



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

Análisis de Sistemas de Producción y Utilización de  
Hidrógeno. Aplicación a Power to Gas.

Autor

Pablo Ruiz Calvo

Director

Luis Miguel Romeo Giménez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
2015



# ANÁLISIS DE SISTEMAS DE PRODUCCIÓN Y UTILIZACIÓN DE HIDRÓGENO. APLICACIÓN A POWER TO GAS.

## RESUMEN

Hoy en día, las energías renovables están consiguiendo competitividad como fuente de generación eléctrica. Sin embargo, su producción oscila en gran medida en función de factores meteorológicos. Este efecto se puede solucionar transformando el exceso eléctrico en energía química, de modo que pueda ser aprovechada cuando la generación sea menor que la demanda.

El primer paso para esta conversión energética a largo plazo sería la obtención de H<sub>2</sub> mediante la electrólisis del agua. Una vez se consigue dicho gas, puede ser utilizado directamente, en los vehículos de célula de combustible, o hacerse reaccionar con CO<sub>2</sub> mediante el proceso de Sabatier para obtener CH<sub>4</sub>. Este último combustible se usa más en el sector energético y la tecnología Power to Gas (PtG) puede jugar un papel muy importante actuando como un depósito de energía.

Entre sus beneficios también constan ventajas medioambientales, ya que el CO<sub>2</sub> puede ser capturado de los gases de escape de una central térmica. En particular, en este trabajo se estudia adjuntar a una planta de cogeneración de 5 MW una instalación PtG con las siguientes características:

P <sub>cog</sub> (MW)	5
P <sub>electroliz</sub> (MW)	2
H <sub>2</sub> produc (kg/h)	47,99
CH <sub>4</sub> produc (kg/h)	97,60
CH <sub>4</sub> ahorrado (%)	15,49
CO <sub>2</sub> capturado (kg/h)	261,43
CO <sub>2</sub> capturado (%)	26,56
CO <sub>2</sub> capturado (Ton/año)	2.290

Sin embargo, este proyecto no es rentable económicamente con el estado de la técnica actual, por lo que se estudia su viabilidad en distintos escenarios de precios de la electricidad en períodos de reducida demanda e incrementos en el coste del gas natural. A continuación se muestra el precio por debajo del cual, la inversión sería rentable para cada caso de precios del combustible:

Aumento precio GN (%)	Precio <sub>elec valle</sub> crítico (€/kWh)
50	-
60	0,0017
70	0,0044
80	0,0071
90	0,0098
100	0,0126



## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./D<sup>a</sup>. Pablo Ruiz Calvo

con nº de DNI 73017128 V en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

Análisis de Sistemas de Producción y Utilización de Hidrógeno. Aplicación a  
Power to Gas.

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 16 de noviembre de 2015

Fdo: Pablo Ruiz Calvo

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. OBTENCIÓN DEL HIDRÓGENO. ELECTRÓLISIS .....	3
2.1. Electrolizadores alcalinos .....	5
2.2. Electrolizadores PEM.....	6
3. USOS DEL HIDRÓGENO.....	8
3.1. Vehículo de célula de combustible .....	8
3.2. Inyección de H <sub>2</sub> en la red de gas natural.....	11
3.3. Motores de combustión.....	11
3.4. Centrales eléctricas .....	12
3.5. Metanación. Power to Gas.....	12
4. USOS DEL GAS NATURAL .....	16
4.1. Distribución de gas natural .....	16
4.2. Vehículos de gas natural comprimido.....	16
4.3. Centrales eléctricas .....	17
5. COMPARATIVA .....	18
6. DISEÑO DE UNA INSTALACIÓN DE POWER TO GAS .....	20
6.1. Dimensionamiento .....	20
7. VIABILIDAD ECONÓMICA .....	25
7.1. Costes de inversión .....	25
7.2. Gastos.....	26
7.3. Ingresos .....	27
7.4. Resultado económico.....	28
7.5. Análisis de sensibilidad.....	28
8. CONCLUSIONES .....	31
AGRADECIMIENTOS.....	32
9. REFERENCIAS.....	33

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las energías renovables están adquiriendo mucha importancia en diversos países. Sin embargo, un sistema en el que la proporción de las mismas sea elevada se caracteriza por fluctuaciones en la producción de electricidad. Este efecto se puede reducir almacenando los excesos de energía para ser utilizados cuando la producción sea menor.

Sin embargo, no se puede almacenar electricidad a gran escala y de manera eficiente durante un tiempo prolongado. Aquí es donde la conversión de energía eléctrica a química cobra importancia. Una opción interesante consiste en realizar la electrólisis del agua para obtener  $H_2$ . Este hidrógeno podría ser utilizado en distintas aplicaciones energéticas como, por ejemplo, los vehículos de célula de combustible. No obstante, en la actualidad no se dispone de la infraestructura necesaria para su transporte y distribución.

Por otro lado, se podría hacer uso del proceso de Sabatier para hacer reaccionar el hidrógeno con dióxido de carbono y obtener metano, que es el componente mayoritario del gas natural. Entre las ventajas del  $CH_4$  sobre el  $H_2$ , destacan la mayor energía por unidad de volumen, una menor temperatura de ignición y la existencia de una red de transporte, mientras que el hidrógeno sólo se puede inyectar en pequeñas proporciones en dicho sistema. Este modo de transformar la electricidad en energía química del metano, conocido como Power to Gas (PtG), supone un reto menor que el del aprovechamiento directo del hidrógeno, puesto que la tecnología relativa al uso del gas natural se encuentra en un estado de madurez superior a la del  $H_2$ . El objetivo de la tecnología PtG es similar al de las centrales hidroeléctricas de bombeo, con la diferencia de la versatilidad del gas natural y la facilidad de instalar una planta de ciclo combinado o de cogeneración. La idea se ilustra en la Figura 1.

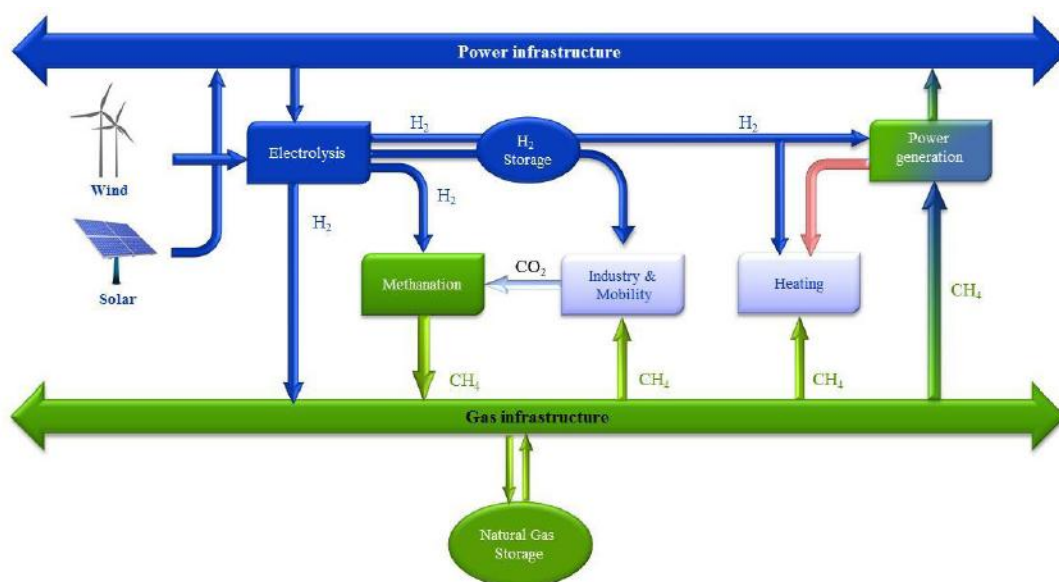


Figura 1. Esquema del concepto Power to Gas [1].

En términos medioambientales, el gas natural produce menos emisiones de  $CO_2$ , debido a su mayor relación hidrógeno-carbono y de  $NO_x$  que otros combustibles como el

## 1. INTRODUCCIÓN

carbón o el fuel-oil. Además no emite partículas sólidas a la atmósfera, perjudiciales para la salud. Si a eso se le añade que el  $\text{CH}_4$  se ha producido a partir de la captura de dióxido de carbono tras la combustión, el balance neto de carbono emitido es nulo.

A lo anterior hay que sumarle las indicaciones del IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) de que hay que evitar llegar a un incremento de la temperatura media del planeta de 2 °C, con respecto a valores preindustriales, y a una concentración de  $\text{CO}_2$  de 450 ppm. Para ello es esencial la implantación del uso de las energías renovables, cuyas fluctuaciones podrían ser suavizadas con el uso de Power to Gas, al mismo tiempo que se le aporta valor a un exceso de energía que se perdería de no ser por su almacenamiento.

El objetivo de este trabajo consiste en analizar los sistemas de producción y utilización de hidrógeno, con especial atención en el caso de Power to Gas. Para ello se lleva a cabo el dimensionamiento de una instalación y su viabilidad en función de varios factores.

## 2. OBTENCIÓN DEL HIDRÓGENO. ELECTRÓLISIS

El hidrógeno puede ser utilizado como un almacén de energía a largo plazo, en forma química, para ser aprovechada con posterioridad. Al margen de su uso en la industria química, se inyecta en el sistema de gas natural y se utiliza como reactivo en las células de combustible o para producir metano.

Por otro lado, se puede obtener a partir del gas natural, del petróleo, del carbón o del agua, siendo el último caso el que se va a concentrar el estudio de este trabajo. Esto es así porque, al mismo tiempo que se consigue tener un depósito energético, se pueden suavizar las fluctuaciones de un sistema eléctrico.

Para conseguir esa reserva en forma de energía química se utiliza el proceso de electrólisis, que consiste en hacer pasar una corriente continua mediante electrodos inmersos en agua (o disolución acuosa) para producir hidrógeno (ver Figura 2). Debido a la corriente eléctrica aplicada, se produce escasez de electrones en el ánodo (electrodo positivo) y exceso en el cátodo (electrodo negativo). La reacción electrolytica global (1) se puede separar en la reacción de reducción (3) y la reacción de oxidación (4).

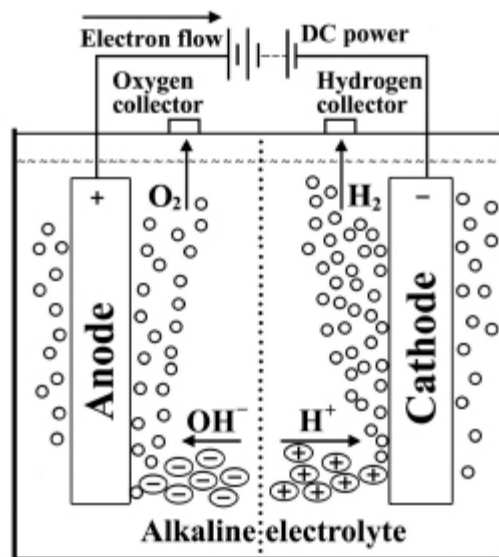
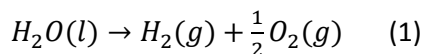
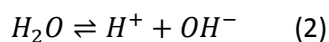


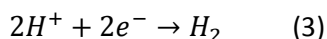
Figura 2. Esquema básico del proceso electrolytico [2].



La molécula de agua está constituida según el siguiente equilibrio:



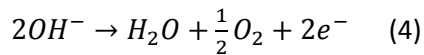
Las partículas cargadas positivamente son atraídas por el cátodo. Allí, los iones de hidrógeno reciben un electrón, dando lugar a una molécula de  $H_2$ .





## 2. OBTENCIÓN DEL HIDRÓGENO. ELECTRÓLISIS

Por otro lado, las partículas con carga negativa se dirigen al ánodo. Entonces, los iones hidroxilo dan lugar a partículas de agua y oxígeno, a la vez que ceden electrones.



El proceso electrolítico requiere una gran pureza del agua que se va a tratar. Por ello, se instalan desmineralizadores o desionizadores, dependiendo del tipo de electrolizador. Además, para instalaciones con equipos alcalinos se incorpora una solución acuosa de KOH, debido a su conductividad y a que la reacción del  $O_2$  tiene la mínima pérdida de energía en dicha solución. Por otro lado, los sistemas PEM (Proton Exchange Membrane) son alimentados con agua únicamente, pero de una pureza mayor [2].

En la Figura 3\*se muestra un diagrama de flujo general de un proceso de electrólisis con sus respectivos equipos auxiliares. Cabe comentar que dicho esquema es para un electrolizador alcalino, puesto que aparece el tanque de disolución de hidróxido potásico. También puede verse un tanque de agua tras el purificador. De este modo se homogeneiza la alimentación de agua y la capacidad de actuación ante cortes de suministro es mayor. Esto mismo suele hacerse tras la electrólisis, instalando un tanque de almacenamiento de hidrógeno. Estos depósitos no sólo resultan útiles ante paradas del proceso (que sería el caso extremo), sino también para lidiar con la variación estacional en la demanda de gas, así como con la fluctuación de la misma entre distintos días de la semana o distintas horas del día. De este modo, el exceso de producción durante períodos de baja demanda queda almacenado y puede servir de abastecimiento para cuando la demanda sea mayor que la producción. El transformador y el rectificador, por su parte, se encargan de proporcionar los niveles de tensión e intensidad adecuados, y de convertir la corriente alterna de la red en corriente continua. Otros equipos auxiliares son las bombas, los compresores o los intercambiadores de calor, necesarios para el correcto funcionamiento de la instalación.

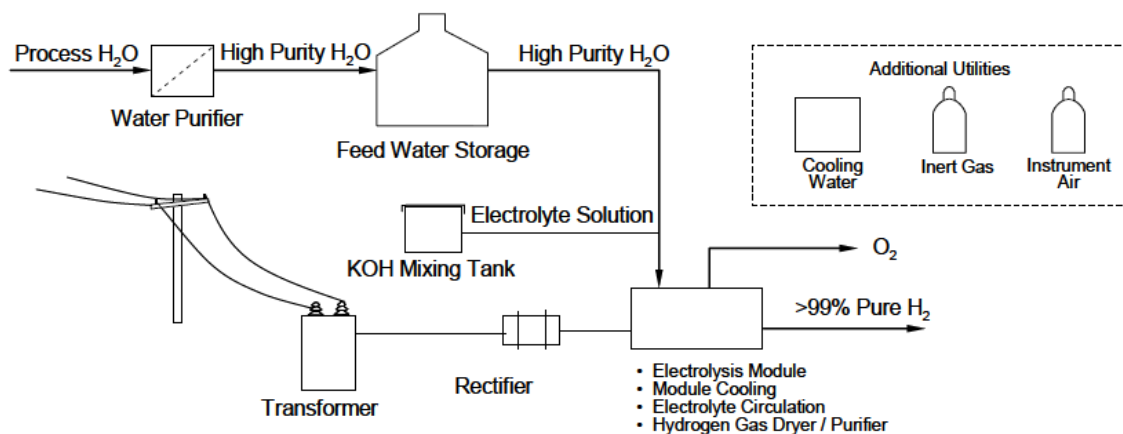


Figura 3. Diagrama de flujo general [3].

La electrólisis del agua es un proceso relativamente eficiente ( $\eta > 70\%$ ), pero su necesidad de energía eléctrica hace que el hidrógeno producido sea caro [4]. Un electrolizador

industrial típico tiene un consumo de entre 4'5 y 6'0 kWh/m<sup>3</sup>N, en rangos de eficiencia de 65-80% [4].

En relación a la eficiencia de estos equipos, hay que tener presente su dependencia inversamente proporcional con el potencial de celda ( $V_{\text{celda}}$ ) [4]. Si este aumenta, pese a verse aumentada la producción de H<sub>2</sub>, la eficiencia del proceso disminuye. Por lo tanto, es importante encontrar un punto óptimo de compromiso entre eficiencia y producción. Un valor de potencial de celda muy utilizado es 2 V aunque, si la eficiencia es un factor especialmente importante, se pueden tomar valores de 1'6 V [4]. En ningún caso podría establecerse un valor inferior a 1'23 V, que equivale al cambio en la energía libre de Gibbs para la reacción [3].

También hay que diferenciar entre las eficiencias referidas al Poder Calorífico Superior (PCS=39'42 kWh/kg) y al inferior (PCI=33'31 kWh/kg). La energía necesaria para dividir la molécula de agua viene determinada por el calor de reacción, que es el inverso del calor de combustión (PCS o PCI, dependiendo de si el agua obtenida está en fase líquida o sólida respectivamente). De este modo, una  $\eta_{\text{PCS}}=100\%$  equivaldría a  $\eta_{\text{PCI}}=84'5\%$  [3]. En base a información de proveedores, los electrolizadores alcalinos y PEM actuales son capaces de producir hidrógeno con menos de 50 kWh/kg, lo que representa  $\eta_{\text{PCI}}>67\%$  [3].

En cuanto a coste de inversión, actualmente está en torno a 600-700 \$/kW para equipos con  $\eta=62\%$  [5].

Los datos ofrecidos son orientativos, y dependen del tamaño, eficiencia, proveedor y tipo de electrolizador. Actualmente hay tres tipos de equipos: alcalino, PEM (Proton Exchange Membrane) y SOE (Solid Oxide Electrolysis). Sin embargo, mientras que los dos primeros están disponibles comercialmente, el último se encuentra en etapa de desarrollo y no se tendrá en cuenta en este trabajo.

### 2.1. Electrolizadores alcalinos

La electrólisis alcalina es muy usada por la durabilidad de los equipos, su estado de madurez y sus costes relativamente bajos (catalizadores de Ni en comparación con los de Pt de PEM) [1]. Como se veía anteriormente en la Figura 3, con estos electrolizadores se usa una disolución de KOH con una concentración de alrededor del 30% como electrolito, dada su buena conductividad iónica. La Figura 4 presenta un esquema de este tipo de equipos.

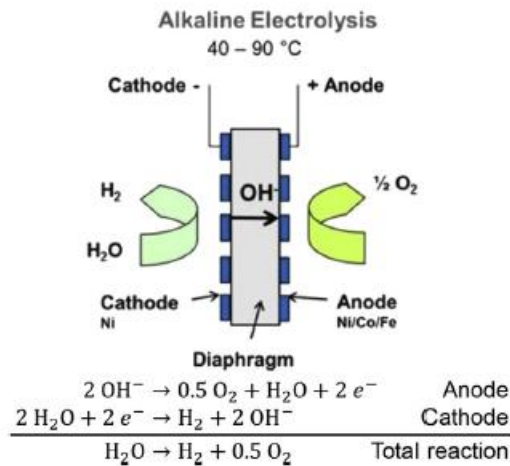


Figura 4. Esquema de funcionamiento de un electrolizador alcalino [6].

Algún estudio realizado con anterioridad [7] afirma que los electrolizadores alcalinos no serían capaces de proporcionar la flexibilidad operacional requerida para la conexión con una fuente de energía intermitente, porque la puesta en funcionamiento del sistema se toma unos minutos. Por otro lado, [8] sostiene que dicho comportamiento es debido a la falta de exigencias en cuanto a flexibilidad por parte de la industria, por lo que ésta no era una característica de diseño fundamental. Según el fabricante Hydrogenics, estos electrolizadores son capaces de adaptarse en cuestión de segundos a cambios del factor de carga entre el 5 y el 100%. Además, el tiempo de puesta en marcha también puede reducirse, puesto que depende de la pureza del hidrógeno producido, pudiéndose conseguir tiempos de 10 min.

En cuanto a la falta de adaptabilidad, hay que resaltar que los cambios bruscos en la energía eléctrica aportada se pueden atenuar si existe conexión a la red eléctrica. En otras palabras, si en lugar de tener únicamente una configuración de electrólisis con una fuente de energía intermitente (como podría ser la eólica o la solar), existe conexión a la red, la interacción entre ambos elementos facilita la transición entre dos estados de operación distintos. En consecuencia, las exigencias de flexibilidad dejan de ser tan críticas.

Un ejemplo comercial de electrolizador alcalino es el IHT S-556, que produce 760 m<sup>3</sup>N/h de H<sub>2</sub> con una eficiencia del 65% y un coste de inversión de 1290 €/kW [9].

## 2.2. Electrolizadores PEM

Este tipo de equipos están en una etapa pre-comercial, estando disponibles en el mercado unidades de 50 kW como máximo. Sin embargo, los fabricantes manifiestan poder desarrollar notablemente estos electrolizadores a medio plazo, consiguiendo costes de inversión similares a los de los alcalinos y llegar al rango de las decenas de MW (Siemens prevé producir sistemas de 90 MW).

En este caso, el electrolito líquido que se utilizaba en los alcalinos es sustituido por una membrana polimérica, simplificando su diseño. Sin embargo, pueden aumentar los problemas

debido al limitado tiempo de vida de la membrana. El esquema de funcionamiento de un electrolizador PEM se muestra en la Figura 5.

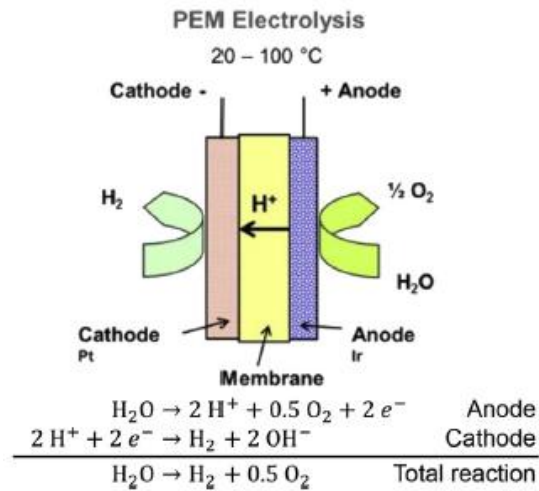


Figura 5. Esquema de funcionamiento de un electrolizador PEM [6].

Respecto a la eficiencia, es ligeramente superior a las de los equipos alcalinos y se espera que aumente con mayor rapidez. Su adaptabilidad a la variación del factor de carga es mayor, del orden de segundos. Del mismo modo, el tiempo de puesta en marcha es menor para los electrolizadores PEM [1]. Sin embargo, como este tipo de tecnología no ha sido ampliamente utilizado, no hay mucha certeza sobre su tiempo de vida.

Los sistemas disponibles comercialmente hoy en día tienen un coste específico de inversión de 2000-10000 €/kW [10]. Un ejemplo concreto es el electrolizador de 6 kW HOGEN 40, cuyo coste es de 3500 \$/kW y  $\eta_{PCS}=70-85\%$  [11].

### 3. USOS DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno se puede dedicar a distintos fines en los sectores químico y energético. Dentro de este último, cabe destacar las vehículos de células de combustible como utilización directa, además de la inyección en la red de gas natural (GN), o su uso indirecto como reactivo en el proceso de Sabatier para obtener metano.

Una vez que el hidrógeno ha sido producido, se almacena antes de ser usado. La forma más común de hacerlo es mediante tanques presurizados, los cuales están ampliamente disponibles comercialmente, tienen un coste relativamente reducido y una capacidad considerable. La presión a la que se guarda el gas oscila entre 4 y 400 bar, según la aplicación [12]. Por ejemplo, en estaciones de repostaje de vehículos con célula de combustible, el H<sub>2</sub> se guarda a unos 300 bar [12].

En el proceso de compresión se pierde una pequeña parte de la eficiencia global del proceso, debido a que se necesita energía eléctrica para el funcionamiento de los compresores. Este aspecto se puede minimizar introduciendo un tanque intermedio entre el electrolizador y el depósito presurizado. De este modo, la compresión se llevaría a cabo cuando la capacidad estuviese cerca de su máximo, en lugar de hacerlo irregularmente en función de la producción de hidrógeno. Otra posibilidad sería utilizar un electrolizador que operase bajo presión (12-30 bar), pudiéndose prescindir de compresión posterior en muchos casos [12]. Sin embargo, a pesar de resultar un poco más eficiente, implica un aumento en el coste de materiales, seguridad y sistemas de control. Por lo tanto, se aconseja obtener el H<sub>2</sub> a presión atmosférica y comprimirlo posteriormente [13].

En los apartados sucesivos se van a analizar diferentes vías de explotación del hidrógeno dentro del ámbito energético.

#### 3.1. Vehículo de célula de combustible

Existen distintos tipos de dispositivos para transformar la energía química del H<sub>2</sub> en electricidad consumiendo O<sub>2</sub> del aire, generando agua y sin emisiones de contaminantes atmosféricos. Sin embargo, en esta sección se va a estudiar el caso de los medios de transporte, por lo que el foco se centra sobre las células PEM. Esto es así ya que esta clase de células son las más apropiadas, dado que operan a temperaturas más bajas que el resto [14].

Para que la energía presente en el gas pueda ser aprovechada en el vehículo, hay varias etapas que hay que tener en cuenta. Primero, el hidrógeno debe ser distribuido desde donde se produce hasta las zonas de consumo que, en este caso son estaciones de repostaje. A continuación, debe ser suministrado a los tanques de los automóviles, autobuses, etc. Una vez allí, se produce la reacción y se genera electricidad. Finalmente, esa electricidad sirve de alimentación a un motor eléctrico que genera la energía mecánica, la cual será enviada a las ruedas. En ocasiones, entre la célula de combustible y el motor se instala una batería que sirve

para almacenar la energía eléctrica obtenida a partir del hidrógeno y enviarla al motor cuando sea necesaria.

#### 3.1.1. Distribución de H<sub>2</sub>

Una vez producido, el hidrógeno debe ser enviado a los focos de consumo. Esto puede llevarse a cabo por medio de una red de tuberías, similar a la red de distribución de gas natural, o por carretera. La segunda opción se basa en el uso de camiones para transportar el gas, ya sea presurizado o licuado. Para ello, camiones con la misma capacidad de carga que los que se usan para transportar gasolina podrían cargar 350 kg (H<sub>2</sub> gas) o 3500 kg (H<sub>2</sub> licuado). El resto de la carga estaría destinado a los tanques presurizados y criogénicos [15]. En consecuencia, harían falta 22 camiones cisterna de hidrógeno para transportar la misma energía que uno sólo de gasolina, convirtiendo a esta alternativa en poco eficiente.

La otra posibilidad es la distribución mediante una infraestructura de conductos. Hay que tener en consideración que el H<sub>2</sub> posee aproximadamente un tercio de la densidad de energía del gas natural, aunque también fluiría tres veces más rápido [16]. Por lo tanto, la eficiencia de esta etapa sería similar a la de la distribución de gas natural (97.6 %). Sin embargo, otros investigadores dicen que sería necesario el doble de energía que para la distribución de gas natural, debido a la compresión necesaria. De este modo, la eficiencia quedaría en 92 % [17, 18]. En consecuencia la eficiencia de la distribución del hidrógeno se sitúa en el rango 92-97.6 %.

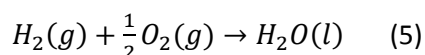
Por otro lado hay que tener en cuenta que no existe la infraestructura de distribución de H<sub>2</sub>. Además, a la hora de diseñarla y construirla, habría que adoptar requisitos más exigentes que en el caso del GN, en cuanto a pérdidas por difusión (en las juntas sobre todo), resistencia de los materiales y los compresores utilizados.

#### 3.1.2. Estaciones de repostaje de H<sub>2</sub>

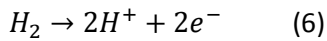
Una vez que el hidrógeno es distribuido hasta una estación de servicio, todavía es necesaria una etapa de compresión más. Para alcanzar los 350 bar a los que se almacena el gas en los tanques de los vehículos, debe ser abastecido a 420 bar y crear así el gradiente de presiones requerido para que fluya de un depósito a otro. Teniendo en cuenta la electricidad consumida por los compresores, la eficiencia de esta etapa se sitúa entre 80 % y 87 % [14].

#### 3.1.3. Célula de combustible

Como se ha dicho anteriormente, las células PEM (Proton Exchange Membrane) son las más apropiadas para el sector de la movilidad, por su baja temperatura de operación. Por otro lado, requieren un hidrógeno de elevada pureza. La reacción química que tiene lugar (5) es la inversa que se producía en la electrólisis.



El funcionamiento se ilustra en la Figura 6. El hidrógeno se canaliza en la parte anódica de la célula de combustible y, cuando entra en contacto con el catalizador de platino, la molécula de  $H_2$  se separa en dos iones positivos (protones) y dos electrones (6). La membrana de intercambio iónico permite a los protones pasar a su través, mientras que los electrones deben desplazarse hacia el cátodo por un circuito externo, generando corriente eléctrica de este modo.



En el ánodo, lo que se introduce es oxígeno (aire). Éste, al reaccionar con los protones de hidrógeno permeados a través de la membrana y los electrones que llegan por el circuito, da lugar a moléculas de agua (7). El agua formada debe ser evacuada de la célula para garantizar su correcto funcionamiento.

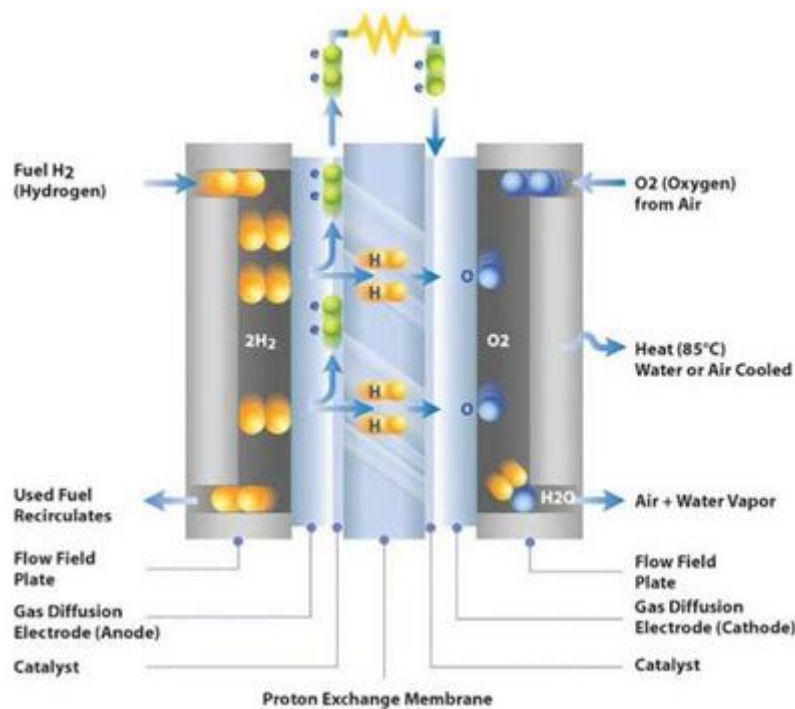
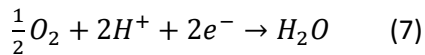


Figura 6. Esquema de funcionamiento de una célula PEM.

En referencia a la eficiencia energética de la célula de combustible PEM, se encuentra en torno al 50 % [20]. A diferencia de los procesos en los que los flujos energéticos son principalmente eléctricos, el rendimiento exergético no se puede considerar igual al energético cuando la energía química tiene un papel importante, como es este caso.

#### 3.1.4. Transmisión y motor

Puesto que la electricidad generada en la etapa anterior es de corriente continua, se requiere un convertidor CC/CA para proporcionar al motor eléctrico la corriente alterna necesaria para convertirla en energía mecánica. Para la conversión CC/CA, se tiene actualmente  $\eta=97\%$  [21].

Hablando sobre el motor en sí, la eficiencia se sitúa en el rango 89-93 % [21, 22, 23, 24]. En él, las pérdidas son causadas principalmente por fricción, al margen de la resistencia interna del cableado. Englobando el convertidor y el motor, resulta  $\eta=83-90$  %.

#### 3.2. Inyección de H<sub>2</sub> en la red de gas natural

Otra opción para utilizar el hidrógeno es introducirlo en la infraestructura de GN. Sin embargo, esto conlleva ciertos riesgos, tanto a nivel de las instalaciones y equipos del sistema de distribución y almacenamiento como en lo referente a los consumidores finales. Esto es así porque se modifican las propiedades del gas, entre las que se encuentran el poder calorífico o la densidad, y se dificulta el correcto funcionamiento de los equipos. Por consiguiente, el contenido de H<sub>2</sub> en la red de gas natural está limitado. En Alemania, y dependiendo de la red y de los consumidores, el tope de concentración se encuentra en el rango 2-5 %vol [25]. Por su parte, las condiciones son más restrictivas en los Países Bajos, donde se permite solamente un 0.5 % [26].

#### 3.3. Motores de combustión

Otra posibilidad de uso del hidrógeno podrían ser los motores de combustión de los vehículos. Sin embargo, hasta la fecha sólo hay unas pocas aplicaciones comerciales en relación a su combustión.

Uno de los obstáculos técnicos con mayor importancia consiste en la mala relación entre la actividad del combustor catalítico y la durabilidad del mismo [27]. Debido a los problemas de esta tecnología, la oxidación catalítica del H<sub>2</sub> no ha influido en el estado de la técnica, quedando reducida a una fracción insignificante del sector automovilístico. Además, el desarrollo de las células de combustible para este sector ha sentenciado las posibilidades de los motores de combustión interna de hidrógeno [28].

##### 3.3.1. Suplemento de co-combustión

Por otro lado, se podría quemar el hidrógeno en un motor de ignición por compresión de no ser por su elevada temperatura de ignición. Por lo tanto, se ha estudiado su uso como combustible complementario del diésel, habiéndose probado un incremento de la eficiencia térmica de un 20 % con respecto al motor diesel convencional, pero también un aumento de las emisiones de NO<sub>x</sub> del 13 % [28].

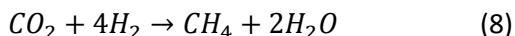


### 3.4. Centrales eléctricas

Para terminar con la combustión de  $H_2$  se debe comentar la opción de las centrales de producción de electricidad. Si bien su uso es limitado, hay algún ejemplo como la central de Fusina en el noreste de Italia, que se inauguró en 2009. Se trata de una planta con una capacidad de 12 MW, ampliable a 16 MW si se aprovecha el calor de los gases de escape en la central térmica de carbón adyacente. En cuanto a la eficiencia, en el caso de Fusina, se encuentra en torno al 42 % [29].

### 3.5. Metanación. Power to Gas.

Otra posibilidad interesante para emplear el  $H_2$  se basa en hacerlo reaccionar con  $CO_2$  para obtener  $CH_4$ , que es el componente mayoritario del gas natural y, como tal, se puede inyectar en la red sin limitaciones. Esta transformación es interesante por varios motivos, entre los que destacan la mayor flexibilidad del GN, su facilidad de distribución y la existencia de infraestructura necesaria para ello, la madurez de la tecnología necesaria para su utilización y su mayor densidad de energía:  $40 \text{ MJ/m}^3\text{N}$  frente a  $12.7 \text{ MJ/m}^3\text{N}$  del hidrógeno (ambos referidos a PCS) [30]. La transformación química que tiene lugar es la mostrada en (8), y es conocida como reacción de Sabatier en honor al químico francés que la descubrió a principios del siglo XX.



Los rangos de temperatura y presión a los que tiene lugar esta reacción son 250-450 °C [26] y 1-80 bar [6], respectivamente. También se produce la transformación de los reactivos a temperaturas superiores, pero teniendo en cuenta las características de los catalizadores disponibles comercialmente, la reacción se limita a la gama de temperaturas nombrada [26].

En referencia al análisis energético del proceso de metanación, se trata de una reacción exotérmica ( $\Delta H_f^0 = -165 \text{ kJ/mol}$ ). Así pues, se consiguen niveles de conversión más elevados a bajas temperaturas. Sin embargo, la cinética de la reacción se ve ralentizada en esas situaciones [6], por lo que hay que llegar a un compromiso para cumplir con las exigencias de pureza y flujo del proceso.

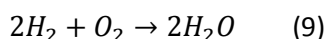
En cuanto a los productos de la reacción, se puede observar que la mitad del hidrógeno suministrado se convierte en agua, la cual debe ser evacuada. Al no contener sales disueltas, puede ser aprovechada e introducida en el electrolizador sin la necesidad de ser desionizada previamente.

Los reactores donde se produce la metanación contienen catalizadores para favorecer el proceso. Estos están hechos a base de níquel o rutenio, resultando ser los de  $Ni/Al_2O_3$  los más comunes [31]. Además, los de Ni se comportan muy bien en términos de actividad y selectividad [26, 32, 33, 34] y son más baratos que los de Ru [12, 35]. Sin embargo, para temperaturas de operación muy bajas, hay disponibles catalizadores de rutenio fabricados por

Clairant, una importante compañía del sector químico [36]. De hecho, esta empresa ha suministrado un catalizador para la planta de metanación de Audi en Werlitz, la primera instalación comercial de Power-to-Gas [37].

Al margen de la hidrogenación del CO<sub>2</sub>, la del CO ya se está aplicando industrialmente entre 250 y 500 °C con  $\eta=75-85\%$  [12]. Volviendo a la reacción del dióxido de carbono, y a excepción de alguna planta piloto como la de 6 MW<sub>el</sub> de Audi en Werlitz, la práctica queda limitada a escala de laboratorio, habiéndose conseguido eficiencias similares al caso del monóxido de carbono [12]. Sin embargo, hay aspectos técnicos que necesitan ser mejorados para desarrollar un proceso comercial que pueda ser aplicado a escala industrial [12, 38].

A la hora de inyectar el CO<sub>2</sub> en el reactor, hay que tener presente que debe tener elevada pureza. Este gas suele ser separado del flujo de los gases de escape, pero también se ha estudiado el proceso de metanación en un ambiente de gases de escape de combustión [34]. En ese caso, hay compuestos producidos al quemar el combustible que pueden ser perjudiciales para la reacción de conversión del H<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub>. Es el caso, por ejemplo, del oxígeno [34]. Según la expresión (9), cada molécula de oxígeno retendría dos moléculas de hidrógeno, reduciendo la disponibilidad de éste para la reacción de interés. Además, el carácter exotérmico de esa combinación química ( $\Delta H_f^0 = -571.6$  kJ/mol) elevaría la temperatura de operación, alterando el proceso principal.



Otro contaminante parece ser el azufre. En el caso de la metanación de CO, concentraciones muy reducidas de H<sub>2</sub>S (trazas contenidas en biogás) reducen drásticamente el comportamiento del catalizador, debido a los fuertes enlaces entre el azufre y átomos metálicos [34]. Sin embargo, el producto de azufre que se produce en una central térmica es SO<sub>2</sub>, el cual parece degradar considerablemente otros tipos de catalizadores de base metálica. Pero, además, hay que comprobar si las concentraciones de este gas tras la etapa de desulfuración es perjudicial para el comportamiento del catalizador de níquel [34]. No obstante, si en lugar de producirse la metanación en una atmósfera de gases de escape, tiene lugar a partir de dióxido de carbono capturado, este aspecto pierde relevancia.

Volviendo a las condiciones en las que tiene lugar la hidrogenación del dióxido de carbono, anteriormente se comentaba que se producía a presiones de hasta 80 bar. Esas circunstancias de elevadas presiones corresponden más al proceso convencional, basado en reactores adiabáticos en cascada con enfriadores intermedios y recirculación [26]. Sin embargo, se han llevado a cabo otros estudios que muestran la posibilidad de producir metano de alta pureza a reducidas presiones (<10 bar), reduciendo la energía necesaria para la compresión y aumentando la eficiencia del proceso [26].

La metanación es una de las dos etapas que constituyen el proceso conocido como "Power to Gas" (PtG), junto con la electrólisis del agua. Pese a no estar muy extendido todavía, existen estudios que le auguran un buen futuro ya que es una forma de transformar los excedentes de energía eléctrica en energía química que puede ser almacenada durante un plazo de tiempo más largo que la electricidad. Según distintos estudios, la eficiencia de la tecnología Power-to-Gas está en torno al 62 % [25].

En caso de tener una sobreproducción de electricidad, como puede ocurrir en zonas con una potencia instalada de energía renovable importante, ese exceso se puede aprovechar para obtener  $\text{CH}_4$ . De este modo, en lugar de desperdiciar esa energía excedentaria, se puede utilizar una fracción de ella con posterioridad.

### 3.5.1. Captura de $\text{CO}_2$

Además del  $\text{H}_2$  necesario en el metanador, se precisa de  $\text{CO}_2$  para completar la implementación del proceso. Este gas puede obtenerse del aire o de los gases de escape de combustión. Este último caso es el que se va a estudiar, para una central de combustión de gas natural, de modo que el balance neto de emisiones de dióxido de carbono puede ser nulo.

Para la captura de  $\text{CO}_2$  tras la combustión, la absorción química con soluciones de aminas es lo más recomendado [39], a pesar de necesitar energía para extraerlo del flujo de gases de escape. El calor y electricidad necesarios se suelen obtener de la central de gas, por lo que su eficiencia se puede reducir un 8 % [40, 41, 42].

El proceso de obtención del gas consiste básicamente en una columna de absorción y otra de regeneración del disolvente. A pesar de haber variantes con enfriadores intermedios u otras configuraciones, el esquema del proceso general se puede ver en la Figura 7. En primer lugar, las emisiones de escape de la planta deben ser enfriadas hasta  $40\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente antes de ser introducidos en el absorbedor [43, 44]. Una vez en el interior de la columna, el gas entra en contacto con una disolución acuosa de monoetanolamina (MEA). Dicha sustancia actúa como disolvente, y su reacción con dióxido de carbono da lugar a una sal soluble en agua. El flujo de amina que abandona el fondo de la columna de absorción es rico en  $\text{CO}_2$  y es precalentado en un intercambiador antes de entrar en la columna de separación. Una vez allí, el vapor suministrado por el recalentador separa el  $\text{CO}_2$  de la amina, la cual sale por el fondo y es recirculada al proceso de absorción. Por su parte, el dióxido de carbono sale con vapor, por lo que hay que purificarlo en un condensador (y cámara flash si es necesaria).

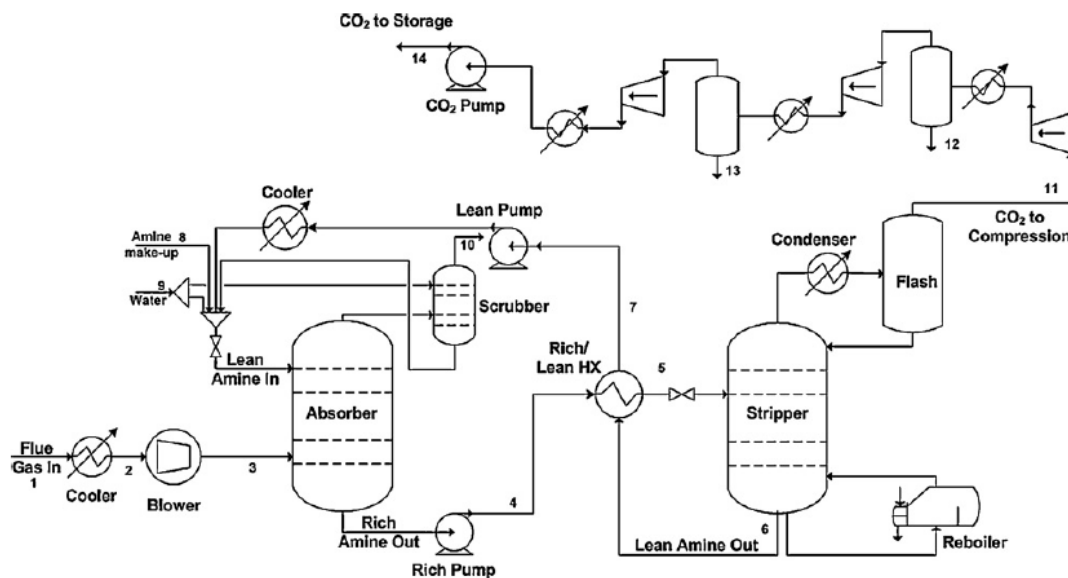


Figura 7. Esquema del proceso de captura de  $\text{CO}_2$  [43].

En el caso de utilizar una mezcla de monoetanolamina y metyldietanolamina (MEA-MDEA), las necesidades térmicas del proceso están entre  $1200$  y  $2400$   $\text{kJ/kg CO}_2$ . Dicho calor

depende de la relación MEA-MDEA (que puede ser de hasta 2:1 en base molar) y de las condiciones de carga de CO<sub>2</sub> [45]. En las instalaciones de captura de dióxido de carbono actuales, la regeneración del absorbente se produce a 120 °C [46], evitando su degradación a causa de la temperatura.

En cuanto a los costes de inversión que acarrea una instalación de este tipo, implica inversiones de 400-795 €/kW para la captura de dióxido de carbono y 35-70 €/kW para la etapa de compresión. Los costes fijos y variables de operación y mantenimiento están en torno a 21-38 €/kW y 2,9-5,4 €/MWh, respectivamente [47].

### 4. USOS DEL GAS NATURAL

El gas natural es un combustible que ha ido adquiriendo importancia con el tiempo. Se caracteriza por poseer más energía por unidad de volumen que el hidrógeno y, en comparación con el resto de combustibles tradicionales, produce menos emisiones contaminantes. Además, la infraestructura necesaria para su transporte ya está construida y la tecnología para su consumo tiene un grado de madurez superior a la del H<sub>2</sub>.

Hoy en día, existen diversos modos de utilización, entre los que destacan las estaciones de generación eléctrica, en cuanto al sector industrial, y los sistemas de calefacción, en lo referente al sector residencial. A continuación se van a analizar otras opciones también, pero se pondrá énfasis en la generación de electricidad.

#### 4.1. Distribución de gas natural

Para hacer llegar el combustible al consumidor desde su lugar de producción, se dispone de un sistema de conductos. La presión a la que se hace fluir el producto está en el abanico 10-100 bar [14]. En el caso de España concretamente, las infraestructuras se dividen en red de transporte primario ( $\geq 60$  bar), red de transporte secundario (16-60 bar) y red de distribución ( $\leq 60$  bar) [48].

El movimiento del gas a través de las tuberías no está exento de fricción y la consiguiente pérdida de carga. Para contrarrestar este efecto, se instalan compresores a lo largo de la red. De este modo, la eficiencia de la distribución del gas se sitúa entre 95.5 y 97.6 % [14].

#### 4.2. Vehículos de gas natural comprimido

Entre los usos del gas natural, se encuentra el de combustible para vehículos. Estos medios de transporte se valen de motores de combustión interna convencionales [14]. Las diferentes etapas necesarias para esta finalidad se describen en los siguientes apartados, desde la distribución de la materia prima hasta la conversión de su energía química en la energía mecánica necesaria para producir el desplazamiento.

##### 4.2.1. Estaciones de repostaje de gas natural

Como ocurría en el caso de los vehículos de células de combustible, hace falta una compresión posterior para llenar los tanques de los automóviles. En el caso del GN, para conseguir 250 bar en el tanque de almacenamiento de a bordo, es necesaria una presión de 275 bar en el dispensador de gas. Los compresores a cargo de esta tarea poseen  $\eta=96-98$  % [49, 50, 51]. Sin embargo, para tener una visión más global del proceso, hay que tener en

cuenta que funcionan con electricidad y que también hay pérdidas de energía hasta que llega al compresor. Así pues, la eficiencia queda entre 92 y 97 % [14].

### 4.2.2. Motor de combustión de gas natural comprimido

En cuanto a la eficiencia del motor, hay que señalar que depende notablemente del ciclo de trabajo. Además, al margen del funcionamiento normal que puedan tener estos motores, los períodos de inactividad pueden reducir sensiblemente su eficiencia. Teniendo esto en consideración, la eficiencia de este componente oscila en el rango 35 % [52]. Se puede comprobar que es menos eficiente que la célula de combustible o que un motor eléctrico, debido al rozamiento de los elementos móviles que lo componen.

### 4.2.3. Transmisión

Esta etapa consiste en hacer llegar la energía mecánica obtenida en el motor hasta las ruedas. Para ello, debe pasar por la caja de cambios, el eje de transmisión y el diferencial. En la caja de cambios y en el diferencial se pierde energía debido a la fricción entre sus engranajes, disipándose esta en forma de calor. En consecuencia, se tienen eficiencias entre 80 y 94 % [53, 54].

## 4.3. Centrales eléctricas

Otros posibles métodos de utilización del metano son los sistemas de calefacción de las viviendas o las centrales eléctricas. Sin embargo, en este trabajo el objetivo se va a centrar en las plantas de producción de electricidad, cuya eficiencia se encuentra en el abanico entre 50 y 60 %, en caso de aprovechar el calor de los gases de escape [47, 55]. Al margen de su elevada eficiencia, otros factores en su favor son la flexibilidad de operación, fiabilidad y los bajos costes de instalación en comparación con otras centrales eléctricas.

## 5. COMPARATIVA

De todos los métodos de utilización del hidrógeno vistos en los apartados previos hay algunos de los que sólo existen casos puntuales o que no tienen suficiente importancia a nivel industrial, como es el caso de la combustión directa del  $H_2$ .

En referencia a la inyección en la red de gas natural, la fracción de hidrógeno que se podría introducir es tan reducida que dicha opción queda descartada en este trabajo. Por lo tanto, sólo quedaría un modo de uso directo: los vehículos de célula de combustible.

Por otro lado, se puede aplicar un proceso de metanación para usar el gas producido en vehículos (como es el caso de Audi) o en centrales eléctricas, para obtener electricidad de nuevo.

En la Figura 8 se muestra un esquema con las eficiencias de las vías más importantes de uso del hidrógeno, teniendo en cuenta que se obtiene mediante electrólisis.

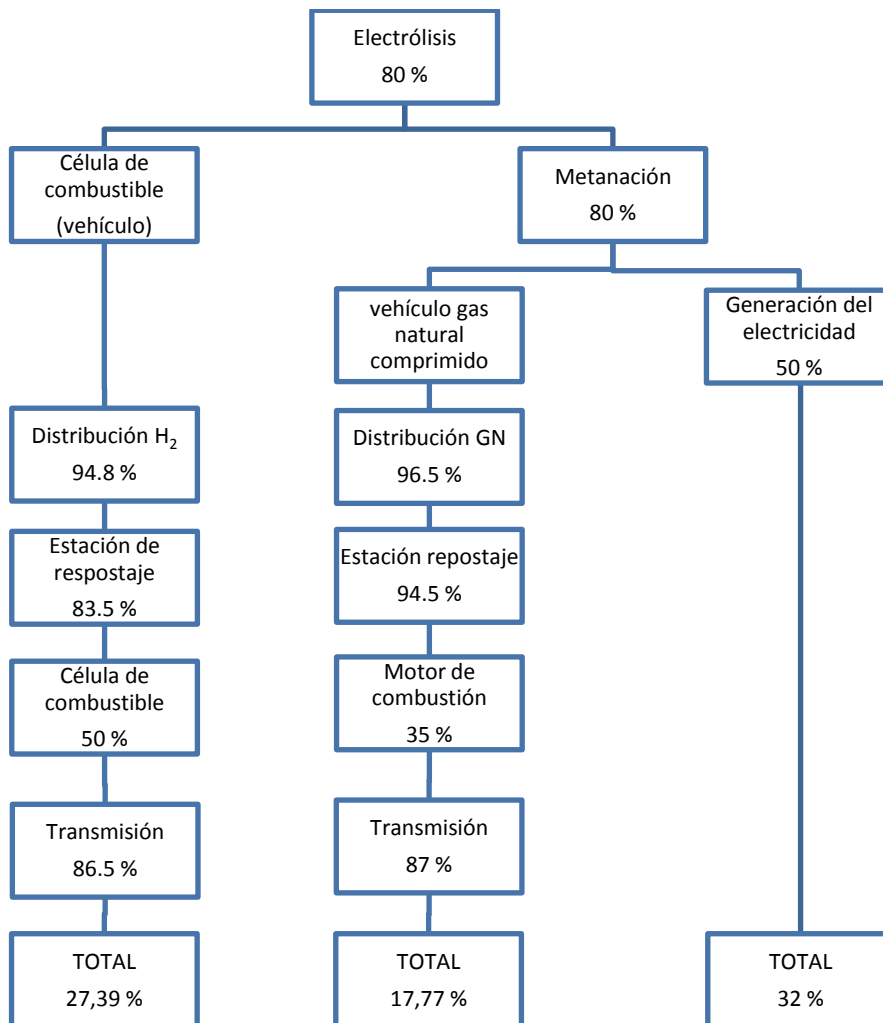


Figura 8. Eficiencias de diferentes métodos de utilización de hidrógeno.

En el caso del vehículo de H<sub>2</sub>, al analizar los procesos desde la obtención del gas hasta que se obtiene la energía mecánica buscada, se consigue una eficiencia de 27,39 %.

En cuanto al vehículo de gas natural comprimido, se observa que la estación de repostaje es más eficiente que la de hidrógeno. Esto se debe a que las condiciones a las que hay que almacenar y suministrar el H<sub>2</sub> son más exigentes, tal y como se ha explicado con anterioridad. Sin embargo, la eficiencia del motor de GN es inferior. En su totalidad, esta vía tiene una eficiencia de 17,77 %.

Finalmente, la opción Power to Gas (electrólisis y metanación) consigue eficiencias de 64%. Si lo que se quiere es volver a obtener electricidad en lugar de energía mecánica, entonces se tiene una eficiencia de 32 %. Este ciclo se conoce como "Power to Gas to Power", y es en el que se va a centrar el trabajo de ahora en adelante.



## 6. DISEÑO DE UNA INSTALACIÓN DE POWER TO GAS

Ahora se va a tratar la parte de diseño de una instalación de PtG adyacente a una planta de cogeneración. Para ello se va a estudiar la conveniencia de la misma según la potencia de la central de gas y el porcentaje de dióxido de carbono capturado de los gases de escape para hacerlos reaccionar con el hidrógeno, obteniendo así combustible para dicha estación de cogeneración.

En base a [1], se va a elegir una eficiencia del 80 % en el electrolizador. El valor de la eficiencia energética en el proceso de metanación es 80% también. Por otro lado, los factores de aprovechamiento de la energía química contenida en el gas natural (asumido como metano, que es su componente mayoritario) son 35 y 45 % para electricidad y calor, respectivamente. Otras consideraciones a tener en cuenta son el funcionamiento de la central de gas con un factor de carga del 100 % de manera continua y la idealidad de los procesos de conversión de la energía, entendiéndose por ello que son estacionarios.

### 6.1. Dimensionamiento

El primer paso para saber el tamaño de la instalación es calcular el tamaño de los equipos electrolítico y de metanación, para lo que hay que conocer el flujo de metano que se quiere producir. Éste, a su vez, tiene relación con la cantidad de  $\text{CO}_2$  que se hace reaccionar con el  $\text{H}_2$ . En un primer análisis, se va a establecer un 20 % de captura de dióxido de carbono para distintos tamaños de cogeneración.

En la Figura 9 se observa cómo van aumentando los flujos de metano e hidrógeno producidos y, en consecuencia, la potencia necesaria en la electrólisis conforme la potencia de cogeneración crece.

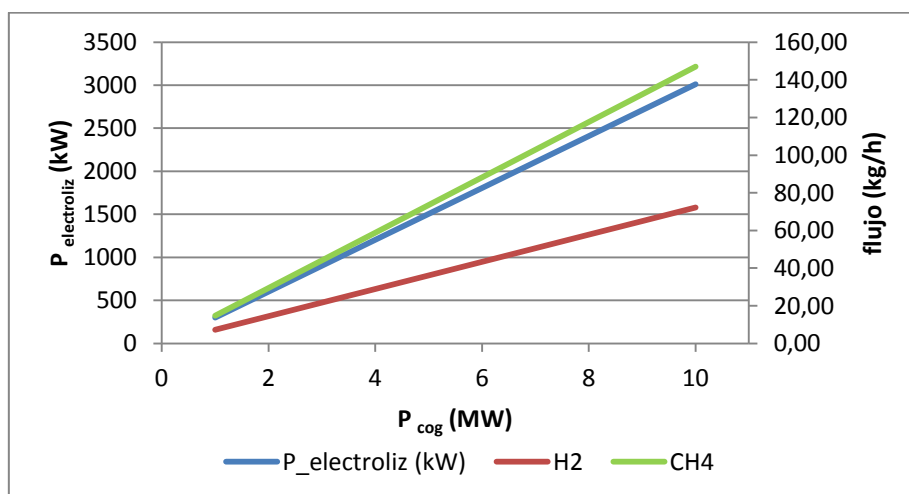


Figura 9. Relación del tamaño de electrolizador y flujos involucrados en el proceso con el tamaño de la planta de cogeneración.

## 6. DISEÑO DE UNA INSTALACIÓN DE POWER TO GAS

A la vista de estos resultados, el diseño se va a enfocar hacia una planta de cogeneración de 5 MW. Si se escogiese una central de mayor envergadura, sería más complicado cumplir los requisitos de tamaño con equipos comerciales.

Ahora hay que pasar a analizar la dependencia con la cantidad de dióxido de carbono capturado tras la combustión. Esto se muestra en la Figura 10. En ella se puede comprobar cómo aumenta la potencia requerida del electrolizador con el incremento del CO<sub>2</sub> capturado, haciéndose más complicada la consecución de los equipos. En base a ese criterio, un rango interesante podría ser 10-28 %.

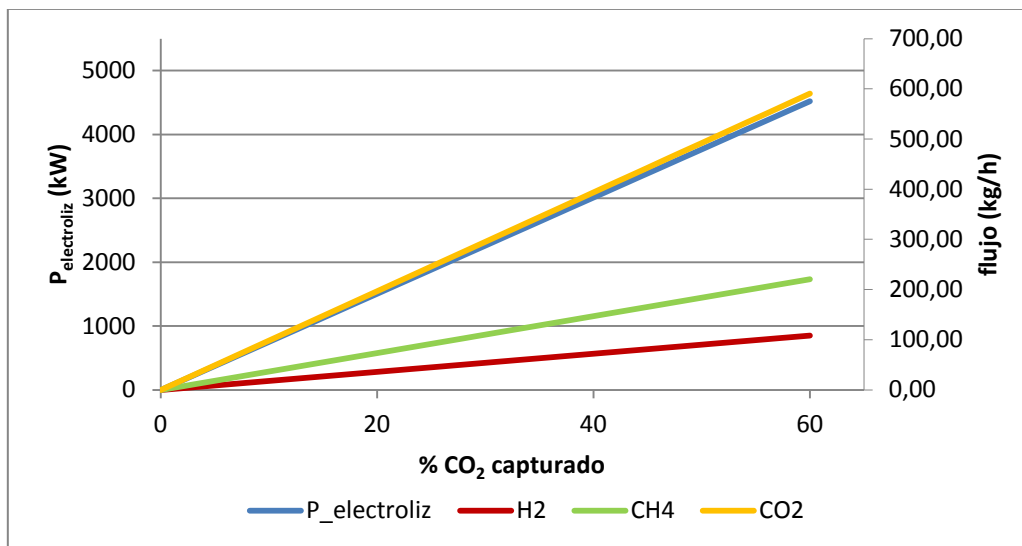


Figura 10. Dependencia del tamaño de electrolizador y flujos involucrados en el proceso con el porcentaje de CO<sub>2</sub> capturado.

A la vista de los resultados anteriores, se elige un electrolizador de 2 MW. El criterio en el que se basa esta decisión es la escasez de equipos comerciales de mayores tamaños. Habiendo establecido una planta de cogeneración de 5 MW y un proceso electrolítico con un consumo de 2 MW, habría que capturar el 26,56 % de CO<sub>2</sub> de los gases de combustión.

Una vez establecida la magnitud de la instalación de Power to Gas, hay que analizar la cantidad de calor necesaria tanto en el metanador como en la captura de dióxido de carbono.

En la metanación se producía una reacción entre H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, en la que se conseguían conversiones del 100 % a temperaturas en un abanico de 250-350 °C. Además, la presión de operación se podía reducir por debajo de 10 bar [26]. Para calcular el calor que es necesario aportar a ambos gases a la entrada del reactor, hay que conocer su calor específico  $c_p$ , su caudal y las temperaturas de entrada y salida del intercambiador de calor. Partiendo de una temperatura ambiente de 25 °C y una temperatura de reacción de 300°C, se tiene que la temperatura media es 162,5 °C. Con ella se puede obtener el calor específico a presión constante asumiendo que, a 300 °C y presiones inferiores a 10 bar, se comportan como gas ideal. Utilizando la ecuación (10), se obtienen el calor necesario, tal y como se muestra en la Tabla 1.

$$\dot{Q} = \dot{n}c_p(T_s - T_e) \quad (10)$$

	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$c_p$ (kJ/kmol K)	29,16	42,68
$\dot{n}$ (kmol/s)	0,006601	0,00165
$\dot{m}$ (kg/h)	47,99	261,43
$\dot{Q}$ (kW)	52,85	19,37
$\dot{Q}_{nec,metanac}$ (kW)		72,2

Tabla 1. Cálculo del calor necesario para la metanación.

En cuanto al aporte de calor que requiere la captura de dióxido de carbono, se puede calcular sabiendo que se necesitan 2400 kJ/kg CO<sub>2</sub> [45] Los valores se detallan en la Tabla 2.

	CO <sub>2</sub>
$\dot{n}$ (kmol/s)	0,00165
$\dot{m}$ (kg/s)	0,07262
$\dot{m}$ (kg/h)	261,43
$\dot{Q}_{nec,cap}$ (kW)	174,3

Tabla 2. Cálculo del calor necesario para la etapa de captura de CO<sub>2</sub>.

Teniendo en cuenta que la eficiencia de un intercambiador de calor es el 98 %, tendríamos que  $\dot{Q}_{nec,metanac} = 73,7$  kW y  $\dot{Q}_{nec,cap} = 177,9$  kW.

La suma del calor necesario para conseguir la temperatura de metanación y el calor necesario en el proceso de captura de CO<sub>2</sub> equivale a 251,6 kW. Esa potencia habría que tomarla del calor producido en la combustión del gas natural, por lo que la eficiencia térmica de la planta de cogeneración se vería reducida, tal como se muestra en la expresión (11). Esta se ve reducida en algo más de cinco puntos porcentuales, obteniendo un rendimiento térmico con la integración de Power to Gas ( $\eta_{th,PtG}$ ) de 39,97 %, en comparación con el 45 % original.

$$\eta_{th,PtG} = \frac{\dot{Q}_{cog} - \dot{Q}_{met+cap}}{\dot{P}_{cog}} * 100 = \frac{\eta_{th} \dot{P}_{cog} - \dot{Q}_{met+cap}}{\dot{P}_{cog}} * 100 = \frac{0,45 * 5000 - 251,6}{5000} * 100 =$$

$$= 39,97 \% \quad (11)$$

Ese efecto en la eficiencia podría minimizarse, aprovechando que la metanación es una reacción exotérmica ( $\Delta H_f^0 = -165$  kJ/mol). En la Tabla 3 se muestra el calor que se podría obtener en esta etapa.

	CH <sub>4</sub>
$\dot{n}$ (kmol/s)	0,00165
$\dot{m}$ (kg/s)	0,02711
$\dot{m}$ (kg/h)	97,596
$\dot{Q}_{ced,metanac}$ (kW)	272,3

Tabla 3. Cálculo del calor cedido en la metanación.

Como ocurría en el caso del aporte de calor, hay que considerar la eficiencia del intercambio de calor. Asumiendo el 98 %, se podrían aprovechar 266,8 kW. Este valor es ligeramente superior a la cantidad de calor necesaria para el proceso de captura de dióxido de carbono y el calentamiento de los flujos de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> previo a la metanación. Por tanto, si se hiciese una integración energética, no haría falta tomar dicho aporte de la planta de cogeneración y su eficiencia térmica quedaría intacta.

El siguiente paso es calcular el consumo eléctrico de bombas y compresores. En primer lugar se va a calcular la potencia necesaria para que la electrólisis se lleve a cabo a 10 bar. Se ha considerado que el agua entra a la bomba a 25 °C y 1 bar. Con estos dos valores se pueden obtener la entalpía (h) y entropía (s) específicas a la entrada de la bomba, gracias a las funciones termodinámicas que proporciona el programa EES. Sin embargo, a la salida de la bomba sólo conocemos la presión, 10 bar. Pero con la ecuación (12) se puede calcular la entalpía a la salida mediante un estado virtual intermedio, en el que la entropía es la misma que a la entrada y la presión es la de la salida, y el rendimiento isoentrópico de la bomba ( $\eta_b$ ), que se toma del 90 %.

$$\eta_b = \frac{h_{s,iso} - h_e}{h_s - h_e} \quad (12)$$

Procediendo como se ha explicado, se consiguen los datos de la Tabla 4.

	T (°C)	P (bar)	h (kJ/kmol)	s (kJ/kmol °C)
entrada (e)	25	1	1889	6,61
salida (isoentrópico) (iso)		10	1905	6,61
salida (s)	25,04	10	1907	6,616

Tabla 4. Estados de entrada y salida de la bomba previa al electrolizador.

Una vez conocidas las entalpías de entrada y salida, se puede calcular la potencia necesaria de la bomba con la expresión (13), obteniendo un resultado de 0,1192 kW necesarios.

$$\dot{W}_b = \dot{n}_{agua}(h_e - h_s) \quad (13)$$

La electrólisis estará funcionando en los períodos de tiempo con baja demanda eléctrica, por lo que el precio de la electricidad será menor. Como el metanador trabaja a 7 bar (presiones inferiores a 10 bar [26]) y el electrolizador opera a 10 bar, no es necesario un compresor intermedio. Sin embargo, sí que hay un pequeño depósito intermedio entre la metanación y el electrolizador, para proporcionar flexibilidad al sistema.

Lo mismo ocurre con el almacenamiento de CH<sub>4</sub>, que se guarda en un depósito a 5 bar mientras se produce (demanda eléctrica baja), hasta que es consumido (demanda eléctrica alta, lo que conlleva un mayor precio de la electricidad).

En cuanto a la potencia necesaria para la captura y almacenamiento de dióxido de carbono, el fabricante ASCO comercializa productos para este propósito [56]. Puesto que en la instalación se quiere un caudal de CO<sub>2</sub> de unos 261 kg/h, se necesitarían 77 kW.

Los datos más significativos que caracterizan la instalación que se ha dimensionado junto a la planta de cogeneración se muestran en la Tabla 5.

$P_{\text{cog}}$ (MW)	5
$P_{\text{electroliz}}$ (MW)	2
$H_2_{\text{produc}}$ (kg/h)	47,99
$CH_4_{\text{produc}}$ (kg/h)	97,60
$CH_4_{\text{ahorrado}}$ (%)	15,49
$CO_2_{\text{capturado}}$ (kg/h)	261,43
$CO_2_{\text{capturado}}$ (%)	26,56
$CO_2_{\text{capturado}}$ (Ton/año)	2.290

Tabla 5. Datos significativos del conjunto PtG-cogeneración.

## 7. VIABILIDAD ECONÓMICA

Una vez diseñada la instalación, hay que comprobar si sale rentable económicamente. Para ello, se debe tener en cuenta la inversión inicial, los costes de operación y mantenimiento, los ingresos que se deriven de la inversión y la vida útil estimada de los equipos.

### 7.1. Costes de inversión

Según la información analizada, los costes de inversión son los mostrados en la Tabla 6. En la Figura 11, se muestra el precio del equipo crítico del proceso, el electrolizador, y su coste de operación y mantenimiento. Si nuestro equipo es de 2 MW<sub>el</sub> y tiene una eficiencia del 80 %, se tienen 1600 MW de H<sub>2</sub>. Eso equivale a una inversión de 1500 €/kW<sub>el</sub> y unos costes variables anuales de 52 €/kWh, lo que implica el 3,2 % de la inversión. Hay que destacar que los costes variables no incluyen el coste de la electricidad.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que sólo se quiere capturar el 26,56 % del dióxido de carbono producido en la combustión, por lo que se debe multiplicar la potencia de cogeneración por 0,2656.

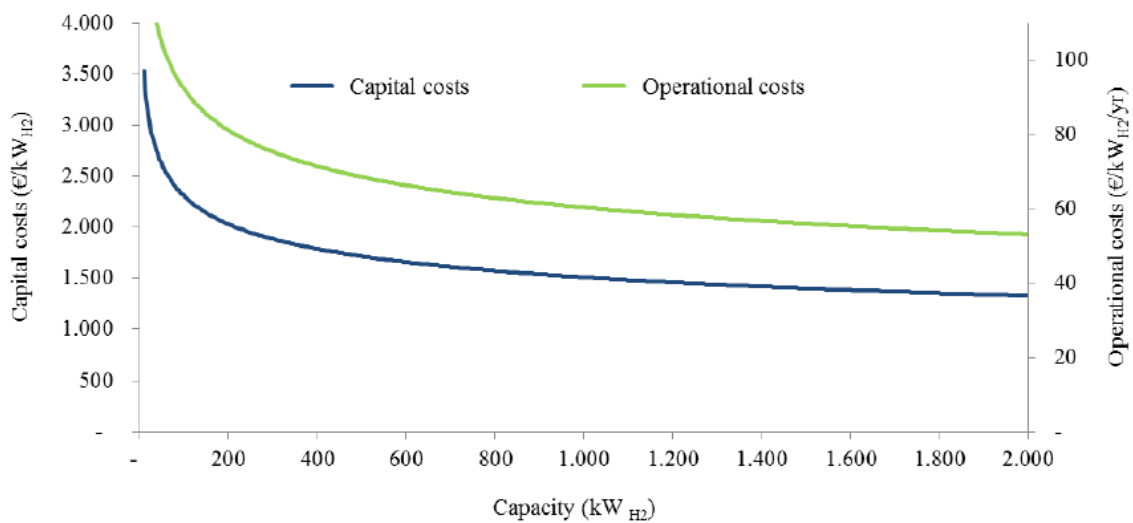


Figura 11. Costes de inversión y de operación (excluyendo electricidad) para un electrolizador alcalino [1].

	Coste (€/kW)	P <sub>instalada</sub> (kW)	coste (€)
electrolizador	1.500	2.000	3.000.000
metanador	1.000	2.000	2.000.000
captura y almac. CO <sub>2</sub> (CCS)	500	5.000	664.000
TOTAL			5.664.000

Tabla 6. Coste de inversión.

La instalación completa (electrólisis + metanación + captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>) tendría un coste de 2.832 €/kW. Si se compara dicho valor con los 4.690 €/kW de una instalación PtG en Frankfurt [57], tiene sentido debido a que el factor de escala abarata los costes.

## 7.2. Gastos

Como se puede ver en la Figura 11, los costes de operación y mantenimiento de la instalación se van a considerar del 3,2 % de la inversión inicial cada año, excluyendo el coste de la electricidad. Esto se traduce en unos 181.200 €/año.

En cuanto al gasto en energía eléctrica, se tienen los datos mostrados en la Tabla 7.

	Potencia (kW)	Tiempo (h/día)
electrolizador	2000	14
bomba	0,1192	14
CCS	77	24

Tabla 7. Potencia instalada equipos eléctricos.

El la instalación de Power to Gas sólo funciona en períodos de baja demanda, cuando la electricidad es más barata. Por tanto, el electrolizador y la bomba sólo trabajarán 14 h/día (22-12 h), tal como muestra la Figura 12.

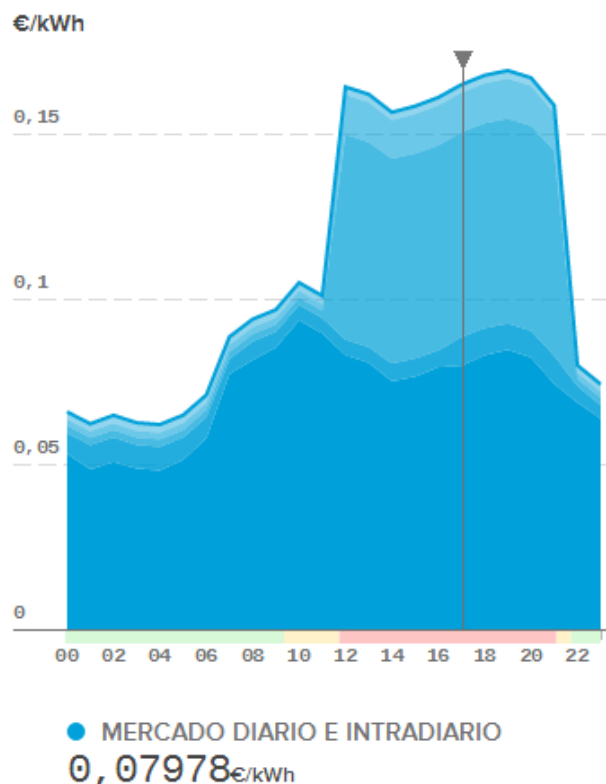


Figura 12. Precio de mercado en períodos de alta demanda [58].

En lo referente los períodos valle, se debe observar que la electricidad es más barata debido a la baja demanda. Si a esto se le suma que hay mucha energía procedente de fuentes renovables, se obtiene la curva de la Figura 13.

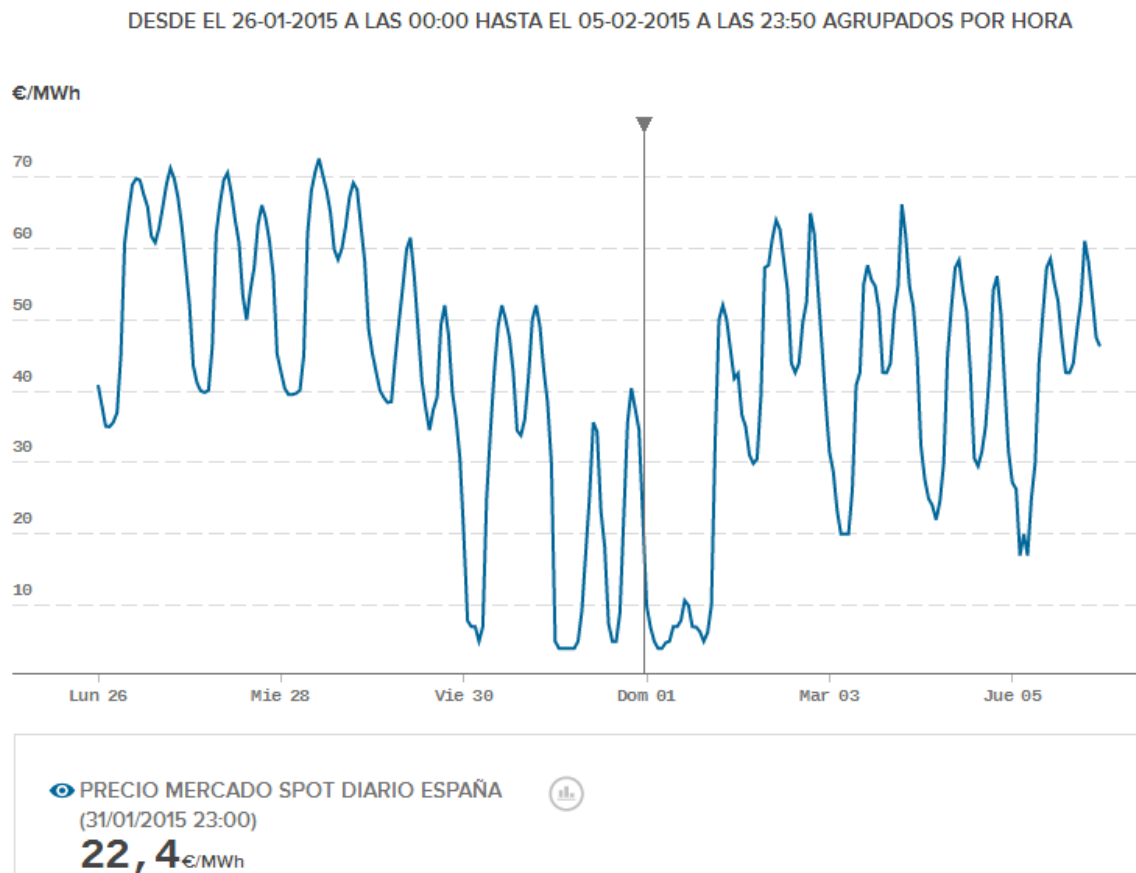


Figura 13. Precio de la electricidad con poca demanda y elevada proporción de renovables [59].

### 7.3. Ingresos

Los ingresos se obtienen de dos partidas: el ahorro en la compra de gas natural y la venta de la electricidad producida a partir del  $\text{CH}_4$  propio. Si la instalación PtG funciona durante 14 h/día, y teniendo en cuenta las eficiencias, se producen 97,6 kg de metano cada hora. Esto equivale a 1.366 kg/día. Con la ecuación (15), se puede calcular el dinero que se ahorraría al no comprar esa cantidad de gas natural.

$$\text{ahorro diario } \text{CH}_4 = m * \text{precio}_{\text{€/kg}} = m * \text{precio}_{\text{€/kWh}} * \frac{PCI}{M*3600} \quad (15)$$

Siendo el poder calorífico inferior del metano igual a 804.700 kJ/kmol y, su peso molecular, 16,043 kg/kmol. En cuanto al valor del precio del gas natural, se ha tomado 0,043311 €/kWh [60\*\*].

Por otro lado están los ingresos por la venta de la electricidad que, según la Figura 12, se ha tomado un precio de mercado de 0,08 €/kWh.



## 7.4. Resultado económico

Partiendo de la información anterior, se establece un caso para estudiar si la instalación diseñada es rentable. Los datos presentados en la Tabla 8 son la base del estudio económico, mientras que su resultado se expone en la Tabla 9.

Precio <sub>elec valle</sub> (€/kWh)	0,025
Precio <sub>elec pico</sub> (€/kWh)	0,080
Precio <sub>gas natural</sub> (€/kWh)	0,043311
Tasa de descuento (%)	5

Tabla 8. Costes de electricidad y gas natural.

Inversión (€)	-5.664.000,00
Ingresos anuales (€)	207.718
Operación y mantenimiento, anual (€)	-181.248,00
Beneficio Bruto, anual(€)	26.470,00
VAN (€)	-5.334.125,292

Tabla 9. Resultado económico del proyecto.

Como se puede observar en la Tabla 9, los ingresos/ahorros que se obtienen sirven para poco más que para afrontar los costes de operación y mantenimiento. Si a eso se le suma que hay que actualizar los flujos de caja al momento inicial de la inversión, el resultado desaconseja claramente la inversión.

En cuanto a los cálculos de la Tabla 9, cabe nombrar que el coste de la electricidad consumida para producir el metano se contabiliza dentro de los ingresos, restándolo al dinero que se obtiene de la venta de la electricidad producida con ese metano más el ahorro en la compra del gas combustible.

## 7.5. Análisis de sensibilidad

Dado que, con la tecnología y precios actuales, una instalación de este tipo no resulta rentable, se va a proceder a realizar un análisis de sensibilidad en función del coste de la energía eléctrica cuando la demanda es baja y el precio del gas natural para saber cuándo lo sería.

En base a la simulación de la Figura 14 y teniendo en cuenta que en España ya se ha ofertado electricidad a coste cero, con una proporción de energía renovable mucho menor que la de dicha simulación, se va a estudiar la viabilidad del proyecto para un coste de la electricidad en el rango 0,015-0,001 €/kWh. Sin embargo, el precio en períodos de elevada demanda se mantiene en 0,08 €/kWh.

Por otro lado, el precio de los hidrocarburos puede variar bastante, como se ha observado cuando crece la tensión en los países productores. Por ello, se estudian

incrementos del precio del GN del 50-100 %. Los valores del VAN del proyecto en cada caso se muestra en la Figura 15, y han sido calculados para una tasa de descuento del 5 %.

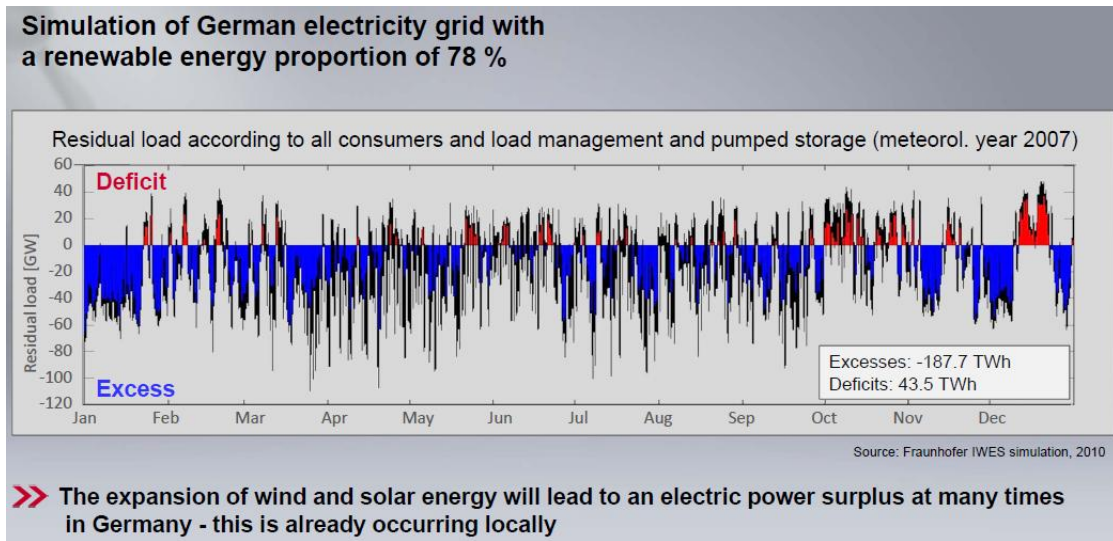


Figura 14. Simulación del sistema eléctrico alemán con el 78 % de energía renovable [61].

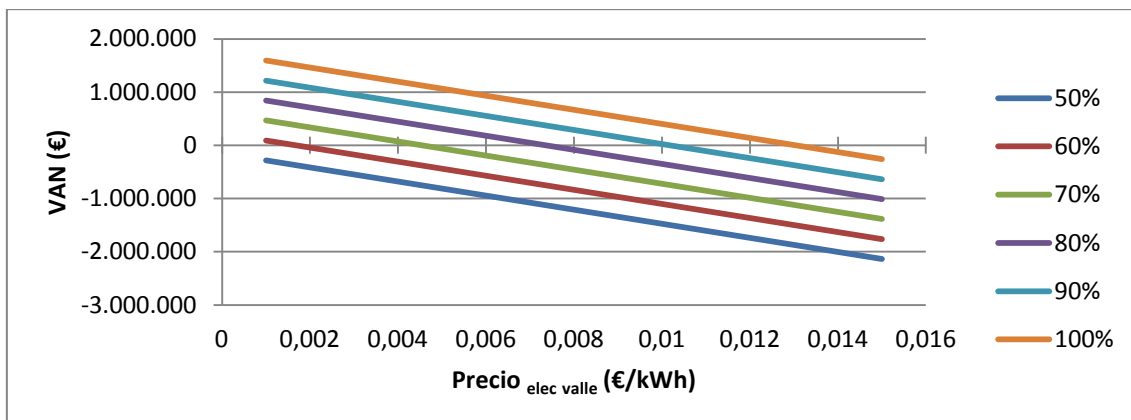


Figura 15. VAN del proyecto con 5 % de tasa de descuento, para subidas del 50-100 % del precio de GN.

En la Figura 15 se ve cómo mejora el proyecto cuando disminuye el coste de la electricidad consumida y aumenta el precio del gas natural. Para cada escenario de aumento de la subida de gas, se muestra en la Tabla 10 el precio de la energía eléctrica a partir del cual la inversión en la instalación de PtG sería viable.

Aumento precio GN (%)	Precio <sub>elec valle</sub> crítico (€/kWh)
50	-
60	0,0017
70	0,0044
80	0,0071
90	0,0098
100	0,0126

Tabla 10. Precio crítico de la electricidad en baja demanda para cada caso de precio de GN.

En cuanto a la rentabilidad del proyecto, se debe tener en cuenta cuánto dinero se obtiene en relación a la inversión necesaria. En el caso más optimista de los estudiados, se conseguiría una rentabilidad del 28 %, teniendo en cuenta que el VAN es 1.5991.000 € y la inversión, 5.664.000 €.

## 8. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la opción de almacenar energía transformándola en energía química. De este modo se consigue mantener durante largos períodos de tiempo. También se han analizado distintas formas para su aprovechamiento posterior, siendo unas más factibles que otras debido a su desarrollo tecnológico.

Sin embargo, el foco se ha centrado sobre la tecnología Power To Gas y, en concreto, en una instalación, con un electrolizador de 2 MW, adyacente a una planta de cogeneración de 5 MW. En este caso, se conseguiría evitar la emisión del 26,56 % del CO<sub>2</sub> procedente de la combustión del gas natural, en cuanto a términos de balance neto. Esto equivale a 2.290 toneladas anuales.

Al mismo tiempo, se evitaría comprar el 15,5 % del gas natural necesario, puesto que se produce en la misma planta.

A pesar de todo, los costes y tecnología actuales no son lo suficientemente competitivos como para invertir en un proyecto de este tipo. Pero, atendiendo a la tendencia de los modelos energéticos y a posibles subidas en el precio del gas natural, el proyecto sería rentable para precios de la electricidad (en períodos valle) inferiores a los mostrados en la Tabla 11.

aumento precio GN (%)	precioelec valle crítico (€/kWh)
50	-
60	0,0017
70	0,0044
80	0,0071
90	0,0098
100	0,0126

Tabla 11. Precio crítico de la electricidad en baja demanda para cada caso de precio de GN.

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a Luis Miguel Romeo Giménez la oportunidad que me ha dado para realizar este trabajo, así como la labor orientativa que ha ejercido como director del mismo. También aprovecho para dar las gracias a todos los profesores que han contribuido en mi formación durante estos años.

Al margen de las labores académicas, me siento afortunado por haber podido estudiar lo que quería y esto ha sido gracias a mi familia, sin cuyo esfuerzo no habría sido posible.

## 9. REFERENCIAS

- [1] Lukas Grond, Paula Schulze & Johan Holstein. Systems Analyses Power to Gas (Final Report). DNV KEMA Energy & Sustainability.  
[http://www.dnv.com/binaries/dnv%20kema%20\(2013\)%20-%20systems%20analyses%20power%20to%20gas%20-%20technology%20review\\_tcm4-567461.pdf](http://www.dnv.com/binaries/dnv%20kema%20(2013)%20-%20systems%20analyses%20power%20to%20gas%20-%20technology%20review_tcm4-567461.pdf)
- [2] Diogo M. F. Santos, César A. C. Sequeira, José L. Figueiredo. Hydrogen production by alkaline water electrolysis. Quím. Nova vol.36 no.8 São Paulo 2013.  
[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422013000800017](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422013000800017)
- [3] Current (2009) State-of-the-Art Hydrogen Production Cost Estimate Using Water Electrolysis (Published for the U.S. Department of Energy Hydrogen Program). National Renewable Energy Laboratory. NREL/BK-6A1-46676, September 2009.
- [4] S.A. Sherif, F. Barbir, T.N. Veziroglu. Wind energy and the hydrogen economy—review of the technology. Solar Energy 78 (2005): 647–660.
- [5] Solar and Wind Technologies For Hydrogen Production. Report to Congress (ESECS EE-3060), December 2005.
- [6] Sebastian Schiebahn, Thomas Grube, Martin Robinius, Vanessa Tietze, Bhunesh Kumar, Detlef Stolten. Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany. International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015): 4285-94.
- [7] Muller-Syring, G., Henel, M., Koppel, W., Mlaker, H., Sterner, M. & Hocher, T.. Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz. DVGW-Projekt G1-07-10, by DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH (2012).
- [8] Hydrogenics (2013). Water Electrolysis Technology: special requirements for a Power-to-Gas application. IIR Power-to-Gas seminar, March 20th & 21st 2013, by Filip Smeets, General Manager Hydrogenics Europe.
- [9] Alain Le Duigou, Marie-Marguerite Quéméré, Pierre Marion, Philippe Menanteau, Sandrine Decarre, Laure Sinigre, Lionel Nadau, Aline Rastetter, Aude Cuni, Philippe Mulard, Loïc Antoine, Thierry Alleau. Hydrogen pathways in France: Results of the HyFrance3 Project. Energy Policy 62 (2013): 1562–1569.
- [10] Smolinka, T., Gunther, M. & Garcke, J.. Stand und Entwicklungspotential der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien. NOW studie performed by Fraunhofer ISE and FCBAT (2011).
- [11] J. Cotrell, W. Pratt (Research Associate). Modeling the Feasibility of Using Fuel Cells and Hydrogen Internal Combustion Engines in Remote Renewable Energy Systems. National Renewable Energy Laboratory (September 2003).

- [12] Gerda Gahleitner. Hydrogen from renewable electricity: an international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013): 2039-2061.
- [13] Ulleberg O, Nakken T, Ete A. The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools. *Int J Hydrogen Energy* 35 (2010): 1841-52.
- [14] Michael G. Waller, Eric D. Williams, Schuyler W. Matteson, Thomas A. Trabold. Current and theoretical maximum well-to-wheels exergy efficiency of options to power vehicles with natural gas. *Applied Energy* 127 (2014): 55–63.
- [15] Ulf Bossel. Does a Hydrogen Economy Make Sense? *Proceedings of the IEEE*, October 2006.
- [16] Gillette JL, Kolpa RL. Overview of interstate hydrogen pipeline systems. Argonne National Laboratory (ANL), DOE, Feb. 2008, doi: 10.2172/924391.
- [17] Bossel U. The Physics of the Hydrogen Economy. *Eur Fuel Cell News* 10(2) (2003).
- [18] Zuttel A. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften* 91(4) (2004): 157–72.
- [19] Composites World.  
<http://www.compositesworld.com/articles/composites-fuel-growth-of-fuel-cell-technology>
- [20] U.S. Department Of Energy. Hydrogen Fuel Cells Fact Sheet.  
[http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/doe\\_fuelcell\\_factsheet.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/doe_fuelcell_factsheet.pdf)
- [21] Campanari S, Manzolini G, Garcia de la Iglesia F. Energy analysis of electric vehicles using batteries or fuel cells through well-to-wheel driving cycle simulations. *Journal of Power Sources* 186(2) (2009): 464-77.
- [22] Van Vliet OPR, Kruithof T, Turkenburg WC, Faaij APC. Techno-economic comparison of series hybrid, plug-in hybrid, fuel cell and regular cars. *Journal of Power Sources* 195(19) (2010): 6570-85.
- [23] Åhman M. Primary energy efficiency of alternative powertrains in vehicles. *Energy* 26(11) (2001) :973-89.
- [24] ME 416/516, Motor Efficiency and Power Factor, University of Alabama (2013).
- [25] Mareike Jentsch, Tobias Trost, Michael Sterner. Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy Scenario. *Energy Procedia* 46 ( 2014 ): 254-261.
- [26] Stéphane Walspurger, Gerard D. Elzinga, Jan Wilco Dijkstra, Marija Sarić, Wim G. Haije. Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations. *Chemical Engineering Journal* 242 (2014): 379-386.
- [27] J. Saint-Just, S. Etemad. Catalytic combustion of hydrogen for heat production. *Compendium of Hydrogen Energy* (2016): 263-287.

[https://books.google.es/books?id=Y0mdBAAQBAJ&pg=PA263&lpg=PA263&dq=etamad+Catalytic+combustion+of+hydrogen+for+heat+production&source=bl&ots=B5g1jeSyR\\_&sig=M2xZiZci7ebs80wX1nGGx2FRwSI&hl=es&sa=X&ved=0CCgQ6AEwAGoVChMir7Xv2bK6yAlVpPdyCh3FEgNM#v=onepage&q&f=false](https://books.google.es/books?id=Y0mdBAAQBAJ&pg=PA263&lpg=PA263&dq=etamad+Catalytic+combustion+of+hydrogen+for+heat+production&source=bl&ots=B5g1jeSyR_&sig=M2xZiZci7ebs80wX1nGGx2FRwSI&hl=es&sa=X&ved=0CCgQ6AEwAGoVChMir7Xv2bK6yAlVpPdyCh3FEgNM#v=onepage&q&f=false)

[28] Saravanan N, Nagarajan G, Sanjay G, Dhanasekaran C, Kalaiselvan KM. Combustion analysis on a DI diesel engine with hydrogen in dual fuel mode. *Fuel* 87 (2008): 3591-9.

[29] Enel. The Fusina Plant.

[http://www.enel.fr/en\\_gb/fusina.aspx](http://www.enel.fr/en_gb/fusina.aspx)

[30] Bossel U, Eliasson B. *Energy and the Hydrogen Economy*. Oberrohrdorf, Switzerland: ABB Switzerland Ltd. (2003).

[31] Gabriella Garbarino, Paola Riani, Loredana Magistri, Guido Busca. A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure. *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014): 11557-65.

[32] Fabien Ocampo, Benoit Louis, Liubov Kiwi-Minsker, Anne-Cécile Roger. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for carbon dioxide methanation. *Applied Catalysis A: General* 392 (2011): 36-44.

[33] Fabien Ocampo, Benoit Louis, Anne-Cécile Roger. Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce<sub>0.727</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis A: General* 369 (2009): 90-96.

[34] K. Müller, M. Fleige, F. Rachow, and D. Schmeißer. Müller\*, M. Fleige, F. Rachow, and D. Schmeißer. Sabatier based CO<sub>2</sub>-methanation of flue gas emitted by conventional power plants. *Energy Procedia* 40 ( 2013 ): 240-248.

[35] Myriam Frey, David E´douard, Anne-Cécile Roger. Optimization of structured cellular foam-based catalysts for low-temperature carbon dioxide methanation in a platelet milli-reactor. *Comptes Rendus Chimie* 18 (2015): 283–92.

[36] Clairant.

<http://www.catalysts.clariant.com/bu/Catalysis/internet.nsf/023cfbb98594ad5bc12564e400555162/4cf78747d693c1f0c1257ad0002d2c04?OpenDocument>

[37] Sala de prensa de Clairant.

<http://newsroom.clariant.com/clariant-supplies-sng-catalyst-for-first-commercial-co2-methanation-plant/>

[38] David Schlereth, Olaf Hinrichsen. A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014): 702-12.

[39] International Energy Agency. IEA report (2008).

[40] Peeters A N M, Faaij A P C, Turkenburg W C. Techno-economic analysis of natural gas combined cycles with post-combustion CO<sub>2</sub> absorption, including a detailed evaluation of the



development potential. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1 (4) (2007): 396–417.

[41] Gottlicher G. *The Energetics of Carbon Dioxide Capture in Power Plants*. U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory (2004).

[42] Undrum H, Bolland O. A novel methodology for comparing CO<sub>2</sub> capture options for natural gas-fired combined cycle plants. *Advances in Environmental Research* 7 (2003): 901–911.

[43] Zeinab Amrollahi, Paul Andreas Marchioro Ystad, Ivar S. Ertesvag, Olav Bolland. Optimized process configurations of post-combustion CO<sub>2</sub> capture for natural-gas-fired power plant – Power plant efficiency analysis. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 8 (2012): 1–11.

[44] Fatemeh Rezazadeh, William F. Gale, Kevin J. Hughes, Mohamed Pourkashanian. Performance viability of a natural gas fired combined cycle power plant integrated with post-combustion CO<sub>2</sub> capture at part-load and temporary non-capture operations. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 39 (2015): 397–406.

[45] Adisorn Aroonwilas, Amornvadee Veawab. Integration of CO<sub>2</sub> capture unit using single- and blended-amines into supercritical coal-fired power plants: Implications for emission and energy management. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1 (2007): 143-150.

[46] Kali-Stella Zoannou, Devin J. Sapsford, Anthony J. Griffiths. Thermal degradation of monoethanolamine and its effect on CO<sub>2</sub> capture capacity. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17 (2013): 423–430.

[47] Machteld van den Broek, Niels Berghout, Edward S. Rubin. The potential of renewables versus natural gas with CO<sub>2</sub> capture and storage for power generation under CO<sub>2</sub> constraints. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 49 (2015): 1296–1322.

[48] Comisión Nacional de Energía. Instalaciones del sistema gasista.  
[http://www.cne.es/cne/contenido.jsp?id\\_nodo=50&&keyword=&auditoria=F](http://www.cne.es/cne/contenido.jsp?id_nodo=50&&keyword=&auditoria=F)

[49] Hekkert MP, Hendriks FHJF, Faaij APC, Neelis ML. Natural gas as an alternative to crude oil in automotive fuel chains well-to-wheel analysis and transition strategy development. *Energy Policy* 33(5) (2005): 579-94.

[50] GMC, Well-to-tank energy use and greenhouse gas emissions of transportation fuels – North American analysis – volume 3, Argonne national laboratory (2001).

[51] Wang M. Fuel choices for fuel-cell vehicles: well-to-wheels energy and emission impacts. *Journal of Power Sources* 112(1) (2002): 307-21.

[52] Muhammad Imran Khan, Tabassum Yasmin, Abdul Shakoor. Technical overview of compressed natural gas (CNG) as a transportation fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015): 785–797.

[53] Stodolsky F, Gaines L, Marshall CL, An F, Eberhardt J. Total fuel cycle impacts of advanced vehicles. *SAE Tech Pap Ser* (1999).

[54] An F, Stodolsky F, Santini D. Hybrid options for light-duty vehicles. Argonne National Laboratory (Oct-1999).

[55] Seyfi Şevik. An analysis of the current and future use of natural gas-fired power plants in meeting electricity energy needs: The case of Turkey. Renewable and Sustainable Energy Reviews 52 (2015): 572–586.

[56] ASCO. CO2 production plants.  
<http://www.ascoco2.com/en/products/co2-production-plants/>

[57] Hannover Messe. Power to gas: Major source of hope for our energy future.  
<http://www.hannovermesse.de/en/news/news/industry-news/energy-and-environmental-technologies/industry-news-energy-and-environmental-technologies/group-exhibit-hydrogen-fuel-cells-batteries-news.xhtml>

[58] Sistema de Información del Operador del Sistema.  
<https://www.esios.ree.es/es/pvpc?date=20-01-2015>

[59] Sistema de Información del Operador del Sistema.  
[https://www.esios.ree.es/es/analisis/600?vis=1&start\\_date=26-01-2015T00%3A00&end\\_date=05-02-2015T23%3A00&compare\\_start\\_date=11-11-2015T00%3A00&groupby=hour&geoids=3](https://www.esios.ree.es/es/analisis/600?vis=1&start_date=26-01-2015T00%3A00&end_date=05-02-2015T23%3A00&compare_start_date=11-11-2015T00%3A00&groupby=hour&geoids=3)

[60] Gas Natural Fenosa.  
<http://www.gasnaturalfenosa.es/es/hogar/gas+luz+servicios/tarifas+luz+y+gas/1285340342233/tarifas+consumo.html>

[61] Reinhard Otten (Sustainable Product Development, AUDI AG). The first industrial PtG plant - Audi e-gas as driver for the energy turnaround. CEDEC gas day 2014, Verona 27th of May 2014.  
<http://www.cedec.com/files/default/8-2014-05-27-cedec-gas-day-reinhard-otten-audi-ag.pdf>