación excesiva de calor en el último reactor que diese como resultado la no obtención de porcentajes de metano superiores al 95 %. El trabajar a sobrepresión, a priori, mejora los porcentajes de metano obtenidos en cada reactor. No obstante, el problema reside en la cantidad de energía inicial necesaria para presurizar los grandes caudales de CO_2 y H_2 entrantes, siendo preferible normalmente presurizar el menor caudal final de gas natural.

Sea como fuere, habría que estudiar cada caso particular en detalle viendo los pros y los contras de cada situación. Dicho objetivo se considera que queda fuera del propósito de este trabajo fin de máster y se deja como propuesta de trabajo futura.

4.2. Estrategia comercial

La estrategia comercial de la instalación híbrida ha de estar cuidadosamente pensada puesto que los beneficios que se van a obtener mediante el PtG no son capaces de cubrir los costes de producción de una central termoeléctrica de carbón. Es decir, no se puede plantear una hipotética central fósil que opere las mismas horas al año que una central nuclear y de la cual se obtenga siempre la electricidad para la metanización.

La verdadera forma de introducir estas instalaciones híbridas en el mercado es mediante la filosofía de que, mientras esté funcionando una central de carbón, esta lo haga siempre al 100 % de su capacidad, pero no obligar a que funcionen un número mayor de horas. Es decir, siempre que les resulte rentable vender energía, que vendan la máxima posible para que no les afecten las penalizaciones de operar a carga parcial.

La regulación que llevan a cabo actualmente mediante la variación del factor de carga (figura 29) será sustituida por la desviación de la energía sobrante a la metanización (figura 30). En este caso, los excedentes de energía que se produzcan provendrán de la central nuclear ya que sus costes de producción son menores y nos permiten tener una mayor rentabilidad en la metanización. Es decir, se sacrifican beneficios en la producción nuclear para poder reducir las emisiones de CO_2 unitarias en la central de carbón (kg_{CO2} emitido por cada MWh_e producido).



Figura 29: Estrategia comercial actual de las centrales de carbón. Fuente: Elaboración propia.



Figura 30: Estrategia comercial propuesta para las centrales de carbón. Fuente: Elaboración propia.

Las centrales de carbón operan al año aproximadamente 3.500 horas equivalentes a máxima potencia¹⁰. Esta cantidad de energía generada se reparte, en realidad, durante un intervalo horario mayor ya que no siempre se encuentran en carga base. Se toma la hipótesis de que la energía anual producida por estas centrales sigue una distribución Gaussiana¹¹ frente al factor de carga (figura 31).



Figura 31: Porcentaje de energía anual producida por una central de carbón en función del factor de carga. Fuente: Elaboración propia.

Esta distribución permite calcular las horas de funcionamiento reales, h_{reales} , que han existido durante el periodo anual para un determinado factor de carga (figura 32), f.c., mediante la siguiente fórmula

$$h_{reales} = \frac{\%_{anual, f.c.} \cdot 351 [\text{MW}] \cdot 3500 [\text{h}]}{f.c. \cdot 351 [\text{MW}]}$$

donde $\mathcal{H}_{anual,f.c.}$ es el porcentaje de energía anual producida con un determinado factor de carga. El numerador representa la energía total generada con un factor de carga determinado y el denominador la potencia empleada en ese estado de carga.

En realidad es una distribución discreta, donde la separación en el eje de abscisas es 0,2849%, el equivalente a 1 MW (mínima unidad de potencia que se puede poner a la venta durante una hora en el mercado diario).



Figura 32: Horas de funcionamiento reales realizadas por una central de carbón en función del factor de carga en un periodo anual. Fuente: Elaboración propia.

¹⁰Red Eléctrica de España (2013) "Informe del sistema eléctrico español 2013".

 $^{^{11}}$ El máximo de la función se sitúa al 85 % del factor de carga. El valor de la función al 100 % de carga es el 0,8 veces el máximo de la función.

En la tabla 8 se resumen las horas de funcionamiento por intervalos de factor de carga, mientras que en el anexo D se incluye la distribución completa de la figura 32.

Factor de carga (%)	Potencia (MW)	Horas reales de funcionamiento (h)
[40 - 45]	140 - 157	170,3
(45 - 50)	158 - 175	228,2
(50 - 55]	176 - 193	293,7
(55 - 60]	194 - 210	340,4
(60 - 65]	211 - 228	424,2
(65 - 70]	229 - 245	451,9
(70 - 75]	246 - 263	516,5
(75 - 80]	264 - 280	503,9
(80 - 85]	281 - 298	526,7
(85 - 90]	299 - 315	469,4
(90 - 95]	316 - 333	447,8
(95 - 100]	334 - 351	383,4
	Total:	4.756,5

Tabla 8: Horas de funcionamiento reales realizadas, para diferentes intervalos de factor de carga, por una central de carbón durante un periodo anual. Fuente: Elaboración propia.

En total, la central de carbón opera durante 4.756,5 horas al año, con diferentes cargas parciales, durante las cuales siempre va a obtener beneficio. Si suponemos que todas estas horas de funcionamiento se concentraron en los periodos más caros de venta de energía, equivaldría a decir que la central de carbón únicamente operó en el año 2013 cuando el precio del mercado diario era superior a 45,90 €/MWh. Se puede tomar este valor como el coste de producción de 1 MWh eléctrico en la central de carbón, obteniéndo pérdidas si la central de carbón vende energía por debajo de este precio.

Con la estrategia comercial propuesta se le permitirá funcionar al 100% de su capacidad durante las 4.765,5 horas, generando así 441 GWh adicionales respecto de las 3.500 horas de funcionamiento equivalentes a plena carga que tenía antes. Si toda esta electricidad se destina a la metanización, se necesitará trabajar 2.100 horas a plena carga (210MW) en la planta PtG para conseguir procesar los 441 GWh.

A esto habrá que sumarle las horas durante las cuales la central nuclear funciona pero el precio del mercado es demasiado bajo. En estas situaciones es preferible desviar la energía al proceso de metanización puesto que la nuclear no puede modificar su factor de carga o realizar una parada horaria. Habrá que hacer uso de CO₂ almacenado anteriormente, ya que la central de carbón permanece parada durante estos periodos de precios demasiado bajos.

El coste de producción de una central nuclear que ya ha amortizado su inversión es 18 \in /MWh¹² y el número de horas durante las cuales el precio del mercado fue inferior a este valor, en 2013, fue 1.059 horas. Así que, durante todo este tiempo, se desviará el máximo de potencia posible a la instalación PtG (210 MW), mientras que el resto se seguirá vendiendo en el mercado diario.

En resumen, la planta PtG operará durante 2.100 horas en las cuales se mejorará el rendimiento de la central de carbón y disminuirán sus emisiones unitarias, y se añaden 1.059 horas en las que la nuclear tiene pérdidas en el mercado diario. En total 3.159 horas equivalentes a plena carga abastecidas siempre por electricidad nuclear, estableciendo así un nuevo método de regulación para estas plantas.

4.3. Análisis económico

El diseño técnico realizado permite conocer el rendimiento real del proceso, así como los diferentes equipos necesarios y sus tamaños. Estos datos, sumados a la estrategia comercial planteada, son los que permiten realizar un análisis económico de la instalación híbrida.

¹²Comisión Nacional de Energía (2008) "Precios y costes de la generación de electricidad".

La unidad de energía producida se puede distribuir de dos formas distintas, tal y como se muestra en la figura 33.



Figura 33: Esquema de los conceptos que entran en juego a la hora de vender la energía (izquierda) o realizar Power to Gas (derecha). Arriba: estructura de energía. Abajo: Estructura de costes. Fuente: Elaboración propia.

En el esquema se muestra que, cuando se envía electricidad a los electrolizadores (figura 33, derecha), hay una parte de la energía que se pierde durante la metanización y otra se ha de consumir en la planta de aminas para separar el CO_2 . Con la venta del metano generado se obtiene una cierta cantidad de dinero que se ha de repartir entre los costes de inversión, operación y mantenimiento de las dos plantas nuevas (metanización y aminas), quedando el resto como beneficio. Si este último es mayor que el que otorga el mercado mayorista (figura 33, izquierda), será más rentable la aplicación del Power to Gas.

Para la simulación diseñada se cumple que, por cada MW extraído de la producción, 567,48 kW acaban en forma de metano (11,66 gr/s), 350,62 kW son pérdidas en la planta de metanización y 81,9 kW se usan para separar el CO₂ utilizado. Es decir, la eficiencia real de toda la planta conjunta es 56,75 %.

Los costes particulares de la instalación híbrida se pueden dividir en tres partes: electrolizadores, planta de metanización y planta de aminas. Si se decidiese realizar la hibridación en una central de carbón que ya posea captura en postcombustión, los costes asociados a la planta de aminas se eliminarían; no obstante, aquí se supondra que se parte de cero. Además, al no limpiar todo el caudal de los gases de combustión, la instalación de captura es pequeña y apenas influirá en los costes.

Se han tomado las experiencias de tres referencias distintas: Benjaminsson (2013), Sterner (2009) y Kao (2014). Las dos primeras aportan datos globales de inversión, operación y mantenimiento, mientras que Kao desglosa los costes por equipamientos de la instalación¹³. Los costes referentes a la planta de aminas se han supuesto igual para las tres referencias bibliográficas, ya que ninguna de ellas profundiza en este aspecto, y se han diseñado en base a la formulación proporcionada por Kao (2014).

Los costes y beneficios de la tabla 9 representan una situación realista bajo la estrategia comercial explicada en el apartado anterior, junto con los datos técnicos de la instalación híbrida diseñada. Se imponen 3.159 horas de funcionamiento equivalentes a máxima potencia en la planta PtG, un rendimiento del 56,75%, un precio de la energía de 13 \notin /MWh, un valor actual de la tonelada de CO₂ no emitida de 6,15 \notin ¹⁴, un valor del gas natural de 24,8 \notin /MWh¹⁵ y una inversión financiada al 70% por un préstamo externo al 4,5% de interés.

El precio de 13 €/MWh para la energía consumida en la planta PtG es un valor medio de lo que se pagaría por ella a lo largo del año. Se supondrá que, durante las 4.765,5 horas que funciona la central de carbón a plena carga, se pagan 18 €/MWh a la central nuclear para que saque del mercado los 441 GWh de energía sobrante que se están produciendo. Es decir, ya que la nuclear va a dejar de percibir beneficio por esa energía, como mínimo se le sufragan los costes de producción (18 €/MWh¹⁶). Sin embargo, cuando el precio del mercado es inferior a 18 €/MWh (1.059 horas), se pagará un precio simbólico de 3 €/MWh para que sea preferible vender la energía al proceso de metanización en vez de al mercado. De esta forma, el precio medio es:

 $^{^{13}\}mathrm{Ver}$ anexo E para conocer más en detalle los datos con los que se han calculado los valores de la tabla 9.

¹⁴SENDECO2 - Sistema electrónico de negociación de derechos de emisión de dióxido de carbono (www.sendeco2.com)

¹⁵YCharts Junio 2014, http://ycharts.com/indicators/europe_natural_gas_price

¹⁶Comisión Nacional de Energía (2008) "Precios y costes de la generación de electricidad".

$$Preciomedio = \frac{18 \text{€/MWh} \cdot 441000 \text{MWh} + 3 \text{€/MWh} \cdot 1059 \text{h} \cdot 210 \text{MW}}{3159 \text{h} \cdot 210 \text{MW}} = 12,97 \text{€/MWh} \simeq 13 \text{€/MWh}$$

El pago anual al que se debe hacer frente se calcula mediante amortización francesa y se extiende durante $15 \ años^{17}$,

$$Coste anual = Inversión \cdot \frac{(1 + interés)^{años} \cdot interés}{(1 + interés)^{años} - 1}$$

dando como resultado la tabla 9.

Tabla 9: Inversión, coste anual y beneficio para la instalación PtG diseñada, desde un punto de vista comercial actual (ver texto). Se añade también el precio que debería tener la tonelada de CO_2 para poder amortizar la inversión. Fuente: Elaboración propia a partir de Kao (2014), Sterner (2009) y Benjaminsson (2013).

	Kao	Sterner	Benjaminsson
Inversión fija total (M€) Coste variable anual (M€)	$142,45 \\ 13.86$	244,43 15.73	577,94 21.13
Pago total anual (amortización francesa) (M \in)	26,00	36,55	70,36
Beneficio anual (M€)	-7,80	-18,35	-52,16
Precio necesario del CO ₂ (ϵ/t_{CO2})	101,8	231,4	646,5

Se observa que ninguna de las tres evaluaciones económicas permite, bajo estas condiciones, operar la planta obteniendo beneficios durante los 15 años de amortización del préstamo. Además, hay que pensar que vendiendo directamente al mercado la electricidad consumida en la planta PtG, se podrían haber obtenido 12,48 M \in de beneficio¹⁸. Es decir, no sólo hay que llegar a obtener beneficio positivo con esta tecnología, sino que la estrategia comercial empleada debería superar a la venta directa (12,48 M \in).

Otro aspecto destacable es que el precio al que debería situarse la tonelada no emitida de CO_2 en el mercado de emisiones, para obtener rentabilidad, sobrepasa cualquier posible valor realista a corto plazo. Esta es, por tanto, una vía que no podría llegar a solucionar por sí sola la actual carencia de beneficios en las instalaciones PtG.

Se puede evaluar, no tan exhaustivamente, otra planteamiento de cara a futuro para estudiar las posibilidades que ofrece esta tecnología. Teniendo en cuenta que la potencia renovable instalada en el parque de generación va a ir aumentando progresivamente, los excesos de producción, debido a la impredecibilidad de la eólica, lo harán de la misma forma. Así, empleando esta energía que no tiene cabida en el mercado diario, podrían aumentarse las horas de funcionamiento de una planta PtG de 210 MW entorno a 500 horas adicionales en 2030¹⁹.

Se podrían añadir, además, aquellas franjas horarias en las que el precio del mercado sea demasiado bajo incluso para las renovables, siendo preferible vender la energía a plantas PtG en vez de al mercado diario (centrales renovables que hayan dejado de percibir una prima económica). La diferencia en este caso, respecto a la nuclear, es que el coste de producción renovable es mucho menor; por ejemplo, la hidráulica tendría un coste variable de 3 \in /MWh²⁰ para aquellas centrales que ya hayan pasado el periodo de amortización. Esto permitiría reducir el precio de la electricidad que se envía a la planta de metanización.

 $^{^{17}}$ El tiempo de vida típico de las instalaciones PtG se estima entre los 15 y 20 años según Sterner (2009).

¹⁸Según los precios horarios de energía registrados en la Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia para el año 2013.

¹⁹Bailera M. (2014) "Definición de potenciales escenarios energéticos futuros". Fundación Circe en colaboración con Iberdrola (No publicado, documentación interna)

 $^{^{20}\}mathrm{Comisión}$ Nacional de Energía (2008) "Precios y costes de la generación de electricidad".

Por otro lado, en los próximos años las centrales de carbón se verán obligadas a trabajar más horas a cargas parciales para poder casar, con la curva de demanda, el cada vez mayor aporte renovable. Esto permitiría aumentar todavía más las horas de funcionamiento, al estar la curva de la figura 31 desplazada hacia la izquierda.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, se plantea una situación futura de 4.000 horas de funcionamiento equivalentes a plena carga. Además, se supondrá un precio medio de la electricidad consumida, en la planta de metanización, menor que en la situación anterior gracias al nuevo aporte renovable (10 €/MWh frente a los 13 €/MWh del análisis anterior). Se aumenta la eficiencia del proceso hasta el 68 % ya que, según Sterner (2009), podría alcanzarse este valor en 2020-2030. El periodo de amortización de la inversión se extiende hasta los 30 años, en base a suponer una mejora en la tecnología y, por ende, en la vida útil de estas instalaciones. Se mejora también el precio del gas natural, aumentándolo hasta valores propios de años anteriores (28,7 €/MWh), ya que el precio actual de 24,8 €/MWh es más bajo de lo habitual. También se sube el precio del mercado de emisiones hasta los 25 €/t_{CO2}, valor el cual se alcanzó durante los primeros años de este sistema de regulación y que podría retornar si se tomasen las medidas políticas adecuadas.

Los resultados de esta futura posible situación se muestran en la tabla 10.

Tabla 10: Inversión, coste anual y beneficio para la instalación PtG diseñada, desde un punto de vista comercial y técnico futuro (ver texto). Fuente: Elaboración propia a partir de Kao (2014), Sterner (2009) y Benjaminsson (2013).

	Kao	Sterner	Benjaminsson
Inversión fija total $(M \in)$	142,45	250,34	577,94
Coste variable anual $(M \in)$	13,72	$15,\!82$	27,28
Pago total anual (amortización francesa) (M€)	21,26	29,08	57,90
Beneficio anual (M \in)	8,30	0,48	-28,34

Esta vez se alcanza la amortización para dos de los tres análisis económicos. Los valores comentados antes, y que han sido otorgados a esta hipotética situación futura, están dentro de unos límites realistas, por lo que la rentabilidad obtenida es esperanzadora para esta tecnología. Además, los costes de inversión fija no han sido modificados, cuando en realidad disminuirán en los próximos años mejorando así los resultados de rentabilidad.

De todas las variables empleadas, el coste de 25 €/t_{CO2} es el que tiene menos probabilidad de ocurrir. Si se mantiene el precio actual (6,15 €/t_{CO2}), podría seguir existiendo rentabilidad en el caso de Kao (6,35 M€ de beneficio), mientras que en el análisis de Sterner haria falta la inclusión de una prima a este tipo de tecnología igual o superior a 2,56 € por cada MWh de metano generado.

Por último, para entender mejor el paso de la situación económica actual a la futura, se presentan a continuación las relaciones existentes entre algunas de las variables involucradas en el análisis económico, como son el beneficio, el rendimiento, las horas de funcionamiento, etc. Dichas relaciones van a depender de la referencia bibliográfica seguida (Kao, Sterner o Benjaminsson) por lo que sólo se presentarán las relaciones surgidas del análisis de Kao ya que es la que más fácil alcanza la rentabilidad.

Se toman como referencia los datos del primer análisis económico para poder observar, además de las relaciones entre variables, las condiciones que podrían hacer rentable la instalación híbrida PtG en un marco económico actual.

Primero, se puede estudiar la relación entre el beneficio durante la amortización y el rendimiento del proceso PtG (figura 34). Se observa que bajo estas condiciones realistas no se puede alcanzar rentabilidad ni siquiera con un rendimiento del 100%. La influencia de esta variable es realmente pequeña, tal y como se ve en el valor de la pendiente de la recta ajustada en la figura 34.



Figura 34: Beneficio frente al rendimiento del proceso PtG para unas condiciones económicas actuales. Fuente: Elaboración propia.

Otro análisis interesante es observar la combinación que ha de darse de horas de funcionamiento y precio de la energía eléctrica consumida para llegar a tener rentabilidad en la inversión (figura 35). Se observa que conforme aumenta el coste de la electricidad, las horas de trabajo que deberían realizarse para rentabilizar la inversión aumentan exponencialmente. Por tanto, uno de los parámetros más importantes a tener en cuenta en la evaluación económica de estos sitemas híbridos resulta ser el precio que pagamos por la energía utilizada.



Figura 35: Beneficio obtenido en función de las horas de funcionamiento y el coste de la electricidad consumida, para unas condiciones económicas actuales, en una planta PtG. Fuente: Elaboración propia.

En este caso existen diversas posibilidades de obtener beneficios con una combinación de horas de funcionamiento y coste de la electricidad asequibles (5.500 horas y 12 \in /MWh, por ejemplo). Sin embargo, en el sistema estudiado donde el coste es 13 \in /MWh deberían alcanzarse las 5.812 horas .

Individualmente, el resto de variables (años de la amortización, precio del gas natural, coste de la tonelada de CO_2 emitida y la posible prima al MWh de metano generado), al igual que pasa con el rendimiento, no tienen una influencia determinante sobre el beneficio. No obstante, una leve mejora conjunta sobre todas ellas puede convertir la instalación en rentable, tal y como pasa en el segundo análisis económico realizado (tabla 10).

Esto es debido a que muchos de los parámetros están interconectados: cuanto mayor sea el rendimiento, más metano se generará y más CO_2 se consumirá, aumentando así el dinero recibido por la venta de gas natural, venta de oxigeno, los derechos de emisión y la hipotética prima al metano generado. Si además se incrementan las horas de funcionamiento, todos estos beneficios cobran aún más importancia.

4.4. Análisis medioambiental

Hasta ahora se han presentado las consecuencias económicas de operar este tipo de plantas híbridas. El objetivo de este nuevo apartado es evaluar la diferencia entre las emisiones de dióxido de carbono que se producen mediante el modo de operación actual y el nuevo método propuesto.

Con el método actual, las centrales de carbón operaban durante 3.500 horas equivalentes a plena carga, que al final resultaban ser 4.756,5 (tabla 8) debido a que se suponía que su producción de energía se distribuye de forma gaussiana a lo largo de su factor de carga (figura 31 y 32). Conociendo esta distribución y las emisiones de la central en función de la potencia empleada (figura 7), se obtienen las emisiones totales bajo este tipo de funcionamiento.

En el método de operación propuesto, gracias a la hibridación con una planta PtG, la central de carbón opera las 4.756,5 horas a plena carga. Al funcionar siempre al máximo de potencia se emite la menor cantidad posible de CO_2 por cada MWh producido. Además, parte de esta energía generada (441 GWh) se manda a la planta de metanización consumiendo así CO_2 (122,8 kg_{CO2}/MWh_e).

Tras los cálculos pertinentes se encuentra que, mediante el método actual de operación, una central de carbón que funcionase 3.500 horas equivalentes a máxima potencia emitiría 1,19 millones de toneladas de CO_2 al año. Por otro lado, si se utilizase el método propuesto de power to gas, las emisiones se incrementarían hasta 1,54 millones de toneladas.

A primera vista se han aumentado las emisiones mediante el PtG. Sin embargo, hay que pensar que con el método propuesto se ha generado mayor cantidad de energía a través de la central fósil (un 35,9% más), y por eso las emisiones totales superan a las del método clásico.

Evaluando las emisiones unitarias ($kg_{CO2,emitido}/MWh_{e,producido}$), el método actual produce 967,0 kg_{CO2}/MWh_e mientras que el método propuesto reduce las emisiones unitarias un 4,8 %, llegando a 920,6 kg_{CO2}/MWh_e . Por tanto, es una técnica que efectivamente puede reducir las emisiones de CO₂ pero siempre y cuando no se obligue con ello a trabajar más horas a las centrales de carbón.

5. Conclusiones

Partiendo de la problemática que genera el comportamiento técnico de una central nuclear en el mercado eléctrico, se ha planteado un nuevo método de regulación para esta tecnología. Mediante la operación comercial conjunta de una central de carbón con captura en postcombustión, una central nuclear y una instalación de metanización, se pretendía desviar parte de la generación nuclear para dar cabida a que la planta de carbón opere siempre a plena carga. Así se favorecería trabajar siempre a máxima eficiencia en la planta fósil, a la vez que se mantendrían las emisiones unitarias de CO_2 al mínimo (kg_{CO2} emitido por cada MWh_e producido).

Una vez realizado el diseño y análisis de una instalación PtG de 210 MW (equivalente al 60% de carga de la central de carbón), se ha encontrado un rendimiento del 61,8% en la fase de metanización y una eficiencia conjunta, tras incluir las penalizaciones de la planta de captura, del 56,75%. Dichos resultados están acordes con los datos de otros proyectos que están siendo llevados a cabo actualmente, tal y como se ha mostrado en la tabla 3, por lo que podemos considerar válido el esquema planteado para la instalación (figura 26). Además, a partir de la simulación realizada se ha podido concluir que el control de temperatura en los reactores es una parte fundamental del proceso. Si la recirculación es elevada puede reducirse la temperatura favoreciendo así la obtención de metano. Sin embargo, debido al mayor contenido energético del hidrógeno, es preferible limitar la recirculación hasta cierto punto para favorecer la presencia de hidrógeno en el gas natural. De esta forma, se incrementa el poder calorífico del gas de salida y, por tanto, la eficiencia del proceso. No obstante, siempre se deberá producir un contenido superior al 95% en volumen de metano para poder inyectar el gas natural a la red, imponiéndose así los límites entre los que debe ir la recirculación (figura 28).

Una vez conocida la instalación, se ha planteado la estrategia comercial en detalle y se ha evaluado económicamente a través de tres referencias bibliográficas. Se ha visto que las plantas PtG pueden llegar a dar beneficios a medio y largo plazo (2020-2030) bajo las condiciones económicas adecuadas. Actualmente resulta complicado rentabilizarlas debido al alto coste de la electricidad que consumen y las pocas horas durante las que podrían funcionar. Además, sin un incentivo claro para invertir en esta nueva tecnología, las empresas preferirán vender directamente la energía en el mercado diario, obteniendo más beneficios y menos complicaciones. Por todo ello, es previsible que el PtG acabe orientado hacia el aprovechamiento de excesos de energía renovables, que resultarían más baratos, en vez de utilizarse como un método de regulación para las centrales nucleares. Es decir, puede llegar a convertirse en un método de almacenar CO_2 y energía sobrante simultáneamente.

Por último, se han evaluado las emisiones de CO_2 producidas en la central de carbón mediante el método de actuación actual y la nueva propuesta. Se ha visto que, debido al mayor número de horas equivalentes a plena carga que se le exige a la central fósil con la nueva estrategia comercial planteada, se incrementan las emisiones totales de dióxido de carbono. Sin embargo, atendiendo a las emisiones unitarias se consigue una reducción del 4,8%, pasando de 967,0 a 920,6 kg_{CO2} emitidos por cada MWh_e producido. En resumen, se almacenan 46,4 kg de dióxido de carbono y 567,5 kWh, en forma de gas natural, por cada MWh eléctrico que se manda al proceso de metanización.

Anexo A - Cálculo de emisiones en la central térmica de carbón

Para el cálculo de emisiones en la central de carbón, se van a suponer las características de operación de la tabla 11.

Tabla 11: Parámetros utilizados para el cálculo de las emisiones de CO_2 en la central de carbón. Fuente: Elaboración propia.

Carbón: Anál	isis			
elemental (%)	Parámetros de operación		
\mathbf{C}	66,1	Carbono en residuos	1	%
Н	$3,\!6$	O_2 (vol.) en gases de combustión (b.s.)	4	%
0	7,1	CO (vol.) en gases de combustión (b.s.)	100	ppm
Ν	$1,\!6$			
\mathbf{S}	$0,\!6$	Rendimiento en función del factor o	le car	ga
Humedad (M)	8,6	$28 + 0,163 \cdot f_c - 0,00084 \cdot f_c^2$	%	
Cenizas (Z)	12,4			
PCI (MJ/kg)	$25,\!403$			

Mediante un balance de materia, sobre el proceso de combustión, podemos hallar las emisiones de CO_2 de la central. La reacción general de combustión es la siguiente, en kmol/kg_{combustible}:

 $\alpha \cdot \mathbf{C} + \beta \cdot \mathbf{H} + \gamma \cdot \mathbf{N} + \delta \cdot \mathbf{O} + \epsilon \cdot \mathbf{M} + \chi \cdot \mathbf{Z} + \mathbf{a} \cdot (O_2 + 3,76 \cdot N_2) \rightarrow \mathbf{b} \cdot \mathbf{C}O_2 + \mathbf{d} \cdot \mathbf{C}O + \mathbf{g} \cdot H_2O + \mathbf{e} \cdot O_2 + \mathbf{f} \cdot N_2 + (\chi \mathbf{Z} + \mathbf{i} \cdot \mathbf{C})$

Los coeficientes que acompañan a los seis primeros sumandos corresponden a los valores del análisis elemental (transformados a kmol/kg_{combustible}), mientras que el resto son las incógnitas (7 en total). De la ecuación global se sacan cuatro ecuaciones que representan la conservación de los elementos químicos: carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

 $\alpha = b + d + i$ $\beta + 2 \cdot \epsilon = 2 \cdot g$ $\delta + \epsilon + 2 \cdot a = 2 \cdot b + d + g + 2 \cdot e$ $\gamma + 2 \cdot a \cdot 3,76 = 2 \cdot f$

Las otras tres ecuaciones necesarias se obtienen de los parámetros de operación supuestos (tabla 11). La incógnita i se obtiene a partir del carbono inquemado de la siguiente manera:

$$Residuos = Z/(100 - \%Carbono\ inquemado) \qquad \left| \frac{\text{kg}_{\text{residuos}}}{\text{kg}_{\text{combustil}}} \right|$$

$$i = Residuos \left[\frac{\mathrm{kg_{residuos}}}{\mathrm{kg_{combustible}}}\right] \cdot Carbono \ inquemado \left[\frac{\mathrm{kg_{carbono}}}{\mathrm{kg_{residuos}}}\right] \cdot \frac{1}{MolarMass_{carbono}} \left[\frac{\mathrm{kmol_{carbono}}}{\mathrm{kg_{carbono}}}\right]$$

Mientras que las concentraciones en volumen del oxígeno y el monóxido de carbono, a la salida de la caldera, permiten obtener 2 ecuaciones más que completan el sistema:

$$O_{2\text{vol.gases}} = \frac{e}{b+d+e+f}$$
$$CO_{\text{vol.gases}} = \frac{d}{b+d+e+f}$$

Una vez resuelto el sistema, las emisiones de $\rm CO_2$ se calculan como sigue, en kilos por MWh eléctrico producido:

$$CO_{2} \begin{bmatrix} kg_{CO2} \\ MWh_{e} \end{bmatrix} = \frac{b \begin{bmatrix} kmol_{co2} \\ kg_{combustible} \end{bmatrix} \cdot MolarMass(CO2) \begin{bmatrix} kg_{co2} \\ kgmol_{co2} \end{bmatrix} \cdot 3600 \begin{bmatrix} MJ_{térmico} \\ MWh_{térmico} \end{bmatrix}}{Rendimiento_{CT} \begin{bmatrix} MWh_{eléctrico} \\ MWh_{termico} \end{bmatrix} \cdot PCI_{Carbón} \begin{bmatrix} MJ_{térmico} \\ kg_{combustible} \end{bmatrix}}$$

Puesto que el rendimiento está dado en función del factor de carga, se puede obtener así la gráfica de la figura 7.

Anexo B - Centrales térmicas de carbón en España

Se indican en la tabla 12 las centrales de carbón que operaron en España durante 2012.

Carbóı	Potencia (MW)	Central y Grupo
Carbón importado	588,9	Los Barrios
Carbón importado	582	Litoral de Almería, 2
Carbón importado	567,9	Litoral de Almería, 1
Lignito pardo naciona	563,2	Meirama
Hulla y antracita naciona	556	Aboño, 2
Carbón importado	510	Alcudia II - Carbón
Hulla y antracita naciona	370,7	La Robla, 2
Lignito pardo naciona	367	Puentes, 1
Lignito pardo naciona	367	Puentes, 2
Lignito pardo naciona	367	Puentes, 3
Lignito pardo naciona	367	Puentes, 4
Hulla y antracita naciona	365,2	Anllares
Hulla y antracita naciona	365	Aboño, 1
Hulla y antracita naciona	364,1	Narcea, 3
Hulla y antracita naciona	361	Soto de Ribera, 3
Hulla y antracita naciona	$358,\! 6$	Compostilla, 4
Hulla y antracita naciona	358,4	Lada, 4
Hulla y antracita naciona	355,9	Compostilla, 5
Hulla y antracita naciona	350	Guardo, 2
Hulla sub-bituminosa naciona	350	Teruel, 1
Hulla sub-bituminosa naciona	350	Teruel, 2
Hulla sub-bituminosa naciona	350	Teruel, 3
Hulla y antracita naciona	337,2	Compostilla, 3
Hulla y antracita naciona	323,5	Puente Nuevo, 3
Hulla y antracita naciona	284,2	La Robla, 1
Hulla y antracita naciona	254	Soto de Ribera, 2
Hulla y antracita naciona	220,9	Puertollano ENECO
Hulla y antracita naciona	$166,\! 6$	Narcea, 2
Hulla sub-bituminosa naciona	160	Escucha
Hulla y antracita naciona	148	Guardo, 1
Hulla y antracita naciona	147,9	Compostilla, 2
Hulla y antracita naciona	55,5	Narcea, 1

Tabla 12: Centrales de carbón que operaron en España durante 2012. Fuente: Adaptado de UNESA (2012).

Anexo C - Cálculos de la instalación híbrida

En este apartado se expondrán algunos de los aspectos más importantes de la simulación desarrollada. No se entrará en el detalle de cada punto de la instalación ya que la mayoría son cálculos sencillos que únicamente implican conservación de masa o energía.

Lo primero que se plantea es saber cuántas aminas deben circular por la torre de absorción. Conociendo la eficiencia de absorción que tiene la MEA y la cantidad de CO_2 que se requiere inicialmente en la planta de metanización, se obtienen los kilogramos de aminas.



La cantidad de CO_2 viene en función de la potencia desviada a los electrolizadores ya que son los encargados de generar el caudal de hidrógeno (eficiencia del 75 % sobre PCI del hidrógeno), el cual debe estar en una proporción molar 4:1 con el dióxido de carbono.

A la hora de evaluar económicamente la cantidad de aminas que son necesarias en la instalación no se puede olvidar la pequeña recirculación que existe a la salida de la torre de desorción, ya que incrementa el total de MEA en un 5% aproximadamente.

Este caudal de recirculación se ha de calcular por conservación de la energía. Hay que pensar que se genera un vapor en el recalentador con la suficiente energía como para aportar el calor requerido en la desorción (Q_{TD} , el mismo que se emite de forma exotérmica en la torre de absorción), además de calentar la mezcla de agua y aminas que entra al reactor (punto 5), y de evaporar el porcentaje de agua que sale por la parte alta de la torre junto con el CO₂. Todo ello queda recogido en la siguiente ecuación

$$Q_{[12]} \cdot (h_{[12]} - h_{[13]}) = Q_{TD} + Q_{agua[5]} \cdot (h_{agua[6]} - h_{agua[5]}) + Q_{aminas[5]}Cp_{aminas} \cdot (T_{[6]} - T_{[5]}) + Q_{agua[15]} \cdot (h_{agua[15]} - h_{agua[16]})$$

El agua y las aminas, procedentes del punto 5, pasan a las condiciones del punto 6; el vapor condensado, que entra por el punto 16, debe pasar de nuevo a las condiciones del punto 15; el calor Q_{TD} se obtiene conociendo el caudal de CO₂ absorbido y la energía unitaria de desorción 1,92 MJ/kg_{CO2}. La parte izquierda de la ecuación es la energía aportada por el caudal extraído de las turbinas de la central de carbón, la cual está contenida en el vapor de arrastre que sube por la torre de desorción.

$$Q_{[12]} \cdot (h_{[12]} - h_{[13]}) = Q_{agua[8]}(h_{agua[8]} - h_{agua[7]}) + Cp_{aminas}Q_{aminas[8]} \cdot (T_{[8]} - T_{[7]})$$

Estas dos ecuaciones de conservación son las que permiten obtener el caudal retornado por el punto 8 del esquema (figura 26), siendo el resto del circuito de la planta de aminas fácil de analizar y sin ningún aspecto que merezca ser tratado en mayor detalle.

El rendimiento de la instalación de captura de CO_2 (hasta el punto 17, salida del dióxido de carbono puro) se calcula como sigue:

$$\eta_{aminas} = \frac{P_{el\acute{e}ctrica,CT} - P_{eq.extr.} - P_{C1}}{P_{t\acute{e}rmica,CT}}$$

donde a la potencia eléctrica que debería estar generando la central térmica de carbón ($P_{eléctrica,CT}$) se le restan dos términos: la potencia equivalente que se podría haber generado con el caudal extraído de las turbinas ($P_{eq.extr.}$), y la potencia eléctrica consumida en el compresor inicial (P_{C1}). Si se divide todo ello por la potencia térmica que consume la planta de carbón, se obtiene el rendimiento penalizado por la hibridación con captura de CO₂.

El trabajo equivalente que podría haber generado la extracción de vapor se calcula suponiendo, en este caso, que el vapor inicial se encuentra a 16 bares y 350° C al entrar a la primera turbina, y sale finalmente a 0,05 bares (punto 14) (rendimiento isoentrópico de la turbina 0,9).

$$P_{eq.extr.} = Q_{[12]} \cdot (h_{inicial,turbina} - h_{[14]})$$
$$\eta_{iso} = \frac{h_{inicial,turbina} - h_{[14]}}{h_{inicial,turbina} - h_{s}}$$

donde $hs_{[14]}$ es la entalpía del agua a la presión del punto 14 con la entropía inicial de entrada a turbina.

Una vez terminada esta primera parte, queda por explicar la planta de metanización. En ella se pueden encontrar tres reactores diferentes; en todos ellos se producen los mismos procesos físicos, pero bajo condiciones termodinámicas distintas que producen un cambio en el equilibrio final de las reacciones.

La metanización se divide en dos subprocesos: reacción de desplazamiento inverso (endotérmico) y metanización de monóxido de carbono (exotérmico).

$$\rm CO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + CO$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

La concentración de cada uno de los componentes, a la salida de los reactores, va a depender principalmente de la concentración inicial que haya entrado y de la temperatura final alcanzada. Por el principio de Le Châtelier, cada vez que cambien alguna de estas variables el sistema modificará la situación de equilibrio final para poder contrarrestar el cambio inicial. Así, por ejemplo, si se elimina agua del caudal de entrada, las reacciones tenderán a producir más agua para paliar esa carencia y, por tanto, colateralmente se estará produciendo más metano. Si lo que se decide es dejar que la temperatura aumente, se estará inhibiendo el proceso exotérmico y, por ende, se dejará de producir metano. En función del estado de equilibrio final que se quiera obtener (concentraciones finales de cada compuesto), se tendrá que escoger qué temperatura se alcanzará en el reactor y qué caudales se introducen.

La reacción global se puede estudiar de la siguiente manera:

 α

$$\alpha \cdot \mathrm{CO}_2 + \beta \cdot \mathrm{H}_2 + \gamma \cdot \mathrm{CH}_4 + \delta \cdot \mathrm{H}_2\mathrm{O} + \epsilon \cdot \mathrm{CO} \rightarrow a \cdot \mathrm{CO}_2 + b \cdot \mathrm{H}_2 + c \cdot \mathrm{CH}_4 + d \cdot \mathrm{H}_2\mathrm{O} + e \cdot \mathrm{CO}$$

donde α , β , γ , δ , ϵ son los moles iniciales del compuesto correspondiente y a, b, c, d, e son los moles finales. Como se aprecia, existen cinco incógnitas que son los moles finales del equilibrio. Tres de las ecuaciones que permiten obtener dichos valores son las que conservan los elementos químicos individuales durante el proceso: carbono, hidrógeno y oxígeno, respectivamente.

$$\alpha + \gamma + \epsilon = a + c + e$$
$$\beta + 2 \cdot \gamma + \delta = b + 2 \cdot c + d$$
$$e + \frac{1}{2} \cdot \delta + \frac{1}{2} \cdot \epsilon = a + \frac{1}{2} \cdot d + \frac{1}{2} \cdot e$$

Las otras dos ecuaciones las brindan las constantes de equilibrio de las reacciones intermedias.

$$Kp_1 = \frac{X_{\rm CO} \cdot X_{\rm H2O}}{X_{\rm CO2} \cdot X_{\rm H2}}$$
$$Kp_2 = \frac{X_{\rm CH4} \cdot X_{\rm H2O}}{X_{\rm H2}^3 \cdot X_{\rm CO}} \left(\frac{P_{reactor}}{P_0}\right)^{-2}$$

donde X_i es la concentración molar final del componente i, P_0 es la presión ambiente y $P_{reactor}$ es la presión del reactor. Más explicitamente:

$$X_j = \frac{i}{a+b+c+d+e} \quad \text{donde } (j,i) = (\text{CO}_2, a), \ (\text{H}_2, b), \ (\text{CH}_4, c), \ (\text{H}_2\text{O}, d), \ (\text{CO}, e)$$

Así pues, conociendo las constantes de equilibrio se pueden obtener las concentraciones finales del gas. Para calcular Kp_1 y Kp_2 se utiliza su definición

$$Kp_i = exp\left(\frac{-G_{o,i}}{R \cdot T_{reactor}}\right)$$
 $i = 1, 2$

donde R es la constante de los gases ideales, $T_{reactor}$ es la temperatura del reactor y $G_{0,i}$ es la energía libre de Gibbs de formación de la reacción i a presión ambiente.

$$G_{0,1} = g_{\rm CO} + g_{\rm H2O} - g_{\rm H2} - g_{\rm CO2}$$

 $G_{0,2} = g_{\rm CH4} + g_{\rm H2O} - 3 \cdot g_{\rm H2} - g_{\rm CO}$

donde g_i es la energía libre de Gibbs del compuesto i; estas se pueden calcular a su vez como $g_i = h_i - T_{reactor} \cdot s_i$, donde h_i y s_i están calculadas a la temperatura del reactor.

Para completarlo todo falta algo muy importante: la temperatura del reactor. Aquí reside en gran parte el problema, puesto que la temperatura que se alcanzará depende de cuántos moles reaccionen, cuestión que se quería calcular desde el inicio. Se entra en cálculos iterativos que se recomienda resolver más fácilmente mediante ordenador.

El calor contenido en el reactor será el resultado de la energía exotérmica desprendida menos la energía endotérmica absorbida.

$$Q_{reactor} = \Delta H_1 \cdot (\alpha - a) - \Delta H_2 \cdot (\alpha - a - e)$$

donde ΔH_1 es la entalpía de reacción del desplazamiento inverso (reacción endotérmica) y ΔH_2 es la entalpía de reacción de la metanización del CO (reacción exotérmica).

$$\Delta H_1 = h_{\rm CO} + h_{\rm H2O} - h_{\rm H2} - h_{\rm CO2}$$

$$\Delta H_2 = h_{\rm CH4} + h_{\rm H2O} - 3 \cdot h_{\rm H2} - h_{\rm CO}$$

Por último, este calor $Q_{reactor}$ se emplea para elevar la temperatura de los productos finales desde la temperatura de entrada al reactor hasta la temperatura final. Por supuesto, esto es una aproximación ya que tanto los reactivos como los productos se calentarán progresivamente a la vez que van reaccionando. Puesto que no se ha analizado la cinética de la reacción, utilizamos la aproximación comentada. En definitiva:

$$Q_{reactor} = (T_{reactor} - T_{inicial}) \cdot \sum_{(j,i)} Cp_j \cdot i$$

donde $j \in i$ toman los valores $(j, i) = (CO_2, a)$, (H_2, b) , (CH_4, c) , (H_2O, d) , (CO, e). Aquí se puede ver que si se aumentan las cantidades i, es decir, el caudal que circula por dentro del reactor, la temperatura $T_{reactor}$ será menor (siempre y cuando los caudales que se recirculen hacia el reactor no generen más reacciones exotérmicas).

De esta forma que da completo el análisis de lo que sucede dentro de un reactor, pudiendo obtener las concentraciones finales del gas de salida. Esto mismo se ha repetido por triplicado para la simulación realizada, con pequeñas diferencias entre cada caso. Por ejemplo, cuando existe recirculación de gases, tenemos que las variables a, b, c, d, e que dan incluidas dentro de $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ en un cierto por centaje.

El rendimiento de la planta de metanización se puede calcular como la energía obtenida en forma de gas natural dividido por la energía enviada a los electrolizadores, todo medido bajo el mismo patrón, que será normalmente la unidad de tiempo. Esto dependerá de las concentraciones finales que se tengan de cada componente en el gas, y de los consumos auxiliares que se usen (compresores). Se recomienda por cuestión de bibliografía y a fin de poder comparar mejor los resultados, utilizar el PCI de los elementos para calcular la energía obtenida en el gas final.

Anexo D - Distribución horaria anual de una central de carbón en función del factor de carga

La distribución horaria por potencias de la figura 32 es la de la tabla 13. Es una distribución teórica; en la realidad hay que trabajar un número entero de horas en cada potencia puesto que el mercado diario impone dicha limitación.

$\mathbf{M}\mathbf{W}$	horas	$\mathbf{M}\mathbf{W}$	horas	$\mathbf{M}\mathbf{W}$	horas	$\mathbf{M}\mathbf{W}$	horas	$\mathbf{M}\mathbf{W}$	horas
351	19,4678	308	27,5250	265	29,4717	222	24,0651	179	15,1599
350	19,6880	307	$27,\!6554$	264	29,4225	221	23,8767	178	14,9537
349	19,9077	306	27,7822	263	29,3692	220	23,6865	177	14,7484
348	20,1268	305	$27,\!9054$	262	29,3116	219	23,4945	176	$14,\!5441$
347	20,3451	304	28,0249	261	29,2498	218	23,3008	175	$14,\!3407$
346	20,5627	303	28,1407	260	29,1840	217	23,1055	174	14,1384
345	20,7795	302	28,2528	259	29,1140	216	22,9086	173	$13,\!9372$
344	20,9953	301	28,3610	258	29,0399	215	22,7102	172	13,7370
343	21,2101	300	28,4654	257	28,9618	214	22,5104	171	$13,\!5380$
342	21,4239	299	28,5659	256	28,8797	213	22,3092	170	$13,\!3402$
341	21,6365	298	$28,\!6625$	255	28,7936	212	22,1067	169	$13,\!1437$
340	21,8479	297	28,7550	254	28,7036	211	21,9031	168	12,9484
339	22,0580	296	$28,\!8436$	253	28,6097	210	21,6983	167	12,7543
338	22,2667	295	28,9281	252	28,5120	209	21,4925	166	12,5617
337	22,4740	294	29,0085	251	28,4105	208	21,2857	165	$12,\!3704$
336	22,6797	293	29,0848	250	28,3053	207	21,0779	164	12,1805
335	22,8839	292	29,1569	249	28,1963	206	20,8694	163	11,9920
334	23,0864	291	29,2249	248	28,0837	205	20,6600	162	11,8050
333	23,2871	290	29,2886	247	27,9675	204	20,4500	161	$11,\!6195$
332	23,4860	289	29,3481	246	$27,\!8478$	203	20,2393	160	$11,\!4355$
331	23,6831	288	29,4033	245	27,7245	202	20,0280	159	11,2530
330	23,8781	287	29,4543	244	27,5978	201	19,8162	158	11,0721
329	24,0711	286	29,5009	243	27,4678	200	19,6040	157	10,8928
328	24,2620	285	29,5433	242	$27,\!3344$	199	19,3915	156	10,7151
327	24,4506	284	29,5813	241	27,1977	198	19,1786	155	10,5390
326	24,6370	283	$29,\!6149$	240	27,0579	197	18,9655	154	10,3646
325	24,8211	282	$29,\!6442$	239	26,9149	196	18,7522	153	10,1919
324	25,0028	281	29,6691	238	26,7688	195	18,5389	152	10,0209
323	25,1819	280	$29,\!6896$	237	$26,\!6196$	194	18,3255	151	9,8515
322	25,3585	279	29,7057	236	26,4676	193	18,1121	150	$9,\!6839$
321	25,5325	278	29,7174	235	26,3126	192	17,8988	149	9,5181
320	25,7038	277	29,7248	234	26,1548	191	17,6856	148	9,3540
319	25,8723	276	29,7277	233	25,9942	190	17,4727	147	9,1916
318	26,0380	275	29,7263	232	25,8310	189	17,2600	146	9,0311
317	26,2008	274	29,7204	231	$25,\!6651$	188	17,0476	145	8,8723
316	26,3606	273	29,7102	230	25,4966	187	16,8356	144	8,7154
315	26,5174	272	$29,\!6956$	229	25,3257	186	16,6241	143	8,5602
314	26,6712	271	29,6766	228	25,1523	185	16,4130	142	8,4069
313	26,8217	270	$29,\!6532$	227	24,9766	184	16,2025	141	8,2554
312	26,9690	269	$29,\!6255$	226	24,7986	183	15,9926	140	8,1057
311	27,1131	268	29,5935	225	$24,\!6183$	182	15,7833	Total:	$4.759,\!4986$
310	27,2538	267	29,5572	224	24,4360	181	15,5747		
309	27,3912	266	29,5166	223	24,2515	180	15,3669		

Tabla 13: Horas de funcionamiento anuales que opera una central de carbón para cada una de sus potencias asequibles (140 - 351 MW). Fuente: Elaboración propia.

Anexo E - Desglose de los cálculos económicos

Los datos económicos con los que se ha realizado el análisis económico pertenecen a tres referencias distintas (Kao, Sterner y Benjaminsson). En el caso de la planta de aminas, únicamente se ha utilizado la información proporcionada por Kao. Además, para todos los análisis se ha supuesto un beneficio de 70 $\frac{\epsilon}{t_{O2}^{21}}$ por la venta del oxígeno generado.

Se indican los parámetros utilizados de cada referencia y se incluye también una breve explicación sobre el método de cálculo seguido para evaluar la rentabilidad de la instalación.

Referencia 1: Sterner

Los datos económicos utilizados aparecen en la tabla 14 y la referencia bibliográfica completa es: STERNER M. (2009) "Bioenergy and renewable power methane in integrated 100 % renewable energy systems". Kassel University Press GmbH.

Tabla 14: Datos económicos proporcionados por Sterner para la evaluación económica de una planta PtG. Fuente: Sterner (2009).

COSTES FIJOS		
Costes fijos de inversión	1.000	ϵ/kW_{e}
Conexión a la red	250	€/kW _{térmico,CH4}
COSTES VARIABLES		
Inyección de Gas Natural	0,0015	€/kW _{térmico,CH4}
Operación y Mantenimiento	30	€/kW _e y año
		, ,

Referencia 2: Benjaminsson

Los datos económicos utilizados aparecen en la tabla 15 y la referencia bibliográfica completa es: BENJAMINSSON G., BENJAMINSSON J., BOOGH R. (2013) "Power-to-Gas - A technical review". Svenskt Gastekniskt Center AB.

Tabla 15: Datos económicos proporcionados por Benjaminsson para la evaluación económica de una planta PtG. Fuente: Benjaminsson (2013).

COSTES FIJOS Costes fijos	2.730	€/kW _e
COSTES VARIABLES Costes Variables	0,0326	$\epsilon/kW_{t{ m \acute{e}rmico,CH4}}$

Referencia 3: Kao

La referencia bibliográfica completa es: KAO Y-L. et al. (2014) "Design, control and comparison of fixed-bed methanation reactor systems for the production of substitute natural gas". J Taiwan Inst Chem Eng.

En este caso no se indican costes concretos para la instalación, sino que se plantean directamente las ecuaciones a partir de las cuales se ha obtenido el coste de los reactores, intercambiadores de calor y compresores. Dichas fórmulas son las siguientes:

 $Reactor[\$] = 2,063,475 \cdot diámetro^{1,066} \cdot altura^{0,802}$

Intercambiador de calor $[\$] = 2,002,484 \cdot \acute{a}rea^{0,65}$

²¹STERNER M. (2009) "Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems". Kassel University Press GmbH.

Compresor $[\$] = 8,621,920 \cdot potencia^{0,82}$

donde todas las longitudes han de sustituirse en pies y la potencia en bhp (british horse power).

En la tabla 16 se incluyen los costes del análisis realizado mediante la información facilitada por Kao, además de datos utilizados de otras referencias e hipótesis propias.

Tabla 16: Datos económicos utilizados en el análisis económico de la planta PtG, con Kao (2014) como referencia principal. Fuente: Kao (2014), Benjaminsson (2013), Desideri (1999) y elaboración propia.

COSTES FIJOS	\mathbf{Coste}	Unidad	Comentario	Referencia
PLANTA DE AMINAS				
Torre absorción	0,07	М€	Diámetro 1,5 metros.	Kao (2014)
			Altura 4 metros.	
Torre desorción	0,07	М€	Diámetro 1,5 metros.	Kao (2014)
			Altura 4 metros.	
Aminas iniciales	0,01	М€	15.100 kg a 0,8 €/kg	Desideri (1999)
Compresor	3,49	М€	1 compressor	Kao (2014)
			(1.606 kW)	
Intercambiadores de calor	0,77	М€	5 intercambiadores	Kao (2014)
			(70 m^2)	
Otros costes	0,22	М€	5% del resto de la	Hipótesis propia
			inversión	
ELECTROLIZADORES				
Costes fijos	104,97	М€	Extrapolado a	Benjaminsson (2013)
			$1,313 \text{ kg}_{\text{H2}}/\text{s}$	
Compresor O_2	4,54	М€	2.213 kW	Kao (2014)
PLANTA DE METANIZACIÓN				
Reactor 1	$1,\!43$	М€	Diámetro 6 metros.	Kao (2014)
			Altura 27 metros.	
Reactor 2	$0,\!42$	М€	Diámetro 5 metros.	Kao (2014)
			Altura 7,4 metros.	
Reactor 3	$0,\!63$	М€	Diámetro 5 metros.	Kao (2014)
			Altura 12,5 metros.	
Catalizador 1	8,84	М€	$400 \ \text{/ft}^3$	Kao (2014)
Catalizador 2	$1,\!68$	М€	$400 \ \text{/ft}^3$	Kao (2014)
Catalizador 3	$2,\!84$	М€	$400 \ \text{\$/ft}^3$	Kao (2014)
Compresores	4,33	М€	2 compressores	Kao (2014)
			(583,1 kW y 1.233 kW)	
Intercambiadores de calor	6,79	М€	6 intercambiadores	Kao (2014)
			(1.500 m^2)	
Otros costes	$1,\!35$	М€	5% del resto de	Hipótesis propia
			inversión	
COSTES VARIABLES	Coste	Unidad	Comentario	Referencia
PLANTA DE AMINAS		omaaa		
Operación y mantenimiento	0.14	M€/año	3% de la inversión	Hipótesis propia
Benovación de aminas	0.12	M€/año	Degradación	Desideri (1999)
renovación de animas	0,12	wi dj ano	1.5 kgaminas/tco2	Desideri (1999)
ELECTROLIZADORES			1,0 Agammas/ 0002	
Operación y mantenimiento	3.29	M€/año	3% de la inversión	Grond (2013)
Agua	0.25	M€/año	$170.208 \text{ m}^3 \text{ a } 1.47 \text{e/m}^3$	Benjaminsson (2013)
PLANTA DE METANIZACIÓN	5,25			
Operación y mantenimiento	0.85	M€/año	3% de la inversión	Benjaminsson (2013)
Renovación catalizador	0.67	M€/año	Degradación 5% al año	Hipótesis propia
	-,		- <u>o</u>	r com propie

Método de cálculo

A los costes indicados hay que añadirles el valor de la energía eléctrica consumida en la metanización, lo cual dependerá de la estrategia comercial seguida en la instalación. Además, en el caso del análisis de Sterner y Benjaminsson hay que sumarles los costes de la planta de aminas.

Así, se obtienen los costes de inversión total fija y coste variable anual. Mediante la amortización francesa calculamos finalmente el pago total anual que debe realizarse para amortizar la instalación híbrida.

Los posibles ingresos que permiten cubrir el pago anual son la venta del oxígeno y metano generado, los derechos de emisión por consumir CO_2 y la hipotética prima a la generación de metano renovable.

Referencias

- AGERSBORG J., LINGEHED E. (2013) "Integration of Power-to-Gas in Gasendal and GoBiGas". Master's Thesis within the Sustainable Energy Systems programme, Chalmers University of Technology.
- [2] BAILERA M. (2014) "Definición de potenciales escenarios energéticos futuros". Fundación Circe en colaboración con Iberdrola (No publicado, documentación interna)
- [3] BENJAMINSSON G., BENJAMINSSON J., BOOGH R. (2013) "Power-to-Gas A technical review". Svenskt Gastekniskt Center AB.
- [4] CAPELA S. (2013) "Power to Gas, A new way to valorize electricity overproduction". GDF Suez.
- [5] CNE (2008) "Precios y costes de la Generación de Electricidad". Informe complementario a la propuesta de revisión de la tarifa eléctrica a partir del 1 de julio de 2008, Comisión Nacional de Energía.
- [6] DESIDERI U., PAOLUCCI A. (1999) "Performance modelling of a carbon dioxide removal system for power plants". Energy Conversion and Management December 1999, Vol. 40(18).
- [7] EUTEC INSTITUT (2013) "Power to Gas in Emden". Werksausschuss BEE.
- [8] FERRER L.M. (2013) "Revisión de absorbentes químicos en post-combustión y comparativa del requerimiento energético en el desorbedor para diferentes configuraciones". Trabajo fin de Máster (Director: Luis Miguel Romeo), Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza.
- [9] GAO J., WANG Y., PING Y. (2012) "A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas". RSC Advances, 2012, 2, 2358-2368.
- [10] GASEFUELS AB (2014) "Power to Gas Existing technology for production of advanced fuels". Green Gas Research Outlook Sweden, Gasefuels AB.
- [11] GRAF F., KOLB T. (2012) "Injection of gases from renewable sourcer into the gas grid in Germany - Potentials and limits". World Gas Conference 2012, Kuala Lumpur.
- [12] GROND L., SCHULZE P., HOLSTEIN J. (2013) "Systems analyses Power to Gas: A technology review". Part of TKI Project TKIG01038, DNV KEMA Energy & Sustainability.
- [13] HALDOR TOPSOE (2012) "Biogas-SOEC, Electrochemical upgrading of biogas to pipeline quality by means of SOEC electrolysis. Main Final Report (Confidential)". ForskNG Project no. 10677.
- [14] HANSEN J.B. (2012) "Biogas upgrading to pipeline quality by means of solid oxide electrolysis". Haldor Topsoe.
- [15] IDAE (2014) "Factores de emisión de CO2 y coeficientes de paso a energía primaria de diferentes fuentes de energía final consumidas en el sector edificios en España". Propuesta de documento reconocido (borrador marzo 2014), Ministerio de Industria, Energía y Turismo.
- [16] INBIOM (2012) "Slutrapport. På Vej Mod Metansamfundet? Anvendelse af brint til opgradering af biogas og kunstig metanfremstilling". Innovarionsnetværket for biomase, INBIOM.
- [17] ISKOV H., BJARNE N. (2013) "Global screening of projects and technologies for Power-to-Gas and Bio-SNG". Danish Gas Technology Centre, Horsholm 2013.
- [18] KAO Y-L. et al. (2014) "Design, control and comparison of fixed-bed methanation reactor systems for the production of substitute natural gas". J Taiwan Inst Chem Eng.
- [19] LIESE T. (2013) "Experiences and Results from the RWE Power-to-Gas-Projekt at Niederaußem site". RWE Power AG.
- [20] LINNENBERG S., OEXMANN J., KATHER A. (2009) "Design Considerations of Post-Combustion CO2 Capture Process during Part Load Operation of Coal-Fired Power Plants". Presentado en 12th Workshop of the International Network for CO2 Capture, Regina, Kanada.

- [21] LÜBBENHÜSEN S., BECKER S. (2012) "Power-to-Gas, Following Nature's Lead: Carbon-Based Energy Storage". Bilfinger Industrial Technologies.
- [22] RIEKE S. (2013) "Power-to-gas am Beipiel Projekt Audi: Status, Ausblick". SolarFuel GmbH.
- [23] SPECHT M., ZUBERBÜHLER U. (2012) "Power-to-Gas (P2G): Chancen f
 ür k
 ünftige Energieversorgung und Mobilit
 ät". Zentrum f
 ür Sonnenenergie und Wasserstoff-Forchung Baden-W
 ürttemberg.
- [24] STERNER M. (2009) "Bioenergy and renewable power methane in integrated 100% renewable energy systems". Kassel University Press GmbH.
- [25] THAMPI K.R., KIWI J., GRATZEL M. (1987) "Methanation and photo-methanation of carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure". Nature, 1987, 327, 506-508.
- [26] WONNEBERGER A.M., GRAF F., LEMMER A. (2012) "Zweistufige Druckfermentation: Neues Verfahren der Biogaserzeugung zur Netzeinspeisung". Energiewirtschaftliche Tagesfragen 62.

Enlaces Web de Interés

- Asociación española del hidrógeno http://www.aeh2.org/
- Clariant Catalizadores comerciales www.clariant.es
- CNMC Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia www.cnmc.es
- Consejo de seguridad nuclear www.csn.es
- Foro de la Industria Nuclear Española www.foronuclear.org
- Haldor Topsoe Catalizadores comerciales www.topsoe.com
- JGC Catalyst and Chemicals Catalizadores comerciales http://www.jgccc.com/en/index.html
- Liaoning Haitai Sci-Tech Development Co., Ltd. Catalizadores comerciales http://liaoning-haitai.en.ywsp.com/ http://chinacatalyst.en.alibaba.com/
- MIBEL Mercado Ibérico de la Electricidad www.mibel.com
- OMIE Operador del Mercado Ibérico Español www.omie.es
- Red Eléctrica de España www.ree.es
- SENDECO2 Sistema electrónico de negociación de derechos de emisión de dióxido de carbono www.sendeco2.com
- Sociedad Nuclear Española www.sne.es
- UNESA Asociación española de la industria eléctrica www.unesa.es