

Trabajo Fin de Máster

USO DE LA TÉCNICA POWER TO GAS EN LA INDUSTRIA SIDERÚRGICA USING THE POWER TO GAS TECHNOLOGY IN THE IRON AND STEEL INDUSTRY

Autor/es

Ignacio Nieto Usón

Director/es

Luis Miguel Romeo
Manuel Bailera

Facultad / Escuela
Año

*Universidad de Zaragoza/ Escuela de Ingeniería y
Arquitectura/2020*



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe entregarse en la Secretaría de la EINA, dentro del plazo de depósito del TFG/TFM para su evaluación).

D./D^a. _____, 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)
(Título del Trabajo)

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

Zaragoza,

Fdo:

USO DE LA TÉCNICA POWER TO GAS EN LA INDUSTRIA SIDERÚRGICA

RESUMEN

En el presente Trabajo de Fin de Máster, se trata de investigar la posibilidad de aplicar el sistema Power to Gas con recuperación de CO_2 a una acería que sigue la ruta BF-BOF, con la finalidad de ser capaces de reducir la contaminación de CO_2 .

Para ello es necesario analizar cada una de las etapas que forman esta ruta, para poder saber la energía consumida y necesaria en cada una, así como las toneladas de CO_2 generadas en cada uno de estos procesos.

El Power to Gas es un sistema que nos permite aprovechar el CO_2 que se genera, y mezclándolo con H_2 proveniente de energías renovables, generar gas natural sintético (CH_4), que usaremos como combustible en aquellas etapas del proceso que sea factible. De esta forma, somos capaces de tener un ciclo cerrado de carbono, en el que, el CO_2 emitido se transforma en gas natural, para pasar a ser una entrada a nuestro proceso.

Se analizará la viabilidad de este sistema, teniendo en cuenta diferentes supuestos, y obteniendo valores de ahorro de CO_2 por tonelada de acero producido.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
2. SIMULACIÓN DE LA INDUSTRIA DEL ACERO.....	4
2.1 FABRICACIÓN DEL ACERO MEDIANTE RUTA BF-BOF.	6
2.2 ENTRADAS Y SALIDAS DE LAS DISTINTAS ETAPAS.	7
2.3 BALANCES DE MASA, DE ENERGÍA Y ANÁLISIS DE EMISIONES DE CO ₂	9
3.TECNOLOGÍA POWER TO GAS CON CAPTURA DE CO ₂	14
3.1 POWER TO GAS.....	14
3.2 ELECTROLIZADOR.....	15
3.3 CAPTURA DE CO ₂	17
3.4 SISTEMA DE METANIZACIÓN.....	17
4.POWER TO GAS INTEGRADO EN LA INDUSTRIA SIDERÚRGICA.	19
4.1 POWER TO GAS USANDO TODO EL CO ₂ DEL COKE MAKING.	21
4.2 POWER TO GAS EN BASE A LA PRODUCCIÓN DE H ₂ CON LA TECNOLGÍA ACTUAL EN ELECTROLIZADORES PEM.	22
4.3 POWER TO GAS EN BASE A LA PRODUCCIÓN DE H ₂ CON LA TECNOLGÍA ACTUAL EN ELECTROLIZADORES ALCALINOS.	23
4.4. POWER TO GAS GENERANDO TODO EL GAS NATURAL SINTÉTICO PARA CUBRIR LA DEMANDA ENERGÉTICA.	24
5. ANÁLISIS ECONÓMICO DEL POWER TO GAS EN LA INDUSTRIA SIDERÚRGICA.	25
6.CONCLUSIONES.	29
BIBLIOGRAFÍA	31

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio ambiente es uno de los mayores problemas que tiene la sociedad actual, el uso de combustibles fósiles genera CO_2 que contribuye al calentamiento global.

La Internacional Energy Agency (IEA) indica que las emisiones de CO_2 de la industria son el 40 % de las emisiones totales de CO_2 y la industria del acero contribuye con un 27% del sector de la industria [1]. La industria del acero y del hierro es una de las mayores consumidoras de energía y carbón en el mundo. Los procesos de creación del acero son basados principalmente en el carbón y, por tanto, altamente dependientes de los combustibles fósiles, los cuáles producen enormes cantidades de CO_2 . Esta industria es la segunda mayor consumidora de energía de todas las industrias, y es reconocida como una de las mayores fuentes directas de emisión de CO_2 . Según [1], en relación al Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), la industria del acero da lugar al 4-5% de las emisiones mundiales de CO_2 .

En 2013, el sector del hierro y acero contabilizó el 18% del consumo total de energía de todas las industrias [1]. La eficiencia energética de la industria del acero tiene un efecto directo en el consumo medio de energía.

Sin embargo, el acero es considerado uno de los metales más útiles e importantes en el mundo y continúa siendo el metal dominante. La ratio de producción de acero y consumo en el mundo ha incrementado considerablemente en los últimos años, desde 850 millones de toneladas en 2000 a 1537 millones de toneladas en 2011. En 2013, las industrias de acero produjeron 1606 millones de toneladas de acero crudo con un aumento anual del 5 %.

Este significativo crecimiento en la producción del acero dará lugar a un aumento en el consumo de energía y de emisiones de CO_2 . Por tanto, para conseguir reducir el cambio climático, y ser capaces de cumplir una serie de objetivos, la Emission Trading Scheme (ETS) fuerza a la Unión Europea a reducir el gas de efecto invernadero un 95% en 2050 comparado con 1995 [2]. Con este objetivo, es imprescindible para la industria del acero analizar su cadena de producción y reducir las emisiones de CO_2 . Estas reducciones pueden ser conseguidas de tres formas:

- Reduciendo las demandas de acero.
- Aumentando el reciclado de acero.
- Innovando en las tecnologías de producción de acero.

Pero debido al constante aumento en el consumo de acero y la poca y baja calidad de acero para reciclar. Innovaciones y desarrollo en tecnologías de captura y utilización del CO_2 (Capture Carbon Storage y Capture Carbon Utilization) parecen ser la única forma de reducir sustancialmente las emisiones. Junto al uso de tecnologías para mejorar el funcionamiento de muchas acerías, las llamadas Best Available Technologies (BAT).

Según [2], la Capture Carbon Utilization (CCU) es una opción real y un paso lógico hacia la obtención de productos químicos, e incluso de fueles. Las emisiones de CO_2 en la

Máster Ingeniería Industrial	Trabajo Fin de Máster
------------------------------	-----------------------

industria siderúrgica y su conversión, requerirán un acuerdo multisectorial, creando nuevas dependencias entre los sectores del acero, energía y químicos. La eficiencia energética, el coste y la producción de hidrógeno usando energías renovables serán determinantes para la consecución de este objetivo.

Durante las últimas décadas, se ha investigado y estudiado diferentes sistemas de captura y almacenaje de CO₂, ya que como se ha dicho anteriormente, parece ser la única forma de reducir la contaminación.

El objetivo de este Trabajo Fin de Máster es estudiar la implementación de un sistema Power to Gas con captura de CO₂ en la industria siderúrgica, para obtener valores de ahorro de CO₂ por tonelada de acero. Para ello, se analizarán las diferentes etapas en la creación del acero, cuantificando tanto el carbono consumido en forma de combustibles, como el CO₂ emitido en forma de emisiones. Así, se valorará en que etapas es factible la implementación de este sistema.

Se trata de crear un ciclo cerrado del carbono, de forma que el CO₂ emitido se combina con H₂ proveniente de la electrólisis de agua gracias a las energías renovables, obteniendo gas natural sintético (CH₄), que utilizaremos como combustible en aquellos procesos donde sea posible. De esta forma, estamos consiguiendo reducir las emisiones de CO₂, ya que parte las estamos utilizando para crear un combustible que podemos usar.

Para ello, como ya se ha dicho anteriormente, en una primera parte vamos a estudiar el proceso de creación de acero, analizando cada una de las etapas, y realizando balances de materia y energía, para posteriormente poder valorar y decidir en qué etapa es posible la implementación de esta metodología. Posteriormente, pasaremos al estudio del sistema Power to Gas con captura de CO₂. Una vez analizado el sistema, pasaremos a la implementación de este, y a la obtención de diferentes resultados que nos permitirán valorar la aplicación de este sistema. Para realizar este análisis usaremos la herramienta informática EES ("Engineering Equation Solver"), que nos permitirá obtener resultados para diferentes supuestos. A continuación, haremos un análisis económico de una acería con tecnología PTG con una potencia de 100 MW. Por último, tendremos un apartado de conclusiones referentes a las ventajas y desventajas de la tecnología PTG, y su implementación. En el anexo 1, se desarrollará en profundidad las diferentes etapas del proceso productivo de la creación del acero. En el anexo 2, se hablará en detalle de la tecnología disponible para implementar el Power to Gas.

2. SIMULACIÓN DE LA INDUSTRIA DEL ACERO

En el mundo existen dos procesos de fabricación principales del acero: (i) Blast Furnace – Basic Oxygen Furnace (BF-BOF) y (ii) Electric Arc Furnace (EAF). En la Figura 1, podemos observar los diferentes procesos en ambas rutas, así como el uso de diferentes materiales.

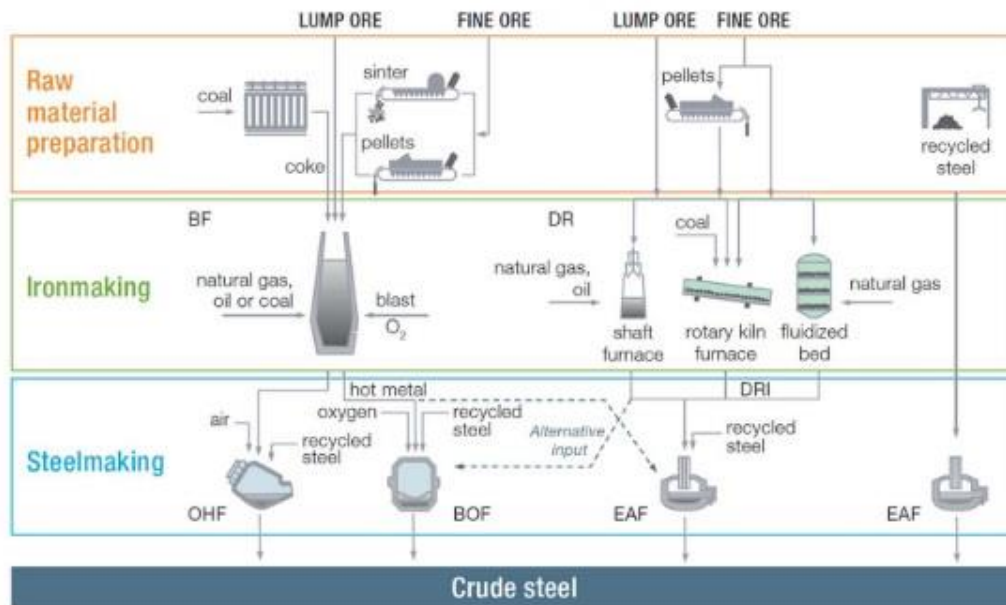


Figura 1. BF-BOF y EAF rutas [3].

La ruta BF-BOF es la más empleada en el mundo, a pesar de ser más contaminante y necesitar más energía que la EAF. Esta ruta de fabricación consta de una primera etapa en el blast furnace para convertir el óxido de hierro en hierro líquido. Es necesario materiales reductores para reducir el óxido de hierro y calor para que pueda tener lugar la reacción de reducción, y para fundir los productos de la fundición. La fuente primaria que es capaz de cumplir con ambos requisitos es el carbón (en la forma de coque), que es el producto más costoso de la producción del metal. En una segunda etapa, el producto del blast furnace, el pig iron es introducido como entrada en el basic oxygen furnace, proceso mediante el cual soplando oxígeno al pig iron, y a las escorias, somos capaces de obtener el acero buscado.

La ruta EAF utiliza chatarra como materia prima, acero refundido sin usar materiales crudos primarios. Solo oxígeno y cal son añadidos para quitar las impurezas. Acero galvanizado también puede ser usado, el zinc es recuperado y usado en la producción de nuevo zinc. En principio todo el acero puede ser producido usando la ruta EAF, sin embargo, en la actualidad no hay suficiente chatarra disponible para poder abastecer la demanda de este.

Las principales diferencias entre ambos procesos son las siguientes [3]:

- La ruta BF-BOF utiliza mineral de hierro, carbón y chatarra, usa entre el 70-100 % mineral de hierro, con la diferencia siendo chatarra. La ruta EAF la cual utiliza hierro reducido, scrap y hierro fundido usa entre el 70-100 % de chatarra, con la diferencia siendo materiales basados en mineral de hierro.
- La ruta EAF consume menos energía que la ruta BF-BOF. De 4 a 6 GJ por tonelada de hierro producido usando el 100% de scrap, contra los 13-14 GJ por tonelada de hierro producido en la ruta BF-BOF. Se podría ahorrar una gran cantidad de energía

usando la ruta EAF, sin embargo, este cambio está limitado por barreras como la disponibilidad de chatarra, y la demanda de grandes cantidades de acero.

País	BF-BOF (%)	EAF (%)
China	93.9	6.1
Japón	76.8	23.2
EEUU	37.4	62.6
India	42.3	58.7
Rusia	66.6	33.4
Corea del Sur	66.2	33.8
Turquía	30.2	69.8
Brasil	75.5	24.5
Ucrania	73.4	26.7
Mundo	73.9	26.1

Tabla 1. Producción de acero crudo por proceso [3].

Según [3], en 2014 el 73.9 % de la producción de acero mundial fue con la ruta BF-BOF, siendo el 26.1 % creado con la ruta EAF. En la Tabla 1 se muestran los porcentajes de acero producido en los diez principales países productores de acero. Podemos observar cómo en China, el 93.9 % del acero producido es con la ruta BF-BOF. En países como Estados Unidos, India o Turquía predomina la EAF.

2.1 FABRICACIÓN DEL ACERO MEDIANTE RUTA BF-BOF.

En este trabajo, nos centraremos en la ruta BF-BOF, ya que la mayor parte de las acerías se basan en este método. En la Figura 2, podemos observar las diferentes etapas de las que consta el proceso. Las materias de las que vamos a partir son carbón y mineral de hierro.

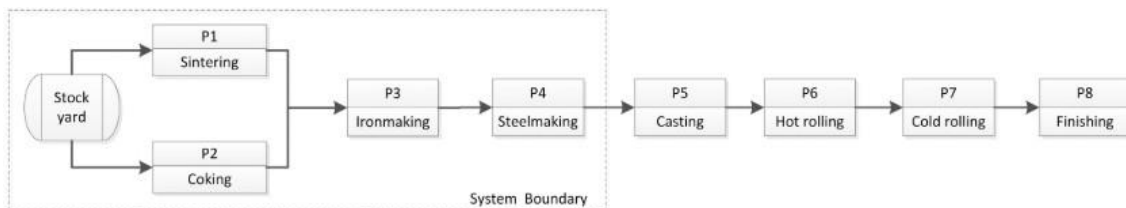


Figura 2. Proceso de fabricación de acero mediante BF-BOF [4].

Mediante el proceso de coking, el carbón se quema en ausencia de aire, que se funde, para pasar a estar en estado plástico, aumentar de tamaño y finalmente resolidificarse para producir una masa sólida. Este material se conoce como coque y se utiliza como material de entrada al blast furnace.

El segundo material del que partimos, el mineral de hierro, es tratado en la planta de sintering ya que es necesario que tenga una cierta granulometría para que pueda ser introducido en el blast furnace. Mediante el sintering, se aglomera el fino mineral de hierro para conseguir tener un hierro de mayor tamaño.

Los productos se llevan al proceso ironmaking (blast furnace) y posteriormente al steelmaking (basic oxygen furnace). Tras ello, se le da forma al acero mediante las técnicas de casting, hot rolling y cold rolling.

En nuestro trabajo, el análisis se va a centrar en las cuatro primeras etapas (sintering, coking, ironmaking y steelmaking), ya que el consumo de energía y contaminación de CO₂ de los siguientes procesos es muy baja [4]. De esta forma, podemos hacer un análisis bastante preciso de los consumos de energía y de las emisiones de CO₂.

En el anexo 1, se hace una descripción más detallada de cada uno de estos procesos.

2.2 ENTRADAS Y SALIDAS DE LAS DISTINTAS ETAPAS.

A continuación, en la Figura 3 podemos observar los cuatro procesos con los cuales vamos a trabajar. En color rojo observamos los flujos relacionados con el coke making, en amarillo los relacionados con el sintering, en verde los flujos del iron making, y en azul los flujos del steel making. Podemos observar el bloque llamado CDQ (Coke Dry Quenching), que es un sistema utilizado para ahorrar energía, aprovecha la alta temperatura del coque, para generar vapor de agua que nos permitirá generar electricidad. Otra tecnología utilizada para ahorrar energía en este proceso es el flujo F38 → TRT Electricity. El TRT (top-pressure recovery turbine) es otra tecnología que nos permite generar electricidad gracias a una turbina.

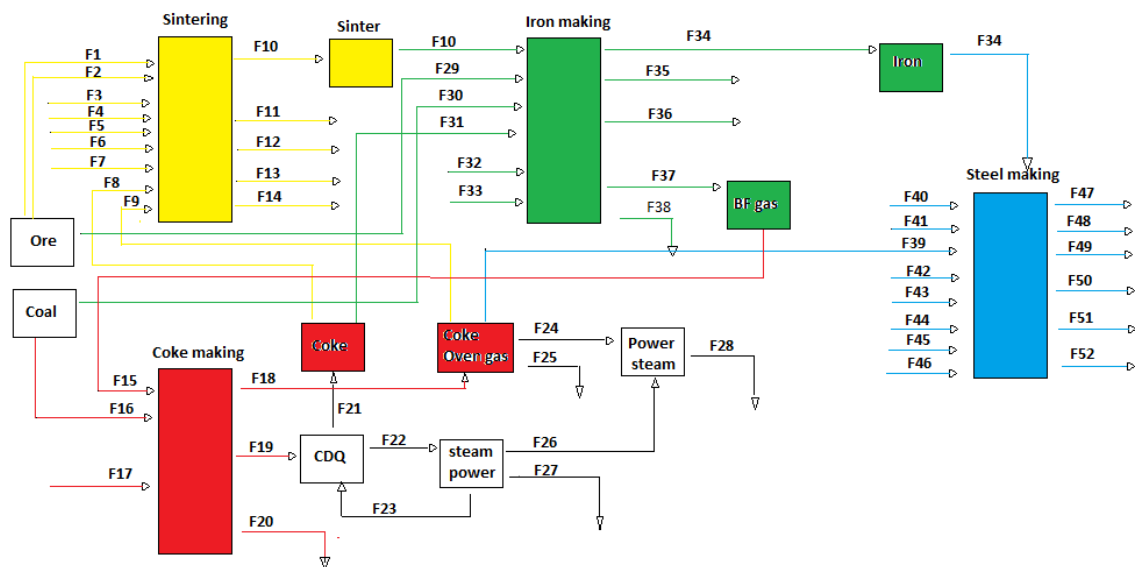


Figura 3. Entradas y salidas.

En la Tabla 2, podemos observar la descripción de todos los flujos de la Figura 3, en un proceso de creación de acero mediante carbón.

ID	Tipo	Nombre	Descripción
Sintering			
F1	Masa	Fine ore	Partículas finas de mineral de hierro
F2	Masa	Hearth	
F3	Masa	Others	Otros tipos de partículas que entran en el proceso

Máster Ingeniería Industrial	Trabajo Fin de Máster
------------------------------	-----------------------

F4	Masa	Flux	Fundentes
F5	Masa	Steam	Vapor de agua
F6	Masa	Fresh water	Agua que entra al proceso
F7	Energía	Electricity	Electricidad necesaria en el proceso de sintering
F8	Masa	Fine coke	Partículas finas de coque
F9	Masa	Coke oven gas	Gas del coke making para que prenda la mezcla
F10	Masa	Sinter	Partículas de hierro con la granulometría adecuada para introducir al blast furnace
F11	Masa	Waste gas	Gases de escape
F12	Masa	Dust	Polvos que salen de la producción del sinter
F13	Masa	Others	Otros tipos de partículas que salen del proceso
F14	Masa	Steam retrieved	Vapor de agua recuperado

Coke making

F15	Masa	BF gas	Gas proveniente del blast furnace
F16	Masa	Coking coal	Carbón
F17	Energía	Electricity	Electricidad necesaria en el coke making
F18	Masa	Coke oven gas	Gas saliente del coke making
F19	Masa	Red coke	Coque
F20	Masa	Waste gas	Gases de escape
F21	Masa	Coke	Coque listo para su uso
F22	Masa	Steam	Vapor de agua
F23	Masa	Balance water	Agua de balanceo
F24	Energía	Electricity	Electricidad generada gracias a los gases del coke oven
F25	Masa	Waste gas	Gases de escape
F26	Energía	Electricity	Electricidad generada gracias al vapor de agua que se obtiene del red coke
F27	Energía	Waste energy	Son las pérdidas de energía que se generan al transformar el vapor en energía
F28	Energía	Electricity	Es la energía total generada en este proceso, es decir, la suma de F24 y F26 menos F27.

Iron making

F29	Masa	Raw ore	Mineral de hierro
F30	Masa	Injected coal	Carbón
F31	Masa	Coke	Coque
F32	Energía	Electricity	Electricidad necesaria en el iron making
F33	Energía	Hot blast	Precalentamiento del aire
F34	Masa	Pig iron	Arrabio
F35	Masa	Slag	Escorias
F36	Masa	Dust	Polvos de hierro
F37	Masa	BF gas	Gas saliente del BF
F38	Energía	TRT electricity	Electricidad recuperada gracias a una turbina recuperadora de presión (Top pressure recovery turbine)

Steel making

F39	Masa	Coke gas	Gas que proviene del coke making
F40	Masa	Scrap	Chatarra
F41	Masa	Oxygen	Oxígeno
F42	Masa	Water	Agua
F43	Masa	Steam	Vapor de agua

F44	Masa	Nitrogen	Nitrógeno
F45	Masa	Argon	Argón
F46	Energía	Electricity	Electricidad necesaria en el proceso
F47	Masa	Crude steel	Acero
F48	Masa	Slag	Escorias
F49	Masa	Dust	Polvos
F50	Masa	BOF gas	Gas del proceso reutilizado
F51	Masa	Steam retrieved	Vapor de agua recuperado
F52	Masa	Waste gas	Gases de escape

Tabla 2. Descripción de flujos.

En la Figura 4, podemos observar cuales son las salidas y entradas que están relacionadas en las distintas etapas. Podemos observar, como son necesarios todos los procesos para la creación del acero.

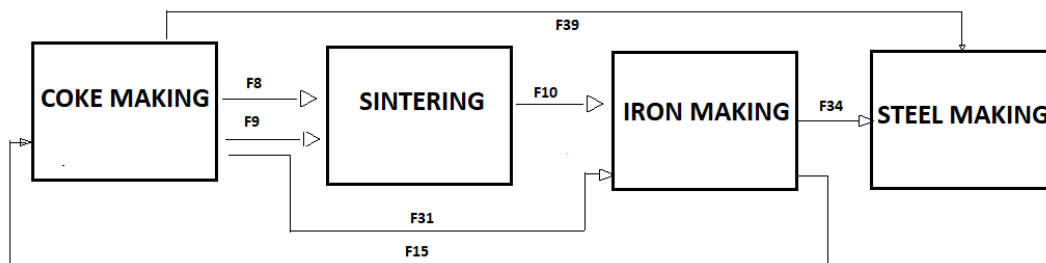


Figura 4. Interrelación entre procesos.

2.3 BALANCES DE MASA, DE ENERGÍA Y ANÁLISIS DE EMISIONES DE CO₂.

A continuación, realizaremos balances de masa y energía de cada una de las etapas para observar cuáles son los mayores consumos de energía, y dónde se producen las mayores emisiones de CO₂. Todos los datos expuestos son por tonelada de acero. Los datos han sido obtenidos de [4].

2.3.1 BALANCES DE MASA.

La ley de conservación de la masa establece que esta ni se crea ni se destruye, simplemente se transforma. La masa que entra en un sistema debe salir o acumularse dentro de él. Para ello, seguiremos la expresión (1).

$$\sum_{i=1}^n m_{entrada} = \sum_{i=1}^n m_{salida} \quad (1)$$

En la Tabla 3, podemos observar cómo los balances de masa se cumplen en cada uno de los diferentes procesos, siendo la masa de entrada igual a la masa de salida.

Proceso	ID	Nombre	Masa (Kg/t _{acero})
SINTERING			
INPUT	F1	Fine ore	1118
	F2	Hearth	122.2
	F3	Others	122.5
	F4	Flux	175.6
	F5	Steam	1.4

Máster Ingeniería Industrial		Trabajo Fin de Máster	
	F6	Fresh water	108.6
	F8	Fine coke	63.7
	F9	Coke oven gas	2
TOTAL INPUT			1714
OUTPUT	F10	Sinter	1248.5
	F11	Waste gas	368.1
	F12	Dust	3.8
	F14	Steam retrieved	93.6
TOTAL OUTPUT			1714
COKE MAKING			
INPUT	F15	Blast furnace gas	163.6
	F16	Coking coal	447.3
TOTAL INPUT			610.9
OUTPUT	F18	Coke oven gas	70.8
	F19	Red coke	337.3
	F20	Waste gas	202.7
TOTAL OUTPUT			610.8
IRON MAKING			
INPUT	F10	Sinter	1248.5
	F29	Raw ore	255.7
	F30	Injected coal	194.8
	F31	Coke	273.6
TOTAL INPUT			1972.6
OUTPUT	F34	Pig iron	950
	F35	Slag	283
	F36	Dust	19
	F37	BF gas	720.4
TOTAL OUTPUT			1972.4
STEEL MAKING			
INPUT	F34	Pig iron	950
	F39	Coke gas	0.6
	F40	Scrap	140
	F41	Oxygen	73
	F42	Fresh water	310
	F43	Steam	5.5
	F44	Nitrogen	28.9
	F45	Argon	1.8
TOTAL INPUT			1509.8
OUTPUT	F47	Crude steel	1000
	F48	Slag	85
	F49	Dust	10
	F50	BOF gas	52.5
	F51	Steam retrieved	41.3
	F52	Waste gas	321
TOTAL OUTPUT			1509.8

Tabla 3. Balance de masa de los diferentes procesos.

2.3.2 BALANCES DE ENERGÍA.

A continuación, vamos a comprobar que se cumple la conservación de la energía en cada una de las etapas que estamos analizando. La ley de conservación de la energía afirma que la energía ni se crea ni se destruye, sino que se transforma. Hemos obtenido los datos de [4]. Vamos a comprobar que se conserva la energía, usando la expresión (2).

$$\sum_{i=1}^n \text{energía}_{\text{entrada}} = \sum_{i=1}^n \text{energía}_{\text{salida}} \quad (2)$$

Proceso	ID	Nombre	Energía (MJ/t _{acero})
SINTERING			
INPUT	F5	Steam	5.2
	F6	Fresh water	0.3
	F7	Electricity	180.4
	F8	Fine coke	1811.8
	F9	Coke oven gas	67.6
TOTAL INPUT			2065.3
OUTPUT	F11	Waste gas	1712.9
	F14	Steam retrieved	352.4
TOTAL OUTPUT			2065.3
COKE MAKING			
INPUT	F15	Blast furnace gas	1368.2
	F16	Coking coal	11783.3
	F17	Electricity	42.5
TOTAL INPUT			13194
OUTPUT	F18	Coke oven gas	2458.6
	F19	Red coke	10320.6
	F20	Waste gas	415
TOTAL OUTPUT			13194
IRON MAKING			
INPUT	F30	Injected coal	5130.5
	F31	Coke	7779.8
	F32	Electricity	376.2
	F33	Hot blast	1795.2
TOTAL INPUT			15081.7
OUTPUT	F34	Pig iron	9195.7
	F35	Slag	523.4
	F37	BF gas	5238
	F38	TRT electricity	124.6
TOTAL OUTPUT			15081.7
STEEL MAKING			
INPUT	F34	Pig iron	9195.7
	F39	Coke gas	21.7
	F41	Oxygen	598.7
	F43	Steam	20.7
	F44	Nitrogen	270.9
	F46	Electricity	127.8
TOTAL INPUT			10235.5
OUTPUT	F47	Crude steel	9140.5
	F48	Slag	157.3
	F50	BOF gas	782.3
	F51	Steam retrieved	155.4
TOTAL OUTPUT			10235.5

Tabla 4. Balance de energía de los diferentes procesos.

En la Tabla 4 podemos observar cómo se cumple el balance de energía en cada uno de los procesos descritos anteriormente. Cabe destacar como el carbón en sus diferentes formas es el mayor generador de energía en todo este proceso.

2.3.3 ANÁLISIS DE EMISIONES DE CO₂ Y DE CONSUMO DE COMBUSTIBLES FÓSILES.

En este apartado vamos a analizar las emisiones de CO₂ en los diferentes procesos, así como el consumo de combustibles fósiles. Los datos los hemos obtenido de [4].

Se va a analizar dónde y en qué cantidades se hace consumo de combustibles fósiles que generan CO₂ para ver si posteriormente se pueden sustituir por el gas natural sintético. Observando en qué inputs se genera CO₂, podemos saber en cuáles de estos procesos se están usando combustibles fósiles, y, por tanto, podremos analizar si hay posibilidad de sustituirlos por nuestro gas natural.

En la Tabla 5 podemos observar cuáles son los flujos emisores de CO₂ de todos los procesos ordenados de mayor emisión a menor por tonelada de acero producido, así como el consumo energético asociado a cada uno de ellos por tonelada de acero.

ID	Material	Etapas	CO ₂ asociado (kgCO ₂ /t _{acero})	Consumo energético asociado (MJ/t _{acero})
F16	Coking coal	Coke making	269.4	11783.3
F30	Injected coal	Iron making	117.3	5130.5
F33	Hot blast	Iron making	41.1	1795.5
F41	Oxygen	Steel making	13.7	598.7
F32	Electricity	Iron making	8.6	376.2
F44	Nitrogen	Steel making	6.2	270.9
F7	Electricity	Sintering	4.1	180.4
F46	Electricity	Steel making	2.9	127.8
F17	Electricity	Coke making	1	42.5
F43	Steam	Steel making	0.5	20.7
F5	Steam	Sintering	0.1	5.2
F6	Fresh water	Sintering	0.01	0.3

Tabla 5. Emisiones de CO₂ y consumos energéticos asociados.

Podemos observar cómo la mayor emisión se produce en el coke making para generar el coque que actuará como reductor en el blast furnace, por tanto, no vamos a sustituir este material por nuestro gas natural sintético ya que modificaríamos el proceso productivo del acero, pudiendo tener graves repercusiones en la calidad de este. El flujo F30 es el segundo proceso que mayor emisión de CO₂ produce, siendo usado principalmente para aportar el calor necesario en el blast furnace. Además, proporciona átomos de carbono para reducir el acero, mediante el CO₂ generado en su combustión que asciende por el horno y reacciona con el coque. Por tanto, vamos a poder sustituirlo por nuestro gas natural sintético, ya que éste está formado principalmente por CH₄ que también genera CO₂ en su combustión, y puede actuar como agente reductor. El flujo F33 se usa para calentar el aire a su llegada al blast furnace, generando emisiones de CO₂ que provienen de la combustión del carbón, y que, por tanto, vamos a poder sustituir por nuestro gas natural sintético. En cuanto al flujo F41, las emisiones de CO₂ son debidas al uso de combustibles fósiles para generar la electricidad necesaria para obtener este, sin embargo, ya que con el PTG vamos a obtener H₂ y O₂ a partir de agua gracias a la electrólisis, podemos utilizar el O₂ generado en la electrólisis para intentar

satisfacer esta necesidad de oxígeno en el steel making. Lo mismo ocurre con el flujo F44, en el cual es necesario electricidad para obtener este nitrógeno. Para conseguir esta electricidad se ha usado carbón que genera emisiones de CO₂, y, por tanto, vamos a poder sustituirlo por nuestro gas natural sintético. Los siguientes flujos de electricidad F32, F7, F46 y F17, que están asociados a la electricidad necesaria en cada uno de los procesos a los que hacen referencia, también podrá ser sustituido el combustible fósil que genera esa electricidad por nuestro gas natural. En cuanto a los flujos F43 y F5, que hacen referencia al vapor de agua necesario en el sintering y steel making, también podremos sustituir el combustible fósil que genera el calor necesario para producir el vapor por CH₄ sintético. Por último, el flujo F6 necesita de cierta energía que podrá ser sustituido por gas natural sintético. Sin embargo, para hacer un análisis preciso hay que tener en cuenta también, la energía que somos capaces de recuperar en el proceso de creación del acero, como el flujo F38, que nos permite recuperar electricidad en el proceso del iron making, y que podremos usar para satisfacer parte de la electricidad necesaria, o la electricidad recuperada gracias al CDQ (Coke dry quenching) flujo F28 gracias al coke making, así como el vapor recuperado en el steel making y sintering. Podemos observar esta energía recuperada del proceso de creación del acero ordenada de mayor energía a menor por tonelada de acero en la Tabla 6.

ID	Material	Etapas	Energía (MJ/t _{acero})
F28	Electricity	Coke making	1214.4
F14	Steam retrieved	Sintering	352.4
F51	Steam retrieved	Steel making	155.4
F38	TRT electricity	Iron making	124.6
Total			1846.8

Tabla 6. Energía recuperable.

Toda esta energía la vamos a usar para satisfacer la demanda de los flujos F32, F44, F7, F46, F17, F43, F5, F6 y parte de la energía necesaria en F33. En cuanto al flujo F41, vamos a sustituirlo por el oxígeno que obtenemos como subproducto en la electrólisis. En el apartado 4, justificaremos como y en que cantidades disponemos del oxígeno necesario gracias a la electrólisis.

ID	Material	Etapas	CO ₂ asociado (kgCO ₂ /t _{acero})	Consumo energético asociado (MJ/t _{acero})
F16	Coking coal	Coke making	269.4	11783.3
F30	Injected coal	Iron making	117.3	5130.5
F33	Hot blast	Iron making	22.3	972.7

Tabla 7. Emisiones de CO₂ y consumos energéticos finales

En la Tabla 7, podemos observar cuáles son los flujos finales, así como su consumo energético y CO₂ asociado. Como ya analizamos anteriormente, el flujo F16 no lo vamos a poder sustituir por nuestro gas natural sintético, sin embargo, los flujos F30 y F33 sí.

3.TECNOLOGÍA POWER TO GAS CON CAPTURA DE CO₂.

En este apartado, vamos a introducir la tecnología Power to Gas, y de captura de CO₂. El cada vez más frecuente uso de las energías renovables, y su gran variabilidad hacen que cada vez sea más complicado el control de la red eléctrica. Por ello, se están investigando numerosas tecnologías para intentar almacenar la energía, y poder usarla cuando sea necesario.

3.1 POWER TO GAS.

Esta tecnología está siendo desarrollada en los últimos años, y parece tener un gran potencial, ya que nos puede permitir relacionar la red eléctrica con la red de gas natural. Favorece un mayor uso de las energías renovables en nuestra sociedad, al igual que una reducción del CO₂ emitido a la atmósfera. Este CO₂ lo vamos a reducir por un lado usando menos combustibles fósiles, y por otro lado aprovechando parte de este para la generación de ese gas natural sintético.

En este sentido, el Power to Gas (PTG) es una tecnología que nos permite obtener gas natural sintético, a partir de hidrógeno y dióxido de carbono. De esta forma, se puede establecer una relación entre la red eléctrica, y la red de gas natural. Para ello vamos a necesitar:

- Energía eléctrica, a poder ser energía renovable para obtener hidrógeno a partir de agua gracias a un electrolizador.
- Un sistema de captura de CO₂ que nos permita almacenarlo y usarlo cuando necesitemos.
- Un sistema de metanización que nos permita conseguir el CH₄ a partir del hidrógeno y dióxido de carbono almacenados.

El PTG tiene diversas variantes, pero todas ellas parten de la electrólisis (normalmente de agua), que nos permite obtener hidrógeno mediante la disociación de elementos químicos aplicando una corriente eléctrica. Además, la energía eléctrica necesaria para poder realizar la electrólisis puede ser muy variada, desde energías renovables como energía eólica, o energía solar, hasta energía nuclear como en [5]. En este estudio, vamos a utilizar energías renovables, ya que es una de las energías que mejor se adapta a esta tecnología.

La mayor barrera que tiene esta tecnología, es la gran inversión que hay que realizar para ponerla en funcionamiento, sobre todo en relación a la generación de hidrógeno, que es uno de los procesos que más energía consume.

Por tanto, para el desarrollo de esta tecnología necesitamos agua y energía eléctrica, que nos permitirán producir hidrógeno y oxígeno. En la Figura 5 podemos observar diferentes metodologías para la aplicación del Power to Gas.

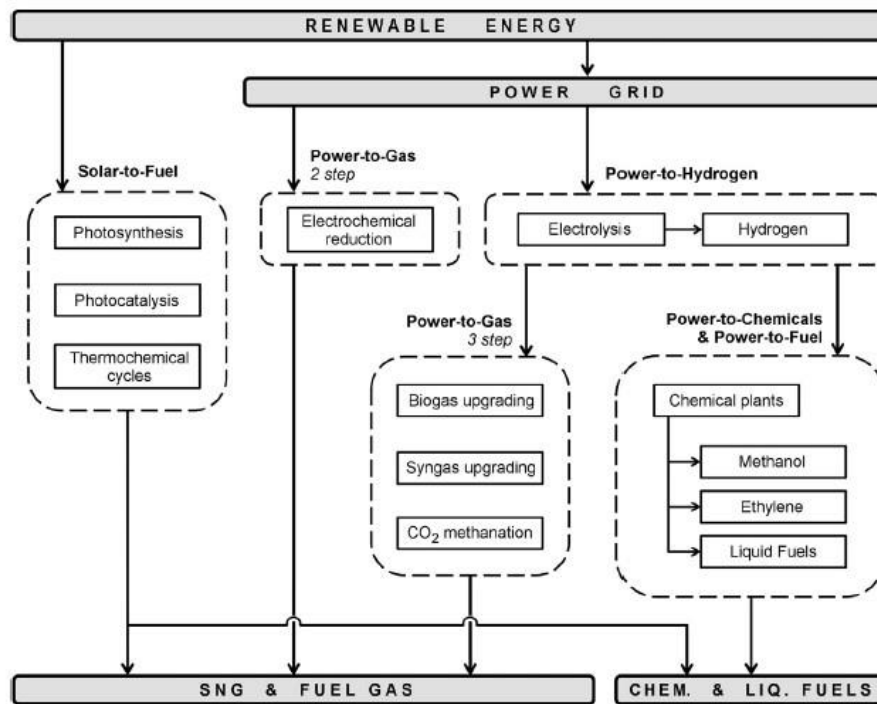


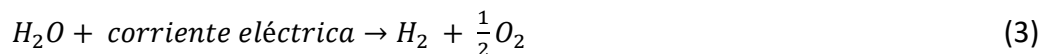
Figura 5. Power to Gas. [6]

En este trabajo vamos a utilizar energías renovables para a través de un electrolizador obtener hidrógeno, que posteriormente gracias a la captura de CO₂ de los procesos de la siderurgia, utilizaremos como inputs en el proceso de metanización para obtener el gas natural sintético, que nos permitirá usarlo como combustible en aquellas etapas de la industria siderúrgica que sea posible.

En el anexo 2, vamos a hacer una descripción más detallada de cada una de las partes que forman parte de esta tecnología.

3.2 ELECTROLIZADOR

La electrólisis es un proceso donde el agua se separa en hidrógeno y oxígeno cuando se le aplica una corriente eléctrica (3).



Vamos a utilizar las energías renovables, para usarlas como fuente de energía en el electrolizador que nos permitirá obtener el hidrógeno. La celda electrolítica es un elemento básico del sistema de producción de hidrógeno. Las celdas se conectan en paralelo o en serie formando un módulo. El agua que se utiliza es previamente tratada para evitar la deposición de minerales y reacciones electroquímicas no deseadas. Existen tres tipos de electrolizadores: Alcalinos, de membrana electrolítica de polímero (PEM) y electrolizadores de óxido sólido (SOEs).

Los tres tipos de electrolizadores disponibles están descritos en el anexo 2.

3.2.1 COMPARATIVA DE ELECTROLIZADORES.

En este apartado, vamos a comparar los tres electrolizadores disponibles, y decidiremos cual se ajusta mejor a nuestro trabajo. Datos obtenidos de [7].

Especificación	Unidades	Alcalina	PEM	SOEs
Madurez de la tecnología		Comercial	Demostración	Investigación
Temperatura de la celda	°C	60-80	50-80	900-1000
Presión de la celda	Bar	<30	<30	<30
Eficiencia de tensión	%	62-82	67-82	81-86
Consumo específico de energía	$kWh/Nm^3 H_2$	4.5-7	4.5-7.5	2.5-3.5
Consumo específico de energía	$kWh/kg H_2$	50-77.87	50-77.87	27.81-39
Rango de carga parcial	%	20-40	0-10	-
Potencia máxima	MW	3.8	0.15	-
Producción de hidrógeno	Nm^3/h	<760	<30	-
Ciclo de vida	h	<90000	<20000	<40000
Pureza del hidrógeno producido	%	>99.8	99.999	-
Tiempo de arranque en frío	min	15	<15	>60

Tabla 8. Comparativa electrolizadores [7].

En la Tabla 8, podemos observar las características de los electrolizadores que podríamos utilizar en nuestro trabajo. El electrolizador de tipo SOEs queda descartado, ya que está en desarrollo, y además no se adapta bien a cambios de energía como los que van a producir las energías renovables. Si comparamos el alcalino con el PEM, en cuanto a eficiencia y consumo energético son muy parecidos. El alcalino tiene una mayor producción por hora de hidrógeno, así como un mayor ciclo de vida, y menor coste económico. Sin embargo, no es tan adecuado para cambios continuos de energía, para lo cual se adaptaría mejor el electrolizador de tipo PEM.

Según [8], la diferencia de inversión entre estas dos tecnologías es principalmente a baja escala, si se realiza a escala mayor este tipo de inversiones pasan a ser muy parecidas, y el coste económico deja de ser un inconveniente.

En nuestro trabajo vamos a trabajar con electrolizadores de tipo PEM y de tipo alcalino. Haremos un apartado diferente para cada tipo de electrolizador, y podremos observar cuál es más eficiente. Los electrolizadores de tipo PEM tienen la ventaja de que se adaptan mejor a continuos cambios en la potencia de este, sin embargo, su precio y estado de desarrollo hace que nos tengamos que plantear también la posibilidad de usar electrolizadores alcalinos. Por tanto, en este Trabajo Fin de Máster consideraremos electrolizadores tipo PEM con eficiencia del 70 %, y un consumo específico de energía de $55.6 kWh/kg H_2$ a la hora de hacer los diferentes cálculos y análisis. Y en su apartado correspondiente, electrolizadores tipo alcalinos con eficiencia del 70 %, y un consumo específico de energía similar al de tipo PEM, la principal diferencia va a ser la producción de hidrógeno, ya que los electrolizadores alcalinos tienen una capacidad 25 veces mayor que los PEM.

3.3 CAPTURA DE CO₂.

En este apartado vamos a introducir las tecnologías que hay disponibles para la captura de CO₂. Dicha captura se puede producir antes de la combustión, después de la combustión, o en procesos de oxidación.

Para los procesos de postcombustión, el CO₂ es capturado de los gases de escape después de la combustión. Pre-combustión hace referencia a los ciclos combinados que integran gasificación (IGCC), donde el syngas que es generado de la gasificación del carbono está compuesto de CO e H₂, y es reformado por vapor para producir una mezcla de CO₂ y H₂. En el caso de la oxidación, el carbono es quemado con oxígeno puro para producir gas con una alta concentración de CO₂, el cual está preparado para ser transportado y almacenado.

Vamos a centrarnos en aquellas tecnologías relacionadas con la captura de CO₂ después de la combustión ya que son las que vamos a poder aplicar para nuestro PTG.

Más del 99% del CO₂ emitido por las chimeneas en los centros industriales es en forma de corrientes de gases de combustión. Este CO₂ se encuentra muy diluido con concentraciones que oscilan entre el 4 % y el 20 % en volumen, como consecuencia de la presencia de nitrógeno, vapor de agua, oxígeno no utilizado en la combustión y otros compuestos minoritarios.

En el anexo 2, vamos a hacer una descripción de las principales tecnologías de captura de CO₂ después de la combustión.

3.3.1 ELECCIÓN DEL SISTEMA DE CAPTURA DE CO₂ EN LA INDUSTRIA DEL ACERO.

Analizando los diferentes métodos para la captura de CO₂, se llega a la conclusión de que la captura de CO₂ con absorción química por aminas será el que utilizaremos para implementarlo en el Power to Gas de nuestro trabajo, por ser uno de los pocos que se está comercializando, y que mejor se puede adaptar a nuestro sistema. Trabajaremos con aminas con un 30 % (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia., Anexo 2). Por tanto, el sistema de captura de CO₂ que vamos a utilizar para hacer los cálculos en los apartados siguientes tendrá una eficiencia del 90%, necesitará un aporte de calor de 3.29 GJ/tCO₂, y el agua de enfriamiento necesaria será de 103 m³/tCO₂.

3.4 SISTEMA DE METANIZACIÓN.

El proceso de metanización (4) que consiste en juntar hidrógeno y dióxido de carbono para obtener gas natural sintético puede ser obtenido de forma química o biológica. Nosotros vamos a centrarnos en la química, ya que es la más utilizada, y que más desarrollada está.



Durante esta reacción, la energía química del hidrógeno que tiene una baja densidad energética se transforma en CH₄ que tiene una alta densidad energética. La eficiencia de esta conversión es del 83%, mientras el 17% remanente es liberado en forma de calor (reacción exotérmica) (4).

3.4.1 ELECCIÓN SISTEMA DE METANIZACIÓN.

Al ser una tecnología en investigación y desarrollo, la posibilidad de elección de la planta de metanización es bastante limitada, siendo la mayoría de los proyectos basados en reactores de lecho fijo, o de lecho fluidizado [9]. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de metanización, el diseño de los reactores es muy importante para ser capaces de tener un control térmico sobre el sistema. Cualquiera que sea el reactor elegido, el calor generado en la reacción de metanización tiene que ser continuamente expulsado.

El proceso de metanización seleccionado va a ser similar al usado por ETOGAS ([10],[11],[12]). Este reactor será un reactor de lecho fijo isotérmico, este tipo de reactores destacan por tener una temperatura prácticamente constante en el interior de este, gracias al continuo enfriamiento del reactor (Figura 6). El enfriamiento favorece la reacción de Sabatier, por tanto, un solo reactor es suficiente para obtener metano. La principal desventaja, es que se obtiene menor vapor de agua que con un reactor adiabático, ya que la temperatura es menor.

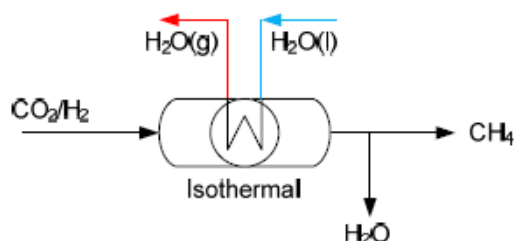


Figura 6. Reactor con lecho fijo isotérmico con el catalizador en tubos [10].

En la Tabla 9 podemos observar las principales características de este reactor, cabe destacar que en el proceso de metanización al ser un proceso exotérmico, se puede aprovechar la energía liberada para satisfacer otros requisitos energéticos, como el calor necesario en la captura de CO_2 con aminas. Estos serían los valores que podríamos obtener usando tan solo un reactor, si usáramos más de uno podríamos usar mayor cantidad de hidrógeno y, por tanto, obtener mayor gas natural.

Reactor con lecho fijo isotérmico con el catalizador en tubos	
Ratio molar H_2/CO_2	4
Proporción Kg CO_2/H_2	5.5
H_2 máximo de entrada (Nm^3/h)	1300
H_2 máximo de entrada (MW)	6.45
Producción de metano máxima (Nm^3/h)	325
Producción de metano máxima (MW)	3
Calor expulsado (MJ/Kg H_2)	34.8
Eficiencia del calor de la metanización	83%

Tabla 9. Propiedades reactor de metanización.

4. POWER TO GAS INTEGRADO EN LA INDUSTRIA SIDERÚRGICA.

En este apartado, vamos a integrar el sistema Power to Gas con nuestra industria siderúrgica. En la Tabla 10, podemos observar las emisiones de CO_2 , y los requisitos energéticos que pueden ser sustituidos por nuestro gas natural. El coke making es el proceso que mayor CO_2 genera y, por tanto, será en este en el que aplicaremos la captura de CO_2 con MEA. El consumo energético que aparece en la Tabla 10, hace referencia a aquella energía que podríamos sustituir con nuestro gas natural sintético, tal y como hemos analizado en los apartados anteriores.

La producción anual de una acería es de 4.2 millones de toneladas de acero [13]. Dividiendo entre 340 días de trabajo, suponiendo que trabajan siete días a la semana durante todo el año, con veinte días no productivos, obtenemos una producción diaria de unas 12353 toneladas de acero al día.

Con estos datos, podemos obtener la emisión diaria de CO_2 , así como las necesidades energéticas diarias (Tabla 10).

Etapas	Emisiones de CO_2 ($\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{acero}}$)	Consumo energético ($\text{MJ}/\text{t}_{\text{acero}}$)	Emisiones de CO_2 ($\text{t}_{\text{CO}_2}/\text{día}$)	Consumo energético ($\text{GJ}/\text{día}$)
Coke making	269.4	0	3327.9	0
Iron making	139.6	6103.2	1724.5	75393
TOTAL	409	6103.2	5052.4	75393

Tabla 10. Emisiones de CO_2 totales y consumo energético por tonelada de acero, y por día.

En la Figura 7 podemos observar el ciclo completo del Power to Gas en la industria siderúrgica. A partir de ahora al conjunto de electrolizador, captura de CO_2 con aminas, y los reactores para producir la metanización le llamaremos PTG.

A continuación, haremos un análisis de las cantidades de CO_2 que nuestro sistema es capaz de procesar y así saber el H_2 necesario, así como el CH_4 que podemos producir. En la Figura 7 podemos observar los requerimientos energéticos y de agua por tonelada de CO_2 para la captura con aminas, así como su eficiencia. A partir de estos datos, podemos calcular el calor necesario para absorber todo el CO_2 producido en el coke making, así como el agua de enfriamiento necesaria (Tabla 11). Una vez que sabemos el CO_2 que somos capaces de almacenar por segundo, estamos en disposición de saber el hidrógeno que necesitamos para poder generar el CH_4 sintético. Para generar el metano correctamente, necesitamos una proporción molar de H_2/CO_2 de 4 a 1 para obtener 1 mol de CH_4 [14], que equivale a 5.5 $\text{Kg CO}_2/\text{Kg H}_2$ para obtener 2 $\text{Kg CH}_4/\text{Kg H}_2$. Por tanto, si queremos usar el 100 % del CO_2 emitido en el coke making, necesitaremos respetar estas proporciones. Los consumos energéticos y eficiencia de los electrolizadores alcalinos y tipo PEM, así como su potencia y ratio de producción de H_2 máximos, los tomamos acorde a la Tabla 8.

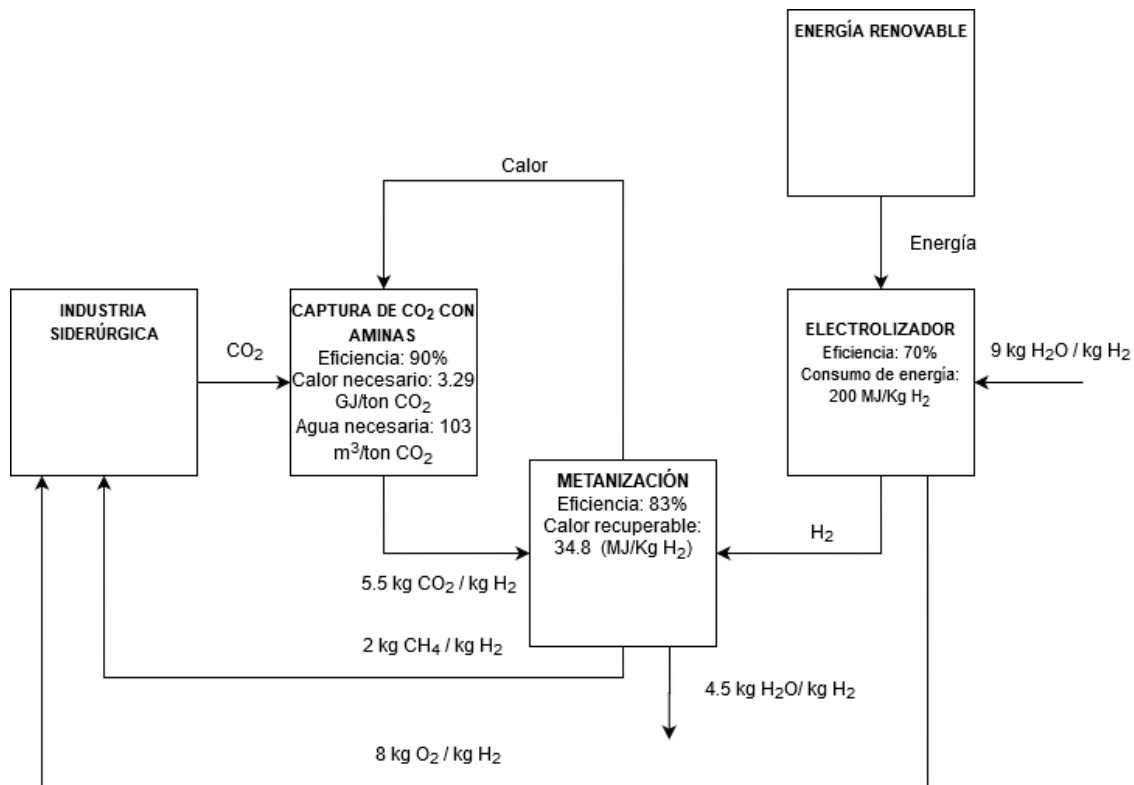


Figura 7.Ciclo PTG completo.

En la Tabla 11 podemos ver el H_2 necesario para satisfacer toda la demanda del coke making, así como el agua necesaria para cumplir este requisito, y las producciones de hidrógeno máximas de cada uno de los tipos de electrolizadores. Vamos a necesitar 4 moles de H_2O para obtener 4 moles de H_2 , lo que equivale a una proporción de 9 kg H_2O / kg H_2 . Sin embargo, en la reacción de metanización, además de metano vamos a obtener agua, que podremos utilizar para satisfacer esta demanda. Necesitaremos 4 moles de hidrógeno, para producir 2 moles de agua, es decir, una proporción de 4.5 kg H_2O / kg H_2 . Además, en la electrólisis obtenemos 8 kg O_2 /kg H_2 . También podemos observar la potencia necesaria de los electrolizadores para usar todo el CO_2 , así como la potencia máxima que pueden tener los distintos tipos de electrolizadores. Podemos observar como la producción de hidrógeno necesaria para poder utilizar todo el CO_2 es muy superior a la capacidad de producción de un electrolizador tipo PEM o de tipo alcalino.

Captura de CO_2 con aminas

CO_2 emitido en el coke making (kg/s)	38.5
CO_2 absorbido por las aminas (kg/s)	34.7
Calor necesario (GJ/s)	0.13
Agua de enfriamiento (m^3 /s)	3.97

Electrólisis

H_2 necesario para metanización (kg/s)	6.3
Potencia eléctrica necesaria (GW)	1.26
O_2 obtenido (Kg/s)	50.4
Agua necesaria (dm^3 /s)	56.7

Máster Ingeniería Industrial	Trabajo Fin de Máster
------------------------------	-----------------------

Producción de hidrógeno máxima posible en electrolizador PEM (kg/s)	0.00075
Potencia eléctrica máxima con electrolizador PEM (kW)	150
Producción de hidrógeno máxima posible en electrolizador ALCALINO (kg/s)	0.019
Potencia eléctrica máxima con electrolizador ALCALINO (MW)	3.8

Tabla 11. Captura de CO₂ y electrólisis en el PTG usando todo el CO₂ del coke making.

Vamos a hacer cuatro supuestos, uno siendo el CO₂ del coke making el que marque la producción de H₂, otro siendo la tasa de producción de H₂ que se puede conseguir con la tecnología actual tanto con electrolizador tipo PEM, como alcalino el que marque esta producción, y el último que sea el gas natural sintético necesario para cubrir la demanda energética el que marque la producción de H₂ y consumo de CO₂.

También analizaremos si somos capaces de satisfacer el flujo de oxígeno F41 del Steel making en estos cuatro supuestos, necesitamos 73 kg/ton acero, por tanto, considerando nuestra producción diaria tenemos unas necesidades de 10.43 kg/s de O₂.

4.1 POWER TO GAS USANDO TODO EL CO₂ DEL COKE MAKING.

En este supuesto vamos a determinar la producción de H₂ y CH₄ considerando que se usa todo el CO₂ del coke making. En la Tabla 12, podemos observar cuál es la cantidad de gas natural sintético que podríamos obtener usando todo el CO₂ del coke making. Podemos ver como el oxígeno obtenido en la electrólisis es superior a los 10.43 kg/s necesarios en el proceso. También se presentan las necesidades energéticas del PTG.

Captura de CO₂ con aminas	
CO ₂ emitido en el coke making (kg/s)	38.5
CO ₂ absorbido por las aminas (kg/s)	34.7
Calor necesario en la captura de CO ₂ (GW)	0.13
Agua de enfriamiento en la captura de CO ₂ (m ³ /s)	3.97
Electrólisis	
H ₂ electrolizador (kg/s)	6.3
Consumo energético en la electrólisis (GW)	1.26
O ₂ obtenido (Kg/s)	50.4
Agua necesaria en la electrólisis (dm ³ /s)	56.7
Metanización	
CH ₄ producido (kg/s)	12.6
H ₂ O producido (kg/s)	28.35
Calor generado en la metanización (GW)	0.182
Capacidad calorífica CH ₄ (MJ/kg) [12]	49.86
Capacidad energética con el metano producido (GW)	0.63

Tabla 12. PTG usando todo el CO₂ del coke making.

En este primer caso, estamos siendo capaces de evitar todas las emisiones de CO₂ que se producen en el coke making, es decir un total de 3327.9 toneladas de CO₂ por día (Tabla 10), lo cual supone una reducción de las emisiones de CO₂ del 66 % con respecto al caso base. Además, gracias al gas natural sintético, tenemos una capacidad energética de 0.63 GW, que es algo inferior a los 0.87 GW (Tabla 10) que necesitamos para llevar a cabo los procesos de creación del acero susceptibles de poder ser sustituidos por

nuestro combustible. Pudiendo sustituir el 72 % de esta energía por gas natural sintético. Sin embargo, necesitaríamos de 8400 electrolizadores tipo PEM, o 332 electrolizadores de tipo alcalino para poder cubrir toda la potencia necesaria en el caso de usar todo el CO₂ del coke making, siendo completamente imposible con la tecnología actual. Además, la producción máxima de metano de un solo reactor es de 0.06 kg/s, necesitando 210 reactores para poder llegar a la producción de 12.6 kg/s. Podemos ver como el calor generado en la metanización, es suficiente para cubrir los requisitos caloríficos de la captura de CO₂.

4.2 POWER TO GAS EN BASE A LA PRODUCCIÓN DE H₂ CON LA TECNOLOGÍA ACTUAL EN ELECTROLIZADORES PEM.

En esta sección, vamos a considerar que tenemos tres electrolizadores tipo PEM con la potencia máxima que son capaces de suministrar con la tecnología actual (150 kW cada uno), y que por tanto la producción de hidrógeno es tres veces la que produce un electrolizador solo. En este caso, a partir del hidrógeno que somos capaces de producir, seremos capaces de saber el CO₂ que podemos utilizar, así como el gas natural que podemos obtener respetando las proporciones necesarias mencionadas anteriormente. En la Tabla 13, podemos observar el hidrógeno producido con tres electrolizadores PEM, así como el CO₂ que podemos usar del coke making sabiendo que la proporción en los reactores de metanización es de 5.5 kgCO₂ /kgH₂, y 2 kg CH₄ /kg H₂.

Electrólisis	
H ₂ total electrolizadores (g/s)	2.25
Consumo energético en la electrólisis (kW)	450
O ₂ obtenido (g/s)	18
Agua necesaria en la electrólisis (cm ³ /s)	20.25
Captura de CO₂ con aminas	
CO ₂ por segundo emitido en el coke making (g/s)	13.75
CO ₂ absorbido por las aminas (g/s)	12.375
Calor necesario en la captura de CO ₂ (kW)	45.24
Agua de enfriamiento en la captura de CO ₂ (dm ³ /s)	1.42
Metanización	
CH ₄ producido (g/s)	4.5
H ₂ O producido (g/s)	10.12
Calor generado en la metanización (kW)	65
Capacidad calorífica CH ₄ (MJ/kg) [12]	49.86
Capacidad energética con el metano producido (MW)	0.22

Tabla 13. PTG en base a la producción de hidrógeno con electrolizadores PEM.

Podemos ver como no somos capaces de satisfacer la demanda de oxígeno de nuestro proceso, ya que el O₂ producido es inferior a los 10.43 kg/s necesarios. Siendo necesario añadir 10.41 kg, suponiendo un aumento en el consumo de CO₂ de 169.23 ton CO₂/día, y 7400 GJ/día de necesidades energéticas con respecto a los valores de la Tabla 10. Sin embargo, con un solo reactor para la metanización sería suficiente, ya que la producción de un solo reactor es de 60 g/s, superior a la producción en este caso.

En la Tabla 13 hemos hecho un análisis del ciclo completo, pudiendo saber cuáles son las necesidades energéticas de nuestro PTG. Podemos observar como la producción de gas natural es muy baja comparada con el caso anterior, al igual que el CO_2 utilizado. Gracias a los datos obtenidos en la Tabla 13, vamos a poder saber la reducción de CO_2 que estamos consiguiendo con este supuesto, así como la sustitución energética con el metano sintético. Podemos observar como con el gas natural sintético producido no somos capaces de cubrir la demanda energética en nuestra acería, obtenemos 0.22 MW, que son muy inferiores a los 0.95 GW necesarios, siendo un 0.023 % del combustible susceptible de ser sustituido.

En cuanto a la reducción de emisiones de CO_2 , en este caso evitaríamos una pequeña parte de las emisiones del coke making. Obteniendo una reducción del 0.023 %. También podemos observar como el calor de la metanización sería suficiente para cubrir el calor necesario en la captura de CO_2 por aminas.

Observando los resultados, podemos concluir que el PTG con el hidrógeno generado en los electrolizadores tipo PEM no tiene mucho sentido llevarlo a cabo ya que la disminución en CO_2 y el aprovechamiento energético gracias al metano sintético son muy bajos. Habrá que esperar a que mejore la tecnología existente, y que las ratios de producción de hidrógeno sean mayores.

4.3 POWER TO GAS EN BASE A LA PRODUCCIÓN DE H_2 CON LA TECNOLGÍA ACTUAL EN ELECTROLIZADORES ALCALINOS.

Como en la sección anterior vamos a considerar que tenemos tres electrolizadores alcalinos con potencia cada uno de 3.8 MW, teniendo una potencia total de 11.4 MW. Éstos nos permiten producir tres veces más el hidrógeno producido que con uno solo. En la Tabla 14, podemos observar el hidrógeno que somos capaces de obtener con tres electrolizadores alcalinos, así como su potencia. A partir de este dato, podemos saber la cantidad de CO_2 que vamos a poder utilizar, teniendo en cuenta la proporción de 5.5 $\text{kgCO}_2 / \text{kgH}_2$, y 2 $\text{kg CH}_4 / \text{kg H}_2$.

Electrólisis	
H_2 total electrolizadores (kg/s)	0.057
Consumo energético en la electrólisis (MW)	11.4
O_2 obtenido (kg/s)	0.45
Agua necesaria en la electrólisis (dm^3/s)	0.513
Captura de CO_2 con aminas	
CO_2 en el coke making que vamos a usar (kg/s)	0.35
CO_2 absorbido por las aminas (kg/s)	0.31
Calor necesario en la captura de CO_2 (MW)	1.15
Agua de enfriamiento en la captura de CO_2 (dm^3/s)	36
Metanización	
CH_4 producido (kg/s)	0.11
H_2O producido (kg/s)	0.26
Calor generado en la metanización (MW)	1.65
Capacidad calorífica CH_4 (MJ/kg) [12]	49.86

Tabla 14. PTG en base a la producción de hidrógeno con electrolizadores alcalinos.

Podemos observar como la producción de oxígeno es inferior a los 10.43 kg/s necesarios, por tanto, será necesario aportar 10 kg/s, añadiendo un consumo de energía de 7095 GJ/día, y una emisión de CO₂ de 162.31 ton CO₂/día a los valores de la Tabla 10. En este caso necesitaríamos de dos reactores de metanización para poder llegar a los 110 g/s, ya que cada reactor nos permite obtener un máximo de 60 g/s.

Observando los datos de la Tabla 14, podemos ver como los resultados son mejores que en el caso de electrolizadores tipo PEM, pero peores que el primer caso.

La cantidad de CO₂ que estamos evitando a la atmosfera en este caso será una parte de la emitida en el coke making, consiguiendo una reducción de las emisiones del 0.58 % respecto al caso base. Hemos obtenido una capacidad energética de 5.5 MW con nuestro gas natural, que sigue estando muy por debajo de los 0.95 GW necesarios, consiguiendo una satisfacción energética del 0.58 %. Podemos observar como el calor generado en la metanización, sí que es suficiente para cubrir el calor necesario en la captura de CO₂.

Los resultados obtenidos con este tipo de electrolizador son mejores que con el anterior, pero aún sigue dando lugar a unos resultados bastante bajos, por tanto, es necesario un avance en este tipo de tecnologías para poder conseguir mejores resultados.

4.4. POWER TO GAS GENERANDO TODO EL GAS NATURAL SINTÉTICO PARA CUBRIR LA DEMANDA ENERGÉTICA.

En este apartado vamos a calcular el CO₂ usado, así como el H₂ necesario a partir del gas natural sintético que necesitamos producir para cubrir las necesidades energéticas de la acería. A partir de la Tabla 10, podemos saber cuánto metano necesitamos producir por segundo. Necesitamos 75393 GJ/día para cubrir la demanda energética, lo cual equivale a 872.6 MW. Por tanto, este será el dato de partida que utilizaremos para saber cuál es la cantidad de metano que necesitamos producir. A partir de este dato, y teniendo en cuenta que 5.5 kgCO₂ /kgH₂, y 2 kg CH₄ /kg H₂, podemos obtener el hidrógeno necesario, así como el dióxido de carbono.

Metanización	
Necesidad energética (MW)	872.6
Capacidad calorífica CH ₄ (MJ/kg) [12]	49.86
CH ₄ necesario (kg/s)	17.5
H ₂ O producido (kg/s)	39.37
Calor generado en la metanización (GW)	0.25
Electrólisis	
H ₂ necesario (kg/s)	8.75
Consumo energético en la electrólisis (GW)	1.75
O ₂ obtenido (kg/s)	70
Agua necesaria en la electrólisis (dm ³ /s)	78.75
Captura de CO₂ con aminas	

CO ₂ en el coke making que vamos a usar (kg/s)	53.5
CO ₂ absorbido por las aminas (kg/s)	48.1
Calor necesario en la captura de CO ₂ (GW)	0.176
Agua de enfriamiento en la captura de CO ₂ (m ³ /s)	5.51

Tabla 15. PTG generando todo el gas natural sintético para cubrir toda la demanda energética.

En la Tabla 15, podemos observar cual es la producción de CH₄ necesaria, así como el hidrogeno que hay que producir, y el CO₂ necesarios. Podemos observar como el O₂ que obtenemos de la electrólisis es superior a los 10.43 kg/s necesarios.

El calor liberado en la metanización es capaz de cubrir el calor necesario en el proceso de captura de CO₂. En este supuesto, vamos a cubrir toda la demanda energética de aquellos procesos que son susceptibles de ser sustituidos por nuestro gas natural sintético. Además, vamos a obtener una reducción en las emisiones de CO₂ del 92 %. Sin embargo, el CO₂ necesario para este supuesto sería superior al que podemos obtener con el coke making, y necesitaríamos usar parte del CO₂ del iron making. Para cumplir con este supuesto, necesitaríamos de 461 electrolizadores alcalinos de una potencia de 3.8 MW, o de 11667 electrolizadores tipo PEM de 150 KW. La producción máxima de metano de nuestro reactor es de 0.06 kg/s, por tanto, en este caso necesitaríamos de 292 reactores. Podemos concluir, que, si la tecnología disponible nos permitiera conseguir estos valores, la implementación del sistema PTG sería más que factible, ya que nos permitiría sustituir todo el combustible que se pudiera sustituir por nuestro gas natural sintético, y reducir las emisiones de CO₂ en un 92 %.

5. ANÁLISIS ECONÓMICO DEL POWER TO GAS EN LA INDUSTRIA SIDERÚRGICA.

En este apartado, vamos a realizar un análisis económico de la tecnología Power to Gas en la industria siderúrgica. Podremos comparar el ahorro obtenido al reducir las emisiones de CO₂, uso de combustibles fósiles, y compra de oxígeno, con el gasto que supone la instalación de esta tecnología, y el gasto energético asociado a ella. Para realizar este análisis vamos a plantear un escenario futuro a medio plazo para ver como resultaría la tecnología, 100 MW de capacidad electrolítica. A continuación, haremos un supuesto como en los casos anteriores, calculando el CO₂ absorbido, y el gas natural creado a partir del hidrógeno producido, respetando las relaciones estequiométricas.

Electrólisis	
H ₂ total electrolizadores (kg/s)	0.5
Consumo energético en la electrólisis (MW)	100
O ₂ obtenido (kg/s)	4
Agua necesaria en la electrólisis (dm ³ /s)	4.5
Captura de CO₂ con aminas	
CO ₂ en el coke making que vamos a usar (kg/s)	3.1
CO ₂ absorbido por las aminas (kg/s)	2.8
Calor necesario en la captura de CO ₂ (MW)	10.2
Agua de enfriamiento en la captura de CO ₂ (m ³ /s)	0.32

Metanización	
CH ₄ producido (kg/s)	1
H ₂ O producido (kg/s)	2.25
Calor generado en la metanización (MW)	14.44
Capacidad calorífica CH ₄ (MJ/kg) [12]	49.86
Capacidad energética con el metano producido (MW)	49.86

Tabla 16. PTG con electrolizadores de 100 MW de potencia.

En la Tabla 16, observamos cómo no seríamos capaces de satisfacer toda la demanda de O₂, por tanto, necesitaríamos 6.43 kg/s adicionales, que supondrían un aporte de 104.33 toneladas de CO₂ /día, y un consumo energético de 4559.4 GJ/día con respecto a los valores de la Tabla 10. Sin embargo, sí que seríamos capaces de satisfacer el calor necesario en la captura de CO₂ con aminas gracias al calor liberado en la metanización. Seríamos capaces de reducir las emisiones en un 5.2 % con respecto al caso base, y tener una potencia calorífica de 49.86 MW, muy por debajo de los 925 MW necesarios, obteniendo una satisfacción energética del 5.4 %. Serían necesarios 27 electrolizadores alcalinos, o 667 de tipo PEM y 17 reactores de metanización. En la Tabla 17, podemos observar el análisis económico a este supuesto. En ella hablamos del CAPEX, que es el gasto que hace referencia a la inversión inicial para poder poner en funcionamiento la tecnología, como la compra de equipos, la construcción, la instalación... En cuanto al OPEX, hace referencia a aquellos gastos que tenemos fijos, ya sea por la electricidad, el agua, renovación de aminas o del catalizador. Para realizar los cálculos he considerado un volumen del catalizador de 2 m³ [5], 15 €/MWh el precio de la electricidad, 8160 h/año equivalentes a los 340 días trabajados, un interés del 4 % a pagar en 20 años, un precio de venta del oxígeno de 50 €/t O₂, un coste de emisión del CO₂ de 25 €/t CO₂, un precio de compra de carbón de 25 €/t C, y un precio del agua de 1.47 €/ m³. Observando los resultados podemos observar como la inversión con estos valores no sería rentable, ya que perderíamos cada año 23.87 M€, lo cual es insostenible. Podemos ver como obtenemos unos ingresos de 9.183 M€/año, y que pagamos 5.261 M€/año por el crédito necesario para pagar la inversión de los equipos, esto nos deja con 3.922 M€/año de beneficios sin contar con los gastos de mantenimiento, renovación de aminas, electricidad y agua. Necesitaríamos poder obtener el agua y la electricidad gratis para que saliera rentable este supuesto. Sin embargo, se espera que con el paso de los años la inversión inicial cada vez sea menor, debido al avance de la tecnología, así como sus eficiencias, especialmente la de los electrolizadores que es el equipo más caro. Además, se espera que cada vez sea más costoso el uso de combustibles fósiles, así como las emisiones de CO₂. Por el contrario, se espera que el precio de la electricidad disminuya en los próximos años, gracias a las energías renovables.

Hemos realizado un análisis de sensibilidad utilizando la herramienta informática EES ("Engineering Equation Solver") para encontrar un escenario en el que fuese rentable este tipo de tecnología. Sería necesario que tanto el coste de la electricidad como el del agua disminuyeran, y el precio del carbón, del oxígeno, y de las emisiones de CO₂

subieran. Sólo en un escenario de este estilo conseguiríamos que esta tecnología fuese rentable, y que los beneficios fuesen positivos. Con un coste de la electricidad de 8 €/MWh, 0.75 €/m³ el coste del agua, 100 €/t O₂, 75 €/t CO₂ emitida a la atmosfera, y 75 €/t C, obtendríamos un beneficio de 0.4 M€ al año, consiguiendo mayores beneficios con valores superiores a los de este supuesto.

	Coste [M€] o [M€/año]	Ecuación de coste [M€] o [M€/año]	Parámetros α, β, η	Referencia
CAPEX [M€]				
Planta de aminas [M€]				
Coste total	5.191	$26.09 * (\alpha/408^{0.65})$	CO ₂ capturado [tonelada/h]	[5]
Electrólisis [M€]				
Coste total	40	$400 * 10^{-6} * \alpha$	Potencia [kW]	[5]
Planta metanización [M€]				
Compresor del H ₂	1.104	$0.267 * (\alpha/445)^{0.67}$	Potencia [kW]	[5]
Compresor del CO ₂	0.4065	$0.267 * (\alpha/445)^{0.67}$	Potencia [kW]	[5]
Reactor	14.66	$0.0003 * \alpha$	Potencia SNG [kW]	[15]
Catalizador	0.025	$0.01242 * \alpha$	Volumen del catalizador [m ³]	[5]
Coste total planta de metanización	16.19			
Intercambiadores de calor	1.344	$0.083 * \alpha$	Coste de la planta de metanización [M€]	[5]
Coste total equipo [M€]	62.73			
Otros costes directos [M€]				
Instalación	8.786	$0.14 * \alpha$	Coste total de los equipos [M€]	[15]
Instrumentación y control	6.273	$0.1 * \alpha$	Coste total de los equipos [M€]	[15]
Tuberías	10.04	$0.16 * \alpha$	Coste total de los equipos [M€]	[15]
Componentes eléctricos	1.882	$0.03 * \alpha$	Coste total de los equipos [M€]	[15]
Construcción	1.255	$0.02 * \alpha$	Coste total de los equipos [M€]	[15]
Terreno	0.6273	$0.01 * \alpha$	Coste total de los equipos [M€]	[15]
Coste total	28.86			
Otros costes indirectos [M€]				
Ingeniería	4.4	$0.07 * \alpha$	Coste total de los equipos [M€]	[15]
Costes legales	0.63	$0.01 * \alpha$	Coste total de los equipos [M€]	[15]
Costes de construcción	1.255	$0.02 * \alpha$	Coste total de los equipos [M€]	[15]
Contingencias	6.273	$0.1 * \alpha$	Coste total de los equipos [M€]	[15]
Coste total	12.55			

Coste total CAPEX	104.1				
OPEX [M€/año]					
Renovación de la amina	0.097	$1.2 * 10^{-6} * \alpha$	CO_2 capturado (tonelada/año)	[5]	
Renovación del catalizador	0.0037	$0.15 * \alpha$	Coste inicial del catalizador [M€]	[5]	
Electricidad	12.24	$10^{-6} * \alpha * \beta * \eta$	Coste de la electricidad [€/MWh], horas operativas [h/año], potencia [MW]		
Agua	12.33	$1.47 * 10^{-6} * \alpha$	Consumo de agua [$m^3/año$]	[5]	
Mantenimiento	3.12	$0.03 * \alpha$	Total CAPEX [M€]	[5]	
Coste total	27.79				
GASTOS [M€/año]					
Amortización anual	5.261	$L \frac{i * (1 + i)^n}{(1 + i)^n - 1}$	L=préstamo, i=interés, n=años	[5]	
OPEX	27.79				
Coste total	33.05				
INGRESOS [M€/año]					
Oxígeno	5.875	$10^{-6} * \alpha * \beta$	O_2 generado [t $O_2/año$], precio de venta de O_2 [€/t O_2]	[5]	
Descuento emisión de CO_2	2.02	$10^{-6} * \alpha * \beta$	CO_2 usado [t $CO_2/año$], coste de emisión CO_2 [€/t CO_2]	[5]	
Ahorro compra de carbón	1.29	$10^{-6} * \beta * \alpha$	Precio del carbón [€/t C], carbón sustituido por gas natural [t C/año]		
Total	9.183				
BENEFICIO ANUAL [M€/año]	-23.87				

Tabla 17. Análisis económico para caso base.

6.CONCLUSIONES.

La tecnología Power to Gas tiene un potencial enorme, tal y como hemos podido comprobar en este Trabajo de Fin de Máster. Permittiéndonos tener un ciclo cerrado del carbono en un proceso industrial, como es la industria siderúrgica, y, por tanto, usando el CO₂ emitido en esta industria para crear un gas natural sintético, que nos permite satisfacer la mayor parte de la demanda energética.

Estamos en una época cambiante, en la que se está apostando por un menor uso de los combustibles fósiles, y cada vez hay mayores penalizaciones por las emisiones de CO₂. Este hecho, junto con una mejora en las tecnologías relacionadas con el Power to Gas, especialmente con los electrolizadores, hacen que esta innovadora tecnología sea un gran atractivo para muchas industrias en los próximos años.

En el apartado 4, hemos podido observar la aplicación del PTG en diferentes supuestos. En el primero de ellos, en el cual hemos usado todo el CO₂ producido en el coke making, hemos obtenido una reducción de las emisiones del 66 %, y hemos podido sustituir el 72 % del combustible susceptible de ser sustituido. En el último supuesto, hemos usado el CO₂ necesario para poder tener el suficiente gas natural sintético para sustituir todo el combustible susceptible de ser sustituido, obteniendo una reducción de las emisiones del 92 % y de un 100 % de combustible susceptible de ser sustituido. En el segundo, y tercer supuesto hemos usado el CO₂ correspondiente al uso de tres electrolizadores PEM, y alcalinos respectivamente, obteniendo una reducción del 0.023 % de las emisiones de CO₂, y un 0.023 % del combustible susceptible de ser sustituido en el segundo supuesto. Un 0.58 % de reducción de las emisiones de CO₂, y un 0.58 % del combustible susceptible de ser sustituido en el tercer supuesto. Observando estos resultados, podemos ver el enorme potencial de esta tecnología. Sin embargo, el coste de los equipos, así como la baja capacidad de producción de los electrolizadores hacen que este sea el principal hándicap del PTG.

En el apartado 5, hemos realizado un análisis económico de una acería con tecnología PTG, y hemos analizado la rentabilidad de esta inversión. Para realizarlo, hemos planteado un escenario futuro a medio plazo (100 MW de potencia de electrolisis), obteniendo unas pérdidas de 23.87 M€ anuales, y siendo inviable con la tecnología, y costes actuales. Podemos ver como el electrolizador supone el 64 % de los costes totales de los equipos, siendo necesario un avance en la tecnología para obtener mayor producción de hidrógeno a menor coste. Hemos realizado un análisis de sensibilidad con los costes de los equipos actuales, y hemos encontrado escenarios en los que es posible la implantación de esta tecnología. Estos escenarios consisten en una disminución del precio de la electricidad, y del agua. Así como un aumento en el coste de las emisiones de CO₂, en la compra de O₂, y en la compra de carbón. Son escenarios posibles, ya que cada vez va a haber mayor penalización por el uso de combustibles fósiles, y, por tanto, por emisiones de CO₂ a la atmósfera. Además, se espera que el precio de la electricidad disminuya en los próximos años, gracias al uso cada vez mayor de energías renovables.

Máster Ingeniería Industrial	Trabajo Fin de Máster
------------------------------	-----------------------

Este escenario futuro, sumado a los avances tecnológicos que se esperan en la electrólisis, así como un menor coste, hacen que esta tecnología sea una realidad a medio plazo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. A. Quader, S. Ahmed, R. A. R. Ghazilla, S. Ahmed, and M. Dahari, "A comprehensive review on energy efficient CO₂ breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, pp. 594–614, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.026.
- [2] K. De Ras, R. Van de Vijver, V. V. Galvita, G. B. Marin, and K. M. Van Geem, "Carbon capture and utilization in the steel industry: challenges and opportunities for chemical engineering," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 26, pp. 81–87, 2019, doi: 10.1016/j.coche.2019.09.001.
- [3] K. He and L. Wang, "A review of energy use and energy-efficient technologies for the iron and steel industry," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, no. December 2016, pp. 1022–1039, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.007.
- [4] H. He, H. Guan, X. Zhu, and H. Lee, "Assessment on the energy flow and carbon emissions of integrated steelmaking plants," *Energy Reports*, vol. 3, pp. 29–36, 2017, doi: 10.1016/j.egy.2017.01.001.
- [5] M. Bailera, P. Lisbona, and L. M. Romeo, "Avoidance of partial load operation at coal-fired power plants by storing nuclear power through power to gas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 47, pp. 26063–26075, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.033.
- [6] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo, and S. Espatolero, "Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 69, no. January 2016, pp. 292–312, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.130.
- [7] R. Bhandari, C. A. Trudewind, and P. Zapp, "Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis - A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 85, pp. 151–163, 2014, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.07.048.
- [8] D. Parra and M. K. Patel, "Techno-economic implications of the electrolyser technology and size for power-to-gas systems," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 6, pp. 3748–3761, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.160.
- [9] T. Schaaf, J. Grünig, M. R. Schuster, T. Rothenfluh, and A. Orth, "Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system," *Energy. Sustain. Soc.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–14, 2014, doi: 10.1186/s13705-014-0029-1.
- [10] G. Benjaminsson, J. Benjaminsson, and R. Rudberg, "Power-to-Gas – A technical review," *SGC Rapp.*, vol. 284, p. 67, 2013, doi: SGC Rapport 2013:284.
- [11] H. Jorgen and F. Scholwin, *Regatec 2015*, no. May. 2015.
- [12] R. Otten, "The first industrial PtG plant - Audi e-gas as driver for the energy turnaround," *CEDEC Gas Day 2014, Verona*, no. May, 2014, [Online]. Available: <http://www.cedec.com/files/default/8-2014-05-27-cedec-gas-day-reinhard-otten-audi-ag.pdf>.
- [13] la voz de Asturias, "ArcelorMittal reducirá un 16% su producción en Asturias," [Online]. Available: <https://www.lavozdeasturias.es/noticia/asturias/2019/05/06/arcelormittal-reducira-16-produccion-asturias/00031557130796304443644.htm>.
- [14] L. M. Romeo and M. Bailera, "Design configurations to achieve an effective CO₂ use and mitigation through power to gas," *J. CO₂ Util.*, vol. 39, no. December

- 2019, p. 101174, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2020.101174.
- [15] M. Bailera, S. Espatolero, P. Lisbona, and L. M. Romeo, "Power to gas-electrochemical industry hybrid systems: A case study," *Appl. Energy*, vol. 202, no. 2017, pp. 435–446, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.177.

