

Trabajo Fin de Máster

Simulación y análisis tecno-económico de
diferentes propuestas de descarbonización de la
industria del vidrio

Simulation and techno-economic analysis of
various decarbonization proposals for the
glassmaking industry

Autor

Cristian Barón Vidán

Directora

María Begoña Peña Pellicer

Titulación del autor

Máster en Energías Renovables y Eficiencia Energética

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
Año 2024-2025

Resumen

Para poder limitar el aumento de la temperatura media global a 1.5 °C respecto a niveles pre-industriales, es necesario el desarrollo de tecnologías para descarbonizar las industrias intensivas en energía que involucran procesos a alta temperatura. La energía requerida para estos procesos procede principalmente de combustibles fósiles tales como el carbón o el gas natural, asociando a estas industrias con altas emisiones de CO₂. Una de estas industrias es la industria del vidrio. Los principales subsectores (envases y vidrio plano) son responsables del 80% de la producción de vidrio tanto a nivel global como en Europa, emitiendo anualmente 81 MtCO₂ y 18 MtCO₂, respectivamente. El calor requerido para los distintos procesos a alta temperatura en la producción del vidrio (fusión y refinado, y recocido) lo proporciona normalmente la combustión de gas natural. En particular, el 75% de la industria global del envase utiliza hornos cuyo uso se basa en los combustibles fósiles. Un esfuerzo para descarbonizar esta ruta tendrá un efecto directo en la reducción de emisiones de CO₂, ayudando a cumplir los objetivos marcados en el Tratado de París. Con esta motivación se plantea este trabajo.

En este trabajo se modelan varias integraciones de bajas emisiones basadas en el *Power-to-Methane*, considerando diferentes tecnologías de captura: (i) *Calcium Looping* (CaL), (ii) lavado con aminas, (iii) oxidación con atmósfera O₂-CO₂ y (iv) oxidación con 100% O₂. Las dos primeras integraciones (Casos 1 y 2) consideran un horno estándar con aire como comburente, alimentado con gas natural sintético (GNS). El GNS se produce a partir de la metanación del CO₂ capturado en la propia industria con H₂ electrolítico. Adicionalmente, en el primer caso, el sorbente purgado en la planta de CaL en forma de CaO sustituye la materia prima (caliza) de la producción del vidrio. También se incluye una planta de potencia de turbina de vapor, alimentada con el calor residual de la planta de captura y del reactor de metanación, reduciendo el consumo eléctrico neto. Los dos últimos casos (Casos 3 y 4) consideran hornos de fusión de oxidación. Mientras que en la cuarta integración el comburente es oxígeno puro, en el tercer concepto el horno de fusión y refinado opera con un ratio de O₂:CO₂ de 21:79 gracias a la recirculación de parte del gas de combustión, manteniendo condiciones similares a las del proceso convencional.

Estos conceptos se comparan desde un punto de vista tecno-económico. En la parte técnica se analizan, entre otras cosas, las reducciones de emisiones de CO₂ y de consumo de gas natural fósil, o la penalización energética. En el estudio económico se comparan los costes específicos de reducción de CO₂ (€/tCO₂) y de implementación (€/tvidrio) bajo tres escenarios distintos: compra de electricidad, autoconsumo mediante una planta fotovoltaica o autoconsumo mediante un parque eólico. Asimismo, se analiza la dependencia con parámetros que presentan incertidumbre en el medio plazo, como el precio de los derechos de emisión, de la electricidad o del gas natural.

El ahorro en el consumo de gas natural fósil es del 95% en todos los casos, ya que se dimensiona la planta de metanación para cubrir las necesidades energéticas del horno principal. Sin embargo, la reducción de emisiones del CO₂ depende del sistema de captura: alcanza el 96% bajo condiciones de oxidación, mientras que se consigue un 77% en el Caso 1 y un 79% en el Caso 2. En todos los casos, los costes principales están asociados a la producción de hidrógeno electrolítico. Por ello, la viabilidad económica depende fuertemente del origen de la electricidad, siendo más rentable el autoconsumo. Los escenarios basados en producción fotovoltaica presentan los menores costes específicos, gracias a una menor inversión en comparación con la producción eólica, compensando un menor factor de capacidad. Del estudio realizado, se concluye que el Caso 4 con generación fotovoltaica es el mejor caso de entre los analizados desde los puntos de vista técnico y económico.

Abstract

In order to limit the increase in the average global temperature to 1.5 °C compared to pre-industrial levels, the development of technologies to decarbonize energy-intensive industries which involve high-temperature processes is necessary. The required energy for these processes comes mainly from fossil fuels such as coal or natural gas, linking these industries with high CO₂ emissions. One of those industries is the glassmaking industry. The main subsectors (container glass and flat glass) are responsible for 80% of the whole glass production both globally and in Europe, with annual emissions of 81 MtCO₂ and 18 MtCO₂, respectively. The required heat for the different high-temperature processes in glassmaking (melting and fining, and annealing) is normally provided by natural gas combustion. Particularly, 75% of the container glass industry utilizes natural gas-based furnaces. An effort to decarbonize this route will have a direct effect in the reduction of CO₂ emissions, helping to achieve the goals established in the Paris Agreement. This is the motivation of this work.

In this work, different low-carbon integrations based on Power-to-Methane are modelled, considering different capture technologies: (i) Calcium Looping (CaL), (ii) amine scrubbing, (iii) oxycombustion in a O₂-CO₂ atmosphere and (iv) 100% O₂ oxycombustion. First two integrations (Cases 1 and 2) consider a standard air-blown furnace, fuelled by synthetic natural gas (SNG). This SNG is produced within the bounds of the industry, thanks to the methanation of CO₂ captured and electrolytic H₂. Additionally in the first case, the used and purged sorbent in the CaL plant, in the form of CaO, substitutes the limestone used as raw material for glassmaking, replacing limestone. A Rankine power plant is also included, which utilizes the residual heats of the CaL and methanation plants, reducing the net electricity consumption. Last two cases (Cases 3 and 4) are based on oxycombustion. While the oxidizer in the fourth integration is pure oxygen, the third concept proposes an operation with an O₂:CO₂ ratio of 21:79 thanks to the recycle of part of the flue gas, keeping similar operation conditions in the furnace as in the conventional process.

These concepts are compared from a techno-economic point of view. From the technical side, concepts such as the reduction in CO₂ emissions or in fossil natural gas consumption, or the energy penalty, are analysed. In the economic part, the specific abatement cost (€/tCO₂) and specific implementation cost (€/t_{glass}) are compared under three different scenarios: electricity purchase from the grid, self-generation with a photovoltaic plant and self-generation with a wind farm. Furthermore, the dependency of some parameters which present medium-place uncertainty are analysed, such as the price of the CO₂ tax, of electricity or of natural gas.

A 95% reduction in fossil natural gas consumption is obtained in all cases as the methanation plant is sized to cover the energy needs of the main furnace. However, the CO₂ emissions reduction depends on the capture system: Cases 3 and 4 present a 96% reduction in CO₂ emissions, compared to a 77% in Case 1 and a 79% in Case 2. In all cases, the main economic costs are associated to the production of electrolytic H₂. Therefore, economic viability is strongly linked to the electricity origin. All the cases benefit from self-generation. Scenarios based on photovoltaic production present the lowest CO₂ abatement costs and specific implementation costs, thanks to a lower investment compared to a wind farm, compensating a smaller capacity ratio. It is concluded that Case 4 with photovoltaic production is, from the studied possibilities, the optimal case from both techno and economic points of view.

Índice

Resumen	2
Abstract	3
Índice	4
Índice de figuras	5
Índice de tablas	5
1. Introducción	6
1.1. La industria del vidrio	6
1.2. Alcance y objetivos	7
1.3. Estructura del trabajo	9
1.4. Contexto del TFM	9
2. Revisión bibliográfica. Posibilidades de descarbonización	10
2.1. Power-to-Gas	10
2.2. Oxicombustión	12
3. Metodología	13
3.1. Casos de estudio	13
3.1.1. Caso base: Planta convencional	13
3.1.2. Integraciones propuestas para la reducción de emisiones	14
3.2. Modelado	16
3.2.1. Modelo de la planta de vidrio	16
3.2.2. Sistema <i>Power-to-Gas</i>	17
3.2.3. Sistema de captura CaL	18
3.2.4. Planta de lavado de aminas	19
3.2.5. Planta de potencia	20
3.3. Análisis económico	20
3.4. <i>Key Performance Indicators</i>	21
4. Resultados y discusión	24
4.1. Comparativa técnica	24
4.2. Comparativa económica	26
5. Conclusiones y trabajo futuro	29
5.1. Conclusiones	29
5.2. Trabajo futuro	30
Referencias	31
Anexo A. Nomenclatura	35
Abreviaturas	35
Alfabeto latino	35
Anexo B. Artículo previo	37

Índice de figuras

Figura 1 - Esquema de una planta de producción de vidrio	6
Figura 2 - ODSs a los que contribuye este trabajo	8
Figura 3 - Propuestas bajas en emisiones.....	16
Figura 4 - Sistema de metanación	17
Figura 5 - Sistema de captura CaL	18
Figura 6 - Planta de aminas	19
Figura 7 - Planta Rankine.....	20
Figura 8 - Izquierda: Consumo de gas natural sintético ($\text{kg}_{\text{GNS}}/\text{t}_{\text{vidrio}}$) y emisiones de CO_2 ($\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{vidrio}}$). Derecha: Consumo eléctrico neto ($\text{kWh}_e/\text{t}_{\text{vidrio}}$) y penalización energética para escenario de compra de electricidad ($\text{MJ}/\text{kg}_{\text{CO}_2}$).....	25
Figura 9 - Análisis de sensibilidad relativo al tamaño de planta respecto a coste de reducción de CO_2 (izda) y coste específico de implementación (dcha). Escenario de autoconsumo PV	27
Figura 10 - Análisis de sensibilidad de payback con respecto a tasa de CO_2 y a precio de electricidad. Caso 4 con escenario PV	28
Figura 11 - Análisis de sensibilidad de payback con respecto a precio de gas natural y a precio de electricidad. Caso 4 con escenario PV	28

Índice de tablas

Tabla 1 - Trabajo previo y aportaciones del actual TFM.....	7
Tabla 2 - Datos de entrada a planta convencional de producción de envases de vidrio	14
Tabla 3 - Parámetros de operación relevantes de Caso 0.....	14
Tabla 4 – Datos de entrada de planta de aminas	19
Tabla 5 – Datos de entrada de planta Rankine AP, IP, BP = Alta, intermedia y baja presión. SH, RH = Superheater, reheater	20
Tabla 6 - Definición de los KPIs.....	22
Tabla 7 – Notación de los parámetros utilizados para calcular KPIs.....	23
Tabla 8 - Comparación de KPIs técnicos (C: Compra, PV: Autoconsumo fotovoltaico, WF: Autoconsumo eólico). Mejor caso resaltado en negrita	24
Tabla 9 - Resultados económicos (C: Compra, PV: Autoconsumo fotovoltaico, WF: Autoconsumo eólico). Mejor caso resaltado en negrita	26

1. Introducción

1.1. La industria del vidrio

Para poder limitar el aumento de la temperatura media global a 1.5 °C respecto a niveles pre-industriales, es necesario el desarrollo de tecnologías para descarbonizar las industrias intensivas en energía que involucran procesos a alta temperatura [1]. La energía requerida para estos procesos procede principalmente de combustibles fósiles, tales como el carbón o el gas natural, dando lugar a altas emisiones de CO₂. Algunos ejemplos de las mismas son la industria siderúrgica (20-30 GJ/t_{acero}) [2], [3], la cementera (3-5 GJ/t_{cemento}) [4], [5], o la del vidrio (4-18 GJ/t_{vidrio}) [3], [6]. Esta última es extremadamente diversa, comprendiendo varios subsectores con distintos volúmenes de mercado, consumos energéticos y demandas de calidad en el producto. Los principales subsectores (envases y vidrio plano) son responsables del 80% de la producción de vidrio, tanto a nivel global como en Europa, emitiendo anualmente 81 MtCO₂ [7] y 18 MtCO₂ [3], respectivamente. Ambos subsectores tienen muchas características comunes, tales como el tipo de horno y su rango de capacidad o el tipo de proceso de conformado. Las principales diferencias son el consumo específico de energía (4-9 GJ/t para envase vs 7-11 GJ/t para plano [8]) o la proporción de vidrio reciclado (calcín, 60-90% vs 20 % [3]) [9].

La producción de vidrio incluye los procesos principales representados en la Figura 1: preparación de la mezcla, fusión, refinado, conformado, recocido, tratamiento superficial e inspección del producto final. En la primera etapa se mezcla y acondiciona la materia prima, siendo la arena de sílice el componente principal. Para producir el vidrio se requieren temperaturas de hasta 1600 °C para fundir los materiales. Los procesos de fusión y refino son los principales consumidores energéticos de la planta, cubriendo aproximadamente el 75-85% del consumo total de energía primaria [6]. En la industria del envase, el consumo mínimo para este proceso se encuentra entre 3-3.5 GJ/t (considerando un 50% de calcín) [10]. Tras la obtención del vidrio fundido, se le da forma en la etapa de conformado y seguidamente se introduce en las archas de recocido, en las que se eliminan las tensiones provocadas por el rápido enfriamiento del material. Finalmente, el vidrio llega a la fase de acabado, en la que se le da un tratamiento superficial, para finalizar con la etapa de inspección.

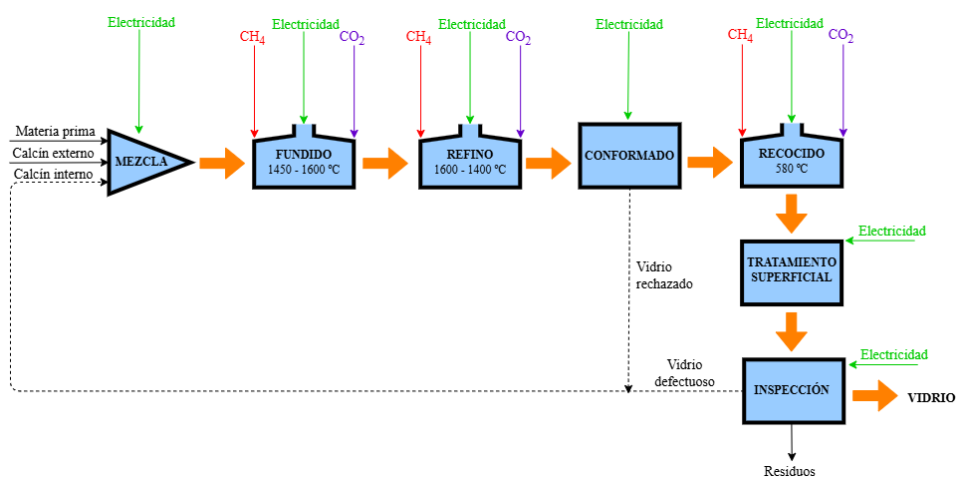


Figura 1 - Esquema de una planta de producción de vidrio

El calor requerido para los procesos a alta temperatura (fusión y refinado, y recocido) se obtiene normalmente del gas natural [11]. En particular, el 75% de la industria global del envase utiliza hornos de combustión [12]. El subsector del envase, que representa el 47% de la industria del vidrio, está actualmente incluido en el mercado de emisiones europeo (EU ETS, *European Emissions Trading System*) [3]. Siendo previsible el incremento del coste de los derechos de emisión en los próximos años, la industria está realizando un esfuerzo para descarbonizar esta ruta. Dado el volumen de su producción, la implementación de tecnologías de bajas emisiones tendrá un efecto significativo en la reducción de emisiones de CO₂, ayudando a cumplir los objetivos marcados en el Tratado de París. Bajo este marco, se plantea este trabajo.

1.2. Alcance y objetivos

El presente trabajo completa la investigación realizada en el TFG “Estudio de la viabilidad de la integración de la tecnología Power to Gas en la industrial del vidrio” [13]. Se adjunta dicho artículo en el Anexo B. En dicho trabajo se modeló en Aspen y se validó una planta convencional de referencia con datos de bibliografía y se analizaron por separado diferentes opciones para reducir las emisiones, para lo cual se modelaron en Aspen un electrolizador PEM, un reactor de metanación, un sistema de captura de *Calcium Looping* (CaL) y un ciclo de potencia de Rankine. Concretamente, se estudió el efecto de tres estrategias para reducir las emisiones basadas en la integración de un sistema *Power to Gas*: (i) sustitución de la caliza por el óxido de calcio purgado en el sistema de CaL (reducción del 83% de las emisiones CO₂, 33.9 MJ por kg de CO₂ evitado), (ii) oxidación en el horno de refino y en las archas de recocido (- 86% de CO₂, 33.3 MJ/kgCO₂), (iii) aprovechamiento de los calores residuales de CaL y metanación en la planta de potencia (- 80% de CO₂, 31.4 MJ/kgCO₂).

En el Trabajo Fin de Máster actual, se ha mejorado el modelo de planta convencional ajustando las temperaturas del intercambiador regenerativo y de los hornos de fusión y refino, se han integrado en el Caso 1 (*Calcium Looping*) las estrategias propuestas y analizadas por separado en el TFG para explotar las sinergias existentes y se han propuesto y modelado en Aspen tres casos más: captura con aminas (Caso 2), oxidación con CO₂ (Caso 3), y oxidación pura (Caso 4). Se realiza además un estudio comparativo de los cuatro casos con respecto a la planta convencional desde el punto de vista tecno-económico. En la Tabla 1, se resume y compara el alcance del trabajo actual con el TFG realizado anteriormente.

Tabla 1 - Trabajo previo y aportaciones del actual TFM

Trabajo previo	Trabajo actual
✓ Modelo de referencia: Caso 0	✓ Revisión bibliográfica sobre descarbonización en vidrio
✓ Modelos de PEM, metanador, CaL y Rankine	✓ Implementación de un modelo de lavado de aminas
✓ Análisis técnico del Caso 1 sin optimizar	✓ Adaptación de modelo de referencia
	✓ Optimización de Caso 1
	✓ Integración y simulación de Casos 2-4
	✓ Análisis tecno-económico de Casos 1-4

El objetivo general de este TFM es proponer una alternativa para la descarbonización de la industria del vidrio de envase y evaluar su viabilidad técnica y económica. Los objetivos específicos son:

- Realizar una **revisión bibliográfica** del estado del arte de la industria del vidrio y de sus tecnologías asociadas para su descarbonización, en particular la captura con *Calcium Looping* y la posibilidad de utilizar oxidación.
- Diseñar y modelar en Aspen Plus una planta de aminas, basada en datos de bibliografía y experimentales.
- Diseñar y modelar en Aspen Plus la integración tanto del *Calcium Looping* como del lavado con aminas en el esquema de una planta de producción de vidrio, con PtG y **captura de CO₂**.
- Diseñar, proponer y modelar en Aspen Plus la integración de dos esquemas basados en el uso de **oxidación** y PtG en una planta de producción de vidrio.
- Realizar una **evaluación y comparación tecno-económica**, en primer lugar, de los dos casos con captura de CO₂ (CaL y aminas), y posteriormente de las dos propuestas de bajas emisiones basadas en oxidación. El estudio se centrará especialmente en el análisis de las emisiones de CO₂ asociadas y en las penalizaciones económicas que conllevan respecto a la planta convencional de referencia.
- Realizar una comparación económica de los distintos casos suponiendo **diferentes orígenes de la electricidad a consumir**: consumo de red, autoconsumo con fotovoltaica y autoconsumo con eólica.

Este trabajo contribuye a los siguientes ODS (Figura 2):

- 7.3: *De aquí a 2030, duplicar la tasa mundial de mejora de la eficiencia energética.*
- 9.2: *Promover una industrialización inclusiva y sostenible y, de aquí a 2030, aumentar significativamente la contribución de la industria al empleo y al producto interno bruto, de acuerdo con las circunstancias nacionales, y duplicar esa contribución en los países menos adelantados.*
- 9.4: *De aquí a 2030, modernizar la infraestructura y reconvertir las industrias para que sean sostenibles, utilizando los recursos con mayor eficacia y promoviendo la adopción de tecnologías y procesos industriales limpios y ambientalmente racionales, y logrando que todos los países tomen medidas de acuerdo con sus capacidades respectivas.*
- 12.4: *De aquí a 2020, lograr la gestión ecológicamente racional de los productos químicos y de todos los desechos a lo largo de su ciclo de vida, de conformidad con los marcos internacionales convenidos, y reducir significativamente su liberación a la atmósfera, el agua y el suelo a fin de minimizar sus efectos adversos en la salud humana y el medioambiente.*
- 12.5: *De aquí a 2030, reducir considerablemente la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización.*
- 14.3: *Minimizar los efectos de la acidificación de los océanos, incluso mediante una mayor cooperación científica a todos los niveles.*
- 15.1: *Para 2020, promover la gestión sostenible de todos los tipos de bosques, poner fin a la deforestación, recuperar los bosques degradados e incrementar la forestación y la reforestación a nivel mundial.*



Figura 2 - ODSs a los que contribuye este trabajo

1.3. Estructura del trabajo

El trabajo se estructura en 5 capítulos. Tras esta introducción, en la que se justifica la importancia de esta industria para cumplir el objetivo de reducción de emisiones y se motiva su elección, en el **capítulo 2** se lleva a cabo una revisión bibliográfica de distintas posibilidades de descarbonización de la misma.

En el **capítulo 3** se presenta la metodología seguida. Aquí se explican, en primer lugar, los casos de estudio, y seguidamente el modelado de los distintos elementos de la planta. Posteriormente, se plantean las bases para el análisis económico y se introducen los distintos parámetros tecno-económicos (*Key Parameter Indicators*, KPIs).

Estos KPIs son la herramienta utilizada en el **capítulo 4** para realizar el análisis tecno-económico y la comparativa entre casos. Se evalúan, entre otros, la demanda de gas natural sintético, las emisiones de CO₂ o la penalización energética asociada. Asimismo, se evalúa la viabilidad económica de los distintos casos, planteando para cada caso 3 escenarios considerando diferente origen para la electricidad consumida. Posteriormente, se llevan a cabo varios análisis de sensibilidad para identificar las condiciones técnicas y económicas necesarias para alcanzar la rentabilidad. Finalmente, en el **capítulo 5** se establecen las conclusiones, así como el trabajo futuro a realizar.

1.4. Contexto del TFM

Este TFM se ha realizado como miembro del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) dentro del grupo de investigación “Energía y CO₂” reconocido por la DGA como grupo de referencia (T46_17R). Desde Febrero de 2023, el autor de este TFM ha disfrutado de un contrato Investigo dentro de este grupo, trabajando principalmente en los proyectos PID2021-1261640B-I00 y TED2021-130000B-I00, centrados en la descarbonización industrial. Hasta la fecha, en relación al presente TFM, se ha publicado un artículo en revista internacional Q1 (Anexo B), mientras que un segundo artículo está en proceso de revisión.

2. Revisión bibliográfica. Posibilidades de descarbonización

Aproximadamente el 75% de las emisiones de la industria están asociadas al proceso de combustión, mientras que el 25% restante son emisiones de proceso, liberadas durante la calcinación de parte de la materia prima [14]. La primera medida de descarbonización llevada a cabo por la industria es el uso de vidrio reciclado. Los compuestos presentes en el calcín ya fueron calcinados con anterioridad, teniendo sólo que fundirse en el ciclo de producción actual. Dado que la reacción endotérmica de calcinación no se lleva a cabo, no sólo se reducen las emisiones de proceso, sino que el consumo energético es menor, reduciendo también las emisiones asociadas a la combustión del combustible. La utilización de vidrio reciclado varía entre subsectores, con proporciones que varían entre el 60-90% para calcín externo (reciclaje por el usuario) y entre el 5-25% para el interno (reciclaje en fábrica). Los subsectores del envase y de la fibra de vidrio son los que utilizan unos ratios de reciclaje mayores [10].

Otras opciones de descarbonización de la industria del vidrio se pueden clasificar en tres grupos: recuperación de calor residual, intensificación de procesos y sustitución del combustible usado. En el primer grupo se incluye el precalentamiento de los gases de entrada, del calcín o de la mezcla, la estrategia *heat-to-power* y el uso del calor para calefacción de distrito. La segunda categoría incluye medidas para aumentar la eficiencia energética del proceso de fusión. Estas estrategias ya se suelen implementar en la industria europea y estadounidense y, por tanto, tienen un potencial limitado respecto a la reducción de las emisiones de CO₂ globales [15]. La sustitución del combustible presenta desafíos ya que requiere del ajuste de las condiciones de operación y de las instalaciones, lo cual puede incluir nuevos quemadores y sistemas de control. Sin embargo, a pesar de estos inconvenientes, la utilización de combustibles alternativos presenta un potencial de descarbonización mayor. Algunas opciones son la electrificación, o el uso de vectores energéticos verdes.

Las principales ventajas de los hornos eléctricos son la eliminación de las emisiones de SO_x y de NO_x térmico y una reducción de alrededor del 35% del consumo energético específico [16]. Sin embargo, su implementación a día de hoy se restringe a hornos de pequeña y mediana capacidad, con un máximo de 250 t/día, encontrando aplicación en procesos de manufactura de ciertos vidrios especiales [3]. Para su adopción a gran escala en la industria del envase, especialmente operando con altos ratios de calcín, se requiere aún de una innovación importante en los hornos para poder superar los problemas asociados: la fusión demasiado rápida de la mezcla con ratios altos de reciclado que impide la formación de una capa estable, y la falta de flexibilidad a cargas variables [10], [15]. Adicionalmente, esta solución no es viable para todos los tipos de vidrio debido a limitaciones asociadas a la conductividad eléctrica de los mismos [3].

Dado que la industria del vidrio se basa en combustibles fósiles gaseosos (por lo general, gas natural), el uso de vectores energéticos verdes presenta un gran potencial para la descarbonización de la misma. De esta forma, no sería necesario modificar de forma sustancial el proceso de producción del vidrio, además de generar un marco de economía circular.

2.1. Power-to-Gas

En la tecnología *Power-to-Gas* se utiliza electricidad renovable para obtener combustibles gaseosos. En el esquema más sencillo se produce y utiliza directamente hidrógeno electrolítico (*Power-to-H₂*, PtH₂). La posibilidad de utilizar hidrógeno en la industria del vidrio se ha investigado en proyectos tales como HyGlass [17], Hynet [18] o Kopernikus P2X [19]. Gärtner et al. [20] integraron el PtH₂ en un horno de fusión de oxidación, reduciendo las emisiones hasta un 60% con un aumento de un 25% de los requerimientos energéticos. A pesar de estos avances, siguen existiendo numerosos desafíos. El uso de combustibles no convencionales, como el mencionado hidrógeno [21] o el biogás [22], requiere del desarrollo de nuevos quemadores para adaptar la operación del horno a las nuevas condiciones de combustión, caracterizadas por un menor intercambio de energía por radiación y por una menor densidad energética volumétrica [14]. Además, el rango de la radiación emitida puede ser bastante distinto del emitido por la llama

de gas natural, reduciendo la eficiencia [10]. Otra consideración a tener en cuenta es que el mayor contenido de agua en el gas de salida pudiera crear espuma, lo que tendría un efecto negativo en la calidad del vidrio [3].

Una alternativa es el *Power-to-Methane* (PtM), en el que se captura CO₂ emitido en la propia industria y se combina con hidrógeno electrolítico para generar metano sintético, mediante la reacción de Sabatier (ec. (1)). Existen propuestas de integración de esta tecnología en diferentes industrias, como la siderúrgica [23], la cementera [24], o la papelera [25]. Este enfoque solventa muchas de las limitaciones asociadas a la combustión del hidrógeno, ya que el gas natural sintético tiene un índice de Wobbe prácticamente idéntico al del gas natural fósil y puede usarse en cantidades similares sin alterar la operación del horno [10]. El CO₂ requerido para la metanación puede capturarse en post-combustión o mediante el uso de oxicomcombustión.



Gärtner et al. [26] propusieron una integración PtM asociada con oxicomcombustión, pero el alcance del estudio tecno-económico se limitaba a la etapa de captura de CO₂, modelada en este caso como una planta de aminas. Los resultados mostraron que el absorbedor necesario requeriría sólo 40 m³ para una planta de 40 t/día y 8760 h/año, lo cual es bastante más pequeño que los 12560 m³ requeridos para la separación de CO₂ en plantas de producción eléctrica. El coste de reducción de CO₂ era de 41-42 €/t_{CO2}, por debajo de los cotes de 50-65 €/t_{CO2} de otras aplicaciones industriales comparables. No obstante, no se incluían elementos como los costes de transporte o el almacenamiento geológico requerido. En otro trabajo de los mismos autores [27], se extendió el estudio económico al sistema PtM, obteniendo un proceso rentable cuando el precio de la electricidad bajaba de 126 €/MWh. Aun así, el uso de aminas tiene asociados problemas, como la degradación, la corrosividad y la toxicidad de la misma, que no han sido aún resuelto todavía [28]. Es por ello que están apareciendo sistemas de captura de CO₂ de segunda generación, como la mineralización del CO₂, que evita la mayoría de los problemas relacionados con los esquemas CCU (*Carbon Capture and Usage*), llevando al CO₂ a un estado energético menor mediante la adsorción en un sólido. Caudle et al. [29] investigaron la mineralización en forma de NaHCO₃, el cual puede precipitar como Na₂CO₃ y ser reutilizado como materia prima para producir vidrio. El carbonato de sodio es, de hecho, una materia prima clave en la producción del vidrio, y se produce mediante el proceso Solvay, otra industria intensiva en energía. Por lo tanto, este proceso de captura reduce aún más las emisiones, alcanzando incluso valores negativos de -528 kg_{CO2}/t_{vidrio} con un payback de 3.8 años con un precio de la electricidad de 120 €/MWh [29].

La tecnología *Calcium Looping* adsorbe CO₂ a CaCO₃ (caliza). En esta tecnología se utilizan dos reactores (calcinador y carbonatador) en los que se lleva a cabo la misma reacción reversible desde un extremo distinto de la misma. En el calcinador se calcina la caliza, descomponiéndose en CaO y CO₂. El CaO se lleva al carbonatador, en el que se regenera a caliza con el CO₂ contenido en el gas a limpiar. Esa caliza se recircula de vuelta al calcinador, donde se separa el CO₂. Tiene ventajas como su alta eficiencia exergética, su versatilidad, o que su materia prima es abundante, barata y no tóxica [30]. Más aún, la purga de CaO en el carbonatador puede sustituir parte de la materia prima, reduciendo la demanda energética del proceso de fusión. El autor de este TFM exploró esta opción en una integración PtM en una planta de vidrio [13], obteniendo reducciones de emisiones de hasta el 87%, con un coste de captura del CO₂ de 261 €/t_{CO2} y un coste específico de implementación de 99 €/t_{vidrio}. No obstante, se pueden aprovechar algunas sinergias no exploradas en dicho trabajo, que dejan espacio para la mejora.

2.2. Oxidcombustión

En la oxidcombustión, la concentración de O_2 en el comburente pasa del 21 vol% al 100 vol%. De esta forma se evita el calentamiento innecesario del nitrógeno presente en el aire, y como consecuencia la demanda de combustible disminuye [31]. Adicionalmente, el uso de oxígeno puro reduce las emisiones de NO_x específicas [32] y crea una corriente de CO_2 prácticamente pura [10], no siendo necesaria una etapa de captura en post-combustión. El primer horno de oxidcombustión en vidrio fue instalado en Europa por O-I Glass en 1994 [10]. Un horno de oxidcombustión en instalaciones nuevas es en torno a un 25-35% más barato que un horno estándar [10]. Sin embargo, el tiempo de vida de un horno de aire estándar es de 20 años [33] y no es económicamente óptimo reemplazar estos hornos antes del fin de su ciclo de vida, ya que se incurriría en costes de inversión innecesarios.

La bibliografía relativa al análisis tecno-económico de la oxidcombustión en la industria del vidrio es limitada. Sí que existen algunos estudios paramétricos en modelos CFD [31], [32], [34], [35], [36]. Mayr et al. [34] desarrollaron un modelo CFD para un horno a escala de laboratorio accionado con gas natural y con un input térmico de entre 28 y 115 kW bajo diferentes ratios O_2/N_2 . La eficiencia máxima obtenida fue del 76% para un 100 vol% O_2 en el comburente, comparado con un 48% con un 21 vol% O_2 . Raic et al. [35], [36] se centraron en la determinación de la calidad del vidrio y en la eficiencia energética para un horno de oxidcombustión con boosting eléctrico. Obtuvieron un aprovechamiento energético del 34.5% para un contenido de calcín del 50%, mayor que para hornos de aire [35], con una utilización del espacio del 13.3% [36]. Dong et al. [31] simularon otro horno de oxidcombustión, en el que las lancetas de combustión estaban a un lado y las de salida de gases al otro. El artículo se centraba en la optimización de la geometría del horno. Según mostraban los resultados de la simulación, la recirculación de parte de los gases de salida a alta temperatura en el combustible mejoraba el rendimiento de la llama. Qi et al. [32] compararon económicamente la operación de un horno de 700 t/día en condiciones de oxidcombustión con la de un horno estándar. Sus resultados mostraron que el horno de oxidcombustión permitía ahorrar 420 M€ en 15 años, gracias a los menores costes operacionales.

Alejándonos de los estudios CFD, Gartner et al. [20], [26], [27] son los únicos autores que se centran en integraciones bajas en carbono acompañadas de oxidcombustión. Tal y como se mencionó anteriormente, se propuso una integración oxi-PtG en [26], pero con el foco puesto en el modelado y análisis de la planta de captura de CO_2 . Esta integración se re-exploró en [27], ampliando la evaluación económica a la planta PtG e incluyendo escenarios de obtención de electricidad renovable. El trabajo [20], por su parte, está basado en PtH_2 , no en PtG. A pesar de todo, estos estudios se centran en la integración a nivel del horno de fusión. En lo que respecta al trabajo previo del autor de este TFM [13], no existe ningún escenario en el que se incluya la integración de la oxidcombustión considerando todo el proceso de producción completo, sólo una pequeña integración en un horno secundario (el de recocido).

3. Metodología

En este trabajo se modelan varias integraciones de bajas emisiones basadas en el *Power-to-Methane*, considerando diferentes tecnologías de captura: (i) *Calcium Looping*, (ii) lavado con aminas, (iii) oxidación con atmósfera O_2 - CO_2 y (iv) oxidación con 100% O_2 .

Los dos primeros escenarios consideran un horno estándar con aire como comburente, alimentado con gas natural sintético (GNS). El GNS se produce en la planta, gracias a la metanación del CO_2 capturado y a H_2 electrolítico. Adicionalmente en el primer caso, el sorbente usado y purgado en la planta de CaL, en forma de CaO, sustituye parcialmente la materia prima usada como materia prima para el vidrio, reemplazando la caliza. Finalmente, también está incluida una planta de potencia con ciclo Rankine, alimentada con el calor del CaL y de la planta de metanación, reduciendo el consumo eléctrico neto.

Los dos últimos casos están basados en oxidación. El tercer concepto propone una operación con un ratio de $O_2:CO_2$ de 21:79 gracias a la recirculación de parte del gas de combustión, manteniendo condiciones de operación similares a las del proceso convencional. La cuarta integración considera un horno de oxidación, que opera con una atmósfera con un 100% de oxígeno.

Estos 4 casos se comparan técnicamente en términos de consumo de gas natural y de electricidad, de emisiones de CO_2 , y económicamente bajo 3 escenarios económicos, en los que el origen de la electricidad varía. Para facilitar las comparaciones, el análisis se ha llevado a cabo en unidades específicas (por tonelada de vidrio producido, t_{vidrio}), y posteriormente se ha escalado a la producción de una planta de vidrio de tamaño medio ($250 t_{vidrio}/día$).

3.1. Casos de estudio

3.1.1. Caso base: Planta convencional

El caso base de estudio (Caso 0) corresponde a una planta convencional de producción de vidrio (Figura 1). Esta ha sido simulada en Aspen Plus® v11, incluyendo las etapas principales en la producción de envases de vidrio: mezcla, fusión y refinado, conformado, recocido, tratamiento superficial e inspección. La mayor parte del consumo energético (en forma de gas natural) tiene lugar en los procesos a alta temperatura que ocurren en la fusión, el refinado y el recocido, mientras que la electricidad es consumida en menor medida en cada etapa. La electricidad se considera proveniente de fuentes renovables, por lo que no se consideran emisiones de CO_2 indirectas. Si no fuera así, habría que tenerlas en cuenta.

Se proporciona aquí una breve explicación de cada proceso (más detalles en el Anexo B [13]). En la primera etapa se acondiciona y se mezcla de forma adecuada toda la materia prima, así como el calcín. La materia prima incluye distintos compuestos, entre los que la arena de sílice es el componente principal. El calcín puede proceder bien del interior del proceso de producción (calcín doméstico proveniente de vidrio que no cumple los requisitos de calidad) o de plantas de reciclado o recuperación (calcín externo).

La mezcla se lleva al horno de fusión, que opera de forma continua a altas temperaturas (1450 – 1600 °C), donde se calienta y se funde, y las reacciones químicas tienen lugar. El horno de fusión, principalmente alimentado por gas natural, es responsable de alrededor del 75-85% del consumo energético de toda la planta. Posteriormente, el vidrio fundido se refina para eliminar las burbujas formadas con ayuda de agentes de refinado [37]. Además, se purifica y se homogeniza antes de abandonar el horno [38], [39]. Igual que en las plantas reales, en el modelo de planta de referencia los gases que entran al horno de fusión se precalientan con la entalpía de los gases calientes de salida mediante un intercambiador de calor regenerativo. Esta estrategia reduce de forma significativa el consumo de GN y, consecuentemente, las emisiones de CO_2 .

En la siguiente etapa se da forma al vidrio en las máquinas de conformado y a continuación, en la etapa de recocido, se eliminan las tensiones internas del material, mejorando su resistencia. Posteriormente, el tratamiento superficial le dota de las propiedades físicas y ópticas correspondientes al vidrio en cuestión. Los defectos se detectan en la etapa final de inspección, contribuyendo al calcín interno. Los datos de entrada para el Caso 0 están resumidos en la Tabla 2. Las emisiones de CO₂ y el consumo de gas natural y electricidad, obtenidos tras validación del modelo con datos bibliográficos [10] en un trabajo previo [13], se resumen en la Tabla 3.

Tabla 2 - Datos de entrada a planta convencional de producción de envases de vidrio [10]

Variable	Unidades	Caso 0
<i>Materia prima</i>		
Arena de sílice	kg/t _{vidrio}	191
Dolomita	kg/t _{vidrio}	34
Caliza	kg/t _{vidrio}	24
Carbonato sódico	kg/t _{vidrio}	57
Sulfato sódico	kg/t _{vidrio}	2
Calcín externo	kg/t _{vidrio}	744
Calcín interno	kg/t _{vidrio}	111
<i>Ratios de reciclado</i>		
Vidrio rechazado	kg/t _{vidrio}	22
Vidrio defectuoso	kg/t _{vidrio}	89
<i>Composición del vidrio</i>		
SiO ₂	%wt	73.26
Na ₂ O	%wt	12.61
CaO	%wt	9.92
MgO	%wt	2.55

Tabla 3 - Parámetros de operación relevantes de Caso 0 [13]

Descripción	Unidades	Caso 0
<i>Emisiones CO₂</i>	kg/t _{vidrio}	300.6
Fusión + refino		288.6
Recocido		12.0
<i>Consumo NG</i>	kg/t _{vidrio}	88.6
Fusión + refino		84.2
Recocido		4.38
<i>Consumo eléctrico</i>	kWh/t _{vidrio}	217
Fusión + refino		194
Recocido		17
Resto de etapas		6

3.1.2. Integraciones propuestas para la reducción de emisiones

La planta de vidrio convencional se integra con un sistema de *Power-to-Methane* en las 4 configuraciones mostradas en la Figura 3. El gas natural sintético se produce en un reactor de metanación catalítica combinando el CO₂ capturado en el proceso de fusión y refino con el hidrógeno producido en un electrolizador, alimentado con electricidad renovable. Se ha elegido la tecnología PEM por su desarrollo comercial actual superior a la tecnología SOEC, y por su mayor flexibilidad en operación de seguimiento de cargas comparado con la tecnología AEL [40]. El sistema de metanación se dimensiona para producir el GNS necesario para cubrir las necesidades térmicas tanto del horno de fusión y refino, como del calcinador del sistema CaL en el Caso 1. El sistema de captura de CO₂ y el electrolizador PEM se dimensionan en base a la cantidad de metano que demandado en el horno de vidrio. El O₂ co-producido se usa internamente para procesos de oxicomustión (excepto en el Caso 2), y el que sobra se vende. El gas natural fósil sólo se usa en la etapa de recocido, permaneciendo invariante su demanda con respecto a la planta de referencia (4.38 kg_{GN}/t_{vidrio}, Tabla 3). Esto representa una reducción del 95% del consumo de gas natural fósil en las 4 integraciones.

En el Caso 1, la captura de CO_2 se lleva a cabo mediante la tecnología CaL, la cual ofrece ciertas ventajas, como su versatilidad, su adaptabilidad a muchas fuentes a gran escala de CO_2 (como plantas cementeras), su potencial para la desulfuración y el uso de un sorbente barato y abundante [41]. Adicionalmente, en la presente aplicación parte del CaO purgado se usa como materia prima para la planta de vidrio, reemplazando la caliza. La cantidad de CaO requerida se calcula para mantener la composición del vidrio del caso de referencia (Tabla 2). Esta estrategia tiene algunos beneficios, dado que la cantidad equivalente de caliza (CaCO_3) no tiene que ser calentada y descompuesta (reacción fuertemente endotérmica). Concretamente, se evita el consumo de materia prima, la energía asociada a la reacción de oxidación y las emisiones directas de proceso. Además, el consumo energético en el proceso de fusión y las emisiones indirectas a la combustión se reducen por varias razones: (i) el CaO purgado, que abandona el sistema a alta temperatura ($700\text{ }^\circ\text{C}$), sirve para precalentar la mezcla, (ii) la cantidad de sólido a ser fundido decrece, dado que 1 kg de CaO equivale a 1.79 kg de CaCO_3 y (iii) se evitan las emisiones indirectas asociadas a la combustión de combustible para descomponer la caliza. De esta forma, se reducen los costes económicos y medioambientales. Para aumentar la eficiencia del sistema, el modelo del Caso 1 incluye una planta de producción de electricidad mediante ciclo Rankine con tres turbinas y 4 niveles de presión, que funciona con el excedente de calor de la metanación y del sistema CaL [42].

En el Caso 2, el modelo es similar pero utiliza lavado con aminas para la captura, que puede considerarse una tecnología desarrollada a nivel comercial. El calor requerido para el funcionamiento de esta planta es de baja temperatura, lo que resulta en: (i) menores necesidades de GNS y O_2 que en el Caso 1, ya que no se utilizan aquí y (ii) no se incluye una planta Rankine, dado que la exergía del calor sobrante de la planta no sería suficiente para alimentarla. Además, no existe purga de CaO, por lo que los beneficios de reemplazar la caliza como materia prima no existen en este caso.

Los Casos 3 y 4 eliminan la necesidad de tener una planta de captura, gracias a la oxidación en el horno de fusión y refino. Una vez condensada el agua de los gases de escape se obtiene una corriente pura de CO_2 , que se usa parcialmente en metanación directa. El exceso de CO_2 puro puede almacenarse geológicamente o venderse a otras industrias [43], [44], [45]. La principal diferencia entre ambos casos reside en la composición de la corriente oxidante. Mientras que en el Caso 3 la oxidación se lleva a cabo en una atmósfera 21-79% O_2/CO_2 , en el Caso 4 sólo se inyecta O_2 . A pesar de que el Caso 3 ofrece un potencial menor en lo que respecta a consumos térmicos y a reducción de emisiones, también ofrece una solución rápida para las plantas actuales que quieran reducir sus emisiones sin realizar cambios sustanciales en el horno. Por contra, el Caso 4 es mejor desde un punto de vista técnico, pero las condiciones de proceso cambian significativamente, y los hornos actuales deben ser reemplazados por hornos de oxidación [10].

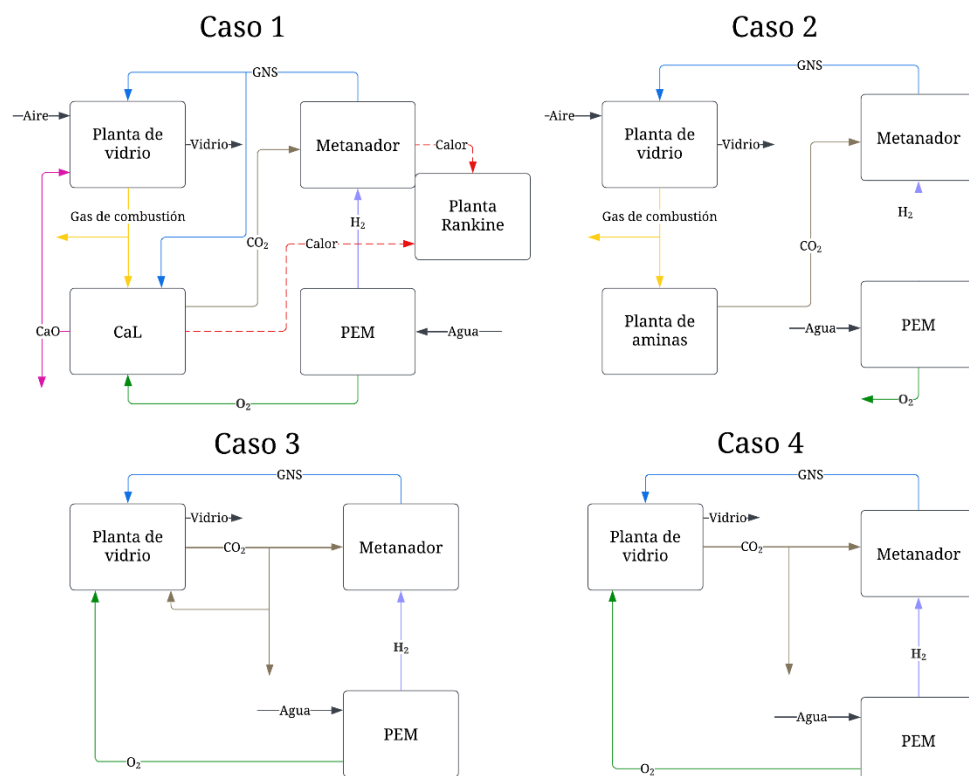


Figura 3 - Propuestas bajas en emisiones

En lo que respecta al análisis económico, se consideran tres escenarios. En el primero, la electricidad se compra de la red. En el segundo, se incluye una planta de producción fotovoltaica, con el objetivo de generar electricidad para autoconsumo. En el tercero, se utiliza un parque eólico también para autoconsumo.

3.2. Modelado

El caso base (Caso 0), representando una planta de producción de envase convencional, así como los conceptos de bajas emisiones (Casos 1-4) se han modelado y simulado en Aspen Plus v.11, bajo condiciones de estado estacionario. El procedimiento de modelado se basa en balances de masa y energía, que se aplican a cada proceso. Los modelos, incluidos en Aspen Plus, utilizados para calcular las propiedades de las sustancias son: PENG-ROB [46], ELECNRTL para el electrolizador y la planta de aminas, SRK para el reactor de metanación y SOLIDS para la planta Cal [46]. Se pueden encontrar más detalles de las secciones 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3 y 3.2.5 en el Anexo B [13].

3.2.1. Modelo de la planta de vidrio

Las etapas representadas en la Figura 1 se han implementado en Aspen para la planta convencional. El modelo se ha desarrollado y validado con datos de la bibliografía. La composición del vidrio de salida es idéntica para todos los casos y se mantiene constante desde la etapa de fusión hasta el final del proceso. En la materia prima sólo se han considerado los principales componentes (SiO₂, Na₂O, CaO y MgO), dado que suman el 96% de la composición real (Tabla 2) [47].

Los hornos de fusión, refino y recocido se han modelado como reactores estequiométricos [13]. La energía térmica requerida para esos procesos la proporciona la combustión completa de bien el GN fósil, bien el GNS generado en la metanación (95% CH₄, 34% H₂ y 1% CO, PCI = 49 MJ/kg). El exceso de aire se fija en todos los casos al 10%, un valor típico en la industria. En los procesos de descomposición de la materia prima en el horno de fusión (ecs. (2)-(5)), se ha

considerado reacción completa (100% conversión). Las temperaturas del horno de fusión y refinado se han fijado a 1600 °C. Para el intercambiador regenerativo se han asumido temperaturas típicas. La corriente oxidante se precalienta antes de entrar al horno de fusión con los gases calientes de salida del horno, que reducen su temperatura de 1600 °C a 550 °C. En todas las etapas se considera presión atmosférica.



Una vez realizadas las integraciones, hay algunas entradas que deben ser adaptadas para mantener las salidas constantes. El flujo másico de materia prima se mantiene en los Casos 0 y 2-4. En el Caso 1 se reduce el flujo de caliza de acuerdo con la recirculación de CaO, con el objetivo de obtener la misma composición en el vidrio. La cantidad y la composición de los gases de salida del horno de fusión varían en los casos de oxidación. En los Casos 0-2, esta corriente es prácticamente igual, variando sólo un poco por el flujo de caliza reducido. En los Casos 3-4 la composición varía drásticamente, al ser ahora sólo oxígeno y agua. En el Caso 4 varía también el flujo másico de forma importante. La temperatura de salida de los gases una vez atravesado el intercambiador regenerativo se ha fijado en todos los casos, siendo invariante.

3.2.2. Sistema Power-to-Gas

El electrolizador PEM produce hidrógeno (0.002% O₂) y oxígeno (0.02% H₂), con un consumo energético de 3.8 kW_e/Nm³ [48]. El sistema de metanación (Figura 4) consiste de dos reactores de lecho fijo isotermos, dado que alcanzan mayores conversiones que en condiciones adiabáticas [49], [50]. Se considera un GHSV ((eq. (5)) de 5000 h⁻¹. Las principales reacciones se muestran en las eqs. (1)-(7). El H₂ se comprime y se mezcla en ratio estequiométrico (4:1) con la corriente de CO₂ proveniente del sistema de captura de los Casos 1-2, o directamente del intercambiador regenerativo en los Casos 3-4. En un segundo separador flash se separa el agua de la corriente resultante de GNS a 25 °C.

$$\text{GHSV} [\text{h}^{-1}] = \dot{V}_{\text{gas}} / V_{\text{catalizador}} \quad (6)$$

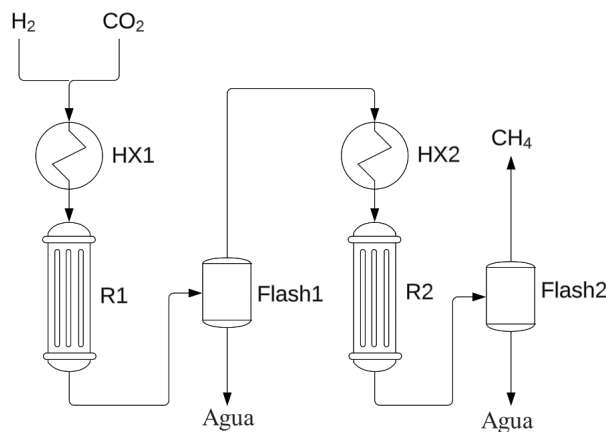


Figura 4 - Sistema de metanación

3.2.3. Sistema de captura CaL

En el Caso 1, la captura del CO_2 presente en los gases de escape del horno de fusión y refinado se lleva a cabo mediante un sistema de *Calcium Looping*. El modelo de captura se ha implementado según el esquema mostrado en la Figura 5. Los principales elementos son el calcinador y el carbonatador, los cuales se han modelado en Aspen Plus como reactores estequiométricos con conversiones de 90% a CO_2 y 100%, respectivamente [51], [52].

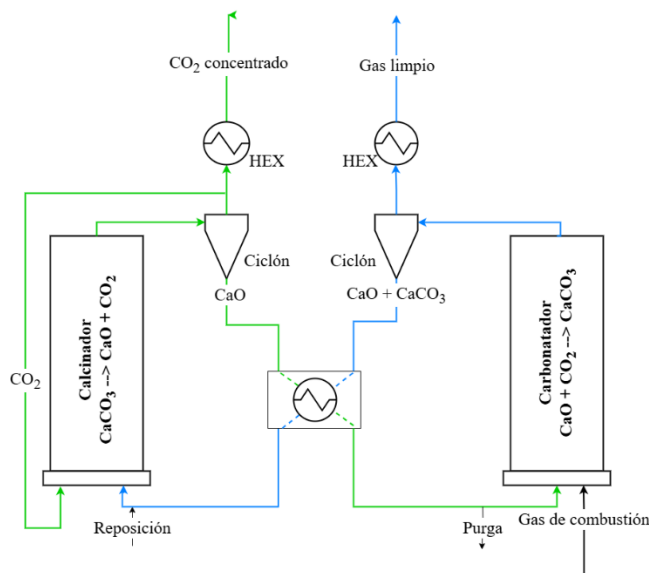


Figura 5 - Sistema de captura CaL

La reacción exotérmica de carbonatación tiene lugar en el carbonatador: el CO_2 contenido en el gas de escape proveniente de los hornos de fusión y refinado reacciona con el CaO para producir CaCO_3 . La caliza resultante se lleva al calcinador para obtener una corriente rica en CO_2 . La descomposición endotérmica del CaCO_3 regenera el CaO y libera el CO_2 ($\Delta H_{298\text{K}} = 177.9 \text{ kJ/mol}$). La energía térmica requerida es proporcionada por la oxicomustión de parte del GNS producido en el metanador. Existe una recirculación de CO_2 a la salida del calcinador, con el objetivo de prevenir la aparición de puntos calientes locales que pudieran dañar el proceso [53]. La cantidad de CO_2 recirculada está fijada para obtener un 21% de O_2 a la entrada del calcinador, emulando a una combustión con aire. El oxígeno se introduce en cantidad estequiométrica, y se considera combustión completa.

Para evitar una sinterización excesiva de CaO es necesaria una purga de material. Esta se ha colocado antes de la entrada del carbonatador, con el objetivo de que el contenido de la misma sea CaO , pudiendo utilizarse como materia prima.

3.2.4. Planta de lavado de aminas

En el Caso 2, la tecnología usada para la captura de CO₂ es el lavado con aminas. El modelo se ha implementado según la Figura 6. Los principales elementos de la planta son el absorbedor y el desorbedor (*stripper*). El gas a limpiar entra (una vez condensada el agua) al absorbedor, en el que el sorbente (MDEA en disolución acuosa) absorbe el CO₂. El gas ya limpio (principalmente, nitrógeno) abandona el sistema por la parte superior del absorbedor, mientras que el sorbente rico en CO₂ (*rich sorbent*) se redirige al *stripper*. Esta corriente se calienta antes de entrar al *stripper* en un intercambiador, dado que la desorción es exotérmica y es favorecida por temperaturas más altas. En el *stripper*, lo que sale por la parte superior es una corriente de CO₂ y agua. Este agua se condensa y se redirige a la corriente de sorbente pobre en CO₂ (*lean sorbent*), que abandona por la parte inferior y es posteriormente enfriado y bombeado de nuevo antes de volver a entrar al absorbedor. Es necesaria la introducción de un pequeño flujo de reposición para tener en cuenta pérdidas en el sorbente. Los principales parámetros de diseño se resumen en la Tabla 4.

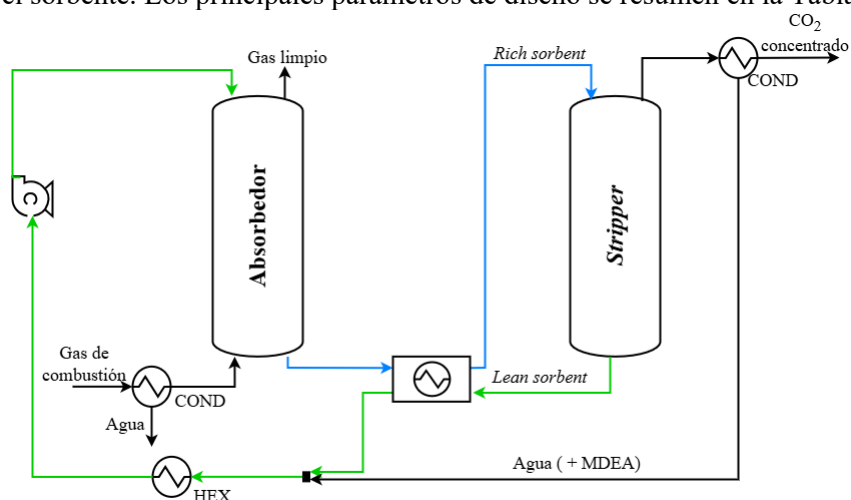


Figura 6 - Planta de aminas

Tabla 4 – Datos de entrada de planta de aminas

Variable	Unidades	Caso 2
Etapas en absorbedor	-	15
Etapas en <i>stripper</i>	-	19
Configuración en absorbedor	-	Sin condensador, sin hervidor
Configuración en <i>stripper</i>	-	Condensador parcial, hervidor de agua
Presión de bombeo	bar	1.5
MDEA	%wt	50
Temperatura de enfriamiento	°C	35
Temperatura en entrada de <i>stripper</i>	°C	90

3.2.5. Planta de potencia

En el Caso 1 se ha considerado un ciclo Rankine, con el objetivo de valorizar los calores sobrantes del proceso CaL y del primer reactor de metanación, produciendo electricidad. Se han considerado tres evaporadores (EV1, EV2 y EV3 de baja, media y alta presión), tres turbinas (T1-T3) y 4 niveles de presión (Figura 7). La integración del calor se ha llevado a cabo mediante un análisis Pinch. El resultado es similar al publicado en el trabajo previo [13]. Se puede encontrar una explicación más detallada del proceso en el Anexo B [13]. Los principales parámetros de diseño se muestran en la Tabla 5 [42].

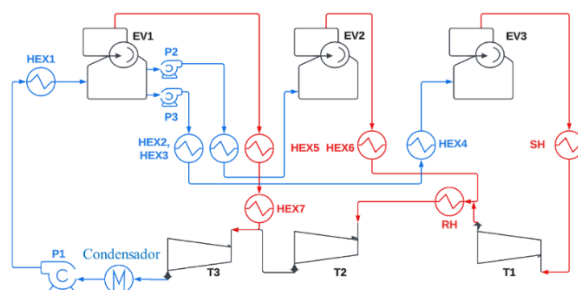


Figura 7 - Planta Rankine

Tabla 5 – Datos de entrada de planta Rankine [42]. AP, IP, BP = Alta, intermedia y baja presión. SH, RH = Superheater, reheater

Variable	Unidades	Caso 1
Presión en condensador	kPa	4.8
Temperatura en condensador	°C	32
Título en evaporador BP (EV1)	-	0.2
Título en evaporadores IP/AP (EV2/EV3)	-	1
Presión en EV3/EV2/EV1	bar	130/28/4
Temperatura en EV3/EV2/EV1	°C	331/230/144
Temperatura en SH and RH	°C	565
Eficiencias adiabáticas en T1/T2/T3 (AP/IP/BP)	%	92/94/88

3.3. Análisis económico

El análisis económico se ha llevado a cabo con parámetros basados en datos de Septiembre de 2022 [13]. Aunque las plantas de producción de vidrio trabajan en régimen continuo, se tienen en cuenta las paradas de servicio y mantenimiento considerando 8000 h de producción anuales. Para el caso de referencia, se considera un precio de la electricidad de 77 €/MWh [54], un precio de venta de oxígeno de 80 €/t_{O2} [55], unos derechos de emisión de 90 €/t_{CO2} [56], un precio del gas natural de 78.7 c€/kg_{GN} [57], un precio de la caliza de 10 €/t_{CaCO3} [58] y un precio para las aminas de 3204 €/t_{MDEA} [59]. En lo que respecta a los Casos 3-4, el exceso de CO₂ se vende al precio que costaría transportarlo para almacenar (10€/t_{CO2}) [60], y se considera un precio para la sustitución de un horno actual por uno de oxidación de 15 M€ [10]. Se asume un horizonte temporal de 20 años con un interés anual del 4%. En lo que respecta a la metanación, para poder calcular la masa necesaria de catalizador se considera un GHSV de 5000 h⁻¹, asumiendo que el lecho ocupa el 60% del volumen del reactor [49], [50].

Se han comparado tres escenarios económicos: compra de electricidad, autoconsumo mediante una planta fotovoltaica (*photovoltaic*, PV, 620 €/kW y 25% factor de utilización), o autoconsumo mediante una planta eólica (*wind farm*, WF, 1325 €/kW y 43% factor de utilización). Los valores de precio específico y factor de utilización se obtienen del informe de IRENA de 2022 para España [61], [62]. La potencia nominal tanto de la planta PV como de la WF se dimensiona para cubrir el consumo de electricidad de cada configuración considerada.

3.4. Key Performance Indicators

Se han definido un total de 17 KPIs para realizar la comparativa tecno-económica. Los KPIs 1 a 4 son exclusivos de los Casos 1 y 2 ya que están asociados a las plantas de captura. Los KPIs 1 y 2 se refieren a los volúmenes de los dos reactores principales de cada caso. Concretamente, se utiliza la siguiente notación para los dos reactores: el “capturador”, en el que el CO₂ se absorbe, y el “regenerador”, en el que el CO₂ se desorbe, regenerando el material absorbente. En el Caso 1, el regenerador y el capturador son el calcinador y el carbonatador, mientras que en el Caso 2 son el *stripper* y el absorbedor. Los KPIs 3 y 4 representan la energía térmica requerida por tonelada de CO₂ capturado y de vidrio producido, respectivamente. El KPI 5 representa la cantidad de gas natural sintético producido, mientras que el KPI 6 corresponde al volumen de los reactores de metanación. La electricidad generada en la planta de potencia por tonelada de vidrio del Caso 1 se calcula en el KPI 7, mientras que la electricidad consumida por el electrolizador, el consumidor principal en los conceptos de bajas emisiones, se mide en el KPI 8 y el consumo eléctrico neto es el KPI 9. Los KPIs 10 y 11 se refieren, respectivamente, a las emisiones de CO₂, y al CO₂ almacenado/vendido. El KPI 12 se refiere a la penalización energética específica. Los KPIs 13-17 se centran en el análisis económico, para un tamaño de 250 t/día. El KPI 13 se refiere al CAPEX, el KPI 14 a los ingresos anuales y el KPI 15 al OPEX. El KPI 16 representa el coste de reducción de CO₂ por tonelada de CO₂ y el KPI 17 el coste específico de implementación por tonelada de vidrio producido.

La definición de cada KPI se recoge en la Tabla 6, y los parámetros usados para calcularlos en la Tabla 7. Cabe destacar que, las magnitudes específicas están calculadas por unidad de flujo másico de vidrio producido ($t_{\text{vidrio}}/\text{año}$). En las magnitudes calculadas por kg de CO₂ evitado (kg_{CO_2}) se dividen las anteriores por el ratio correspondiente ($\text{kg}_{\text{CO}_2}/t_{\text{vidrio}}$). Una vez invertida la transformación (multiplicar por $t_{\text{vidrio}}/\text{año}$), los flujos másicos quedan por unidad de tiempo y las energías específicas se transforman en potencia.

Tabla 6 Definición de los KPIs. Notación de los parámetros utilizados en Tabla 7

KPI	Ámbito	Descripción	Unidades	Calculado como
1	Captura	Volumen regenerador	m^3_{cal}/kg_{CO_2}	$(V_{O_2} + V_{CH_4} + V_{CO_2} + V_{sól}) / r_{CO_2,evi}$
2	Captura	Volumen capturador	m^3_{car}/kg_{CO_2}	$(V_{flue} + V_{sól}) / r_{CO_2,evi}$
3	Captura	Requerimientos energéticos	kWh_t/kg_{CO_2}	C1: $q_{calcinador} / r_{CO_2,evi}$ C2: $q_{stripper} / r_{CO_2,evi}$
4	Captura	Requerimientos energéticos	kWh_t/t_{vidrio}	C1: $q_{calcinador}$ C2: $q_{stripper}$
5	PtG	Producción GNS	kg_{GNS}/t_{vidrio}	$r_{GNS,proceso} + r_{GNS,CaL}$
6	PtG	Volumen reactor	$m^3_{reactor}/t_{vidrio}$	$V_{CO_2,R1} + V_{H_2,R1} + V_{CH_4,R2} + V_{CO_2,R2} + V_{H_2,R2}$
7	Rankine	Generación eléctrica	kWh_e/t_{vidrio}	$e_{130turb} + e_{28turb} + e_{4Turb} - e_{130Bomb} - e_{28Bomb} - e_{4Bomb}$
8	PEM	Consumo electrolizador	kWh_e/t_{vidrio}	$42.3 * \dot{m}_{H_2}$
9	Operación	Consumo neto	kWh_e/t_{vidrio}	$e_{PEM} + e_{equipo} - e_{ankine}$
10	Operación	Emisiones de CO ₂	kg_{CO_2}/t_{vidrio}	$r_{CO_2,rec} + r_{CO_2,extra,flue}$
11	Operación	CO ₂ vendido	kg_{CO_2}/t_{vidrio}	$r_{CO_2puro,extra}$
12	Operación	Penalización energética	MJ/kg_{CO_2}	$\Delta e_{cons} / r_{CO_2,evi}$
13	Económico	CAPEX	M€	$C_{PEM} + C_{met} + C_{CaL} + C_{directo} + C_{indirecto} + C_{Rankine} + C_{oxy-retrofit}$
14	Económico	Ingresos	M€/año	$I_{CO_2,tax} + I_{CO_2,vend} + I_{O_2} + I_{GN}$
15	Económico	OPEX	M€/año	$O_{Elec} + O_{O\&M} + O_{cat} + O_{water} + O_{CaCO_3}$
16	Económico	Coste de reducción de CO ₂	€/t _{CO2}	$10^{6*} \frac{(\frac{CAPEX}{20} - Ingresos + OPEX)}{\dot{m}_{vidrio} \cdot r_{CO_2,evi}}$
17	Económico	Coste específico de implementación	€/t _{vidrio}	$10^{6*} \frac{(\frac{CAPEX}{20} - Ingresos + OPEX)}{\dot{m}_{vidrio}}$

Tabla 7 – Notación de los parámetros utilizados para calcular KPIs. Las variables específicas, indicadas por letra minúscula, están referidas a la unidad de masa de vidrio producido (u.m.v.)

Parámetro	Descripción	Unidades
C _{aminas}	CAPEX (planta de aminas)	M€
C _{CaL}	CAPEX (planta de <i>Calcium Looping</i>)	M€
C _{directo}	CAPEX (otros costes directos)	M€
C _{met}	CAPEX (metanador)	M€
C _{indirecto}	CAPEX (costes indirectos)	M€
C _{PEM}	CAPEX (electrolizador)	M€
C _{Rankine}	CAPEX (planta Rankine)	M€
C _{oxy-retrofit}	CAPEX (horno de oxidación)	M€
e _{4Bomb}	Electricidad específica consumida por la bomba a 4 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{4Turb}	Electricidad específica producida por la turbina a 4 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{28Bomb}	Electricidad específica consumida por la bomba a 28 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{28Turb}	Electricidad específica producida por la turbina a 28 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{130Bomb}	Electricidad específica consumida por la bomba a 130 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{130Turb}	Electricidad específica producida por la turbina a 130 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{equipo}	Electricidad específica consumida por equipo auxiliar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{PEM}	Electricidad específica consumida por electrolizador	kWh _e /t _{vidrio}
e _{rankine}	Electricidad específica producida en planta Rankine	kWh _e /t _{vidrio}
Δe _{cons}	Electricidad específica adicional consumida (respecto al Caso 0)	kWh _e /t _{vidrio}
I _{CO2,tax}	Ingreso (tasas de CO ₂ ahorradas)	M€/año
I _{CO2,vend}	Ingreso (CO ₂ puro vendido)	M€/año
I _{GN}	Ingreso (GN evitado)	M€/año
I _{O2}	Ingreso (O ₂ vendido)	M€/año
m _{vidrio}	Producción anual de vidrio	t _{vidrio} /año
n	Periodo de amortización del préstamo	año
O _{agua}	OPEX (agua)	M€/año
O _{CaCO3}	OPEX (caliza)	M€/año
O _{cat}	OPEX (catalizador)	M€/año
O _{Elec}	OPEX (electrolizador)	M€/año
O _{O&M}	OPEX (operación y mantenimiento)	M€/año
q _{Calcinador}	Energía térmica específica requerida en el calcinador	kWh _t /t _{vidrio}
q _{stripper}	Energía térmica específica requerida en el <i>stripper</i>	kWh _t /t _{vidrio}
r _{CO2,rec}	CO ₂ emitido en el horno de recocido por u.m.v	kgCO ₂ /t _{vidrio}
r _{CO2,evi}	Masa de CO ₂ evitado por u.m.v.	kgCO ₂ /t _{vidrio}
r _{CO2,extra,flue}	CO ₂ emitido en los gases de escape no capturados en Casos 1-2	kgCO ₂ /t _{vidrio}
r _{CO2,puro,extra}	CO ₂ puro no utilizado en Casos 3-4 por u.m.v	kgCO ₂ /t _{vidrio}
r _{H2}	H ₂ producido en el electrolizador u.m.v	kgH ₂ /t _{vidrio}
r _{GNS,CaL}	GNS requerido por el calcinador u.m.v	kg/t _{vidrio}
r _{GNS,proceso}	GNS requerido por la planta de vidrio u.m.v	kg/t _{vidrio}
V _{CH4}	Volumen específico de CH ₄ de entrada al calcinador	m ³ /t _{vidrio}
V _{CO2}	Volumen específico de CO ₂ de entrada al calcinador/absorbedor	m ³ /t _{vidrio}
V _{CO2,R1}	Volumen específico de CO ₂ de entrada al primer metanador	m ³ /t _{vidrio}
V _{CO2,R2}	Volumen específico de CO ₂ de entrada al segundo metanador	m ³ /t _{vidrio}
V _{flue}	Volumen específico de gases de escape de entrada al carbonatador	m ³ /t _{vidrio}
V _{H2,R1}	Volumen específico de H ₂ de entrada al primer metanador	m ³ /t _{vidrio}
V _{H2,R2}	Volumen específico de H ₂ de entrada al primer metanador	m ³ /t _{vidrio}
V _{O2}	Volumen específico de O ₂ de entrada al calcinador	m ³ /t _{vidrio}
V _{sólidos}	Volumen específico de sólidos recirculados en CaL	m ³ /t _{vidrio}

4. Resultados y discusión

Las integraciones propuestas se comparan usando los diferentes parámetros definidos en la sección anterior (Tabla 6). Es importante destacar que la mayor parte de ellos son definidos con respecto al Caso 0, que se toma como un caso de referencia (i.e. todos ellos salvo los KPIs 1-7, que no se pueden definir para el Caso 0, y los KPIs 10-11). Los KPIs técnicos se analizan en la Sección 4.1, mientras que los económicos se discuten en la Sección 4.2.

4.1. Comparativa técnica

Los KPIs 1-13 se presentan en la Tabla 8. Como se ha mencionado con anterioridad, los KPIs 1-4, 7 sólo se definen para los Casos 1-2. En primer lugar, los casos basados en captura (Casos 1-2) se comparan entre sí. Posteriormente, el procedimiento se repite para ambos casos de oxidación (Casos 3,4). Finalmente, se lleva a cabo una comparación global entre ambas estrategias.

Tabla 8 - Comparación de KPIs técnicos (C: Compra, PV: Autoconsumo fotovoltaico, WF: Autoconsumo eólico). Mejor caso resaltado en negrita

KPI	Descripción	Unidades	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
1	Volumen regenerador	m ³ /kgCO ₂	4.519	0.32	-	-
2	Volumen capturador	m ³ /kgCO ₂	12.85	3.55	-	-
3	Req. energéticos	kWh/kgCO ₂	0.726	1.13	-	-
4	Req. energéticos	kWh/t _{vidrio}	214.2	264.9	-	-
5	Producción GNS	kg _{SNG} /t _{vidrio}	115.3	87.45	88.84	76.09
6	Volumen metanador	m ³ _{reactor} /t _{vidrio}	387.4	300.5	315.1	261.2
7	Generación electricidad	kWh _e /t _{vidrio}	346.9	-	-	-
8	Consumo electrolizador	kWh _e /t _{vidrio}	2287	1809	1839	1574
9	Consumo eléctrico neto	kWh _e /t _{vidrio}	2194	2119	2085	1815
10	Emisiones de CO ₂	kgCO ₂ /t _{vidrio}	69.69	62.39	12.01	12.01
11	CO ₂ vendido	kgCO ₂ /t _{vidrio}	0	0	50.27	50.09
12	Penalización energética	MJ/kgCO ₂	C: 30.8 PV: 23.2 WF: 16.3	C: 28.7 PV: 21.6 WF: 15.2	C: 23.3 PV: 17.5 WF: 12.3	C: 19.9 PV: 15.0 WF: 10.6

El Caso 2 se beneficia de un esquema de operación más compacto (KPIs 1 y 2), siendo ambos reactores marcadamente más pequeños que en el Caso 1. Por otro lado, los requerimientos energéticos asociados a la regeneración del sorbente son mayores que en el Caso 1 (KPIs 3 y 4). El caso basado en aminas se ve favorecido por un menor consumo de GNS (KPI 5), ya que puede utilizar calor residual por ser un proceso de baja temperatura.

La Figura 8 plasma las emisiones de CO₂ y el consumo de GNS (izquierda), y el consumo eléctrico y la penalización energética (derecha). El consumo eléctrico se debe principalmente al electrolizador (KPI 9), responsable de la producción del hidrógeno verde a metanizar. Por lo tanto, los casos con poca producción de GNS se benefician de bajos consumos eléctricos. El Caso 2 es también técnicamente más sencillo, dado que no incluye la planta de potencia. En el KPI 7 se puede observar que la electricidad generada en dicha planta en el Caso 1, cubriendo el 14% del consumo eléctrico bruto, no es suficiente para compensar el consumo eléctrico adicional requerido para la producción del GNS necesario para operar el calcinador, teniendo por lo tanto un consumo eléctrico neto mayor que el Caso 2. Las emisiones de CO₂ (KPI 10) son muy similares en ambos casos, con pequeñas variaciones debidas a las diferentes composiciones de la corriente de CO₂ capturada. Estas variaciones favorecen al Caso 2, con unas emisiones ligeramente menores. Debido al menor consumo eléctrico y a la mayor reducción en emisiones, el Caso 2 tiene también una menor penalización energética (KPI 12). Teniendo todo esto en cuenta, se puede concluir que el Caso 2 es claramente una mejor opción que el Caso 1 desde un punto de vista técnico.

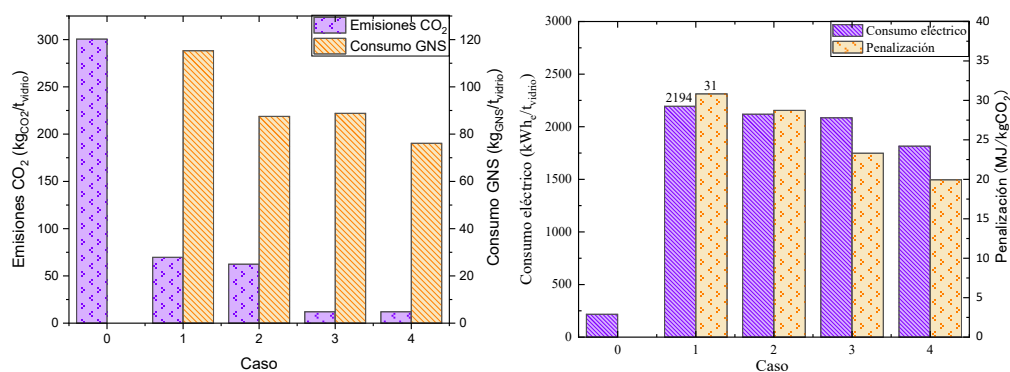


Figura 8 -Izquierda: Consumo de gas natural sintético (kg_{GNS}/t_{vidrio}) y emisiones de CO₂ (kgCO₂/t_{vidrio}). Derecha: Consumo eléctrico neto (kWh_e/t_{vidrio}) y penalización energética para escenario de compra de electricidad (MJ/kgCO₂)

Los Casos 3-4 incluyen hornos de oxidcombustión, eliminando la necesidad de una etapa de captura. El Caso 4 requiere menos energía térmica en los hornos que el Caso 3, gracias a la atmósfera 100% oxígeno, resultando en una mayor eficiencia energética. Todo esto resulta a su vez en un menor consumo de GNS (KPI 5) y por lo tanto en un menor reactor de metanación (KPI 6). Como ya se ha mencionado, esto provoca que el electrolizador (KPI 8) sea también más pequeño, reduciendo el consumo eléctrico neto (KPI 9) para el Caso 4. Ambos casos presentan las mismas emisiones de CO₂, correspondientes a las emisiones del horno de recocido, que no se modifica con respecto a la planta de referencia en ninguna integración. Por lo tanto, el Caso 4 presenta una penalización energética menor (KPI 12). Parte del CO₂ debe abandonar el sistema, teniendo que ser posteriormente almacenado, tratado o vendido (KPI 11).

Comparando los 4 conceptos, los resultados técnicos se ordenan de esta forma: Caso 4 >> Caso 3 > Caso 2 >> Caso 1. Los mejores resultados se obtienen claramente con el uso de oxidcombustión pura en los hornos, mientras que los peores resultados se obtienen con el caso basado en CaL. El Caso 3 es algo mejor que el Caso 2, con un consumo eléctrico ligeramente inferior, menores emisiones de CO₂ y menor penalización energética. Como conclusión general, se puede decir que los casos de oxidcombustión dan mejores resultados que los casos con captura, gracias a una mayor eficiencia operacional (que resulta en menores consumos de GNS), y a un mayor potencial de reducción de CO₂ (que resulta en penalizaciones menores). El mayor potencial de reducción de emisiones se explica porque en los Casos 1-2 el gas de combustión sobrante que no accede a la captura, y que se descarga en el ambiente, contiene CO₂, que es emitido y contabilizado. Por el contrario, en los Casos 3-4 la corriente que sale del horno es CO₂ puro. Por lo tanto, la parte sobrante puede ser almacenada o utilizada para otros fines, no siendo emitido CO₂ a la atmósfera (aunque queda por resolver qué hacer con este CO₂). Para acabar, los Casos 3-4 son más sencillos técnicamente, no siendo necesaria la etapa de captura, ni incluso una planta de potencia.

A pesar de las diferencias, los 4 casos presentan grandes reducciones en las emisiones del CO₂ (77-96%) y del consumo de gas natural fósil (95%). La comparación de la penalización energética con otras industrias intensivas en energía es complicada, dado que la mayor parte de los estudios publicados sólo tiene en cuenta la penalización energética de la planta de captura, no incluyendo el electrolizador. Perpiñán et al. [23] propusieron un esquema PtG con oxidcombustión y recirculación de gas en la industria siderúrgica de alto horno, obteniendo una penalización energética de alrededor de 18 MJ/kgCO₂ para toda la planta. Considerando aquí el primer escenario de compra de electricidad a red, el Caso 4 es comparable. Si se consideran los esquemas de autoconsumo, los 4 casos presentan penalizaciones similares o inferiores.

4.2. Comparativa económica

El análisis de viabilidad económica se soporta en los KPIs 13-17, definidos previamente en la sección 3.4. Los resultados correspondientes se muestran en la Tabla 9. Esta discusión se lleva a cabo desde dos puntos de vista diferentes (i) atendiendo a los diferentes escenarios (consumo de red, autoconsumo PV y autoconsumo WF) y (ii) comparando las integraciones propuestas en los 4 casos.

Tabla 9 - Resultados económicos (C: Compra, PV: Autoconsumo fotovoltaico, WF: Autoconsumo eólico). Mejor caso resaltado en negrita

KPI	Descripción	Unidades	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
13	CAPEX	M€/año	C: 35.4 PV: 57.6 WF: 82.8	C: 18.1 PV: 39.4 WF: 63.6	C: 15.3 PV: 36.2 WF: 60.0	C: 39.1 PV: 60.0 WF: 83.8
14	Ingresos	M€/año	9.42	9.57	8.06	8.06
15	OPEX	M€/año	C: 13.8 PV: 10.9 WF: 7.7	C: 12.8 PV: 9.9 WF: 6.7	C: 12.5 PV: 9.5 WF: 6.3	C: 12.5 PV: 8.5 WF: 5.3
16	Coste de reducción CO ₂	€/tCO ₂	C: 321 PV: 227 WF: 280	C: 209 PV: 114 WF: 210	C: 216 PV: 137 WF: 177	C: 223 PV: 144 WF: 226
17	Coste específico de implementación	€/tvidrio	C: 94.8 PV: 66.8 WF: 66.8	C: 61.6 PV: 33.5 WF: 62.0	C: 51.4 PV: 32.4 WF: 42.0	C: 45.4 PV: 29.2 WF: 46.6

Los escenarios de autoconsumo con producción eólica presentan el mayor CAPEX, lo que se refleja en el coste de reducción del CO₂ (KPI 16) y de implementación (KPI 17). El escenario PV se beneficia de un CAPEX comparativamente menor, ofreciendo los mejores resultados. El escenario WF tiene el mayor factor de capacidad (43 vs 25%), lo que resulta en un OPEX menor que en el escenario PV. Finalmente, los ingresos (KPI 14) son independientes de cómo se obtiene la electricidad, ya que están regidos principalmente por el CO₂ y el gas natural evitado.

Comparando las diferentes integraciones, cada una tiene sus ventajas y sus desventajas. Los ingresos son alrededor de un 20% mayores en los Casos 1-2, gracias a la venta del exceso de O₂ co-producido en el electrolizador. Sin embargo, el OPEX más elevado se da en el Caso 1, debido al mayor consumo eléctrico. El Caso 3 es el que menor inversión requiere. Comparado con los Casos 1-2, no requiere una planta de captura de CO₂ (o una planta Rankine en el Caso 1), y comparado con el Caso 4, no requiere un nuevo horno de oxidación. El Caso 3 presenta el OPEX más bajo, dado que su consumo energético es el menor.

Teniendo todo esto en cuenta, y centrando la atención en el coste de reducción del CO₂ y el coste específico de implementación, es claro que el peor caso es el Caso 1. Sin embargo, llama la atención que el Caso 2 es comparable con los casos de oxidación, presentando el menor coste específico por tonelada de CO₂ evitada para una planta de 250 t/día, mientras que el Caso 4 presenta el menor coste específico por tonelada de vidrio. Para obtener conclusiones más claras, se estudia la influencia del tamaño de la planta en los costes de reducción y de implementación (Figura 9). El escenario económico elegido es el de autoconsumo PV, ofreciendo los menores costes en ambos indicadores.

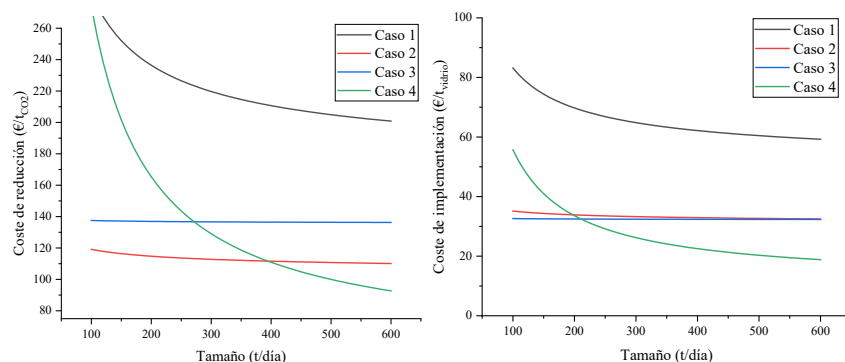


Figura 9 - Análisis de sensibilidad relativo al tamaño de planta respecto a coste de reducción de CO₂ (izda) y coste específico de implementación (dcha). Escenario de autoconsumo PV

Cuando el tamaño de planta aumenta, el Caso 4 se ve claramente favorecido en ambos KPIs. Los Casos 2 y 3 son comparables, especialmente en los costes específicos de implementación. Es importante mencionar también que ambos casos son prácticamente insensibles a variaciones de tamaño, dado que el principal elemento a incluir, el electrolizador, está formado por stacks, por lo que se puede considerar que el coste y el consumo tienen una dependencia lineal con el tamaño. En cambio, otros equipos adicionales como la planta Rankine en el Caso 1 o el horno de oxidación en el Caso 4 requieren de una inversión inicial independiente del tamaño de la planta, beneficiándose los casos correspondientes de la economía de escala. La inversión requerida para las plantas de captura en los Casos 1-2 es comparativamente baja, no apreciándose su efecto.

Atendiendo a estos resultados, el Caso 4 con autoconsumo se puede considerar el más adecuado. Se profundiza en su estudio con dos análisis de sensibilidad adicionales relativos a los precios de los derechos de emisión de CO₂, de la electricidad y del gas natural, en relación con el *payback* de la integración. Los *paybacks* mayores a 20 años se consideran en este análisis como no rentables. Por un lado, se han estudiado futuros escenarios variando el precio de la electricidad y de la emisión de CO₂ (Figura 10). El análisis considera un rango de 0 a 100 €/MWh para la electricidad, lo que incluye los precios actuales para usuarios industriales. De forma similar, las tasas de emisión del CO₂ se varían de 0 a 400 €/tCO₂ [63]. Bajo un escenario de electricidad completamente subsidiada, se requeriría una tasa mínima de 40 €/tCO₂ para alcanzar la rentabilidad. Otros escenarios futuros plausibles pueden ser unos precios de 60 €/MWh de electricidad y 220 €/tCO₂ (punto A) o un precio de 24 €/MWh y 100 €/tCO₂, valores que no están alejados de la realidad. En lo que respecta a la tasa de CO₂, ha subido de 24.5 €/tCO₂ en 2019 a 83 €/tCO₂ en 2023, alcanzando incluso 105 €/tCO₂ en Marzo de 2023. Además, Streffer et al. [63] han sugerido que los precios a las emisiones de CO₂ van a seguir subiendo en las próximas décadas, pudiendo alcanzar 129 €/tCO₂ en 2050, y entre 384 €/tCO₂ y 907 €/tCO₂ en 2100. En lo que respecta a los precios de la electricidad, se espera que estos decrezcan gracias a la expansión de las energías renovables [64], [65].

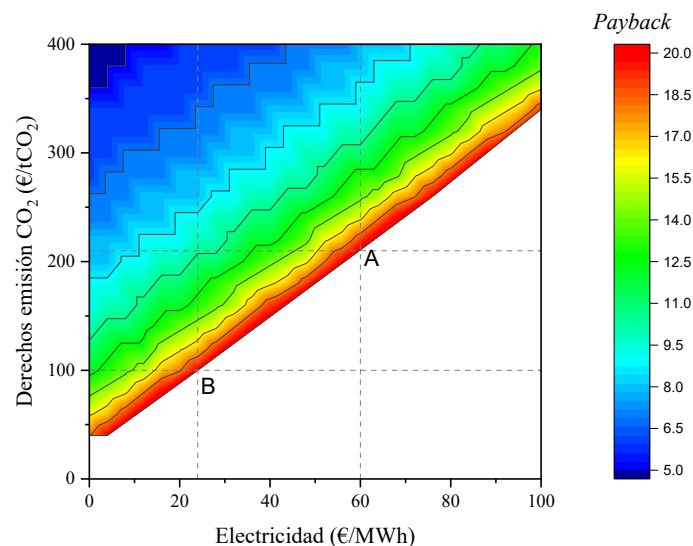


Figura 10 - Análisis de sensibilidad de payback con respecto a tasa de CO₂ y a precio de electricidad. Caso 4 con escenario PV

Por otro lado, se estudia también la rentabilidad cuando los precios de la electricidad y del gas natural varían (Figura 11). El rango para los precios de la electricidad se mantiene en el valor de referencia, mientras que el rango del gas natural varía entre 0 y 200 c€/kg_{GN}, rango que incluye el precio actual. No existen escenarios viables por debajo de 60 c€/kg_{GN}. Considerando los costes de generación solar (51 €/MWh, punto C) y eólica (35 €/MWh, punto D), se requerirían precios de 120 y 100 c€/kg para conseguir rentabilidad, respectivamente. Debido a las circunstancias geopolíticas actuales, como el conflicto entre Rusia y Ucrania, el precio del gas ha aumentado. No sólo eso, sino que los mercados europeos son más sensibles a este conflicto en comparación con otros y no sólo se ven afectados los precios de la energía, sino en general el IPC. Por lo tanto, los conceptos PtM propuestos aquí, basados en el uso de GNS ofrecen una posibilidad de reducir la dependencia externa en el gas natural fósil.

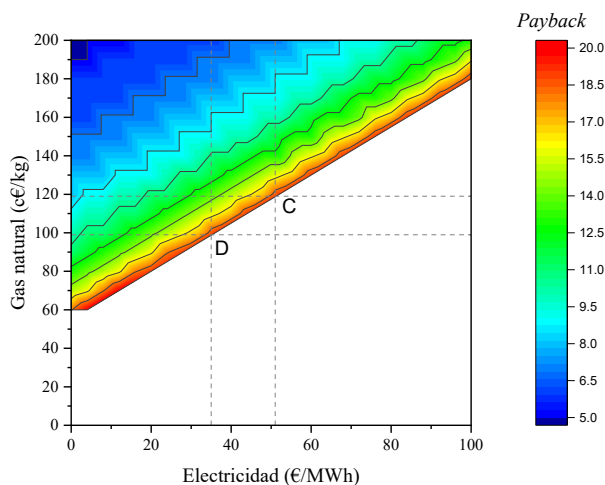


Figura 11 - Análisis de sensibilidad de payback con respecto a precio de gas natural y a precio de electricidad. Caso 4 con escenario PV

5. Conclusiones y trabajo futuro

5.1. Conclusiones

El presente trabajo compara cuatro integraciones *Power-to-Gas* distintas en la industria del vidrio, simuladas en Aspen Plus. El gas natural fósil se sustituye por gas natural sintético (GNS), producido dentro de los límites de la industria en un reactor de metanación, formando un ciclo cerrado para el carbono. Esto se consigue combinando hidrógeno verde producido en un electrolizador PEM con una corriente de CO₂. Los Casos 1 y 2 están basados en la captura de CO₂ en el horno de vidrio, bien sea con tecnología de *Calcium Looping* (CaL) en el Caso 1 o con lavado con aminas en el Caso 2. Los Casos 3 y 4 utilizan oxidación, operando respectivamente con una atmósfera O₂-CO₂ o con oxígeno puro.

La integración basada en el CaL aprovecha las sinergias existentes en una planta de producción de vidrio. La purga del CaL, formada por CaO, se usa como sustituto del CaCO₃ introducido como materia prima, y los calores residuales del carbonatador y de la planta de metanación se recuperan en una planta de potencia de Rankine para reducir la demanda de electricidad. La integración con aminas no aprovecha estas sinergias, pero no requiere producción adicional de GNS para alimentar la planta de captura.

Mientras tanto, la necesidad de una planta de captura se evita mediante la oxidación, dado que lo que se obtiene una corriente de CO₂ + agua. El O₂ requerido se obtiene como co-producto del electrolizador, necesario para producir H₂ para el metanador. El Caso 3 ofrece una solución rápida para las plantas ya existentes que busquen reducir sus emisiones sin cambiar el horno, mientras que el Caso 4 representa una mejor solución desde un punto de vista técnico.

Los casos se comparan desde un punto de vista tecno-económico, en el que se han considerado tres escenarios económicos: compra de electricidad de red, autoconsumo con una planta fotovoltaica, autoconsumo con energía eólica.

Los resultados técnicos se ordenan según este orden: Caso 4 > Caso 3 > Caso 2 > Caso 1. En todos los casos se obtiene una reducción del 95% en el consumo de gas natural fósil, mientras que los Casos 3 y 4 presentan una reducción de emisiones del CO₂ del 96% comparado con un 77% en el Caso 1 y un 79% en el Caso 2. Todas estas grandes reducciones conllevan un alto consumo eléctrico, principalmente debido a las necesidades del electrolizador, y una penalización económica importante. En el mejor caso se requieren 1574 kW_e/t_{vidrio} en el Caso 4 para producir el gas natural sintético requerido, lo que supone multiplicar por 7 el actual consumo.

Los resultados económicos dependen del origen de la electricidad. Bajo el escenario económico actual, ninguna de las integraciones es rentable, principalmente debido al consumo del electrolizador. Todos los casos se benefician del autoconsumo. Los escenarios basados en fotovoltaica presentan los menores costes de reducción de CO₂ y de implementación, gracias a una menor inversión en comparación con el caso de eólica, compensando un menor factor de capacidad.

Los Casos 2-4 presentan resultados económicos comparables para un tamaño de planta de 250 t/día. Considerando un escenario con producción fotovoltaica, el cual se ha considerado el más favorable, el Caso 2 presenta el menor coste de reducción (114 €/t_{CO2}), mientras que el Caso 4 presenta el menor coste de implementación (29.2 €/t_{CO2}). Sin embargo, el Caso 4 presenta menores costes en ambos indicadores cuando el tamaño de planta aumenta.

Se concluye, por tanto, que el Caso 4 con producción fotovoltaica es, de las posibilidades investigadas en este TFM, el caso más favorable. Considerando este caso, se han realizado estudios de sensibilidad para analizar la influencia de los precios de la electricidad, de los derechos de emisión de CO₂ y del gas natural. Considerando un precio de la electricidad de 60.3 €/MWh, se necesita una tasa de 220 €/t_{CO2} o un precio de 120 c€/kg_{GN} para alcanzar rentabilidad.

Si la electricidad se obtiene a coste de producción de energía eólica (35 €/MWh), se requieren 140 €/t_{CO2} o 100 c€/kg_{GN}. Considerando el esperable aumento en las tasas de los precios de CO₂ debido a las políticas de la UE, la reducción del precio de la electricidad debido a la expansión de las energías renovables, y el aumento del precio del gas natural debido a su naturaleza no renovable y a posibles acontecimientos geopolíticos, el concepto propuesto puede presentar rentabilidad a medio plazo.

Como resumen final, el *Power-to-Gas* es un concepto prometedor para la reducción de las emisiones de CO₂ en la industria del vidrio, ayudando también a reducir su dependencia respecto al gas natural fósil procedente de terceros países. Se puede combinar el uso de oxidación y autogeneración eléctrica renovable para reducir el consumo energético externo de la planta, ofreciendo escenarios económicos interesantes.

5.2. Trabajo futuro

Dado el elevado coste de la producción del hidrógeno electrolítico, se podría barajar el estudio de otros combustibles alternativos. Tal y como se ha mencionado en la introducción de este trabajo, existen otras posibilidades, como el uso de biogás o gas de síntesis de forma directa en los hornos de fusión y refinado. Otra posibilidad relacionada es el uso de biomasa, la cual se puede pirolizar o gasificar y usar sus diferentes fases como combustible, bien directamente, o bien con procesos intermedios. En todos estos casos sería necesario realizar el estudio de la cadena de suministro asociada, de la disponibilidad de los mismos, y en el caso de la biomasa, asegurar su sostenibilidad.

Referencias

- [1] The Paris Agreement | UNFCCC. 2015. <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
- [2] J. Schlemme, M. Schimmel, C. Achteik, Energiewende in der Industrie Potenziale und Wechselwirkungen mit dem Energiesektor Branchensteckbrief der Eisen-und Stahlindustrie Bericht an: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, 2020.
- [3] M. Zier, P. Stenzel, L. Kotzur, D. Stolten, A review of decarbonization options for the glass industry, *Energy Conversion and Management: X* 10 (2021) 100083. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100083>.
- [4] A. Atmaca, Detailed assessment of specific exergetic costing, energy consumption, and environmental impacts of a rotary kiln in cement industry, *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2023) 40260–40282. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24882-w>.
- [5] G. Bruni, A. De Santis, C. Herce, L. Leto, C. Martini, F. Martini, M. Salvio, F.A. Tocchetti, C. Toro, From energy audit to energy performance indicators (Enpi): A methodology to characterize productive sectors. the italian cement industry case study, *Energies (Basel)* 14 (2021) 8436. <https://doi.org/10.3390/en14248436>.
- [6] L. Miserocchi, A. Franco, D. Testi, Status and prospects of energy efficiency in the glass industry: Measuring, assessing and improving energy performance, *Energy Conversion and Management: X* 24 (2024) 100720. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100720>.
- [7] C.D. Westbroek, J. Bitting, M. Craglia, J.M.C. Azevedo, J.M. Cullen, Global material flow analysis of glass: From raw materials to end of life, *J Ind Ecol* 25 (2021) 333–343. <https://doi.org/10.1111/jiec.13112>.
- [8] W. Luknongbu, K. Assawamartbunlue, Specific Energy Consumption of Container and Tableware Glass Manufacture Industry, *Chem Eng Trans* 88 (2021) 991–996. <https://doi.org/10.3303/CET2188165>.
- [9] M. Zier, N. Pflugrad, P. Stenzel, L. Kotzur, D. Stolten, Industrial decarbonization pathways: The example of the German glass industry, *Energy Conversion and Management: X* 17 (2023) 100336. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100336>.
- [10] I. Papadogeorgos, K.M. Schure, Decarbonisation options for the dutch container and tableware glass industry. Manufacturing Industry Decarbonisation Data Exchange Network PBL-ECN part of TNO | 2-A MIDDEN report, 2019. www.pbl.nl/en.
- [11] GlassOnline. <https://www.glassonline.com/ardagh-glass-builds-breakthrough-nextgen-furnace-in-germany/> (Accessed Dic. 2024).
- [12] European Commission 2022. <https://energy.ec.europa.eu/indexes>. (Accessed Jan 2024).
- [13] C. Barón, J. Perpiñán, M. Bailera, B. Peña, Techno-economic assessment of glassmaking decarbonization through integration of calcium looping carbon capture and power-to-gas technologies, *Sustain Prod Consum* 41 (2023) 121–133. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.07.029>.
- [14] D.D. Furszyfer Del Rio, B.K. Sovacool, A.M. Foley, S. Griffiths, M. Bazilian, J. Kim, D. Rooney, Decarbonizing the glass industry: A critical and systematic review of developments, sociotechnical systems and policy options, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 155 (2022) 111885. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111885>.
- [15] R. Conradt, Prospects and physical limits of processes and technologies in glass melting, *Journal of Asian Ceramic Societies* 7 (2019) 377–396. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1656360>.
- [16] Eurotherm. <https://www.eurotherm.com/glass-manufacture/the-efficient-future-for-the-glass-industry-is-all-electric/> (Accessed Dic 2024).
- [17] HyGlass | IN4climate.NRW“. <https://www.in4climate.nrw/best-practice/2020/> “hyglass/ (accessed Nov. 06, 2020).
- [18] NSG to test hydrogen fuel for glassmaking at St Helens site“, Glass International. “<https://www.glass-international.com/news/nsg-to-use-hydrogen-fuel-for-glassmaking-at-st-helens-site> (accessed Nov. 06, 2020).

- [19] Kopernikus Projekte: Kopernikus-Projekt: P2X. <https://www.kopernikus-projekte.de/projekte/p2x> (accessed Nov. 06, 2020).
- [20] S. Gärtner, D. Rank, M. Heberl, M. Gaderer, B. Dawoud, A. Haumer, M. Sterner, Simulation and techno-economic analysis of a power-to-hydrogen process for oxyfuel glass melting, *Energies (Basel)* 14 (2021) 8603. <https://doi.org/10.3390/en14248603>.
- [21] S. Schwarz, G. Daurer, C. Gaber, M. Demuth, R. Prieler, C. Hochenauer, Experimental investigation of the combustion characteristics in oxy-fuel combustion of hydrogen-enriched natural gas on a semi-industrial scale, *Int J Hydrogen Energy* 49 (2024) 323–337. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.268>.
- [22] M. Fiehl, J. Leicher, A. Giese, K. Görner, B. Fleischmann, S. Spielmann, Biogas as a co-firing fuel in thermal processing industries: Implementation in a glass melting furnace, *Energy Procedia* 120 (2017) 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.221>.
- [23] J. Perpiñán, M. Bailera, B. Peña, L.M. Romeo, V. Eveloy, High oxygen and SNG injection in blast furnace ironmaking with Power to Gas integration and CO₂ recycling, *J Clean Prod* 405 (2023) 137001. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137001>.
- [24] D.G. Faria, M.M.O. Carvalho, M.R.V. Neto, E.C. de Paula, M. Cardoso, E.K. Vakkilainen, Integrating oxy-fuel combustion and power-to-gas in the cement industry: A process modeling and simulation study, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 114 (2022) 103602. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2022.103602>.
- [25] M.E.G. Ribeiro Domingos, D. Flórez-Orrego, M.T. dos Santos, S. de Oliveira Junior, F. Maréchal, Process modeling and integration of hydrogen and synthetic natural gas production in a kraft pulp mill via black liquor gasification, *Renew Energy* 219 (2023) 119396. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119396>.
- [26] S. Gärtner, T. Marx-Schubach, M. Gaderer, G. Schmitz, M. Sterner, Techno-economic analysis of carbon dioxide separation for an innovative energy concept towards low-emission glass melting, *Energies (Basel)* 16 (2023) 2140. <https://doi.org/10.3390/en16052140>.
- [27] S. Gärtner, D. Rank, M. Heberl, M. Gaderer, M. Sterner, Integration of Power-To-Methane into Glass Melting Processes, in: *Proceedings of the International Renewable Energy Storage Conference (IRES 2022)*, 2023: pp. 147–161. https://doi.org/10.2991/978-94-6463-156-2_12.
- [28] J. Perpiñán, M. Bailera, B. Peña, L.M. Romeo, V. Eveloy, Technical and economic assessment of iron and steelmaking decarbonisation via power to gas and amine scrubbing, *Energy* 276 (2023) 127616. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127616>.
- [29] B. Caudle, S. Taniguchi, T.T.H. Nguyen, S. Kataoka, Integrating carbon capture and utilization into the glass industry: Economic analysis of emissions reduction through CO₂ mineralization, *J Clean Prod* 416 (2023) 137846. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137846>.
- [30] T. Shimizu, T. Hirama, H. Hosoda, K. Kitano, M. Inagaki, K. Tejima, A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes, *Chemical Engineering Research and Design* 77 (1999) 62–68. <https://doi.org/10.1205/026387699525882>.
- [31] S. Dong, H. Cheng, Y. Niu, Space numerical simulation of full oxygen combustion flame in glass melting furnace based on flue gas preheating, *Appl Therm Eng* 242 (2024) 122384. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2024.122384>.
- [32] Y. Qi, C. Wang, M. Zhang, L. Zhao, M. Wang, W. Zhang, X. Chen, P. Ge, Comparative analysis of combustion characteristics and economy between air assisted combustion and oxy-fuel combustion in glass furnaces, *Thermal Science and Engineering Progress* 53 (2024) 102699. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2024.102699>.
- [33] S. Paardekooper, Cost-curves for heating and cooling demand reduction in the built environment and industry. Heat Roadmap 2050: A low carbon heating and cooling strategy, n.d. www.heatroadmap.eu@HeatRoadmapEU.
- [34] B. Mayr, R. Prieler, M. Demuth, M. Potesser, C. Hochenauer, CFD and experimental analysis of a 115 kW natural gas fired lab-scale furnace under oxy-fuel and air-fuel conditions, *Fuel* 159 (2015) 864–875. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.051>.

- [35] J. Raič, C. Gaber, P. Wachter, M. Demuth, H. Gerhardter, M. Knoll, R. Prieler, C. Hochenauer, Validation of a coupled 3D CFD simulation model for an oxy-fuel cross-fired glass melting furnace with electric boosting, *Appl Therm Eng* 195 (2021) 117166. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117166>.
- [36] J. Raič, P. Wachter, P. Hödl, M. Demuth, C. Gaber, H. Gerhardter, R. Prieler, C. Hochenauer, CFD simulation aided glass quality and energy efficiency analysis of an oxy-fuel glass melting furnace with electric boosting, *Energy Conversion and Management: X* 15 (2022) 100252. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100252>.
- [37] M. Hujová, M. Vernerová, Influence of fining agents on glass melting: A review, part 1, *Ceramics - Silikaty* 61 (2017) 119–126. <https://doi.org/10.13168/cs.2017.0006>.
- [38] R. Beerkens, Analysis of elementary process steps in Industrial glass melting tanks - Some ideas on innovations in industrial glass melting, in: *Ceramics- Silikaty*, 2008: pp. 206–217.
- [39] J.L. Pellegrino, Energy and Environmental Profile of the U.S. Glass Industry. Energetics Incorporated Columbia, Maryland, and U.S. Department of Energy, Office of Industrial Technologies. Technical Report DOE/GO-102002-1590., 2002. <https://www.nrel.gov/docs/fy02osti/32135.pdf> (accessed May 8, 2023).
- [40] V. Subramani, A. Basile, T. Nejat Veziro, Energy: Number 83 Compendium of Hydrogen Energy Volume 1: Hydrogen Production and Purification. Woodhead Publishing Series. <http://store.elsevier.com/>, (2015).
- [41] J.C. Abanades, Calcium looping for CO₂ capture in combustion systems, in: *Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification*, Elsevier Ltd., 2013: pp. 931–970. <https://doi.org/10.1533/9780857098801.4.931>.
- [42] G. Manzolini, A. Giuffrida, P.D. Cobden, H.A.J. van Dijk, F. Ruggeri, F. Consonni, Techno-economic assessment of SEWGS technology when applied to integrated steel-plant for CO₂ emission mitigation, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 94 (2020) 102935. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102935>.
- [43] T.M. Gür, Carbon Dioxide Emissions, Capture, Storage and Utilization: Review of Materials, Processes and Technologies, *Prog Energy Combust Sci* 89 (2022) 100965. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100965>.
- [44] A.I. Osman, M. Hefny, M.I.A. Abdel Maksoud, A.M. Elgarahy, D.W. Rooney, Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review, *Environ Chem Lett* 19 (2021) 797–849. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01133-3>.
- [45] H. Mikulčić, I.R. Skov, D.F. Dominković, S.R. Wan Alwi, Z.A. Manan, R. Tan, N. Duić, S.N. Hidayah Mohamad, X. Wang, Flexible Carbon Capture and Utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO₂, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 114 (2019) 109338. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109338>.
- [46] Aspen Technology Inc. Aspen physical property methods - Reference Manual. 2019..
- [47] C. Madivate, Calculation of the theoretical energy requirement for melting, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (2005) 3300–3306. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02771.x>.
- [48] <https://nelhydrogen.com/> (accessed Mar. 02, 2022).
- [49] Izumiya K, Shimada I, Methane producing technology from CO₂ for carbon recycling 2021:34–5., in: *The First Symposium on Carbon Ultimate Utilization Technologies for the Global Environment, CUUTE-1*, 2021: pp. 34–35.
- [50] S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr, Review on methanation – From fundamentals to current projects, *Fuel* 166 (2016) 276–296. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.10.111>.
- [51] A. Sánchez-Biezma, J. Paniagua, L. Diaz, M. Lorenzo, J. Alvarez, D. Martínez, B. Arias, M.E. Diego, J.C. Abanades, Testing postcombustion CO₂ capture with CaO in a 1.7 MW_t pilot facility, in: *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2013: pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.078>.
- [52] C. Ortiz, J.M. Valverde, R. Chacartegui, M. Benítez-Guerrero, A. Perejón, L.M. Romeo, The oxy-CaL process: A novel CO₂ capture system by integrating partial oxy-combustion

- with the calcium-looping process, *Appl Energy* 196 (2017) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.120>.
- [53] S. Haran, A.B. Rao, R. Banerjee, Techno-economic analysis of a 660 MW_e supercritical coal power plant in India retrofitted with calcium looping (CaL) based CO₂ capture system, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 112 (2021) 103522. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103522>.
- [54] <https://tradingeconomics.com/spain/electricity-price> (Accessed Sep 2022).
- [55] M. Hurskainen, Industrial oxygen demand in Finland. Research report VTT-R- 06563-17. VTT Technical Research Center of Finland Ltd. <https://publications.vtt.fi/julkaisut/muut/2017/VTT-R-06563-17.pdf>.
- [56] <https://www.theice.com/products/197/EUA-Futures/data?marketId=7100229> (Accessed Sep 2022).
- [57] <https://tradingeconomics.com/commodity/natural-gas>.
- [58] C. Ortiz, J.M. Valverde, R. Chacartegui, L.A. Perez-Maqueda, P. Giménez, The calcium-looping (CaCO₃/CaO) process for thermochemical energy storage in concentrating solar power plants: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 113 (2019) 109252. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109252>.
- [59] A.L. Kohl, R.B. Nielsen, *Gas Purification*, Fifth Edition, 1997.
- [60] E. Smith, J. Morris, H. Kheshgi, G. Teletzke, H. Herzog, S. Paltsev, The Cost of CO₂ Transport and Storage in Global Integrated Assessment Modeling, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 109 (2021) 103367.
- [61] Núm, Disposición 19757 del BOE núm. 312 de 2010, 2010.
- [62] IRENA, Renewable Power Generation Costs in 2021., 2022. www.irena.org.
- [63] J. Strefler, E. Kriegler, N. Bauer, G. Luderer, R.C. Pietzcker, A. Giannousakis, O. Edenhofer, Alternative carbon price trajectories can avoid excessive carbon removal, *Nat Commun* 12 (2021) 2264. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22211-2>.
- [64] AEMO. <https://aemo.com.au/newsroom/media-release/renewables-drive-lower-prices-record-low-emissions>.
- [65] I. - International Energy Agency, *Electricity 2024 - Analysis and forecast to 2026*, 2024. www.iea.org.

Anexo A. Nomenclatura

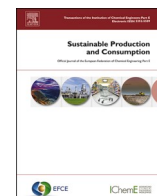
Abreviaturas

AEL	<i>Alkaline Electrolysis Cell</i>
CaL	<i>Calcium Looping</i>
CAPEX	<i>Capital Expenditure</i>
EU ETS	<i>European Union Emissions Trading System</i>
GHSV	<i>Gas Hourly Space Velocity</i>
GNS	<i>Gas Natural Sintético</i>
KPI	<i>Key Parameter indicator</i>
OPEX	<i>Operational Expenditure</i>
PEM	<i>Proton-exchange membrane</i>
PtH ₂	<i>Power-to-Hydrogen</i>
PtG	<i>Power-to-Gas</i>
PtM	<i>Power-to-Methane</i>
PV	<i>Photovoltaic</i>
SOEC	<i>Solid Oxide Electrolysis Cell</i>
u.m.v	<i>Unidad de masa de vidrio</i>
WF	<i>Wind Farm</i>

Alfabeto latino

C _{aminas}	CAPEX (planta de aminas)	M€
C _{CaL}	CAPEX (planta de Calcium Looping)	M€
C _{directo}	CAPEX (otros costes directos)	M€
C _{met}	CAPEX (metanador)	M€
C _{indirecto}	CAPEX (costes indirectos)	M€
C _{PEM}	CAPEX (electrolizador)	M€
C _{Rankine}	CAPEX (planta Rankine)	M€
C _{oxy-retrofit}	CAPEX (horno de oxicombustión)	M€
e _{4Bomb}	Electricidad específica consumida por la bomba a 4 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{4Turb}	Electricidad específica producida por la turbina a 4 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{28Bomb}	Electricidad específica consumida por la bomba a 28 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{28Turb}	Electricidad específica producida por la turbina a 28 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{130Bomb}	Electricidad específica consumida por la bomba a 130 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{130Turb}	Electricidad específica producida por la turbina a 130 bar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{equipo}	Electricidad específica consumida por equipo auxiliar	kWh _e /t _{vidrio}
e _{PEM}	Electricidad específica consumida por electrolizador	kWh _e /t _{vidrio}
e _{rankine}	Electricidad específica producida en planta Rankine	kWh _e /t _{vidrio}
Δe _{cons}	Electricidad específica adicional consumida (respecto al caso 0)	kWh _e /t _{vidrio}
I _{CO₂,tax}	Ingreso (tasas de CO ₂ ahorradas)	M€/año
I _{CO₂,vend}	Ingreso (CO ₂ puro vendido)	M€/año
I _{GN}	Ingreso (GN evitado)	M€/año
I _{O₂}	Ingreso (O ₂ vendido)	M€/año
m _{vidrio}	Producción anual de vidrio	t _{vidrio} /año
n	Periodo de amortización de préstamo	años
O _{agua}	OPEX (agua)	M€/año
O _{CaCO₃}	OPEX (caliza)	M€/año
O _{cat}	OPEX (catalizador)	M€/año
O _{Elec}	OPEX (electrolizador)	M€/año
O _{O&M}	OPEX (operación y mantenimiento)	M€/año
q _{Calcinador}	Energía térmica específica requerida en el calcinador	kWh _t /t _{vidrio}
q _{stripper}	Energía térmica específica requerida en el <i>stripper</i>	kWh _t /t _{vidrio}
r _{CO₂,rec}	CO ₂ emitido en el horno de recocido por u.m.v	kgCO ₂ /t _{vidrio}
r _{CO₂,evi}	Masa de CO ₂ evitado por u.m.v	kgCO ₂ /t _{vidrio}
r _{CO₂,extra,flue}	CO ₂ emitido en los gases de escape no capturados en Casos 1-2	kgCO ₂ /t _{vidrio}

$r_{CO_2,puro,extra}$	CO ₂ puro no utilizado en Casos 3-4 por u.m.v	kg_{CO_2}/t_{vidrio}
r_{H_2}	H ₂ producido en electrolizador por u.m.v	kg_{H_2}/t_{vidrio}
$r_{GNS,CaL}$	GNS requerido por calcinador por u.m.v	kg/t_{vidrio}
$r_{GNS,proceso}$	GNS requerido por planta de vidrio por u.m.v	kg/t_{vidrio}
$V_{catalizador}$	Volumen catalizador	m^3
V_{CH_4}	Flujo volumétrico de CH ₄ de entrada al calcinador	m^3/t_{vidrio}
V_{CO_2}	Flujo volumétrico de CO ₂ de entrada al calcinador/absorbedor	m^3/t_{vidrio}
$V_{CO_2,R1}$	Flujo volumétrico de CO ₂ de entrada al primer metanador	m^3/t_{vidrio}
$V_{CO_2,R2}$	Flujo volumétrico de CO ₂ de entrada al segundo metanador	m^3/t_{vidrio}
V_{flue}	Flujo volumétrico de gases de escape de entrada al carbonatador	m^3/t_{vidrio}
$V_{H_2,R1}$	Flujo volumétrico de H ₂ de entrada al primer metanador	m^3/t_{vidrio}
$V_{H_2,R2}$	Flujo volumétrico de H ₂ de entrada al primer metanador	m^3/t_{vidrio}
V_{gas}	Flujo gaseoso (metanador)	m^3/h
V_{O_2}	Flujo volumétrico de O ₂ a de entrada al calcinador	m^3/t_{vidrio}
$V_{sólidos}$	Flujo volumétrico de sólidos recirculados en CaL	m^3/t_{vidrio}



Techno-economic assessment of glassmaking decarbonization through integration of calcium looping carbon capture and power-to-gas technologies

Cristian Barón, Jorge Perpiñán, Manuel Bailera, Begoña Peña *

Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Universidad de Zaragoza, María de Luna 3, 50018 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Editor: Dr. José María Ponce-Ortega

Keywords:

Power-to-gas
Glass industry
Methanation
Carbon capture
Calcium looping
Decarbonization
Electrification

ABSTRACT

Glass industry involves high temperature melting processes mainly based on fossil fuel combustion so far. This paper proposes the integration of Power to Gas and carbon capture to reduce the CO₂ emissions, as well as the dependency on fossil fuels. Four novel concepts, modelled in Aspen Plus, are analyzed separately and compared with a conventional glass plant in terms of CO₂ reduction potential and energy and economic penalties. The economic scenarios of full electricity purchase and full self-production with a photovoltaic plant are compared. The reference case, also modelled in Aspen Plus, has been validated with bibliographic data, being deviations of the main parameters <6 %. The low-carbon alternatives take advantage of the synergies between the different technologies: Calcium Looping, methanation and glassmaking processes. The main results show great reductions in fossil natural gas consumption as well as in CO₂ emissions, specifically up to 95 % and 87 %, respectively. Furthermore, the different assessed low-carbon strategies may be combined to reach higher savings of CO₂ emissions, reducing economic penalties.

1. Introduction

Decarbonization of energy-intensive industries involving high-temperature processes is an overriding target to ensure an increase of the global average temperature below 1.5 °C compared to pre-industrial levels (The Paris Agreement, 2015). Among these industries, glass-making presents specific energy consumption (SEC) of 4–17 GJ/t_{glass} (Zier et al., 2021) with a global production of close to 130 million tons in 2020 (Furszyfer Del Rio et al., 2022), which represents one of the highest production volumes per capita worldwide. Glass industry is extremely diverse, being container and flat glass the most important sectors. Specifically, these end products account for 80 % of the global and European glass production, emitting around 81 MtCO₂ (Westbroek et al., 2021) and 18 MtCO₂ (Zier et al., 2021) per year, respectively.

Glassmaking involves five main processes: batch preparation, melting, forming, annealing and finishing. Melting stage is the most energy- and carbon-intensive, as the (minimum) theoretical energy requirement is established between 2.8 and 3.0 GJ/t_{glass} (Conradt, 2019) (for instance, SEC for melting soda-lime is 2.68 GJ/t_{glass} (Zier et al., 2021)). Melting process for container glass represents 75–85 % of total energy consumption and around 75 % of CO₂ emissions (Papadogeorgos

and Schure, 2019). The average energy consumption of container glass furnaces was estimated in 5150 MJ/t_{glass} (normalized to 50 % cullet and to the primary energy equivalent to oxygen production for oxy-fuel furnaces). The best furnace reached 3700–3800 MJ/t_{glass}, but batch pre-heating decreases energy consumption up to 3670 MJ/t_{glass} and all-electric furnaces up to 3100–3200 MJ/t_{glass} (Conradt, 2019).

Glass recycling (cullet) saves energy and emissions, as the chemical decomposition of carbonates is already complete. This results in direct savings (no-process related emissions and increase of 2.5–3.0 % energy efficiency for each 10%wt cullet) and indirect savings derived from the reduction of primary raw material which avoids the corresponding preparation processes, such as soda production (Zier et al., 2021). External cullet is mainly used in container and glass wool industries, with maximum cullet percentages between 70 % (white/flint) and 95 % (green) depending on the glass color, while typical levels for flat glass are around 25 % (Conradt, 2019).

According to these data, SEC and CO₂ emissions strongly depend on different factors, such as the kind and color of glass, melting technology and cullet fraction, but also on primary fuels. Chinese container glass industry strongly relies on coal (44.3 %), in contrast to U.S. and Europe which primarily base their production on natural gas (80 % and 90 %, respectively). In addition, EU-28 glass industry operates with higher

* Corresponding author.

E-mail addresses: cbaron@unizar.es (C. Barón), jorge.perpinan@unizar.es (J. Perpiñán), mbailera@unizar.es (M. Bailera), bpp@unizar.es (B. Peña).

<https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.07.029>

Received 12 April 2023; Received in revised form 27 July 2023; Accepted 29 July 2023

Available online 5 August 2023

2352-5509/© 2023 The Authors. Published by Elsevier Ltd on behalf of Institution of Chemical Engineers. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Nomenclature

AEL	alkaline water electrolysis
CAPEX	CAPital EXpenditures
CaL	calcium looping
EU ETS	European Emissions Trading System
GHSV	gas hourly space velocity
HP/IP/LP	high/medium/low pressure
KPI	key parameter indicator
NG	fossil natural gas
PtG	power to gas
PEM	polymer electrolyte membrane
PV	photovoltaic
SEC	specific energy consumption
OPEX	OPERational EXpenditures
RH	reheater
SH	superheater
SNG	synthetic natural gas
SOEC	solid oxide electrolysis cell
TCR	thermo-chemical heat recovery
cal	calciner of CaL
car	carbonator of CaL

cullet rates (65 %) than Chinese plants where the recycling is as low as 28 % (Zier et al., 2021). These differences are reflected in higher combustion-related emissions for China ($0.69 \text{ t}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{glass}}$) with respect to U.S. and Europe ($0.50 \text{ t}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{glass}}$ and $0.47 \text{ t}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{glass}}$, respectively) (Schmitz et al., 2011; Hu et al., 2018). An additional $0.15 \text{ t}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{glass}}$ from the dissociation of carbonates in raw materials should be added (Furszyfer Del Rio et al., 2022).

Waste heat recovery, process intensification and fuel substitution are other decarbonization options which have been investigated to a greater or lesser extent (Zier et al., 2021). The first block includes preheating of inlet gases, cullet or batch; heat to power and building heating. The second kind of measures aims to increase energy efficiency of the melting process, for instance, through enhanced burners or furnace designs, improvement of batch or advanced process control. These strategies are usually implemented in the European and U.S. industry, and therefore, the potential for global CO_2 reduction is limited (Conradt, 2019). Regarding fuel substitution, gaseous energy carriers, such as biogas, hydrogen or synthetic methane, or electric furnaces may be considered. All-electric melting technology is well established only at small scale (up to 250 t/h). Although some projects expect to reach higher capacities, the complex design and control of such furnaces, the low flexibility and short lifetimes are challenging and will require future research efforts to solve these drawbacks. Furthermore, the all-electric furnaces are not appropriate for high-quality glass where especially stable batch layer is needed, and the use of cullet is limited, reducing the possibility of recycling (Conradt, 2019). As for the direct use of hydrogen, the different combustion behavior results in higher adiabatic temperatures and changes in thermal radiation properties, being necessary further research about the effects on glass quality and the investment in process adaptation.

Carbon capture, utilization and storage technologies have not been explored from glass furnace gases. However, the current carbon uses involves a very small fraction of the CO_2 emitted ($<1\%$) and geological CO_2 storage exhibits important concerns related to available locations, security, economic viability and social acceptance (Dowell et al., 2017).

According to those arguments, the present work represents the first comprehensive study about the integration of Power to Gas technology in a glassmaking plant: CO_2 captured from the glass melting furnace reacts with green hydrogen to produce synthetic methane, which in turn is used in the melting process. Given the greater relevance of the

container industry ($>50\%$ of world production), the case study has focused on the container manufacturing process. The primary objectives of this research are to propose, model and assess from technical, economic and environmental point of view novel low-carbon concepts based in Power to Gas technology to significantly reduce the net emissions. After the State of the Art summarized in Section 2, the case studies and the methodology are presented in Section 3. Results and discussion is found in Section 4, while conclusions are gathered in Section 5.

2. Literature review

2.1. Decarbonization options

Research has addressed decarbonization of glassmaking industry from three different perspectives: energy efficiency, material recycling and fuel substitution (Table 1). The former includes waste heat recovery and process intensification. According to the literature (Rozendaal et al., 2017) only heat recovery is performed in practice from exhaust gases, because of operational problems related to fouling, unprofitability and lack of proximity between source of heat and possible uses. The heat recovery has been only implemented for batch and cullet preheating (see a full revision in (Zier et al., 2021)), reaching energy savings in the range of 10–20 %. Waste heat recovery has been also proposed for oxygen and natural gas preheating, but only theoretical studies are found (Kim et al., 2016). Power generation from waste heat would be also carried out through thermal cycles (Pili et al., 2020; Danieli et al., 2019), and thermoelectric generators, but this research lines are scarcely explored so far. Pili et al. (Pili et al., 2020) investigated from a general perspective the potential of Heat to Power by means of an Organic Rankine Cycle (ORC) in the glass industry, among others. The work considered mean values of temperature and three scenarios of recoverable heat obtaining promising results, but the detailed integration in a specific glass plant was not performed. Danieli et al. (2019) compared different heat recovery configurations based in Joule-Brayton cycles and ORC to exploit the energy content of flue gas of regenerative hollow glass furnaces. For a medium-size furnace (345 t/day) net power of 0.7–1.2 MW were obtained with payback about five years. In spite of the interest of these works to increase energy efficiency, the potential for CO_2 emissions reduction is very limited. Regarding process intensification, the optimization of furnace or burner design (Zier et al., 2021; Yu et al., 2014), and operation conditions (Tiozzo et al., 2017; Council GMI et al., 2004) efficiency, but economic costs may do such measures unprofitable and the potential as mitigation measure of carbon emissions is low.

In addition to the reuse of glass products and the eco-design, which

Table 1

Input data of the conventional container glass production plant (Papadogeorgos and Schure, 2019).

Variable	Units	Case 0
Raw material		
Silica Sand	$\text{kg}/\text{t}_{\text{glass}}$	191
Dolomite	$\text{kg}/\text{t}_{\text{glass}}$	34
Limestone	$\text{kg}/\text{t}_{\text{glass}}$	24
Sodium carbonate	$\text{kg}/\text{t}_{\text{glass}}$	57
Sodium sulphate	$\text{kg}/\text{t}_{\text{glass}}$	2
External cullet	$\text{kg}/\text{t}_{\text{glass}}$	744
Domestic cullet	$\text{kg}/\text{t}_{\text{glass}}$	111
Cullet ratios		
Rejected glass	$\text{kg}/\text{t}_{\text{glass}}$	22
Defective glass	$\text{kg}/\text{t}_{\text{glass}}$	89
Glass composition		
SiO_2	%wt	73.26
Na_2O	%wt	12.61
CaO	%wt	9.92
MgO	%wt	2.55

are beyond the scope of this revision, the increase of material efficiency is mainly focused on glass recycling, mixing cullet with raw material in the melting furnace. The benefits are the saving of 1.2 t of virging material per tonne of cullet and 60 % of CO₂ emissions in the glass-making process, as melting of cullet requires 70–75 % less energy (Furszyfer Del Rio et al., 2022). Despite glass may be 100 % recycled in theory, the mixing of different colours, contamination with non-glassy materials, restrictions imposed for quality reasons and limitations in the recycling infrastructure reduce the actual potential of glass recycling (see (Furszyfer Del Rio et al., 2022) for further discussion). Alternative materials based in biomass ash have been investigated by Deng and co-workers (Deng et al., 2023), but the fractions allowed are below 5 wt% and only for green container glass.

Regarding fuel substitution, it exhibits a very significant mitigation potential of CO₂ emissions. Fiehl et al. (Fiehl et al., 2017) presented the sole study about co-firing of biogas coming from agricultural residues in a full-size industrial glass melting furnace. No negative effects were observed in glass quality or refractory with 30 % energy share of biogas. Nevertheless, the limited availability and the variability in gas composition are important concerns that must be solved. The combustion of pulverized biomass is feasible from a theoretical point of view (Jonson et al., 2008), but the effects of calcium and other pollutant compounds must be clarified. On the contrary, hydrogen is a promising energy carrier which has been considered in different recent projects: HyGlass (HyGlass, 2020), HyNet (Morris, 2020) and Kopernikus P2X (Kopernikus, 2022). Gärtner et al. (Gärtner et al., 2021) simulated the integration of Power-to-H₂ in an oxyfuel melting furnace, obtaining reductions up to 60 % in specific carbon dioxide emissions with increase of 25 % in specific energy demand. Some attempts have been also done to develop an experimental facility operated with hydrogen (Flammattec, 2020) but there are many barriers for the deployment of hydrogen as direct fuel in melting furnaces, such as lower radiation heat transfer and lower volumetric energy content (Furszyfer Del Rio et al., 2022) which imply development of new hydrogen burners, retrofitting of existing facilities and further research to optimize the operation conditions.

2.2. Research gaps and novel contributions

Decarbonization of glass industry is a complex problem without unique solution. Carbon capture technologies and Power to Methane must be added to the picture shown in the literature review, as an alternative for CO₂ mitigation in current facilities without important changes in process and equipment. Only one study has been published to this respect (Gärtner et al., 2023), but the scope of the model is limited to the amine-based carbon capture.

To date, there is no comprehensive study about the integration of Power to Methane in the glass industry. In the present work, a holistic perspective is adopted to take advantage from the existing synergies between the involved technologies. The Aspen model integrates: glass industry, methanation system, Calcium-Looping (CaL) capture system, PEM electrolyzer and power plant. Four novel integrated concepts are analyzed from the technical and economic point of view to show separately the effect of each improvement measure on CO₂ reduction and economic penalty. These concepts have not been explored for the glass industry so far in literature. Furthermore, the assessment of synergies presented in this work between the glass melting process, methanation, carbon capture and oxy-combustion to effectively reduce CO₂ emissions is completely novel in literature.

3. Methods

The present work is focused on the container industry which represents 47 % of the total glass industry accounted for in the European Emissions Trading System (EU ETS) (Zier et al., 2021). Specifically, the most common melting technology based in fossil natural gas has been considered as base case. A novel Power-to-Gas (PtG) integration concept

is proposed to reduce gas natural consumption and CO₂ emissions, while the potential benefit of three variants is assessed to reduce energy penalty or raw material. For comparison purposes, the analysis has been performed in specific units (per ton of glass product, t_{glass}) and afterwards sized to net amounts for a glass plant of medium size (250 t_{glass} /day).

3.1. Case studies

3.1.1. Conventional Glass production process: base case

The base case study (Case 0) is represented in Fig. 1, considering the typical scheme of a conventional glass plant. The main processes of real container glassmaking are contemplated (Zier et al., 2021; Papadogeorgos and Schure, 2019): batch preparation, melting and fining, forming, annealing, surface treatment and inspection. The main energy consumption (fossil natural gas, NG) takes place in the high temperature processes that occur in the melting, fining and annealing stages. Additionally, electricity is consumed to a lesser extent in every analyzed process. Only direct CO₂ emissions, related to NG combustion, are represented in Fig. 1, since the electricity is considered generated from renewable resources. If this were not the case, the indirect emissions associated to electricity production should be accounted for in the global balance.

Batch preparation serves to properly mix the raw materials and the cullet (recycled glass). Raw material is a mixture of different compounds (glass formers, fluxing agents, stabilizers, colorant and fining agents), among which silica sand is the main component. The cullet glass comes both from glass that does not meet the quality requirements in fining or inspection stages (domestic cullet) and from specific recovery plants (external cullet). Usually, the resulting mixture is moistened with 2–4 wt % water to ensure homogeneity (Zier et al., 2021). Energy consumption of batch plants (electricity) represents about 4 % of total energy demand (Pellegrino, 2002).

The mixture is driven to the melting furnace which is continuously operated at high temperatures (between 1450 °C and 1600 °C) and is responsible for the main energy expenditure of the whole plant (75–85 %). The income solid material passes different phases, through which the solid particles are heated and melted, water is evaporated and different chemical reactions take place. Heat is transferred by thermal radiation from the NG flame to the above-installed burners and by convection from the molten material below. Besides natural convection, electrodes (electric boosting) and bubblers located at the bottom of the furnace generates forced recirculation movement. The essential reactions required to obtain the desired glass composition also occur in the melting furnace. The decomposition of the raw material (silica, soda ash, limestone and dolomite) to give rise to SiO₂, Na₂O, CaO and MgO liberates CO₂ and SO₂. The dissolved gases form bubbles that are removed at high temperature in the fining processes with help of fining agents, such as Na₂SO₄ (Hujová and Vernerová, 2017). In addition, the molten glass is purified and homogenized before leaving the forehearth (Pellegrino, 2002; Beerkens, 2008). In order to increase the thermal efficiency of the melting furnace, it is also equipped with a regenerative heat exchanger. Its purpose is to pre-heat the gases that enter the furnace using the enthalpy of the hot gases that leave the furnace. In this way, less energy is needed and CO₂ emissions and NG consumption are reduced.

The conditioned glass enters the forming machines to receive the proper container shape. The electricity consumption for glass blowing and air compression represents 5–6 % of the total energy. Some rejected glass is recycled to the melting stage. The post-formed glass that meets quality requirements is driven to the annealing stage, where internal stresses are removed, providing strength to cracks. Energy demand (NG and electricity) of this third furnace accounts for 4–5 % of the total energy consumption (Pellegrino, 2002). Afterwards, surface treatment, consisting in glass coating with organic compounds, gives proper physical (lubricity, further strength) and optical properties. Defects are

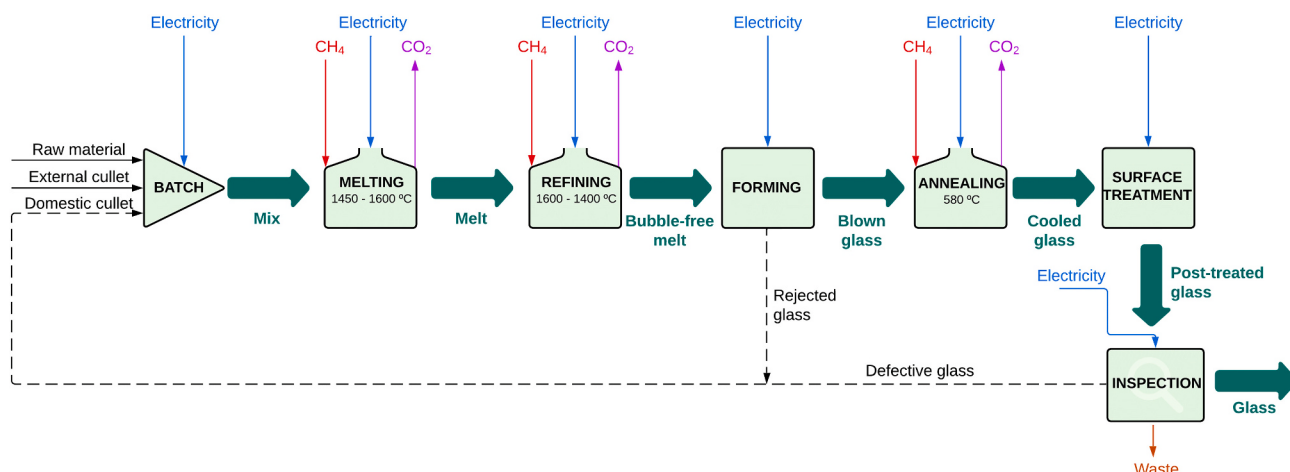


Fig. 1. Base case corresponding to a conventional glass plant (own elaboration).

detected in the final inspection stage, contributing to the domestic cullet.

3.1.2. Low-carbon concepts

The conventional glassmaking plant has been integrated with a PtG system in different configurations as it is shown in Fig. 2. Case 1 in solid line serves as the starting point for Cases 2–4. Each modification with respect to Case 1 is indicated in dashed lines: pink for Case 2, green for Case 3 and orange for Case 4. The main additional equipment consists of a PEM electrolyzer powered by renewable energy, a CaL carbon capture system and a catalytic methanation reactor. PEM technology has been selected instead of SOEC (solid oxide electrolysis cell) because of its current higher commercial development (TRL-7 vs. TR-5) and instead of AEL (alkaline) which exhibits less flexibility in load-following operation with renewable generation systems (Subramani et al., 2015). Despite amine scrubbing is well-established as capture technology in power plants (90–95 % capture ratio, and specific penalties of 2.9–6.5 MJ/kgCO₂ for MEA and 2.9–3.1 MJ/kgCO₂ for MDEA (Perpiñán et al., 2023)), Calcium Looping has been considered in the present work. The latter offers additional integration advantages with the glassmaking process, because spent lime can be reutilized (see Fig. 2).

In Case 1, synthetic natural gas (SNG) is produced in the methanation system by combining the captured CO₂ from the glassmaking process with the hydrogen from the electrolyzer. The methanation system is sized to produce enough SNG to cover the thermal necessities of both the melting furnace and the calciner of the CaL system, in such a way that carbon follows a closed loop. Likewise, the capture system receives the necessary flow of flue gas to capture the CO₂ required in methanation. The rest of the flue gas is cleaned before being emitted into the atmosphere, as in the conventional glass plant. Meanwhile, PEM electrolyzer is sized to cover the demanded hydrogen. The by-produced O₂ is used internally for oxy-combustion in the calciner. In the economic assessment, the excess O₂ is supposed to be sold to other industries. It is noteworthy that the consumed electricity is considered carbon-neutral.

In Case 2, some of the CaO purged in the CaL capture system replaces part of the raw material of the glassmaking process. The new amount of limestone is calculated in the model to obtain the same glass composition in the output of the melting furnace. This strategy involves some benefits, since the equivalent quantities of limestone (CaCO_3) do not have to be introduced and decomposed (strongly endothermic reaction). Specifically, the corresponding raw material, the related reaction energy and the direct process emissions are saved, reducing economic costs and

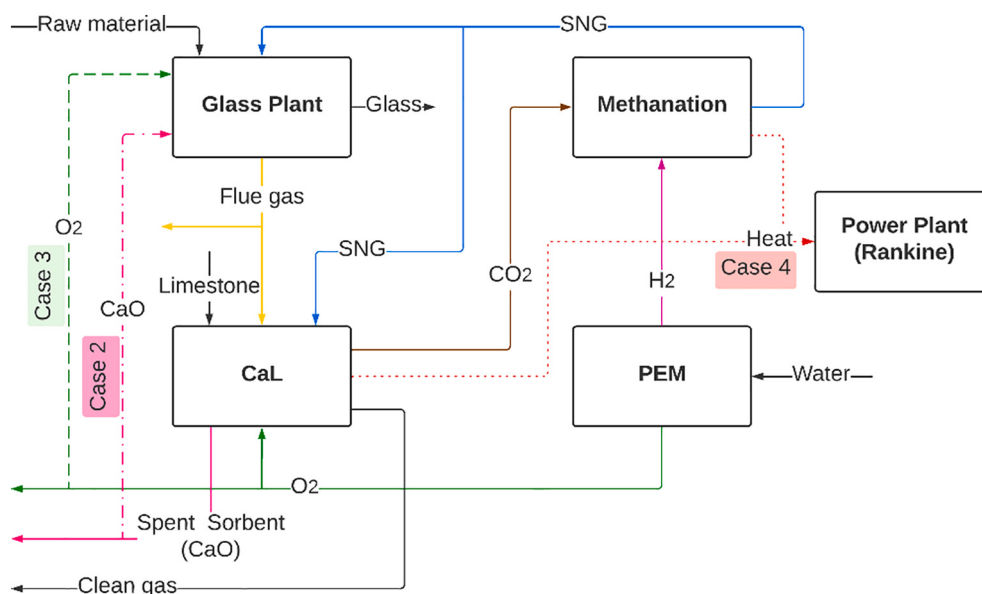


Fig. 2. The different analyzed low-carbon concepts: Case 1 includes the mass flows indicated in solid line, while the Cases 2–3 are represented in dashed lines (own elaboration).

environmental impacts. Furthermore, additional energy and indirect emissions, associated with the reduction of the thermal energy requirements (fossil NG consumption) in the melting process, are avoided for various reasons: (i) the purged CaO, which leaves the system at very high temperature (700 °C), serves to preheat the batch; (ii) the raw material flow decreases, as 1 kg of CaO is equivalent to 1.79 kg of CaCO₃; and (iii) the indirect emissions related to fuel combustion required for CaCO₃ decomposition are avoided.

In Case 3 the oxygen by-produced in the PEM electrolyzer is used for oxy-combustion in the fining and annealing furnaces, reducing natural gas consumption and CO₂ emissions. The electrolyzer is sized to produce the H₂ required in methanation, producing enough oxygen for that purpose. The oxy-combustion in the melting furnace is not considered in this work, since not enough oxygen is produced in the electrolyzer and the use of an air-separation unit would result in additional economic and energetic costs.

Finally, Case 4 pursues a reduction in the net electricity consumption, adding a Rankine Power plant in which waste heat is recovered from methanation and capture systems. The waste heats from glass-making process are not considered for electricity generation as they are used for pre-heating of batch, air or natural gas (Zier et al., 2021). Three turbines and 4 pressure levels have been included. A Pinch analysis is carried out to determine the optimal configuration of heat exchangers that have to be incorporated.

Regarding the economic analysis, two scenarios have been analyzed. In the first one, electricity is purchased from the grid, while in the second one a photovoltaic (PV) power station is included with the purpose of generating electricity for self-consumption.

3.2. Modelling procedure

The base case study (Case 0), representing a conventional container glass plant, as well as the low-carbon concepts (Cases 1–4), have been modelled and simulated in Aspen Plus v.11, under steady-state conditions. The modelling procedure is based on mass and energy balances applied to each process. The glassmaking plant model has been implemented using the PENG-ROB property method, the electrolyzer using ELECNRTL, the methanation reactor with SRK, the CaL system with SOLIDS and the Rankine Power Plant using PENG-ROB (Aspen, 2019). All the thermal and physical properties were provided by the Aspen Plus integrated database.

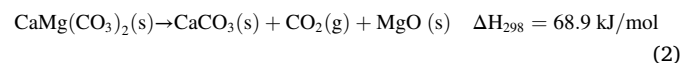
3.2.1. Glassmaking plant model

The stages represented in Fig. 1 have been implemented in the Aspen model for the conventional glass plant. The model is initially developed and validated with data from the literature. Specifically, for Case 0, electricity consumption and input mass flows of raw material and cullet ratios (Table 1) have been taken from bibliography (Papadogeorgos and Schure, 2019), while NG consumption is obtained from mass and energy balances. The external and domestic cullet composition is assumed to be identical to the final product. The composition of outlet glass is identical for Cases 0–4 and keeps constant from the melting furnace up to the plant exit after the inspection stage. It has to be noticed that only the main components (SiO₂, Na₂O, CaO and MgO) have been considered, as they roughly summarize 96 % of real content (Table 1) (Madivate, 1998).

After integration with the low-carbon technologies, certain inputs are adapted to keep constant the proper outputs in the different equipment. The mass flow of raw material is maintained in Cases 0–1 and 3–4. So, the quantity and composition of the flue gases in the melting furnace is the same for those cases (replacing NG by SNG leads to negligible differences). In Case 2, the limestone mass flow is reduced according to the CaO recirculation to obtain the same glass composition. Operating conditions in the melting furnace change due to the different input mass flows. However, outlet flue gas temperature after going through the regenerative heat exchanger has been considered the same as in Case 1.

In Case 3, the NG needed for oxy-combustion in the fining and the annealing furnaces is calculated assuming that the temperatures and the heat absorbed by the glass is the same than in Case 0. Finally, in Case 4 no changes are introduced, since the Rankine Power Plant works independently from the rest of the system.

Melting, fining and annealing furnaces have been modelled as stoichiometric reactors. The required thermal energy in those processes is provided by the complete combustion of either the fossil NG or the SNG generated in the methanation (94.77 % CH₄, 3.96 % H₂ and 1.27 % CO₂, LHV = 48,986 kJ/kg). The excess air is set to 10 % for the combustion in the three furnaces, as it is a typical value in the industry. The decomposition process reactions, Eqs. (1)–(4), are considered complete (100 % conversion) in the melting furnace. The temperatures of melting and fining furnaces have been set to 1500 °C. Typical temperature figures have been assumed for the regenerative heat exchanger. Air is preheated before melting furnace with the outlet flue gases, which reduce their temperature from 1500 °C to 850 °C. Atmospheric pressures have been considered in every stage.



Finally, the temperature after the forming process has been fixed at 500 °C, which offers a satisfactory validation regarding the energy expenditure of the annealing furnace.

Oxy-combustion in the fining and annealing furnaces of the SNG produced in the PtG system is considered in Case 3, reducing thermal losses and NO_x emissions derived from the presence of nitrogen. As other studies suggest (Kim et al., 2016), SNG is introduced at 450 °C while oxygen is introduced at 650 °C in this case. Combustion is considered complete and in stoichiometric conditions, with no oxygen dilution.

3.2.2. Calcium-Looping capture system

CaL technology is used to capture the CO₂ present in the flue gases that leave the melting furnace. The carbon capture model has been implemented according to the scheme shown in Fig. 3. The main equipment of the CaL system are the calciner and the carbonator, which have been modelled in Aspen Plus as stoichiometric reactors with 90 % (to CO₂) and 100 % conversion, respectively (Sánchez-Biezma et al., 2013; Ortiz et al., 2017). The operation parameters, such as mass ratios and temperatures assumed for modelling are gathered in Table 2.

The exothermic carbonation reaction takes place in the carbonator: the CO₂ contained in the flue gas stream coming from the glass melting furnace reacts with the CaO to produce CaCO₃. The resulting limestone (CaCO₃) is driven to the calciner to release a CO₂-rich stream. The endothermic decomposition of CaCO₃ regenerates the CaO and liberates the CO₂ (ΔH_{298K} = 177.9 kJ/mol). The required thermal energy is provided by the oxy-combustion of a part SNG produced in the PtG system. A CO₂ recirculation loop at the exit of the calciner prevents the appearance of hot spots at the entrance that could damage the process. The amount of CO₂ recirculated is set to obtain 21 % O₂ at the entrance of the calciner, emulating air conditions. Oxygen is introduced in stoichiometric quantities and complete combustion is considered. Since this carbon dioxide is already at 950 °C, no additional preheating has been considered for oxygen or fuel.

Gases, primarily CO₂ and steam, are separated through a cyclone model from the pure CaO stream that heads back to the carbonator. A flash separator has been included before compressing the exiting CO₂ stream in order to condense the remaining water.

A sorbent purge is usually included to prevent excessive amounts of sintered CaO, formed because of the high temperatures, which reduces

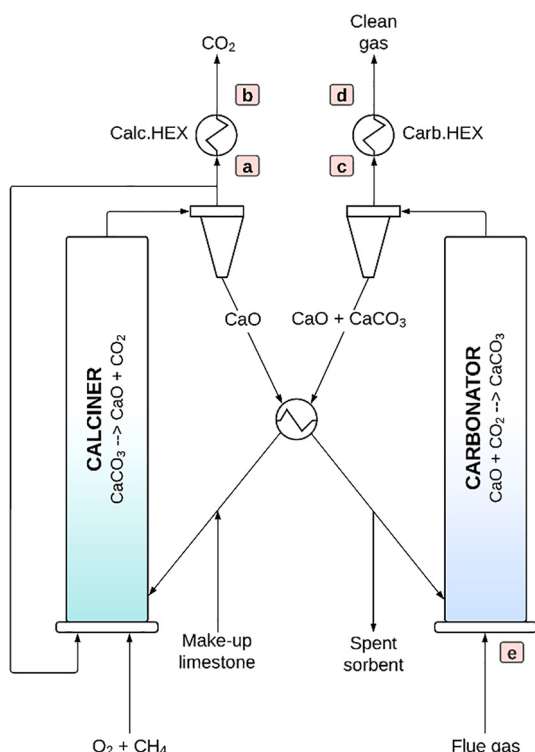


Fig. 3. CaL system scheme.

Table 2

Input data of CaL system (Domínguez, 2018).

Variable	Units	Case 1
Ratios		
Introduced limestone/introduced CO ₂	mol _{CaCO3} /mol _{CO2}	0.05
Recirculated CaO/introduced CO ₂	mol _{CaO} /mol _{CO2}	10
Purged CaO (Pascual et al., 2021)	%	4
Streams		
Calciner Exit (a)	°C	950
CO ₂ Exit (b)	°C	50
Carbonator Exit (c)	°C	650
Clean Gas Exit (d)	°C	90
Carbonator Entry (e)	°C	700

the efficiency of the CaL system. The CaO purge has been modelled as a separator in Aspen Plus which is located before the entrance of the carbonator, with the purpose of easing the CaO transport to the melting furnace in Case 2.

In order to improve the thermal efficiency of the process, heat exchangers have been included at the exit of each reactor. Those heat exchangers offer the possibility of using their residual heats as a way of achieving different purposes. For instance, they have been used to heat some water streams in the Rankine Power Plant considered in Case 4. Additionally, a solid-particle heat exchanger preheats the limestone before entering the calciner, recovering the thermal energy of the CaO from the exit (Table 2, notation of streams is referred to Fig. 3).

3.2.3. Power-to-gas system

The PEM electrolyzer produces hydrogen (0.002 % O₂) and oxygen (0.02 % H₂) operating at 1.5 bar and 80 °C, with 3.8 kWh_e/Nm³_{H2} energy consumption (NEL Electrolysers, 2022). The water enters at ambient conditions (25 °C and 1 atm). Thermal losses are assumed negligible.

The methanation system (Fig. 4) consists of two isothermal fixed-bed reactors, reaching higher yields than for adiabatic conditions (Izumiya

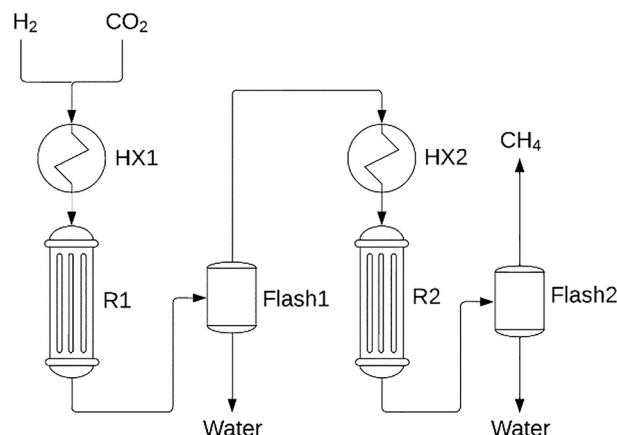
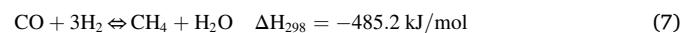
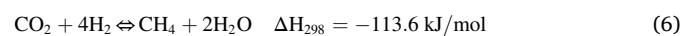


Fig. 4. Methanation system scheme.

and Shimada, 2021; Rönsch et al., 2016). The methanation reactors operate at 5 bar and temperatures of 350 °C and 300 °C, respectively, and GHSV (Eq. (5)) of 5000 h⁻¹ is considered (Perpiñán et al., 2022). The main reactions are shown in Eqs. (6)–(7). The H₂ is compressed and mixed in stoichiometric ratio (4:1) with the CO₂ stream coming from CaL system. The gas mixture is preheated up to 250 °C and driven to the first methanation stage, modelled as a Gibbs reactor to simulate equilibrium conditions. The outlet flow is cooled up to 100 °C in a flash separator to condensate the water, and then heated up to 250 °C before entering the second reactor. The resulting SNG stream is separated from water at 25 °C in a second flash separator.

$$\text{GHSV} = \dot{V}_{\text{gas}} / V_{\text{catalyst}} \quad (5)$$



3.2.4. Power Plant

In Case 4, a Rankine cycle with three evaporators (EV1, EV2 and EV3 of low, intermediate and high pressure), three turbines (T1–T3) and four pressure levels is considered for power generation from waste heat recovered from the CaL system and the first methanation reactor (see Fig. 5). The main design parameters are gathered in Table 3 (Manzolini et al., 2020). The power plant is sized through a Pinch analysis where the number of heat exchangers is optimized (see Supplementary material for further details).

3.2.5. Economic analysis

Two different scenarios have been compared from the economic point of view: electricity purchase and self-consumption through a photovoltaic plant. The nominal power of the solar system has been sized to cover the electricity consumption needed for the 4 different cases.

The economic analysis has been conducted by using the correlations gathered in Table 4, with parameters based on September 2022 data. Although the glass industry operates under continuous production, service and maintenance stops are also considered, rendering an equivalent of 8000 h of production per year. For the reference case, 77 €/MWh_e electricity cost (Trading Economics A, 2022), 80 €/tO₂ selling price of oxygen (Hurskainen, 2017), 90 €/tCO₂ CO₂ tax (EUA, 2022), 0.787 €/kg_{NG} natural gas price (Trading Economics B, 2022), and 10 €/t_{CaCO3} limestone price (Ortiz et al., 2019) are considered. A time horizon of 20 years with an annual interest of 4 % is assumed. Regarding methanation, in order to calculate the necessary catalyst mass, a GHSV of 5000 h⁻¹ has been considered, assuming the bed occupies 60 % of the volume of the reactors. As for PV farm, an initial investment of 620 €/kW and an a typical utilization factor in Spain of 25 % (1990 h/year) are

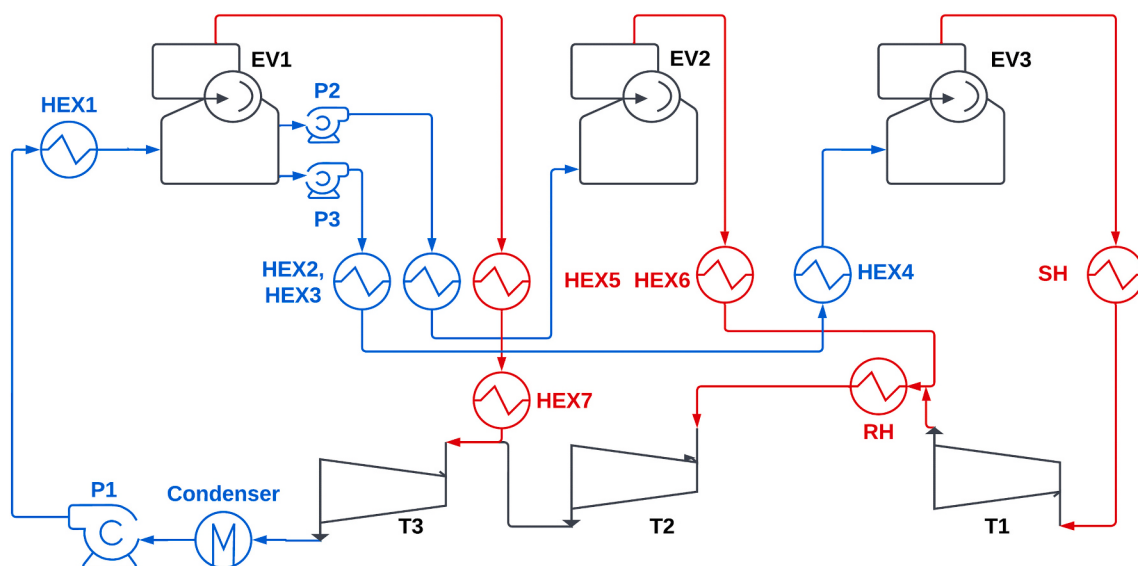


Fig. 5. Rankine power plant scheme.

Table 3

Input data of Rankine Power Plant (Manzolini et al., 2020).

Variable	Units	Case 4
Condenser pressure	kPa	4.8
Condenser temperature	°C	32
LP evaporator quality (EV1)	–	0.2
IP/HP evaporator quality (EV2/EV3)	–	1
EV3/EV2/EV1 pressure	bar	130/28/4
EV3/EV2/EV1 temperature	°C	331/230/144
SH and RH temperature	°C	565
Adiabatic efficiencies in T1/T2/T3 (HP/IP/LP)	%	92/94/88

considered (RDL14/2010).

3.2.6. Key Performance Indicators (KPIs)

A total of 17 KPIs are assessed in order to evaluate the obtained results. KPIs 1 to 7 refer to CaL, PtG and Rankine cycle. KPIs 1 and 2 refer to the calciner (cal) and carbonator (car) volume, respectively. KPIs 3 and 4 are the amount of thermal energy necessary in both reactors with respect to the CO₂ captured and the glass produced, respectively. KPI 5 considers the amount of synthetic natural gas produced in the methanation system, while KPI 6 addresses the sum of volumes of the methanation reactors. Finally, KPI 7 amounts the electricity generated in the power plant per glass mass unit, only included in Case 4. KPIs 8 to 10 refer, respectively, to the NG consumption, CO₂ emissions and electricity consumption per glass mass produced, while KPI 11 refers to the energy penalty incurred. KPIs 12 to 17 focus on the economic assessment. KPI 12 references the 20-year balance of the case. For its calculation, KPI 13 (CAPEX incurred), KPI 14 (OPEX) and KPI 15 (yearly annual benefits, calculated as the difference between incomes and OPEX) are considered. KPI 16 represents the carbon abatement cost per ton of CO₂ and KPI 17 the specific implementation cost of the PtG system per ton of glass.

4. Results and discussion

The modelling validation and the results obtained for the conventional glass plant are discussed in Section 4.1. The Pinch analysis required for the integration of the power plant is presented in Section 4.2, providing the configuration finally simulated in Case 4. The potential profits and drawbacks of the proposed low-carbon concepts are discussed and compared from energy and CO₂ emission points of view in

Section 4.3. The economic analysis is finally discussed in Section 4.4.

4.1. Conventional glass plant

The Aspen model of the conventional glass plant has been validated with bibliographic data (Papadogeorgos and Schure, 2019; Manzolini et al., 2020). Deviation values of the main mass flows, gathered in Tables 5 and 2, are below 3.5 % except for MgO, which is a minority compound that weighs <3 wt% of the final glass composition. The specific glass composition is variable depending on the manufacturer, the color and quality of the produced glass what may justify the observed deviations with respect to reference (Papadogeorgos and Schure, 2019). Nevertheless, these deviations have little effect in the global mass and energy balances, as it is shown in Table 5. According to that, the presented Aspen model can be considered representative of container glassmaking process.

4.2. Pinch analysis

The Pinch method performed in Case 4 allows for an efficient integration of the power plant. The analysis considers the residual heats of Calcium Looping (solids heat exchanger, calciner and carbonator) and reactor R1 of methanation (see Fig. 4) in order to feed the Rankine cycle. The optimal configuration obtained from this analysis is shown in Figs. 6 and 7. Fig. 6 shows the temperature profiles of the streams considered in the Pinch analysis as a function of their net energy content. Meanwhile Fig. 7 shows the inlet-outlet temperatures of the hot (red) and cold (blue) mass flows in the optimal heat exchanger network proposed by Aspen Plus. The heat streams with low enough energy content have not been considered (specifically, the heat exchangers integrated in the electrolyzer and the glassmaking plant). HP Steam Generation at 249 °C and Cooling Water at 15 °C have been used as utility streams, increasing their temperatures up to 250 °C and 25 °C, respectively. The resulting water mass flow circulating in the system is 800 kg/t_{glass} to reach a compromise between the complexity of the heat exchanger network and a reasonable power output (further details in the Supplementary material). The optimal configuration includes 11 heat exchangers which is a feasible number to be implemented in the industry.

4.3. Technical comparison of low-carbon concepts

The SNG stream obtained from the methanation system reaches a

Table 4

Data for the economic analysis of the PtG integration in the glass industry.

	Cost eq. (M€ or M€/y)	Parameters α ; β [units]	Ref
CAPEX			
Methanation			
H ₂ compressor	0.267 * $(\alpha/445)^{0.65}$	Power [kW _e]	(De Saint Jean et al., 2015)
CO ₂ compressor	0.267 * $(\alpha/445)^{0.65}$	Power [kW _e]	(De Saint Jean et al., 2015)
Reactors	300 * 10 ⁻⁶ * α	SNG power [kW _{SNG}]	(Lehner et al., 2014)
Catalyst	0.1875 * α	Volume of catalyst [m ³]	(De Saint Jean et al., 2015)
Electrolysis			
Overall cost	400 * 10 ⁻⁶ * α	Power [kW _e]	(Proost, 2019)
Calcium looping			
Calciner	0.193 * $\alpha^{0.65}$	Thermal power [MW _t]	(De Lena et al., 2019)
Carbonator	0.217 * α + 3.83	Low heating value [MW _t]	(De Lena et al., 2019)
Heat exchangers	Aspen Energy Analyzer		
Overall cost	(9016.3 + 721.3 * $\alpha^{0.8}$) * 10 ⁻⁶	Area [m ²]	–
Rankine			
Steam turbine	3880.5 * $\alpha^{0.7}$ * $(1 + \frac{0.05}{1-\beta})^3 (1 + \exp(\frac{\gamma-593}{10.42}))$ * 10 ⁻⁶	Power [kW]; Efficiency; Entry Temperature [K]	(Mohammadi et al., 2018)
Pump	549.13 * $\alpha^{0.71}$ * $(1 + \frac{0.2}{1-\beta})$ * 10 ⁻⁶	Power [kW]; Efficiency	(Mohammadi et al., 2018)
Condenser	1773 * α		
Evaporator	34.9 * α	Area [m ²]	(Mohammadi et al., 2018)
Superheater	96.2 * α	Area [m ²]	(Mohammadi et al., 2018)
Other direct costs			
Installation	10 % * α	Total equipment costs [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
Instrumentation and control	4 % * α	Total equipment costs [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
Piping	16 % * α	Total equipment costs [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
Electrical	5 % * α	Total equipment costs [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
Building	5 % * α	Total equipment costs [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
Land	1 % * α	Total equipment costs [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
Indirect costs			
Engineering	7 % * α	Total direct costs [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
Legal expenses	2 % * α	Total CAPEX [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
Construction expenses	4 % * α	Total CAPEX [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
Contingency	7 % * α	Total CAPEX [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
OPEX			
Catalyst renovation	15 % * α	Initial catalyst cost [€]	(Bailera et al., 2017)
Electricity	7.7 * 10 ⁻⁸ * α * β	Electricity consumption [kW _e]; Operating hours [h/y]	–
Water	1.47 * 10 ⁻⁶ * α	Water consumption [m ³ /y]	(Benjaminsson et al., 2013)
Limestone	10 ⁻⁵ * α	Limestone consumed [t/y]	(Ortiz et al., 2019)
O&M	3 % * α	Total CAPEX [€]	(Abu-Zahra et al., 2007)
INCOMES			

Table 4 (continued)

	Cost eq. (M€ or M€/y)	Parameters α ; β [units]	Ref
Oxygen selling	80 * 10 ⁻⁶ * α	O ₂ generated [t _{O2} /y]	(Hurskainen, 2017)
CO ₂ taxes	89 * 10 ⁻⁶ * α	CO ₂ consumed [t _{CO2} /y]	(EUA, 2022)
NG reduction	7.87 * 10 ⁻⁴ * α	NG consumed [t _{NG} /y]	(Trading Economics B, 2022)

Table 5

Output data of the Aspen Plus models.

Variable	Units	Reference (Papadogeorgos and Schure, 2019)	Model	Deviation (%)
Important streams				
External cullet	kg/t _{glass}	733	744	1.5
CO ₂ (melting)	kg/t _{glass}	308	317.5	3.1
CO ₂ (refining)	kg/t _{glass}	25	25.04	0.16
CO ₂ (annealing)	kg/t _{glass}	12	12.01	0.083
Glass composition				
SiO ₂	%wt	73.26	74.74	2
CaO	%wt	9.92	9.31	–6.1
Na ₂ O	%wt	12.61	13.04	3.4
MgO	%wt	2.55	2.91	14.1
Input thermal energy				
Melting	GJ/t _{glass}	4.77	4.74	–0.63
Refining	GJ/t _{glass}	0.51	0.50	–2
Annealing	GJ/t _{glass}	0.25	0.26	4

purity of 94.77 % CH₄ (3.96 % H₂, 0.77 % CO₂ and 0.50 % H₂O) and a conversion of 99.2 %, with a mass flow of 133.3 kg/t_{glass}. Regarding the PEM electrolyzer, a mass flow of 66 kgH₂/t_{glass} is considered, which results in an electricity consumption of 30 MW_e for a glass plant of 250 t_{glass} per day, with only minor variations among Cases 1–4 (2.17 %).

This figure is within the current state of the art of electrolysis plants, as the current largest PEM electrolyzer achieves 20 MW (Air Liquid, 2020) and new plants of higher capacity are under construction (Linde, 2022; Plug Power Inc, 2022).

KPIs 1 to 7 are presented in Table 6 and in Fig. 8. KPIs 1–6 are identical in Cases 1, 3 and 4. The only differences are obtained in Case 2, for which calciner and carbonator volumes are slightly bigger (KPIs 1 and 2). No substantial differences are obtained in the specific thermal consumption of the calciner (KPI 3). Thermal demand in the melting stage, and therefore the SNG required, decreases in Case 2, resulting in smaller amounts of thermal energy consumption in CaL per ton of glass produced (KPI 4). Accordingly, the reduction of the SNG to be produced in the methanation reactor for melting and CaL carbon capture (KPI 5) results in a smaller reactor volume (KPI 6).

The NG consumption per glass mass produced (KPI 8) and the CO₂ emissions (KPI 9) are significantly reduced for the proposed PtG concepts (Cases 1–4), with respect to the conventional plant for which this figures are 111 and 355 kg/t_{glass}, respectively (Fig. 8). Specifically, the substitution of NG by SNG in the melting stage reduces the fossil fuel consumption and the specific CO₂ emissions to 13.51 kg_{NG}/t_{glass} and 72.28 kg_{CO2}/t_{glass}, respectively, in Case 1. On the contrary, the electricity consumption (KPI 10) increases about ten times with respect to the conventional glass plant (216 kWh_e/t_{glass}). The electricity

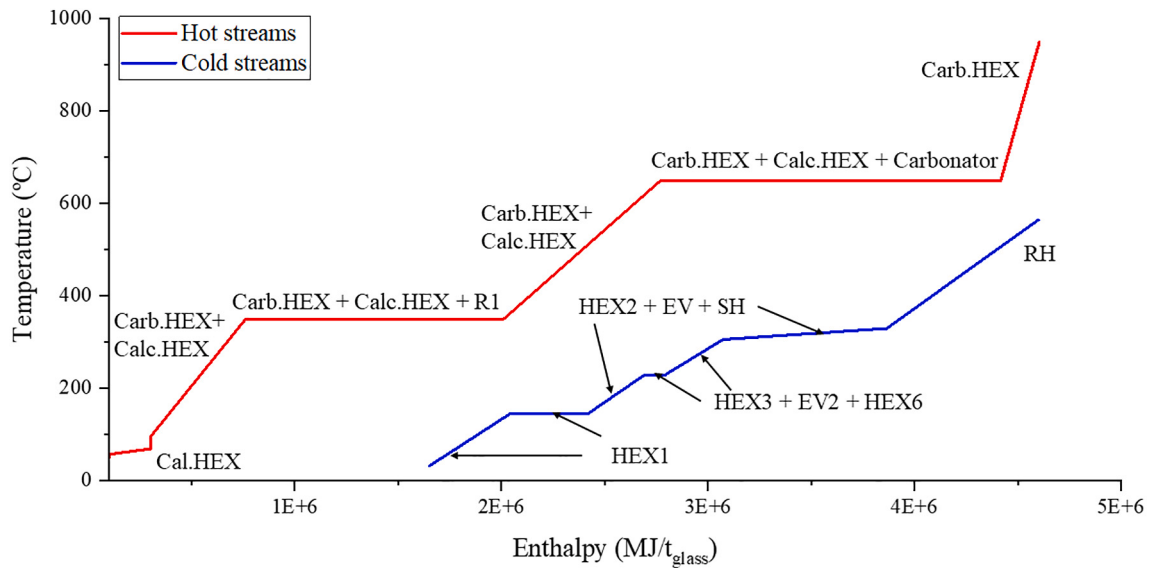


Fig. 6. Hot streams vs cold streams considered in the Pinch analysis. Notation is defined in Figs. 3 and 5.

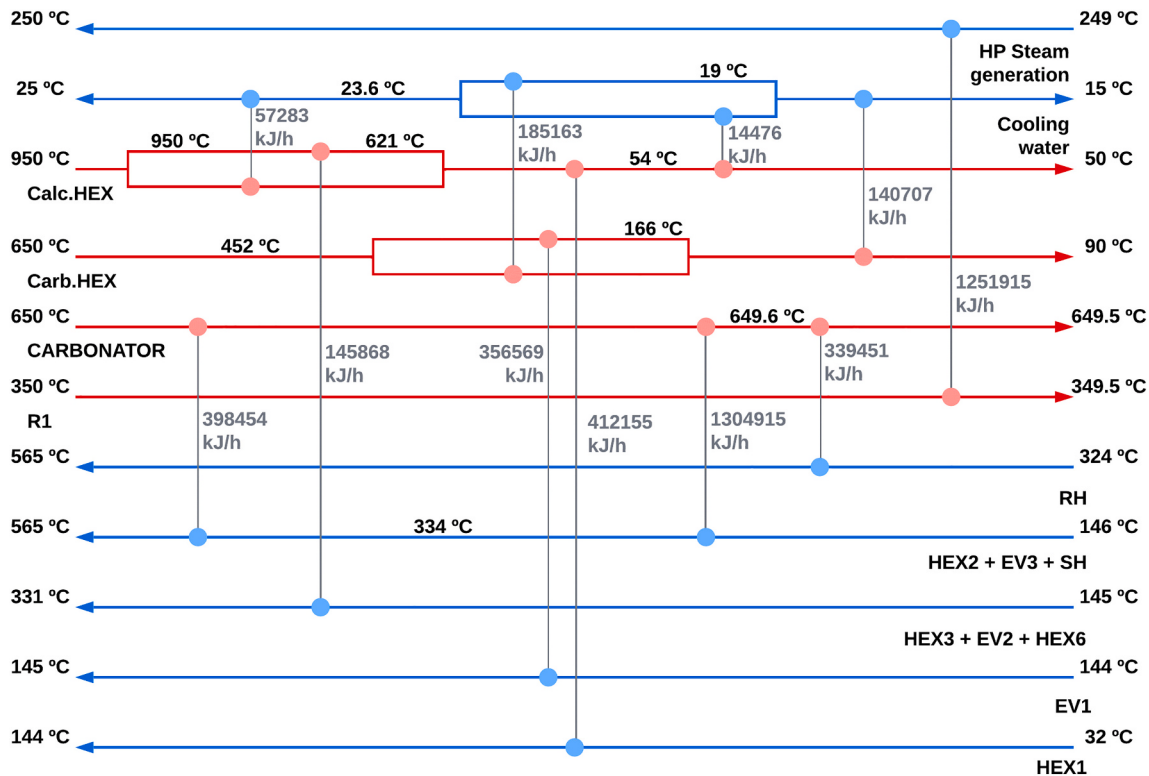


Fig. 7. Optimal network resulting from the Pinch analysis.

consumption increases up to 3026.38 kWh/t_{glass}, which implies an energy penalty (KPI 11) of 35.83 MJ_e/kgCO₂. This result is double to that encountered by Perpiñán et al. (Perpiñán et al., 2022) in a similar integration of Power to Gas with the steel industry. The difference in thermal demand is caused by the different carbon capture technology, which was amine scrubbing in that work. It has to be noticed that previous studies only includes the energy penalty associated to the carbon capture, but the electrolyzer consumption to recycle the captured CO₂ or the penalty related to transport and geological storage is not considered (Gärtner et al., 2021).

Significant benefits are achieved in Cases 2–4 because of the

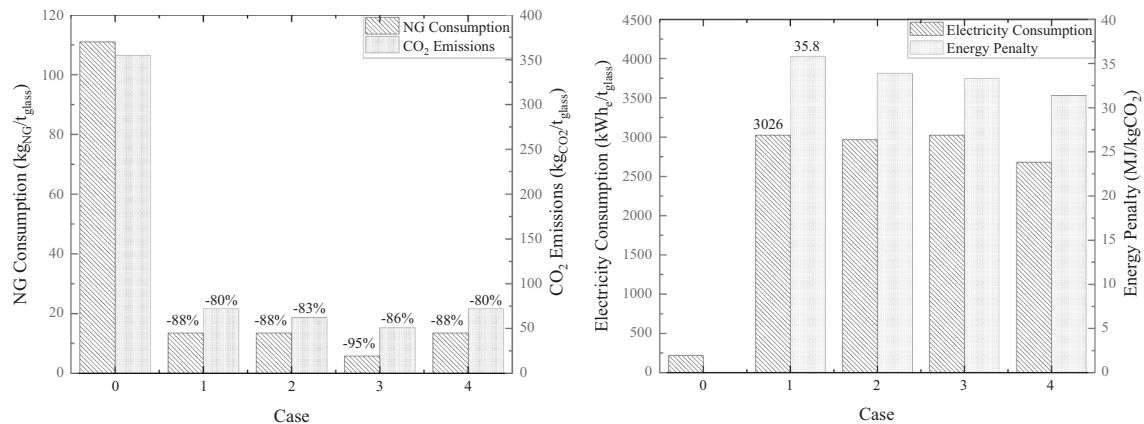
improvement strategies added to Case 1 (see Section 2.2). The recirculation of CaO in Case 2, which reduces the thermal demand in the melting furnace, provides further reductions in CO₂ emissions (−2.27 % with respect to Case 1), specific electricity consumption (−2.12 %) and energy penalty of carbon capture (−5.53 %). Regarding NG savings, no additional benefits are obtained, since the melting furnace in Case 1 uses 100 % SNG, as also occurs in Case 2 and 4.

The implementation of oxy-combustion in fining and annealing stages (Case 3) results in additional savings, with respect to Case 1, of specific CO₂ emissions and NG consumption of 6 and 7 percentual points (p.p.), respectively, reaching NG consumption as low as 5.79 kg_{NG}/t_{glass}.

Table 6

Comparison of KPIs for the low-carbon concepts (P: purchased; S-C: self-consumption).

KPI	Related to	Description	Units	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
1	CaL	Calciner volume	m ³ /kgCO ₂	4.26	4.25	4.26	4.26
2	CaL	Carbonator volume	m ³ /kgCO ₂	16.36	16.71	16.35	16.35
3	CaL	CO ₂ energy requirements	kWh/kgCO ₂	1.21	1.22	1.21	1.21
4	CaL	CaL energy requirements	kWh/t _{glass}	456.77	450.33	456.77	456.77
5	PtG	SNG production	kgSNG/t _{glass}	133.29	130.48	133.29	133.29
6	PtG	Reactor volume	m ³ /t _{glass}	468.3	458.31	468.25	468.25
7	Rankine	Electricity generation	kWh _e /t _{glass}	–	–	–	346.89
8	Operation	NG consumption	kgSNG/t _{glass}	13.5	13.5	5.8	13.5
9	Operation	CO ₂ emissions	kgCO ₂ /t _{glass}	72	62	51	72
10	Operation	Electricity consumption	kWh _e /t _{glass}	3026	2967	3026	2681
11	Operation	Energy penalty	MJ/kgCO ₂	35.8	33.9	33.3	31.4
12	Economics	20-year balance	M€	P: –151.3 S-C: –139.2	P: –136.0 S-C: –123.0	P: –133.5 S-C: –121.4	P: –123.1 S-C: –105.5
13	Economics	CAPEX	M€	P: –36.8 S-C: –68.3	P: –32.9 S-C: –63.7	P: –33.4 S-C: –64.9	P: –41.0 S-C: –68.6
14	Economics	OPEX	M€/y	P: –151.3 S-C: –139.2	P: –136.0 S-C: –123.0	P: –133.5 S-C: –121.4	P: –123.1 S-C: –105.0
15	Economics	Annual benefits	M€/y	P: –8.4 S-C: –5.2	P: –7.6 S-C: –4.4	P: –7.4 S-C: –4.2	P: 6.0 S-C: –2.7
16	Economics	Carbon Abatement Cost	€/tCO ₂	P: 436.5 S-C: 367.0	P: 378.9 S-C: 344.8	P: 357.4 S-C: 292.7	P: 343.9 S-C: 261.2
17	Economics	Spec. Implementation Cost	€/t _{glass}	P: 164.8 S-C: 138.6	P: 140.1 S-C: 127.5	P: 134.9 S-C: 110.5	P: 129.9 S-C: 98.6

**Fig. 8.** Left: Fossil natural gas consumption (kg_{SNG}/t_{glass}) and CO₂ emissions (kgCO₂/t_{glass}) and their relative reductions with respect to Case 0. Right: Electricity consumption (kWh_e/t_{glass}) and energy penalty (MJ/kgCO₂).

Electricity consumption does not vary with respect to Case 1 (Fig. 8), while energy penalty is reduced by 6.9 %. This decrease is directly related to the increase in energy efficiency through oxy-combustion.

Finally, the only effect of the inclusion of a power plant in Case 4 is the reduction in electricity consumption and energy penalty by 11.4 % and 12.3 % regarding Case 1. Considering a net glass production of 250 t_{glass}/day, the size of the Rankine cycle is of 3.6 MW_e.

4.4. Economic analysis

The 20-year capital expenditure (CAPEX) and operation expenditure (OPEX) of the new equipment with respect to the reference case (Case 0), as well as the annual benefits are summarized in Table 6 (KPI 12–15) for eight economic scenarios, corresponding to Cases 1–4 with (S–C) and without (P) self-production of electricity and considering Case 0 as the reference scenario. In all cases the annual benefit (KPI 15, considered as the difference between income and OPEX) is negative, which means the system is not profitable, being Case 3 with PV self-consumption the most favourable situation. Although the CAPEX is higher due to the PV plant, the four self-consumption scenarios show lower annual losses.

Similar trend is obtained from the comparison of carbon abatement

costs: from 261 to 367 €/tCO₂ considering PV self-supply, versus 344–437 €/tCO₂ for scenarios with electricity purchase. If the current situation of high energy prices is maintained, the self-consumption option will be the most competitive in the future. These figures are similar to that obtained in previous industrial integrations of Power to Gas (Perpiñán et al., 2022).

Two sensitivity analyses (Figs. 9 and 10) have been conducted for Case 4 with self-consumption, corresponding to the best carbon abatement costs. Case 4 with self-consumption was chosen for the sensitivity analyses because it is the most favourable scenario in economic terms. In the first one, electricity prices as well as CO₂ tax prices are varied to find profitable future scenarios. The analysis considers a range of 0 to 100 €/MWh for electricity prices, which encompasses the standard price for industrial electricity consumption. Similarly, the CO₂ tax range is set from 0 to 700 €/tCO₂, covering scenarios without any tax, the current price tax, and a plausible maximum limit of 700 €/tCO₂ for future CO₂ price tax. In order to be cost-effective, the electricity price should be obtained at cost of production, or even have subsidies, while the CO₂ tax price should increase substantially. To put these figures in context, two reference points associated with the costs of solar and wind generation have been included in the graph. Considering the electricity price to be equal to the cost of production of solar energy (51 €/MWh_e), and CO₂ tax

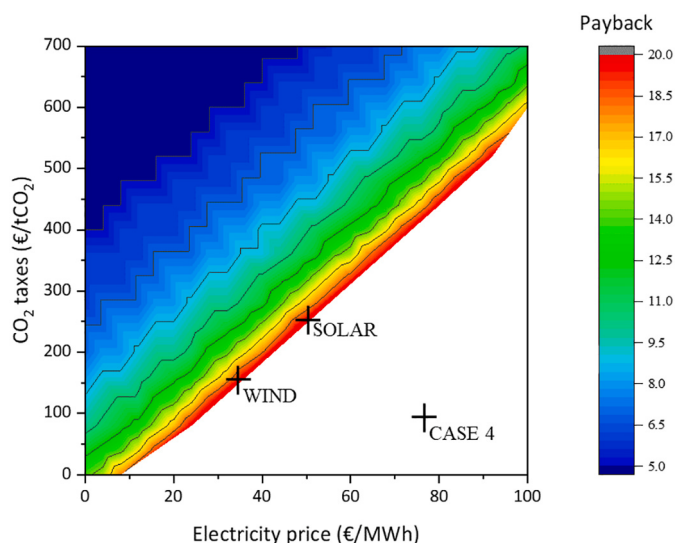


Fig. 9. Sensitivity analysis of payback varying CO₂ tax prices and electricity prices, for Case 4 with PV self-consumption.

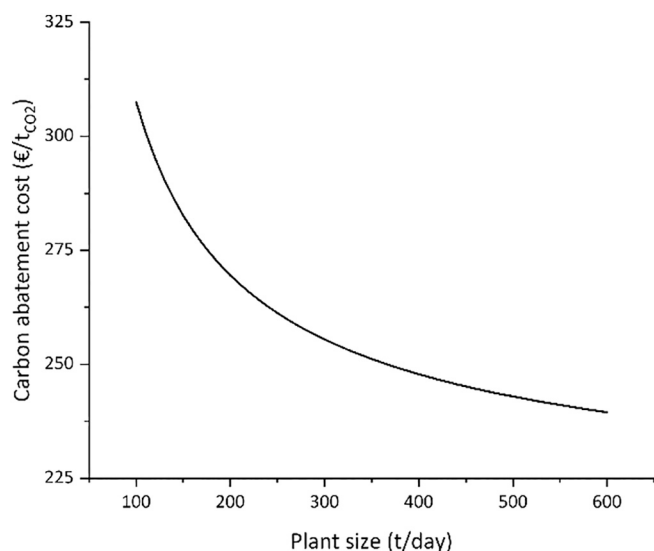


Fig. 10. Sensitivity analysis varying the plant size with reference to carbon abatement costs.

price of 250 €/tCO₂, the PtG integration would be economically profitable with a payback of 20 years. If electricity was obtained via wind power with a generation cost of 35 €/MWh_e, a price of 150 €/tCO₂ would be enough to obtain actual benefits. Although these values are far from the current prices, Strefer et al. (Strefer et al., 2021) suggest that CO₂ tax prices will rise in the following years, reaching 128 €/tCO₂ by 2050 and between 384 and 907 €/tCO₂ by 2100.

For the second sensitivity analysis, the plant size has been varied from 100 to 600 t/day. Its effect on the carbon abatement cost are presented in Fig. 10. An asymptotic decreasing behavior is obtained as expected, caused by a cost advantage related to scale economy. The larger the size of the plant, the lower the weight of the CAPEX with respect to the OPEX. If the plant were infinitely large, a minimum carbon abatement cost of 202 €/tCO₂ achievable, equivalent to 77 €/t_{glass}.

5. Conclusions

The present work constitutes the first complete study on the

integration of Power to Gas technology in the glassmaking industry, simulating and interconnecting every subsystem in Aspen Plus. Fossil natural gas (NG) is substituted by synthetic natural gas (SNG), produced within the bounds of the industry in a methanation reactor, forming a closed loop. This is achieved by combination of the CO₂ captured through a Calcium Looping system and the green H₂ produced in a PEM electrolyzer. The capture system and the electrolyzer are sized according to the SNG required, which feeds the melting furnace and the calciner reactor. A part of the O₂ produced in the electrolyzer is used in the calciner to achieve oxy-combustion, while the excess can be sold or used for different purposes.

One of the main advantages of the proposed concept is its versatility, as it does not change the current glassmaking process. Although the container industry has been considered as a case study because it covers the largest market worldwide, the application of our model to other types of glass industries may be quite straightforward.

Four low-carbon concepts based in Power to Gas have been simulated to separately assess the effects on energy penalty and carbon abatement with respect to the conventional plant. It should be noted that the improvements analyzed here separately can be combined to optimize the system. Further research will be done to this respect, as well as to assess other capture systems and other hydrogen sources. In addition, the economic analysis has considered both full purchase of electricity and self-consumption.

Reductions from 88 % to 95 % in NG consumption and from 80 % to 86 % in CO₂ emissions have been reached. The corresponding energy penalty ranges from 32 to 35 MJ/kgCO₂, mainly due to the electricity consumption in the electrolyzer (29 MW_e for a 250 t_{glass}/day plant). From the economic point of view, the self-consumption scenarios are more advantageous. The carbon abatement costs are in the line of other industrial integrations of Power to Gas, ranging from 261 to 367 €/tCO₂. In spite of these high figures, the proposed concepts may be profitable under future scenarios with high carbon taxes, high prices of fossil fuels and low prices of renewable electricity.

To sum up, this study shows that this concept is promising from the CO₂ mitigation perspective and from a medium-term economic point of view. The deployment of renewable power will generate surplus of electricity that Power to Gas may convert to decarbonize the energy-intensive industry. According to that, the proposed concept may contribute both to mitigate CO₂ emissions and to balance the electricity generation and demand.

CRediT authorship contribution statement

Conceptualization, J.P. and B.P.; methodology, J.P. and B.P.; model, C.B., J.P. and M.B.; formal analysis, C.B., J.P. and B.P.; writing—original draft preparation, C.B. and B.P.; writing—review and editing, M.B., B.P. and J.P.; supervision, J.P. and B.P.; project administration and funding acquisition, B.P. and M.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work is part of the R&D project TED2021-130000B-I00, funded by MCIN/AEI/10.13039/501100011033/ and by the “European Union NextGenerationEU/PRTR”. This work has also received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement no. 887077.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.spc.2023.07.029>.

References

- Abu-Zahra, M.R.M., Niederer, J.P.M., Feron, P.H.M., Versteeg, G.F., 2007. CO₂ capture from power plants: part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 1, 135–142. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00032-1).
- Air Liquid, 2020. PEM Electrolyzer in Bécancour, Canada. <https://es.airliquide.com/soluciones/transicion-energetica> (accessed Sept. 13, 2023).
- Aspen Technology Inc, 2019. Aspen Physical Property Methods - Reference Manual.
- Bailera, M., Espatolero, S., Lisbona, P., Romeo, L.M., 2017. Power to gas-electrochemical industry hybrid systems: a case study. *Appl. Energy* 202, 435–446. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.177>.
- Beerens, R., 2008. Analysis of elementary process steps in industrial glass melting tanks - some ideas on innovations in industrial glass melting. *Ceramics-Silikaty* 52 (4), 206–217.
- Benjaminsson, G., Benjaminsson, J., Rudberg, R.B., 2013. Power-to-gas: a technical review (El-till-Gas-System, ekonomi och teknik) SGC rapport. In: Catalyzing Energy Gas Development for Sustainable Solutions, 284 n.d. www.sgc.se.
- Conrad, R., 2019. Prospects and physical limits of processes and technologies in glass melting. *J. Asian Ceram. Soc.* 7, 377–396. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1656360>.
- Council GMI, Ross, C.P., Tinch, G.L., 2004. Glass Melting Technology - A Technical and Economic Assessment. Ed. Glass Manufacturing Industry Council, ISBN 9780976128304.
- Danieli, P., Rech, S., Lazzaretto, A., 2019. Supercritical CO₂ and air Brayton-Joule versus ORC systems for heat recovery from glass furnaces: performance and economic evaluation. *Energy* 168, 295–309. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.089>.
- De Lena, E., Spinelli, M., Gatti, M., Scaccabarozzi, R., Campanari, S., Consonni, S., Cinti, G., Romano, M.C., 2019. Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO₂ emission cement plants. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 82, 244–260. <https://doi.org/10.1016/j.jggc.2019.01.005>.
- De Saint Jean, M., Baurens, P., Bouallou, C., Couturier, K., 2015. Economic assessment of a power-to-substitute-natural-gas process including high-temperature steam electrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy* 40, 6487–6500. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.066>.
- Deng, W., Backhouse, D.J., Kabir Kazi, F., Janani, R., Holcroft, C., Magallanes, M., Marshall, M., Jackson, C.M., Bingham, P.A., 2023. Alternative raw material research for decarbonization of UK glass manufacture. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 14, 341–365. <https://doi.org/10.1111/ijag.16637>.
- Domínguez, C., Ortiz, 2018. The Calcium-looping Process for Advancing in the Development of both CO₂ Capture and Thermochemical Energy Storage Systems. Universidad de Sevilla. PhD Thesis.
- Dowell, Niall Mac, Fennell, Paul S., Shah, Nilay, Maitland, Geoffrey C., 2017. The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change. *Nat. Clim. Change* 7, 243–249. <https://doi.org/10.1038/NCLIMATE3231>.
- EUA, 2022. ICE - EUA Futures. <https://www.theice.com/products/197/EUA-Futures/data?marketId=7100229> (accessed Sep. 2022).
- Fiehl, M., Leicher, J., Giese, A., Görner, K., Fleischmann, B., Spielmann, S., 2017. Biogas as a co-firing fuel in thermal processing industries: implementation in a glass melting furnace. In: *Energy Procedia*. Elsevier Ltd, pp. 302–308. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.221>.
- Flammatec, 2020. Hydrogen carbon free burner. In: *Burners/Injectors: Gaseous Fuels*. Flammatec. <https://www.flammatec.com/services-products/burners/gaseous-fuels/hydrogen-carbon-free/>. (Accessed 8 May 2023).
- Furszyfer Del Rio, D.D., Sovacool, B.K., Foley, A.M., Griffiths, S., Bazilian, M., Kim, J., Rooney, D., 2022. Decarbonizing the glass industry: a critical and systematic review of developments, sociotechnical systems and policy options. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 155, 111885. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111885>.
- Gärtner, S., Rank, D., Heberl, M., Gaderer, M., Dawoud, B., Haumer, A., Sterner, M., 2021. Simulation and techno-economic analysis of a power-to-hydrogen process for oxyfuel glass melting. *Energies (Basel)* 14. <https://doi.org/10.3390/en14248603>.
- Gärtner, S., Marx-Schubach, T., Gaderer, M., Schmitz, G., Sterner, M., 2023. Techno-economic analysis of carbon dioxide separation for an innovative energy concept towards low-emission glass melting. *Energies (Basel)* 16. <https://doi.org/10.3390/en16052140>.
- Hu, P., Li, Y., Zhang, X., Guo, Z., Zhang, P., 2018. CO₂ emission from container glass in China, and emission reduction strategy analysis. *Carbon Manag.* 9, 303–310. <https://doi.org/10.1080/17583004.2018.1457929>.
- Hujová, M., Vernerová, M., 2017. Influence of fining agents on glass melting: a review, part 1. *Ceramics-Silikaty* 61, 119–126. <https://doi.org/10.13168/cs.2017.0006>.
- Hurskainen, M., 2017. Industrial Oxygen Demand in Finland. Research Report VTT-R-06563-17. VTT Technical Research Center of Finland Ltd. <https://publications.vtt.fi/julkaisut/2017/VTT-R-06563-17.pdf>.
- HyGlass, 2020. IN4climate.NRW. <https://www.in4climate.nrw/best-practice/2020/hyglass/>. (Accessed 11 June 2020).
- Izumiyu, K., Shimada, I., 2021. Methane producing technology from CO₂ for carbon recycling. In: *The First Symposium on Carbon Ultimate Utilization Technologies for the Global Environment*. CUUTE-1, pp. 34–35.
- Jonson, B., Zethrasus, B., Beerens, R., Lankhorst, A., 2008. CO₂ neutral glass manufacturing? - A study of the possibilities. *Adv. Mat. Res.* 39–40. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.39-40.425>, 425–430.
- Kim, H., Kang, T., Kaiser, K., S.R. Liedel Air Liquide, U. Luc Jarry Air Liquide Metal, G. Market, C. Xavier Paubel Air Liquide ALTEC, F.R. Youssef Jumani Air Liquide, Kaya, F., Levent, 2016. Heat Oxy-combustion: An Innovative Energy Saving Solution for Glass Industry.
- Kopernikus, 2022. Kopernikus Project: P2X. <https://www.kopernikus-projekte.de/en/projects/p2x>. (Accessed 5 August 2023).
- Lehner, M., Tichler, R., Steinmüller, H., Koppe, M., 2014. Power-to-Gas: Technology and Business Models. Springer Briefs in Energy. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-03995-4> (ISBN: 978-3-319-03994-7).
- Linde, 2022. Announcement of Building of a 35 MW PEM Electrolyzer in Niagara Falls. <https://www.linde.com/>. (Accessed 13 September 2023).
- Madvate, C., 1998. Calculation of the theoretical energy requirement for melting technical silicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 3300–3306.
- Manzolini, G., Giuffrida, A., Cobden, P.D., van Dijk, H.A.J., Ruggeri, F., Consonni, F., 2020. Techno-economic assessment of SEWGS technology when applied to integrated steel-plant for CO₂ emission mitigation. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 94, 102935. <https://doi.org/10.1016/j.jggc.2019.102935>.
- Mohammadi, A., Ashouri, M., Ahmadi, M.H., Bidi, M., Sadeghzadeh, M., Ming, T., 2018. Thermoeconomic analysis and multiobjective optimization of a combined gas turbine, steam, and organic Rankine cycle. *Energy Sci. Eng.* 6, 506–522. <https://doi.org/10.1002/ese3.227>.
- Morris, G., 2020. NSG to Test Hydrogen Fuel for Glassmaking at St Helens Site. Glass International. <https://www.glass-international.com/news/>. (Accessed 8 May 2023).
- NEL Electrolysers, 2022. <https://nelhydrogen.com/>. (Accessed 3 February 2022).
- Ortiz, C., Valverde, J.M., Chacartegui, R., Benítez-Guerrero, M., Perejón, A., Romeo, L.M., 2017. The Oxy-CaL process: a novel CO₂ capture system by integrating partial oxy-combustion with the calcium-looping process. *Appl. Energy* 196, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.120>.
- Ortiz, C., Valverde, J.M., Chacartegui, R., Perez-Maqueda, L.A., Giménez, P., Romeo, L.M., 2019. The Calcium-Looping (CaCO₃/CaO) process for thermochemical energy storage in Concentrating Solar Power plants. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 113, 109252. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109252>.
- Papadogeorgos, I., Schure, K.M., 2019. Decarbonisation options for the dutch container and tableware glass industry. In: *Manufacturing Industry Decarbonisation Data Exchange Network PBL-ECN part of TNO|2-A MIDDEN report*. www.pbl.nl/en.
- Pascual, S., Lisbona, P., Bailera, M., Romeo, L.M., 2021. Design and operational performance maps of calcium looping thermochemical energy storage for concentrating solar power plants. *Energy* 220, 119715. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119715>.
- Pellegrino, J.L., 2002. Energy and Environmental Profile of the U.S. Glass Industry. Energetics Incorporated Columbia, Maryland, and U.S. Department of Energy, Office of Industrial Technologies. Technical Report DOE/GO-102002-1590. <https://www.nrel.gov/docs/fy02osti/32135.pdf>. (Accessed 8 May 2023).
- Perpiñán, J., Bailera, M., Peña, B., Romeo, L.M., Evelyn, V., 2022. Technical and Economic Assessment of Iron and Steelmaking Decarbonisation via Power to Gas and Amine Scrubbing. Under review. Available at SSRN. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4213148>.
- Perpiñán, J., Peña, B., Bailera, M., Evelyn, V., Kannan, P., Raj, A., Lisbona, P., Romeo, L.M., 2023. Integration of carbon capture technologies in blast furnace based steel making: a comprehensive and systematic review. *Fuel* 336, 127074. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127074>.
- Pili, R., García Martínez, L., Wieland, C., Spliethoff, H., 2020. Techno-economic potential of waste heat recovery from German energy-intensive industry with organic Rankine cycle technology. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 134. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110324>.
- Plug Power Inc, 2022. Lhyfe Secures Deal with Plug to Provide 50MW of PEM Electrolyzers for Renewable Green Hydrogen Production. <https://www.ir.plugpower.com/>. (Accessed 13 September 2023).
- Proost, J., 2019. State-of the art CAPEX data for water electrolyzers, and their impact on renewable hydrogen price settings. *Int. J. Hydrog. Energy* 44, 4406–4413. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.164>.
- Real Decreto-ley 14/2010, 2010. de 23 de diciembre, por el que se establecen medidas urgentes para la corrección del déficit tarifario del sector eléctrico. BOE núm. 312 de 24 de diciembre de 2010.
- Rozendaal, N., Habraken, A., Beerkes, R., 2017. Steam generation from flue gases. <https://optimumenvitech.nl/wp-content/uploads/2017/10/glassworld.pdf>. (Accessed 25 September 2020).
- Rönsch, S., Schneider, J., Matthieschke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., Bajohr, S., 2016. Review on methanation – from fundamentals to current projects. *Fuel* 166, 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>.
- Sánchez-Biezma, A., Paniagua, J., Díaz, L., Lorenzo, M., Alvarez, J., Martínez, D., Arias, B., Diego, M.E., Abanades, J.C., 2013. Testing postcombustion CO₂ capture with CaO in a 1.7 MW t pilot facility. In: *Energy Procedia*. Elsevier Ltd, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.078>.
- Schmitz, A., Kamiński, J., Maria Scalet, B., Soria, A., 2011. Energy consumption and CO₂ emissions of the European glass industry. *Energy Policy* 39, 142–155. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.09.022>.
- Strefler, J., Krieger, E., Bauer, N., Luderer, G., Pietzcker, R.C., Giannousakis, A., Edenhofer, O., 2021. Alternative carbon price trajectories can avoid excessive carbon removal. *Nat. Commun.* 12 (1), 2264. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22211-2>.

- Subramani, V., Basile, A., Nejat Veziro, T., 2015. Energy: Number 83 Compendium of Hydrogen Energy Volume 1: Hydrogen Production and Purification. Woodhead Publishing Series. <http://store.elsevier.com/>.
- The Paris Agreement, 2015. UNFCCC. In: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
- Tiozzo, S., Battaglia, W., Migatta, A., 2017. Optimization of combustion settings: an energy efficient approach to the reduction of emissions by glass melting furnaces. In: Sundaram, S.K. (Ed.), *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ, USA, pp. 103–112.
- Trading Economics A, 2022. Spanish Electricity Price. <https://tradingeconomics.com/spain/electricity-price> (accessed Sep. 2022).
- Trading Economics B, 2022. Natural Gas Prices. <https://tradingeconomics.com/commodity/natural-gas> (accessed Sep. 2022).
- Westbroek, C.D., Bitting, J., Craglia, M., Azevedo, J.M.C., Cullen, J.M., 2021. Global material flow analysis of glass: from raw materials to end of life. *J. Ind. Ecol.* 25, 333–343. <https://doi.org/10.1111/jiec.13112>.
- Yu, F., Hughes, T., Krause, B., 2014. Dry Batch Optimizer—Gain All Benefits of Water-wetting While Reducing the Drawbacks, pp. 93–100. <https://doi.org/10.1002/9781118932964.ch9>.
- Zier, M., Stenzel, P., Kotzur, L., Stolten, D., 2021. A review of decarbonization options for the glass industry. *Energy Convers. Manag.* X 10, 100083. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100083>.