



**Universidad  
Zaragoza**

# Trabajo Fin de Máster

## “Coal to Liquids” con Captura de CO<sub>2</sub>

Autor

José Javier Lahoz Guzmán

Director

Luis Miguel Romeo Giménez

Facultad de Zaragoza/Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2015

## RESUMEN

Esta Tesis Fin de Master lleva a cabo la ingeniería de un “Coal to Liquids” con Captura de Dióxido de Carbono y de Azufre.

Primero se realiza un estudio bibliográfico y la revisión actual de la tecnología, estado del arte, de los distintos sistemas utilizados. Cada sistema se compone de varios equipos que también son sometidos a revisión y análisis.

Seguidamente, se realiza la elección de un sistema en concreto formado por Gasificador, Water Gas Shift y reactor Fischer-Tropsch, a los que se añaden equipos auxiliares y un bloque de potencia formado por un Turbina de Gas y tres turbinas de Vapor. Una vez definido el funcionamiento del ciclo se añaden los equipos de Captura de Dióxido de Carbono y de Azufre, que también han sido previamente analizados.

Se traslada este sistema al software EES. Para su realización es necesaria la simulación matemática de cada uno de los equipos y posteriormente se unen formando un entramado. El modelo matemático se compone de un Balance de Masa donde se simulan los intercambios químicos y físicos que se dan en el ciclo. Un Balance de energía necesario para calcular la energía producida. La simulación se valida mediante la comparación con otros trabajos.

Posteriormente, se cambia de carbón en la simulación obteniendo unos resultados demasiado adversos. Tras el análisis de la simulación se descubre una saturación del Hidrógeno del ciclo que hace que se colapsen los equipos del ciclo de potencia. Se logra ajustar el ciclo cambiando parámetros de funcionamiento, en concreto la reducción del Oxígeno a la entrada del Gasificador es la clave. Finalmente se procede a comparar los resultados obtenidos con un carbón Antracita y un Lignito una vez ajustado el ciclo.

Los resultados obtenidos dan viabilidad al uso de Lignitos para el sistema descrito de “Coal to Liquids”. La producción de Hidrocarburos líquidos es menor (76% sobre el total). La pérdida de esta producción se compensa con una mayor producción eléctrica neta (131%) y menos emisiones a la atmosfera (80% sobre el total). Éstos resultados son totalmente dependientes de la composición química de carbón utilizado y de la parametrización del sistema.

## ÍNDICE

RESUMEN .....	2
COAL TO LIQUIDS: DESCRIPCIÓN, CONCEPTO ESTADO DEL ARTE .....	4
“Coal to liquids” en el mundo .....	6
Esquema y descripción del proceso CTL con CCS.....	7
Gasificador.....	8
Intercambiador de Calor (IdQ) .....	10
Desulfurador y limpieza de partículas (Selexol) .....	11
Claus unit. Claus sulfur recovery unit (SRU) .....	12
Gas Split.....	13
Water-Gas Shift (WGS).....	14
Reactor Fischer-Tropsch.....	15
CAPTURA DE CO2 PARA COAL TO LIQUIDS .....	18
Selexol .....	18
MEA monoetanolamina .....	19
MDEA/PZ metildietanolamina/piperazina .....	20
BLOQUE DE POTENCIA .....	21
Turbina de gas .....	21
Ciclo de vapor.....	22
ANÁLISIS DE UN SISTEMA DE CTL CON CCS .....	23
BALANCE DE MASAS.....	26
PROPIEDADES.....	29
BALANCE DE ENERGÍA.....	31
Intercambiador de Calor .....	31
Ciclo Combinado, Turbinas de Vapor .....	32
Bomba y Compresor de CO2 .....	33
Ciclo Turbina de Gas.....	33
RESULTADOS .....	36
Análisis resultados.....	40
CONCLUSIONES .....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	45
ANEXO 1 DESARROLLO EES .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## COAL TO LIQUIDS: DESCRIPCIÓN, CONCEPTO ESTADO DEL ARTE

El desarrollo de la tecnología de “coal to liquids” es un proceso complejo en el que se transforma la energía intrínseca del carbón en otra forma de energía para que su uso tenga alguna ventaja, sea más limpio medioambientalmente hablando o sea de más fácil utilización, aprovechando que en forma líquida es más denso energéticamente. Es una forma de producir combustible líquido para transporte, que para los países como España puede ser una alternativa “limpia” al petróleo.

Este proceso admite múltiples variantes en función de la materia prima (1), se puede partir de sólo carbón o utilizar carbón con biomasa, coproducción. También hay variantes en la forma de utilización de la energía (1), se pueden obtener fuel sintético solamente o una multiproducción de una mezcla de electricidad, synfuel (synthetic fuel), gas Hidrógeno, calor... Dentro de todas estas opciones la que vamos a estudiar es la transformación de carbón en líquido mediante el proceso de Fischer-Tropsch (FT)

A todas las variantes anteriores hay que añadirle el proceso de “CO<sub>2</sub> capture & storage” (CCS) que dependiendo del nivel de captura tendrá unos costes económicos y energéticos (2) asociados. Para CCS podemos estudiar tres procesos distintos (3), el Selexsol, MEA y MDEA/PZ. Para el coste de transporte y almacenamiento daremos por supuesto que lo hace un tercero.

Hay dos posibles caminos de producción, la ruta **directa** (4) en la que el carbón con una adición de Hidrógeno (generalmente obtenido de la gasificación del propio carbón) se introducen en un reactor a alta presión y temperatura y en presencia de un catalizador se transforma directamente en líquido. De esta forma se obtiene el fuel líquido junto a las cenizas, escorias y el catalizador, por tanto, es un fuel de baja calidad. La obtención de CTL por la ruta directa es un campo en el que no se ha avanzado mucho últimamente. Sin embargo, numerosos artículos se centran en la ruta **indirecta** añadiendo un CCS (5) (6) (7), que es donde nos vamos a centrar nosotros. Ésta consiste en transformar el carbón en gas sintético (syngas) y después en líquido, un proceso que tiene varias fases que se describirán a continuación. La ventaja de este método es que se pueden separar los subproductos con lo que potencialmente es neutro en emisiones de CO<sub>2</sub> y sulfuros.

Otra ventaja es la versatilidad del proceso, según cambiemos unas variables, principalmente presión, temperatura, el catalizador y la composición del gas, podremos obtener distintos productos: Gasolina, diesel o gas (8). Esto se consigue variando el tamaño y composición de las cadenas de hidrocarburos que son éstos combustibles. Hablando de los *catalizadores*, el níquel es muy buen hidrogenador en las condiciones del reactor FT, por tanto favorece demasiado la formación de metano, que impide el crecimiento de la cadena, esto hace inviable que el níquel sea el catalizador. Los catalizadores más efectivos son el Cobalto, Hierro y Rutenio, de los tres, el Ru es el más caro con mucha diferencia, mientras que el Fe es el más barato y abundante (9). El incremento de *temperatura* aumenta la selectividad de metano (9), por tanto, la probabilidad de crecimiento de la cadena disminuye. En cuanto a la composición del gas, el Co contribuye a la formación de bloques de CH<sub>2</sub> mientras que el H<sub>2</sub> aumenta la probabilidad de la terminación de la cadena (9). En conclusión, la combinación de todos estos factores determinará el producto final del proceso. A continuación, una gráfica de la

probabilidad de formar hidrocarburos según su selectividad. Selectividad se podría definir como el opuesto a reactividad, cuanto más reactivo es, menos selectivo. En la Ilustración 1 se observa que cuanto más baja es la selectividad mucha más variedad de compuestos se obtienen.

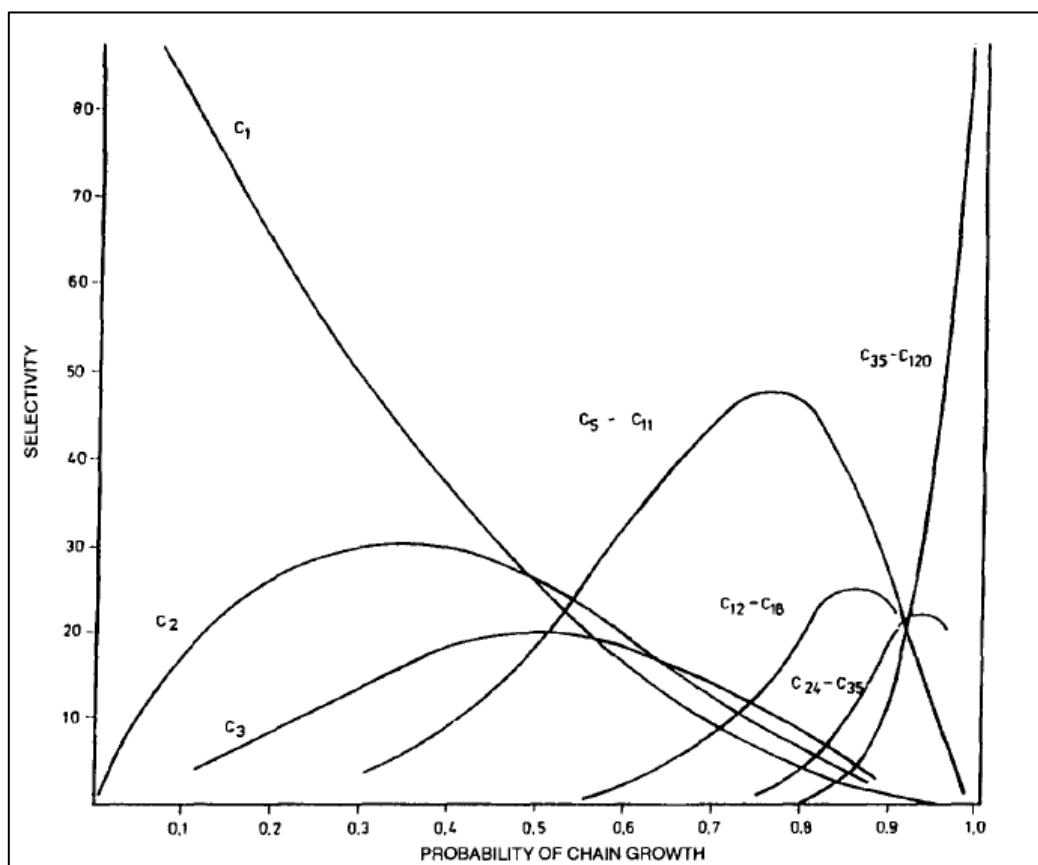


Ilustración 1. Probabilidad de formar hidrocarburos según su selectividad

### *“Coal to liquids” en el mundo*

Hoy en día quien más puja por esta tecnología es la empresa Sudafricana SASOL, que tiene varias plantas repartidas por el mundo e investiga el “clean coal” con tecnología CTL y CCUS (Carbon Capture Utilization and Storage). Tienen un centro de investigación en Noruega enfocado al CCS en gran escala. Además tienen las plantas Sasol II y Sasol III que gasifican 46 millones t/año y los convierten en combustibles líquidos con el proceso Fischer-Tropsch. Tienen en total 17 reactores de 11.000 bdp cada uno. Utilizan reactores de lecho fluidizado, a altas temperaturas con catalizadores de Férricos.

Además tienen en curso varios proyectos. Han firmado un contrato con Uzbekistán un contrato para transformar las reservas de gas en combustible líquido para transporte. Planean reducir las emisiones totales del país con el uso de este combustible.

En U.S.A. el gas encontrado mediante la tecnología Fracking presenta una gran oportunidad de expansión de esta tecnología, obteniendo combustibles líquidos a partir de gas muy barato. Hoy en día buscan proyectos en Luisiana y Alberta.

Por otro lado, en Zero Emissions Platform ZEP (10) tienen 238 proyectos relacionados con CCS (actualizado en Abril de 2010) de los cuales 80 son a gran escala, donde se representa la cadena completa (captura, transporte y almacenamiento).



**Ilustración 2. Planta Saol de GTL**

## Esquema y descripción del proceso CTL con CCS

En este apartado se describen los equipos necesarios para la transformación del carbón en hidrocarburos líquidos. El primer paso es transformarlo en gas, después, de ese gas se transformará parte en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en un Water-Gas shift y, por último, será necesario un reactor Fischer-Tropsch para la licuefacción. Éstos son los componentes principales, pero se necesitan más. Un intercambiador de calor para aprovechar la energía térmica de la reacción del gasificador, un desulfurador con una unidad Claus para limpiar el gas y separar el Azufre de otros compuestos. Y por último un separador de flujos de corriente que servirá para ajustar el sistema.

A continuación se describen los equipos en detalle y se estudian sus variables más determinantes en cada uno de ellos.

## Gasificador

El carbón está previamente tratado: molido, pulverizado y secado para alimentar al Gasificador, donde reacciona con oxígeno y vapor de agua para generar syngas, formado principalmente por CO, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. En el mercado hay varias técnicas que se pueden clasificar en: Lecho fijo/ móvil, lecho fluido y de flujo arrastrado (11). De estos tipos el que mejor funciona a gran escala es el de Lecho fijo/móvil que su nombre en inglés es el FDBD Fixed Bed Dry Bottom type de donde podemos extraer los datos de otros estudios (11), este tipo de gasificadores trabaja en un rango de temperaturas de 25 – 30 bar y una temperatura de unos 1200°C a 1550°C (8). El equipo de gasificación lleva asociado un Air Separation Unit (ASU) que se encarga de proveer al Gasificador de un flujo de O<sub>2</sub> puro.

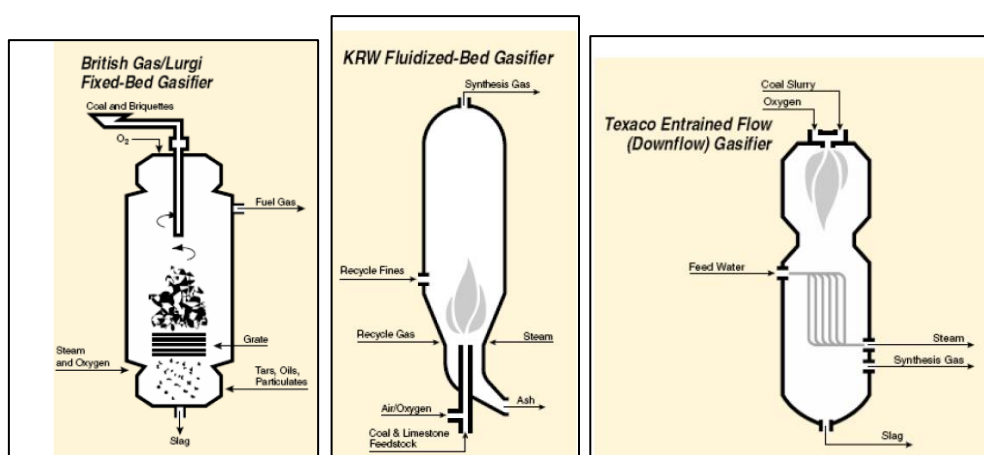
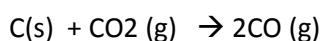
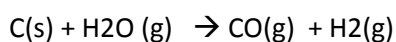


Ilustración 3. a) lecho fijo

b) lecho fluido

c) flujo arrastrado

En el Gasificador se obtiene gas sintético (syngas) compuesto fundamentalmente por monóxido de carbono y gas hidrógeno. Los componentes con los que se alimenta el reactor son O<sub>2</sub> que viene del ASU, el propio carbón y H<sub>2</sub>O que como se verá en otros apartados se obtendrá de intercambiadores de vapor y de la energía obtenida del syngas que no se licua. Las reacciones principales producidas en el Gasificador son (12) (3):



El Carbono sólido de la reacción está en el carbón. En el reactor se producen otras reacciones secundarias en las que no entraremos en detalle. Se estima que el 97.76% del Carbono total es transformado en syngas, mientras que el otro 2.24% se pierde en los residuos y emisiones (13).



En cuanto a la energía del proceso, las reacciones son exotérmicas lo que favorece al ciclo y su aprovechamiento, pero para que se produzcan las reacciones necesitamos el reactor a cierta presión y temperatura. Se estima que del total de Poder Calorífico Superior (HHV, High Heating Value) del carbón se aprovecha el 94% (13). El desglose de estos flujos de energía es el siguiente, el O<sub>2</sub> del ASU y el vapor de agua más la energía inicial del carbón. Y las pérdidas serían térmicas y vapor de agua producido.

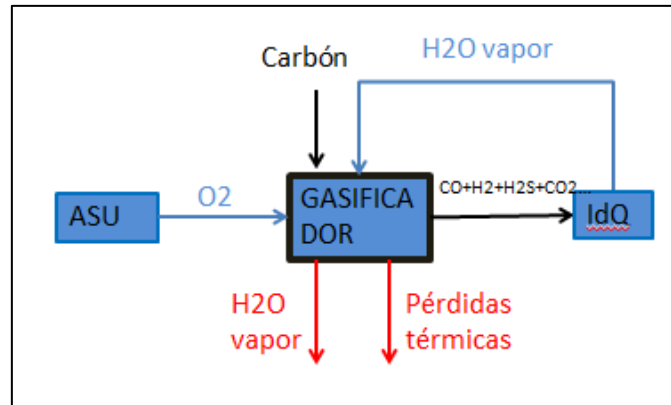
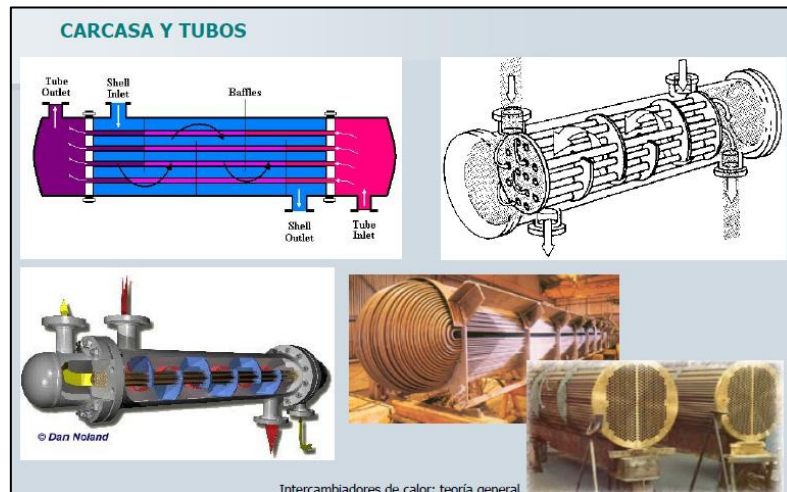


Ilustración 4. Diagrama bloques Gasificador

### *Intercambiador de Calor (IdQ)*

El syngas producido en el Gasificador sale a una temperatura de unos 1550°C (13), esta energía se puede aprovechar en un intercambiador de calor para el sobrecalentador en un ciclo de vapor para producción eléctrica (3) y/o para vapor para el módulo Water-Gas Shift. En el mercado hay múltiples opciones de intercambiadores de los que elegiremos uno que se adapte al caudal y rango de temperaturas del sistema.



**Ilustración 5. Apuntes Máster eficiencia energética y energías renovables.**

La energía se emplea para producir vapor para otras fases del ciclo, parte del vapor de agua se empleará en el WGS y para el Gasificador y la mayor parte para el ciclo de vapor del bloque de potencia. La energía restante del HHV del carbón inicial es de aproximadamente el 80% en forma de syngas (13).

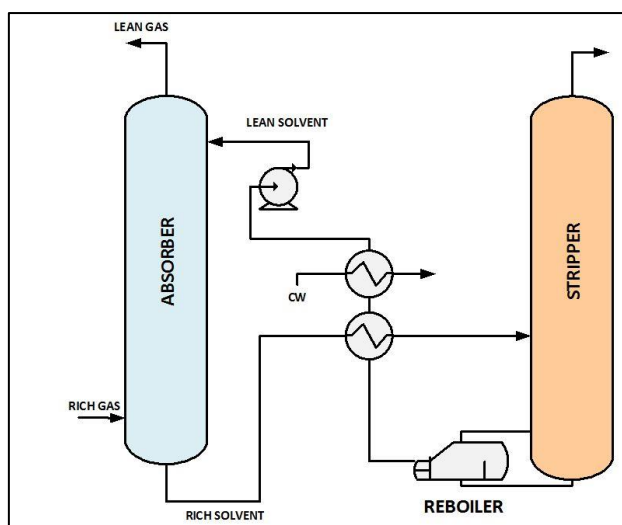
Se anticipa que es un proceso que va a requerir de un profundo estudio de los balances energéticos para su optimización.

### *Desulfurador y limpieza de partículas (Selexol)*

El syngas producido en el Gasificador contiene muchas impurezas, incluyendo sulfuros ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ) (5) por lo que el proceso de limpieza es totalmente necesario. Las partículas se separan por filtración mientras que el TAR y otras impurezas se separan por gravedad mediante la técnica de “water scrubbing” (5). Los sulfuros se retiran con gases ácidos, lo que es necesario para facilitar la posterior cinética en el reactor Fischer-Tropsch.

En numerosos artículos el procedimiento escogido en esta fase del proceso es el Selexol (3) (13) (1). El Selexol es un solvente físico cuyas características son que tiene mucha selectividad de  $\text{H}_2\text{S}$ , mejor estabilidad térmica, mejor solubilidad en agua y menor tasa de circulación que otros compuestos (14). Este proceso, generalmente, se compone de dos etapas, primero se desecha el  $\text{H}_2\text{S}$  y en segundo lugar el  $\text{CO}_2$  usando Dimetileter de polietileno glicol (DMPEG). En este caso se ha estudiado la gasificación para que no produzca  $\text{CO}_2$ , en este punto es alrededor del 2% en volumen molar de los gases. Por lo que se prescindirá de la segunda etapa y nos centraremos en la captura de Azufre.

El proceso está ideado para aprovechar la solubilidad del  $\text{H}_2\text{S}$  en el selexol (5). Se diseña para tener una eficiencia de entre 0.2 y 1 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  en el Syngas. La presión de diseño es de 30 bar. El proceso consiste en un Absorbedor, donde el syngas se junta con un solvente, y juntos se envían a una stripping column donde se separa el  $\text{H}_2\text{S}$ .

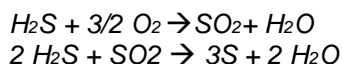


**Ilustración 6. Esquema desulfurador**

### *Claus unit. Claus sulfur recovery unit (SRU)*

El método Claus es el proceso de desulfuración más usado, recupera Azufre elemental del gas H<sub>2</sub>S. Este proceso nos permite obtener S libre para su posterior comercialización.

Las reacciones son (15):



La primera reacción es exotérmica, genera calor para la segunda reacción.

El gas ácido del Acid Gas Removal (AGR) se quema en el horno Claus (16) con suficiente oxígeno para producir el ratio estequiométrico deseado 2 a 1 de H<sub>2</sub>S a SO<sub>2</sub>. La mayor parte del Azufre capturado (2/3) se forma con las reacciones de arriba. Cuando se enfría el horno el Azufre condensa y se separa de los gases. Después se recalientan los gases y se introducen en el primer reactor catalítico, donde aproximadamente el 75% de los gases restantes se transforman, seguido de enfriamiento, condensación y retirada del S, análogo al anterior proceso. Se repite en una o dos ocasiones más (17) hasta reducir el S hasta el 98% mediante catalizadores. Las temperaturas alcanzadas en los reactores están en torno a los 305°C de máximo, con lo que no es un proceso que requiera mucha energía, además de producir beneficios con la comercialización del Azufre.

Los reactores usan un catalizador, normalmente Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que se coloca en un lecho de entre 90 y 120 cm. La Alúmina tiene una altísima superficie de contacto (300 m<sup>2</sup>/g), debido a que es muy porosa, lo que acelera mucho la cinética de la reacción. Otro catalizador que se usa es Dióxido de Titanio, que permite trabajar a menores temperaturas pero también es más caro.

Las unidades Claus están comercializadas en el mercado. Se elige una unidad Jacobs para gases ricos en H<sub>2</sub>S. Estas unidades SCOT (Shell Claus Off-gas Treating) convierten otros gases que contengan S (SO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>...) presentes en el tail gas en H<sub>2</sub>S, para ser capturado posteriormente (18).

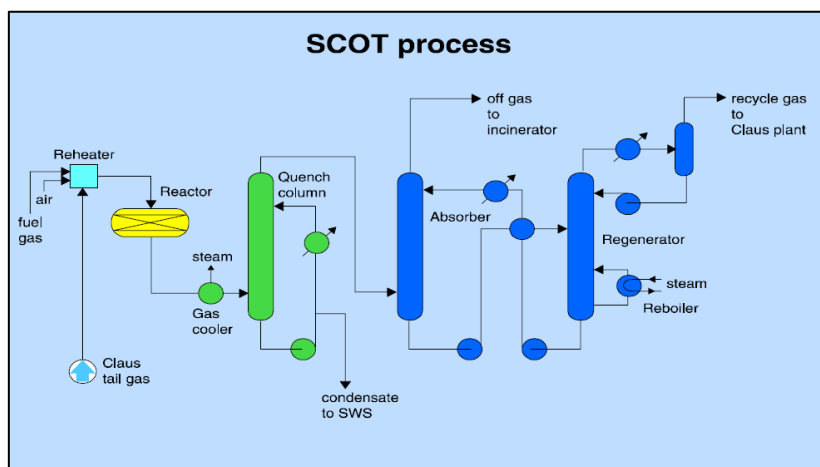


Ilustración 7. Esquema de una unidad Claus de Jacobs

## Gas Split

El syngas ahora está compuesto en su totalidad por CO y H<sub>2</sub>, sin embargo, todavía no está preparado para licuarlo, para que se dé la reacción deseada en el reactor FT tiene que haber un ratio H<sub>2</sub>/CO de como mínimo 0.67 (2), un valor típico para este ratio es de 1.7 (3), otros estudios muestran que un ratio mayor de 2 puede hacer que se produzca metano, lo que es pernicioso para el proceso. El ratio deseado se conseguirá separando el flujo de syngas, una corriente irá al reactor FT en el que va a haber demasiado CO, la otra corriente va al WGS, donde se transformará en CO<sub>2</sub>, que se capturará, y en H<sub>2</sub>, que será enviado al reactor FT. El control y regulación se prevé fundamental, todos los equipos posteriores y el producto final dependerán de los caudales de los flujos.

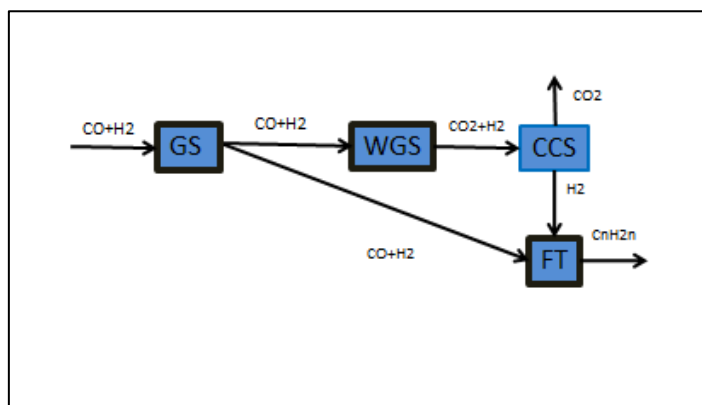
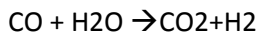


Ilustración 8. Diagrama de bloques de Gas Split

### *Water-Gas Shift (WGS)*

La misión de este equipo es obtener H<sub>2</sub> puro. Esto se consigue mezclando el CO con vapor de agua obtenido en el IdQ. La reacción es la siguiente, que se obtiene mediante un catalizador metálico:



El ratio H<sub>2</sub>/CO varía en función del catalizador (8), cuando es uno basado en Cobalto el ratio puede llegar a ser de 2.15, mientras que si es Férrico se utiliza normalmente 1.7 de ratio. El reactor deberá trabajar a bajas temperaturas (8), a altas temperaturas la reacción alcanza rápidamente el equilibrio y se forma CO por medio del inverso de WGS.

La temperatura y la cinética de reacción dependen del catalizador, se pueden clasificar en catalizadores de alta y de baja temperatura (19). Los *catalizadores de alta temperatura* aceleran la reacción, aunque en el equilibrio no pueden mejorar la cinética y modifican el ratio de reacción, es decir, la reacción se inclina hacia la derecha (19). La temperatura se eleva hasta 600°C y la concentración de CO se puede llegar a reducir hasta el 2%. Este tipo se utiliza para procesos en los que el objetivo sea producir H<sub>2</sub> puro. Hay estudios en los que el proceso tiene menos exigencia energética al necesitar una transformación parcial de la reacción. Se utiliza un reactor de baja temperatura de SASOL (3) en el que se obtiene un ratio de H<sub>2</sub>/CO de 2. La temperatura de trabajo estará entre 300°C y 400°C centígrados y una presión de 25 bar. Para nuestro estudio se necesitará una transformación máxima, con lo que se requieren dos etapas, en las que se llega hasta el 90% de conversión del CO. La segunda etapa se realiza a 250°C y 25 bar (13). El aporte energético necesario se obtiene del vapor que recibe de la turbina de vapor de alta presión, más adelante se describe el bloque de potencia.

El gas obtenido está compuesto por CO, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>. Ahora es necesario implantar un sistema de CCS para capturar el CO<sub>2</sub>. Entraremos más en detalle en otros apartados de este mismo proyecto. Se estudiarán distintas técnicas de captura como el MEA, MDEA y Selexol.

En esta fase es donde se obtiene la mayor parte de CO<sub>2</sub>, aproximadamente el 60% del Carbono original del carbón se encuentra de esta forma.

### Reactor Fischer-Tropsch

Este proceso puede realizarse en diferentes reactores (5): Multi-Tubular Fixed Bed (ARGE), Circulating Fluidized Bed (Synthol), Fixed Fluidized Bed (SASOL Advanced Synthol) and Fixed Slurry Bed. De las cuales la más prometedora es la Fixed Slurry Bed, ilustración 9, con catalizador metálico (Co, Fe), es la más flexible y eficiente (3). Además, se estima que el coste del equipo es el 25% de otros reactores. La reacción química es:

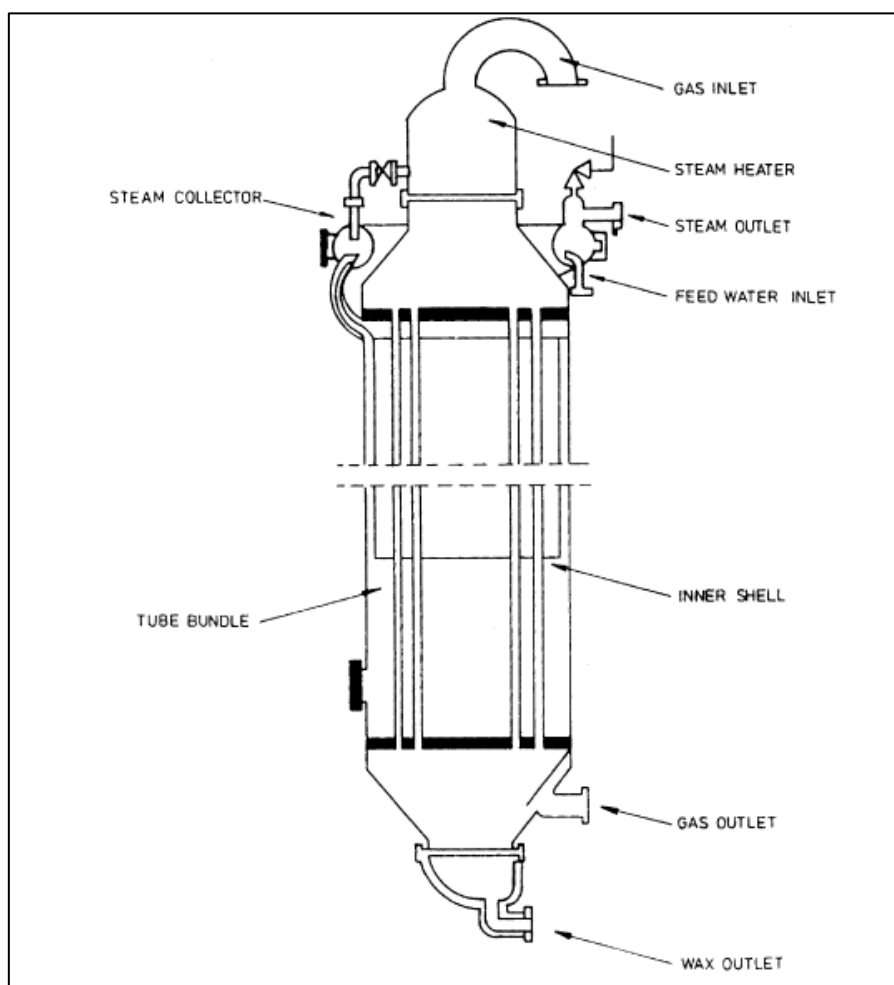
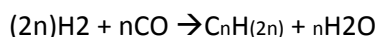


Ilustración 9. Multitubular slurry bed. FT reactor

Actualmente hay dos modos de operación, a altas temperaturas (300-350°C) con un catalizador Férrico que se usa para la producción de gasolina y otros compuestos ligeros (8). A bajas temperaturas (200-240°C) en el que se usan catalizadores tanto Férricos como de Cobalto. Dado que la reacción es altamente exotérmica es importante evitar el sobrecalentamiento del catalizador que resultaría en su desactivación o sinterización o fundición y se podría producir Metano. Se consiguen altas velocidades de intercambio de calor conduciendo al gas por unos largos y estrechos tubos, cargados con el catalizador, para conseguir un régimen turbulento.

Hay varios factores que intervienen en la formación de los distintos productos, el incremento de la **temperatura** resulta en un cambio en la selectividad hacia el incremento de productos más hidrogenados y con menos Carbono. Al incrementarse la hidrogenación se favorece la formación de CH<sub>4</sub>, la saturación del carbono y el final de la cadena (9). Aumenta la derivación de los compuestos y se incrementa la formación de productos secundarios como Ketonas y aromáticos (8). Estos cambios están en congruencia con las leyes termodinámicas y la relativa estabilidad de los productos. En el caso de aumentar mucho la temperatura se pueden formar CH<sub>4</sub> (gas) solos (9), lo que no favorece al objetivo final.

En cuanto a los **catalizadores**, el Co es un catalizador más hidrogenante (9) y también la selectividad de CH<sub>4</sub> incrementa más con la temperatura que con catalizadores de Fe (8), porque éste es más básico. Por tanto, se puede asegurar que usando el Fe de catalizador se forman hidrocarburos más pesados. Esto se explica cómo sigue, los alcalinos tienen más fuerza de desorción y, entonces, de descomposición en átomos de C y O. A mayor superficie de átomos de C libres más fácil será la cobertura de bloques de CH<sub>2</sub> que se unirán para formar hidrocarburos pesados.

Para explicar cómo influye el ratio H<sub>2</sub>/CO se muestra la figura (ilustración 10) de abajo que enseña el proceso de crecimiento simplificado. Basándonos en esta composición se deduce que a bajas presiones parciales de CO más bajo será la superficie de cobertura de los CH<sub>2</sub>, más baja la probabilidad de que crezca la cadena y más alta la probabilidad de la desorción de n(CH<sub>2</sub>) (8). También se deduce que a mayor presión parcial de H<sub>2</sub> mayor probabilidad de la formación de parafinas. Así, se puede esperar que a mayor ratio de H<sub>2</sub>/CO pueda incrementar la formación de hidrocarburos más ligeros y saturados. A pesar de que la incorporación de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> a esta correlación se demuestra empíricamente (8) que es así, se pueden ver los resultados en la tabla de abajo (ilustración 11).

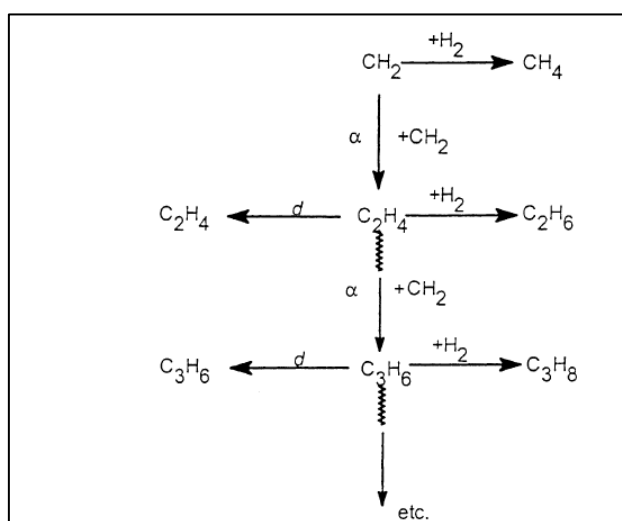
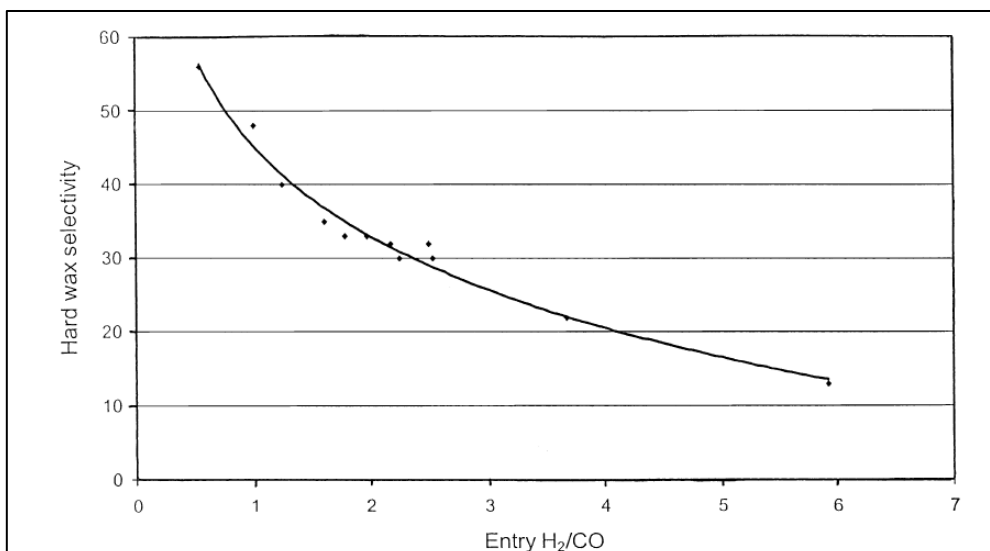


Ilustración 10. Proceso de crecimiento paso a paso del FT.





**Ilustración 11. Selectividad de cera de hidrocarburos en función del ratio H<sub>2</sub>/CO.**

En este caso se selecciona un reactor de baja temperatura, operando a 250°C y 25 Bar (5) (6). La reacción FT procesa en una fase simple de conversión de CO del 51%. Por lo visto anteriormente elegimos un catalizador basado en el Co por su mayor selectividad, aunque sea más sensible al aumento de temperatura porque se utilizará un reactor de baja temperatura.

Al haber separado mucha parte del Carbono original, después del Reactor FT aproximadamente el 20% del total se habrá transformado en hidrocarburos, fuel líquido, mientras que el resto es son gases de escape (tail gas) formado principalmente por N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>... (13) y una parte de H<sub>2</sub>. Estos gases se pueden enviar a ciclo de potencia. Para hacer esta operación se necesita otro equipo, el *separador*, que separa el vapor de agua, los tail gases y los hidrocarburos.

## CAPTURA DE CO<sub>2</sub> PARA COAL TO LIQUIDS

Durante los últimos años se ha elevado mucho el interés en el desarrollo de tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>, se espera que la captura por absorción química o física sea la técnica predominante en el futuro (20). Los productos del WGS contienen gran cantidad de CO<sub>2</sub> que debe de ser capturada. Hay varias tecnologías de captura basadas en solventes químicos como MEA y MDEA y solventes sólidos como Selexol. Estas técnicas son las más apropiadas para CTL (3) por su alta selectividad y bajo coste. De los procesos químicos el MEA Y MDEA son los preferidos porque son menos corrosivos y consumen menos vapor. Los procesos químicos trabajan a menores presiones pero necesitan más energía para la regeneración. Se asume que la captura va a reducir la eficiencia del ciclo, se utilizará parte de la energía producida por lo que se necesitan rigurosos modelos matemáticos en su integración para poder escalarlo a tamaños reales.

A continuación se describen los tres procesos de CCS.

### *Selexol*

La primera opción es la captura con un solvente físico, el Selexol. La captura con Selexol contiene dos etapas, la primera para la captura de H<sub>2</sub>S y la segunda para el CO<sub>2</sub> (5) y es potencialmente viable para la captura de CO<sub>2</sub> por su bajo consumo. La contrapartida es la pérdida de hidrocarburos (3). Sobre el 22% del sorbente circulante es para el absorbedor de H<sub>2</sub>S y el otro 78% para el de CO<sub>2</sub>. La temperatura de diseño es -10°C y 37 bar (21). Tras la revisión de varios artículos esta opción se descarta para la captura de CO<sub>2</sub> (3) (20), su mayor problema es la baja selectividad, lo que se traduce en una gran pérdida de hidrocarburos.

### MEA monoetanolamina

El MEA es un solvente químico en el que se tiene mucha experiencia. El esquema sería muy parecido al mostrado abajo para el MDEA/PZ. Sus características son la alta capacidad de absorción a altas temperaturas, alta cinética de reacción a bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub>, alta solubilidad en agua, baja viscosidad, es barata y fácil regeneración. Por el contrario es que tiene alta entalpía de absorción y la corrosión de los equipos (22).

La ecuación de equilibrio es la siguiente (23):



El gas rico en CO<sub>2</sub> alimenta a la columna de prelavado, ésta columna es la encargada de regular la temperatura y de saturar el gas con agua. Después, el gas va a la parte inferior del absorbedor a una temperatura de 40-50°C (20). El solvente regenerado se deposita en la parte superior a una temperatura de unos 40°C. En la absorción del CO<sub>2</sub> en la fase líquida se libera entalpía que aumenta la temperatura. El gas libre de CO<sub>2</sub> sale por la parte de arriba del absorbedor, mientras que el CO<sub>2</sub> ha reaccionado con el solvente y está en fase líquida, se transporta al desorbedor previo paso por un intercambiador de calor. En este intercambiador el solvente rico en CO<sub>2</sub> se calienta hasta una temperatura de 100-150°C (20). Casi toda el agua es evaporada a la vez que pequeñas trazas de aminas. En la parte superior del desorbedor hay un condensador donde se separa prácticamente la totalidad de agua del CO<sub>2</sub>, y éste se obtiene de la parte superior del desorbedor.

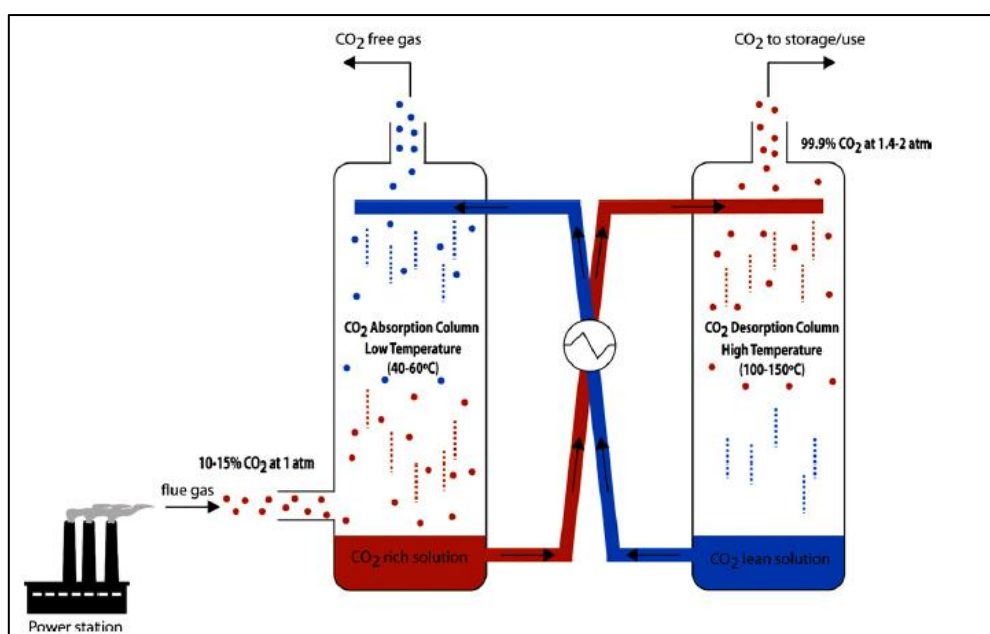


Ilustración 12. Sistema de absorción-desorción.

### *MDEA/PZ metildietanolamina/piperazina*

El PZ es un solvente químico con gran potencial para la captura de CO<sub>2</sub> por su bajo consumo energético comparado con el MEA. La PZ, se añade al MDEA para mejorar la solvencia (3) ya que presenta una cinética de reacción 40 veces mayor que el MEA (22). Se necesitan dos fases en este proceso, una de absorción y otra de regeneración. Entre sus características es que tiene baja corrosividad, baja entalpía de absorción, mayor capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>, baja presión de vapor y menores pérdidas por evaporación de absorbente. El solvente, en condiciones iniciales, es un 21% en peso de MDEA y un 5% de PZ de solución acuosa, con una capacidad de carga de 0.06 mol de CO<sub>2</sub>/mol grupo amino (3). Esta va a ser la opción escogida para el estudio basándonos en otros artículos (3). Se considera que el consumo de vapor es un 15% menos que utilizando MEA y por tanto, mejor energéticamente y más económico.

El proceso sería similar al utilizado con el MEA, lo que cambia es el solvente. A continuación un esquema de proceso de captura con MDEA/PZ, donde se observa un absorbedor y dos regeneradores (stripper):

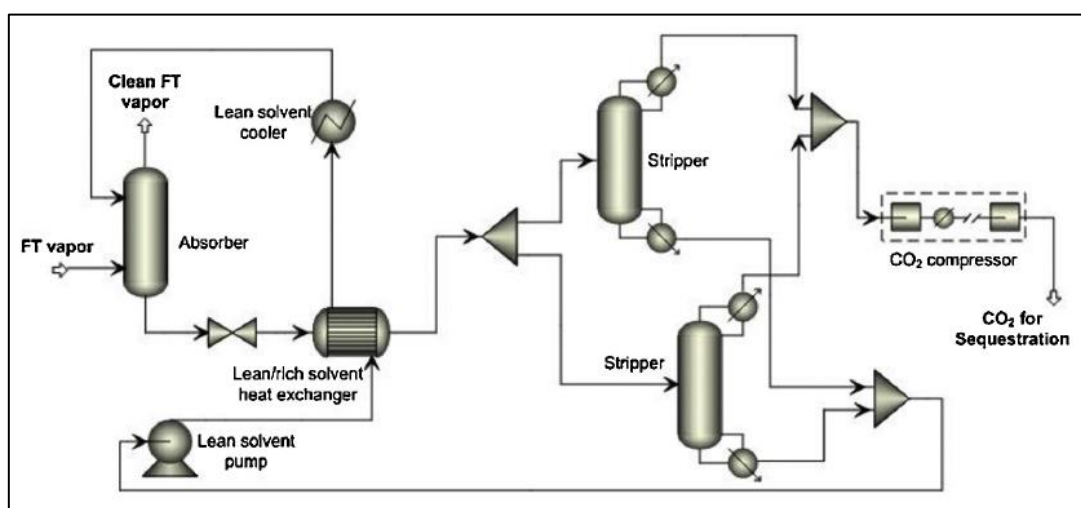


Ilustración 13. Captura de CO<sub>2</sub> basado en aminas.

## BLOQUE DE POTENCIA

### Turbina de gas

Para el aprovechamiento óptimo de un ciclo se utiliza el máximo de energía sobrante. En este trabajo hay dos corrientes de tail gas que se deben utilizar, una viene del reactor Fischer-Tropsch, que es gas que no se transforma en hidrocarburos, la reacción nunca es completa. Y la otra corriente viene del Water Gas Shift y después de la captura de CO<sub>2</sub> de MDEA/PZ. Ambas corrientes se componen de CO y H<sub>2</sub>, que son poco densos energéticamente pero que por el volumen de la instalación será una energía muy útil.

Se utilizará una turbina de gas, un ciclo Rankine, que se compone de un compresor una cámara de combustión y de una turbina. El compresor coge aire atmosférico y lo comprime a 24 bar, en la cámara de combustión se junta con el tail gas comentado anteriormente y se produce la combustión, se calienta hasta 1250°C. La proporción de aire estequiométrico/combustible es de 2 a 1 aproximadamente, este factor tiene que ser regulado durante el funcionamiento para controlar las condiciones de salida de los gases de combustión y exceso de aire. Para saber el aire estequiométrico se calcula cuanto oxígeno necesitaremos para la combustión completa del combustible. Según el combustible puede variar mucho, para hidrocarburos suele ser 14 unidades de aire por una de combustible, en peso. Una vez calculado, el aire estequiométrico multiplica para tener en exceso y asegurarse la combustión completa y las condiciones de salida, a veces interesa más caudal de aire que alcanzar mayor temperatura. Posteriormente, en la turbina, los gases pierden energía (entalpía) que es aprovechada para hacer girar los álabes y transformarla en energía eléctrica. Al hacer girar la turbina también hace girar al compresor, se utiliza la energía mecánica sin necesidad de transformarla en eléctrica, y por tanto evitar las pérdidas asociadas a la transformación.

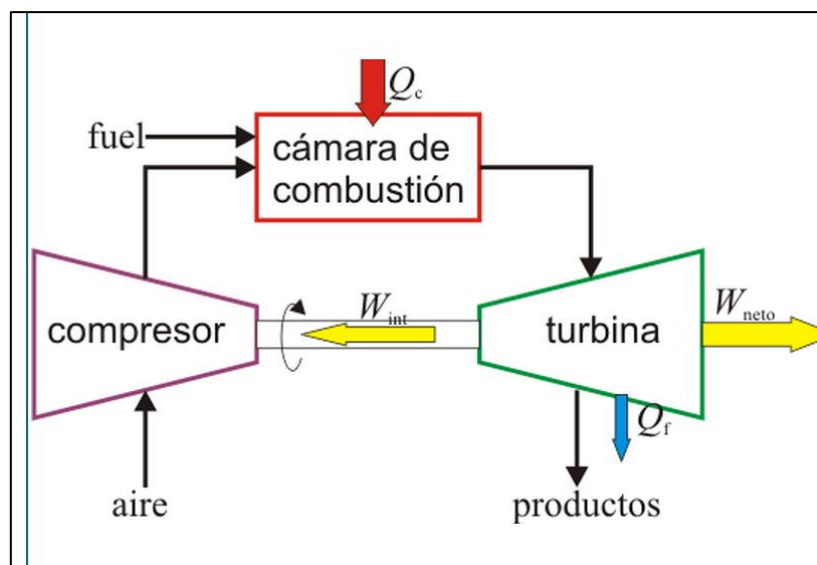


Ilustración 14 Motor de turbina de gas de ciclo abierto.

## Ciclo de vapor

En el proceso de “coal to liquids” solo se consigue transformar parte de la energía, concretamente la reacción química en la gasificación del carbón es exotérmica, este calor es aprovechable. Se aprovecha en un intercambiador de calor para generar vapor y enviarlo a un ciclo combinado. Los gases generados en el reactor de gasificación salen a una temperatura de 1540 °C y una presión de 30 bares, además el caudal es enorme, porque ha reaccionado carbón con su misma cantidad de Oxígeno y además con vapor de agua. Esta energía se utiliza para generar vapor en un intercambiador de calor de dos etapas, en la primera la temperatura de los gases baja hasta 600°C donde el vapor del ciclo combinado alcanza 560°C, éste se envía a la turbina de alta presión. En la segunda etapa del intercambiador los gases bajan a una temperatura de 100°C y 30 bares de presión. El calor cedido calienta el vapor del ciclo y se envía a la turbina de media presión.

Lo descrito anteriormente es la aportación de energía del CTL al ciclo combinado, pero también hay un flujo de energía en el otro sentido. Entre la turbina de alta y de media hay una extracción hacia el Water Gas Shift, que recordamos necesita vapor de agua para que se produzca la reacción y generar H<sub>2</sub>.

Ahora que está definido el flujo de masa y energía se dimensiona el ciclo combinado para generar electricidad. Éste se va a componer de tres turbinas de vapor, alta, media y baja, que harán girar un eje en cuyo extremo habrá un generador. El vapor de agua recorre las tres turbinas cediendo al sistema energía. Los valores de diseño de la turbina de alta de entrada son de 560°C y 120 bares y de salida de 470°C y 46 bares. La turbina de media de entrada tenemos 470°C y 46 bares y de salida de 390°C y 27 bares. Por último, la de baja tiene los mismos valores de entrada que la de media y de salida de 92°C y 0.8 bares.

## ANÁLISIS DE UN SISTEMA DE CTL CON CCS

En este apartado se define el sistema de CTL. Tras la revisión de muchos artículos de publicación reciente (1) (6) (3) (13) (24) se llega a la conclusión de que el esquema ideal sería el de la Ilustración 14.

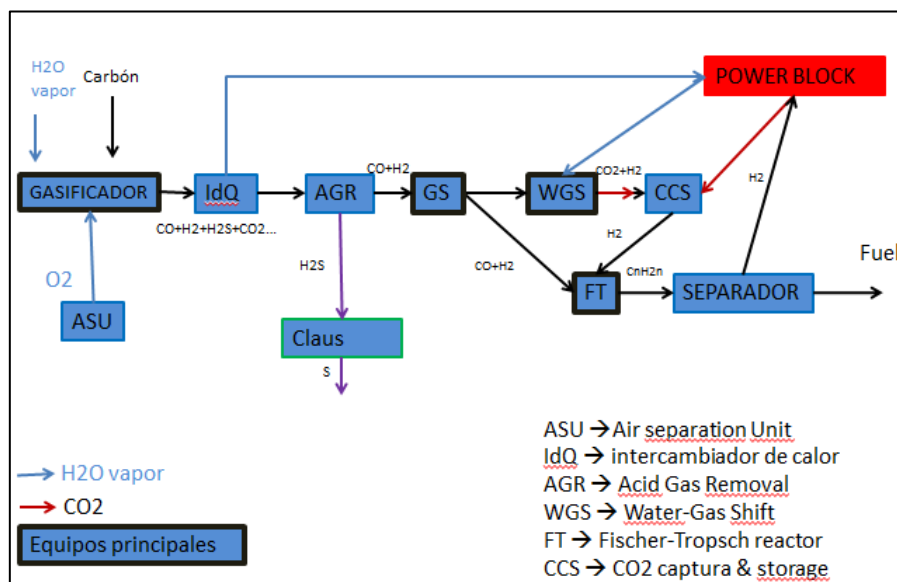


Ilustración 15 Diagrama de bloque CTL

Cada uno de los bloques de este diagrama es totalmente necesario. Hay trabajos en los que se analiza este proceso sin una desulfuración antes del WGS (1), la presencia de Azufre puede dañar los equipos además de interferir en la reacción, hecho bastante indeseable. La ausencia de AGR sólo sería posible en el caso de tener un carbón de muy buena calidad, realizable en la teoría pero que en la práctica se antoja imposible, y más teniendo en cuenta las características del carbón Lignito.

Otros trabajos no profundizan lo suficiente en el proceso FT y obvian la necesidad de que ratio de H<sub>2</sub>/CO influye enormemente en la reacción, en este trabajo he preferido incluir una separación de los flujos, Gas Split, y un WGS, con estos equipos se puede regular el ratio H<sub>2</sub>/CO y por tanto controlar el producto obtenido en el reactor FT. En otros trabajos no se estudian los distintos métodos de captura (3) y se utiliza dos veces el Selexol para capturar CO<sub>2</sub>, siendo éste mejor para la captura de Azufre que de CO<sub>2</sub>. Analizando otros trabajos he decidido incluir un Desulfurador de Selexol y capturar el CO<sub>2</sub> con aminas MDEA/PZ.

El esquema elegido sería de la siguiente forma. Primero se gasifica el carbón en un Gasificador, previamente molido. El Gasificador necesita el propio carbón, vapor de agua y oxígeno puro que hemos obtenido del ASU. La reacción es altamente exotérmica, por tanto esa energía la aprovecharemos en un intercambiador de calor que irá al bloque de potencia. Después limpiaremos el syngas de azufre en un Desulfurador de Selexol, y se separará en una unidad Claus para obtener Azufre puro y poder comercializarlo. El siguiente paso será separar la corriente de syngas, la corriente A irá al reactor FT, la corriente B va a ir al WGS donde será transformada en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, posteriormente capturaremos el CO<sub>2</sub> con aminas y el gas H<sub>2</sub> irá

parte al reactor FT junto con la corriente A y otra parte el bloque de potencia. El control y regulación de las corrientes es uno de los puntos clave del proceso, esto determinara el ratio de H<sub>2</sub>/CO en el reactor FT, de donde saldrá el combustible líquido. Todo el gas no se transforma, así que el gas sobrante (Tail gas) se enviará también al bloque de potencia. Éste producirá la energía eléctrica necesaria para el proceso. También producirá vapor para el WGS.

Para el modelo matemático partiremos de estos datos de partida:

Equipo	Parámetros	
Gasificador	1540°C; 30 bar O <sub>2</sub> /carbón (peso) :1 ; Vapor/carbón (peso) : 0,1	
IdQ	Syngas: 1550 --> 600°C, 30 bar ; Vapor: 300-->560°C, 120 bar Syngas: 600 --> 102°C, 30 bar ; Vapor: 80 --> 470 °C, 46 bar	
Desulfurador	Eficiencia 96%	
CCS MDEA/PZ	captura CO <sub>2</sub> : 95%	
FT	Ratio CO/H <sub>2</sub> = 1,5 (mol)	
Bloque de Potencia	Compresor aire	24 bar
	turbina Gas	1250°C --> 600°C; 24 --> 1 bar
	Turbina Vapor Alta	560°C-->470°C; 120-->46 bar
	Turbina Vapor Media	470°C-->390°C; 46-->27 bar
	Turbina Vapor Baja	390°C-->92°C; 27-->0,8 bar
Eficiencia Isoentrópica	Turbina Gas	91%
	Turbina Vapor Alta	92%
	Turbina Vapor Media	92%
	Turbina Vapor Baja	89%
	Compresores	85%
	Bombas	75%

**Tabla 1**

He realizado los cálculos en el programa EES del ciclo descrito anteriormente, en este apartado se explica el procedimiento y el modelo matemático.



El primer paso es hacer el balance de masas del CTL, éste dimensionará el resto del programa y determinará el flujo de carbono y que porcentaje es transformado, capturado... A modo de guía está el diagrama de abajo, simulando las transformaciones químicas de los componentes. Cada flujo se ha enumerado el cual se respetará hasta el final y nos servirá de guía.

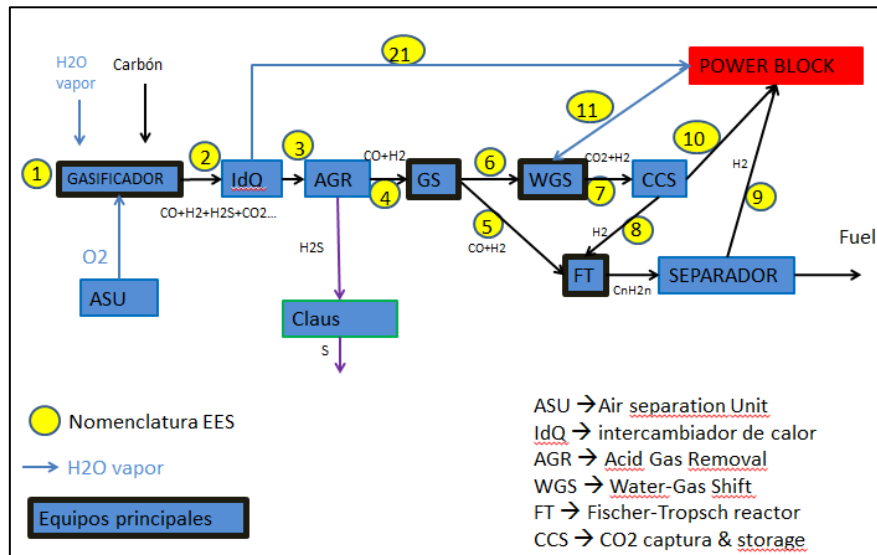


Ilustración 16 Diagrama Bloques CTL

## BALANCE DE MASAS

Primero se define el carbón, he escogido un carbón Antracita de estos porcentajes en peso.

```
"100 kg de carbon"  
{CARBON ANTRACITA composicion quimica}  
  
C=92.1/100 "Porcentaje en peso"  
H=2.6/100  
S=3.9/100  
N=0.3/100  
O=1.1/100
```

Para obtener el caudal circulante de cada elemento se multiplica por el caudal en kilogramos por segundo. Dividiendo por su peso molecular se obtiene el número de moles circulantes. Se muestra solo el del Carbono, para el resto de elementos se hace de forma análoga.

$\text{Moles}_C = \text{masa}_C / \text{Masa}_{\text{molar}}$

En el reactor de gasificación se introduce el carbón junto con O<sub>2</sub> obtenido en el ASU en una proporción en peso con el carbón de 1 a 1 aproximadamente, en este caso se introduce más porque hay mucho Carbono en porcentaje y necesita más Oxígenos para reaccionar. También es necesario vapor de agua con una proporción vapor/carbón= 0.1. Éstas son las fórmulas:

```
{----- ASU -----}  
w_O2_ASU/w_COAL=x_O2_COAL  
x_O2_COAL=1,15  
  
w_COAL=w_C+w_H+w_S+w_N+w_O "kg"  
n_O2[1]=w_O2_ASU/MW_O2 "moles"  
  
{----- vapor agua entrada gasificador-----}  
w_H2O_entrada/w_COAL=x_H2O_COAL  
x_H2O_COAL=0,1  
n_H2O[1]=w_H2O_entrada/MW_H2O  
n_H2O[1]=w_H2O_i/MW_H2O
```

El siguiente punto es la salida del Gasificador, punto 2. Los gases de reacción son CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub>. La reacción no es completa, un 1% del carbono se transforma en residuos carbonosos (CHAR). Para simular las reacciones se iguala elemento por elemento la entrada y la salida del reactor, estas son las formulas:

```

n_C_tar_1=0.01*n_C[1]
n_C[1]=n_CO[2]+n_CO2[2]+n_C_tar_1
n_H[1]+2*n_H2O[1]=2*n_H2[2]+2*n_H2O[2]+2*n_H2S[2]+3*n_NH3[2]
n_S[1]=n_H2S[2]
n_N[1]=n_NH3[2]
n_O[1]+2*n_O2[1]+n_H2O[1]=n_CO[2]+2*n_CO2[2]+2*n_O2[2]+n_H2O[2]

```

"C"  
"H"  
"S"  
"N"  
"O"

El siguiente punto es el intercambiador de calor, en el cual, al no mezclarse los fluidos no hay intercambio de materia. Los elementos permanecen constantes. Sin embargo, cuando simule el balance de energía determinara el vapor de agua producido y enviado a las turbinas de vapor.

En el punto 4 entramos en el Desulfurador de Selexol, funciona con una eficiencia del 96%, con el hándicap de que también captura algo de CO. En este punto también se calculan los kilos de Azufre capturado en la unidad Claus una vez separado de su forma gas H2S.

```

n_S_cap=n_H2S[3]*0.96
Mw_S_cap=n_S_cap*MW_S

```

"Moles de azufre"  
"kg azufre capturado"

En el siguiente punto las corrientes se separan en proporción 70-30. Para simularlo se hace, elemento por elemento, el sumatorio de las dos corrientes, y después se igualan las proporciones.

De aquí en lo sucesivo no se incluyen los gases residuales para el cálculo de reacciones, que por ser tan ínfimos no influyen en las reacciones.

El siguiente paso es el Water Gas Shift, en este punto se juntan los gases con vapor de agua que extraemos del flujo entre la turbina de alta y de media. La reacción química es esta  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , que, para simplificar los cálculos, he calculado el CO2 producido en este punto y le he añadido el que tenía el gas en el punto 6. Simulo la reacción igualando elementos de entrada y de salida. En este punto se fija el vapor de agua  $n_{\text{H}_2\text{O}}[11]$  necesario para la reacción y por tanto el caudal extraído de las turbinas, entre otros datos, esta dimensionara el ciclo combinado.

```

"Reacciones molares WGS"
n_CO[6]=n_CO[7]+n_CO2_wgs
n_CO[6]+n_H2O[6]+n_H2O[11]=n_CO[7]+2*n_CO2_wgs
2*n_H2O[6]+2*n_H2[6]+2*n_H2O[11]=2*n_H2[7]
"CO2 formado en la reaccion"
n_CO2[7]=n_CO2_wgs+n_CO2[6]

```

"C"  
"O"  
"H"

En el siguiente punto se realizan dos acciones a la vez, primero la captura del CO2 del flujo 7 y el gas restante se separa en los flujos 8 y 10. Las restricciones en este punto son varias, una es que la MDEA/PZ es del 95% del CO2. Según lo visto anteriormente el 1,93% del Carbono original es enviado a reactor Fischer-Tropsch. En el programa primero se suman de los flujos y

le se le impone la restricción del 1,93%. También se escriben las igualdades de cada uno de los elementos.

Para determinar el CO<sub>2</sub> capturado, que es el 95%

```
"95% CO2 capturado"
n_CO2[7]*0.05=n_CO2[8]+n_CO2[10]
n_CO2_cap=n_CO2[7]*0.95
w_CO2_cap=n_CO2_cap*MW_CO2
```

En último lugar está el reactor Fischer-Tropsch, en este punto está la unión de los flujos 5 y 8. La reacción producida es esta  $(2n)H_2 + nCO = C_nH(2n) + nH_2O$ , en el que los moles de hidrocarburos se representan por este término  $C_nH(2n)$ . Como se vio anteriormente los hidrocarburos forman cadenas en las que la proporción de Hidrógeno respecto al Carbono es de 2/1. Estos moles son los que se han transformado en Hidrocarburos sin involucrarnos en el tamaño de éstos. También he fijado los flujos que entran de tal forma que el Ratio CO/H<sub>2</sub> es 2.

```
"Reacciones molares FT"
n_CO[5]+n_CO[8]=n_CH2[9]+n_CO[9]
n_CO[5]+n_CO[8]=n_H2O[9]+n_CO[9]
2*n_H2[5]+2*n_H2[8]=2*n_CH2[9]+2*n_H2O[9]+2*n_H2[9]
```

"C"

"O"

"H"

El balance de esta está completo, sin embargo quedan restricciones por fijar, para lo cual nos fijamos en nuestro artículo de referencia, y se fija el Carbono transformado en Hidrocarburos, 19% con respecto del inicial. Éste dato es lógico dejarlo fijado porque las reacciones producidas se dan a temperaturas y presiones determinadas para que se formen los gases necesarios y no otros. La otra restricción es que el 12.25% del carbono inicial se envía a la turbina de gas, esto implica que no solo se envía CO, también contiene H<sub>2</sub> que proporciona energía, es el flujo 9. Todo el Carbono de este gas está en forma de CO.

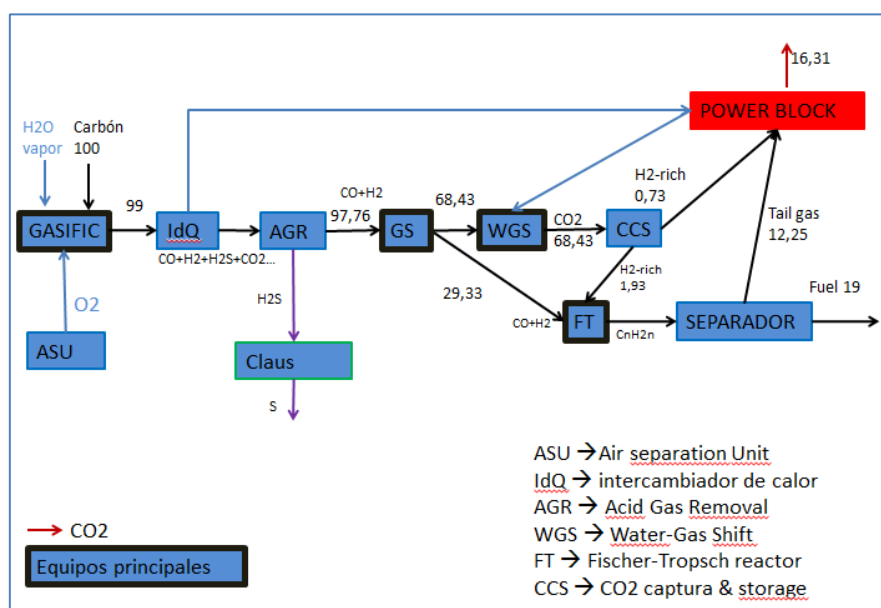


Ilustración 17 Resumen del flujo de Carbono

## PROPIEDADES

Ahora de cada punto tenemos el número de moles, pero se va a necesitar la masa total de cada punto, entalpías de los gases, etc... Esta tarea es repetitiva por lo que se han trasladado todas las fórmulas al final del programa, se explican a continuación.

Durante el Balance de Masa se calcula el caudal en base másica de los gases  $mv[2]$ , teniendo el número de moles de cada gas en cada punto, se multiplica por el peso molecular, y se hace un sumatorio de éstos productos. Análogamente para el resto de puntos. El caudal en el punto 1  $mv[1]$  es un parámetro que luego se utiliza para cambiar la cantidad de carbón que utilizamos en kilogramos/segundo. Ejemplo del cálculo de caudal:

```
"Masa del gas"
Mw_g_2=n_H2[2]*MW_H2+n_H2O[2]*MW_H2O+n_H2S[2]*MW_H2S+n_NH3[2]*MW_NH3+n_O2[2]*
MW_O2+n_CO[2]*MW_CO+n_CO2[2]*MW_CO2 "kg"
```

Después se calcula la composición en base molar en cada punto  $yn\_H2[2]$ . Se hace un sumatorio de todos los moles para tener el total, y después se divide en número de moles de cada punto entre el total para obtener su porcentaje.  $yn\_H2[2]=n\_H2[2]/n\_gases[2]$  y para calcular el número de moles de los gases se hace un sumatorio :  $n\_gases[2]=n\_H2[2]+n\_H2O[2]+n\_H2S[2]+n\_NH3[2]+n\_O2[2]+n\_CO[2]+n\_CO2[2]$

Lo siguiente a calcular es la composición en base másica. La masa total es un dato, entonces se multiplica el número de moles por su peso molecular y se divide por la masa total. Después se hace un sumatorio para comprobar que me da 1 y por tanto la composición está bien calculada.  $y\_H2[2]=n\_H2[2]*MW\_H2/Mw\_g\_2$

Lo siguiente a calcular son las entalpías en cada punto. Para hacerlo, primero se halla la entalpía  $h2\_H2\_t=Enthalpy(H2;T=t[2])$  de cada gas a la temperatura  $t[2]$  en cada punto. Después se halla el total en cada punto, por lo que esta entalpía se multiplica por su composición en base másica y se suma este producto por cada gas. Se realiza en base másica porque las unidades de entalpía son J/kg. También se calcula la entalpía de formación de los elementos a  $t_0=25$ , de forma análoga a la anterior se halla la entalpía  $h_0[2]$  y se resta a la anterior, esto se repite para cada punto.

```

t_0=25
h2_H2_0=Enthalpy(H2;T=t_0)
h2_H2O_0=Enthalpy(H2O;T=t_0)
h2_H2S_0=Enthalpy(H2S;T=t_0)
h2_NH3_0=Enthalpy(NH3;T=t_0)
h2_O2_0=Enthalpy(O2;T=t_0)
h2_CO_0=Enthalpy(CO;T=t_0)
h2_CO2_0=Enthalpy(CO2;T=t_0)

h_0[2]=y_H2[2]*h2_H2_0+y_H2O[2]*h2_H2O_0+y_H2S[2]*h2_H2S_0+y_NH3[2]*h2_NH3_0+y_O2[2]*
h2_O2_0+y_CO[2]*h2_CO_0+y_CO2[2]*h2_CO2_0

h2_H2_t=Enthalpy(H2;T=t[2])
h2_H2O_t=Enthalpy(H2O;T=t[2])
h2_H2S_t=Enthalpy(H2S;T=t[2])
h2_NH3_t=Enthalpy(NH3;T=t[2])
h2_O2_t=Enthalpy(O2;T=t[2])
h2_CO_t=Enthalpy(CO;T=t[2])
h2_CO2_t=Enthalpy(CO2;T=t[2])

h_t[2]=y_H2[2]*h2_H2_t+y_H2O[2]*h2_H2O_t+y_H2S[2]*h2_H2S_t+y_NH3[2]*h2_NH3_t+y_O2[2]*
h2_O2_t+y_CO[2]*h2_CO_t+y_CO2[2]*h2_CO2_t

he[2]=h_t[2]-h_0[2]

```

De forma análoga se calculan las entropías de cada punto.



## BALANCE DE ENERGÍA

### Intercambiador de Calor

En el Intercambiador de Calor esta calculada la masa y la entalpía de los gases de entrada y salida, también se tienen los datos de diseño del intercambiador de dos etapas. En la primera etapa el vapor producido va a la turbina de alta, punto 21, y la segunda etapa a la turbina de media, punto 27. Datos de la etapa 1 del intercambiador:

Se halla la entalpía del agua de entrada y salida y la entalpía de los gases de salida, la de entrada ya está calculada. Se hace de forma análoga al resto de entalpías.

Ahora ya están todos los datos necesarios para simular el intercambiador de la turbina de alta con una eficiencia del 90%, dato de diseño. La única incógnita es el caudal de vapor de agua  $M_{H2O\_tva\_idq}$ , que determinará el tamaño del Ciclo Combinado.

```
"Hallamos M_H2O_tva_1 , con valores fijos en el intercambiador"  
Mw_g_2*(h[2]-h_tva)*0.9=M_H2O_tva_idq*(h_H2O_tva_2-h_H2O_tva_1)  
"intercambio de Q, eficiencia 90%"
```

Sin embargo, parte de este vapor se redirige al Gasificador, este caudal ya está definido en el Balance de Masa, se lo restamos.

La segunda etapa del intercambiador se resuelve análogamente. Se tienen los datos de diseño, se hallan las entalpías y con la simulación del intercambiador se halla el caudal  $mv[27]$ .

En este caso hay un aporte antes de la turbina de media al Water-Gas-Shift, también está definido anteriormente este caudal. Por lo tanto es un sumatorio de caudales,  $22+27=24+23$ .

```
"Hallamos M_H2O_tvm , con valores fijos en el intercambiador"  
Mw_g_2*(h_tva-h[3])*0.9=M_H2O_tvm*(h_H2O_tvm_2-h_H2O_tvm_1)  
"intercambio de Q, eficiencia 90%"  
mv[27]=M_H2O_tvm  
"Hay un aporte antes de la turbina de media al WGS"  
n_H2O[11]=M_H2O_wgs/MW_H2O  
M_H2O_wgs=mv[24]  
mv[22]+mv[27]=mv[23]+mv[24]  
M_H2O_wgs=mv[11]
```

## Ciclo Combinado, Turbinas de Vapor

Primero se muestra un diagrama de flujos con los puntos del sistema.

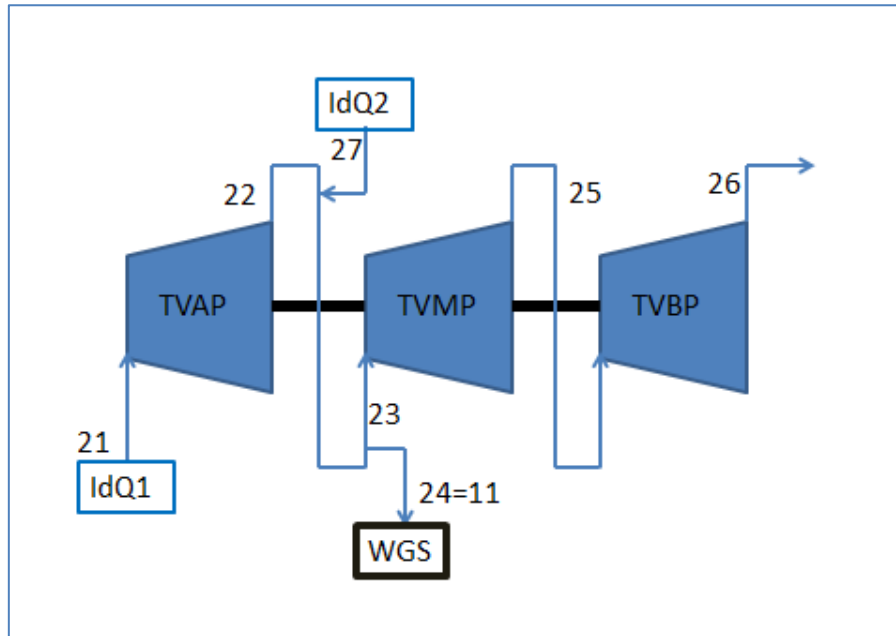


Ilustración 18 Ciclo Combinado, Turbinas de Vapor

Se parte de los datos de diseño de las turbinas, lo que queda por calcular es el trabajo realizado.

Después se halla la entalpía a la salida de la turbina de alta, se tiene el rendimiento isoentrópico, y los datos para calcular las incógnitas que nos faltan.

```
s[21]=Entropy(Water,T=T[21];P=P[21])
h[21]=h_H2O_tva_2
P_s[22]=46
S_s[22]=s[21]
h_s[22]=Enthalpy(Water,P=P_s[22];s=s_s[22])

rdto_alta=(h[21]-h[22])/(h[21]-h_s[22])

w_ta=h[21]-h[22]                                     "trabajo especifico turbina de alta"
```

Para la turbina de media también se saben los datos de diseño.

De forma análoga a la turbina de alta se halla la entalpía de salida y el trabajo específico.  
 $w_{tm}=h[23]-h[25]$

Y lo mismo para la turbina de baja.

$w_{tb}=h[25]-h[26]$



## Bomba y Compresor de CO<sub>2</sub>

Este sistema está formado por los puntos 47, 48 y 49 como se muestra en la diagrama de flujo. Por su sencillez no se procede a explicar los cálculos.

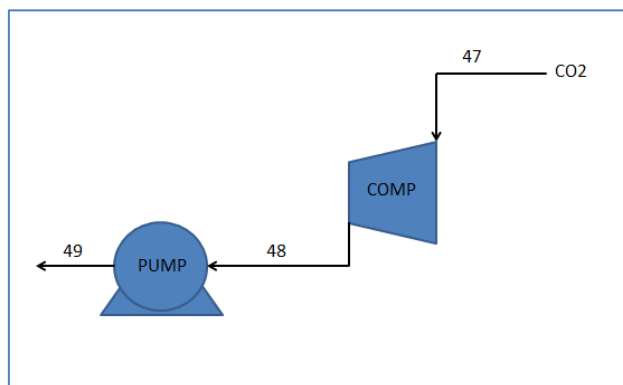


Ilustración 19 Bomba y Compresor de CO<sub>2</sub>

## Ciclo Turbina de Gas

Este sistema está compuesto por los puntos del 31 al 35, se compone de un compresor, una cámara de combustión y una turbina. El sistema se muestra abajo.

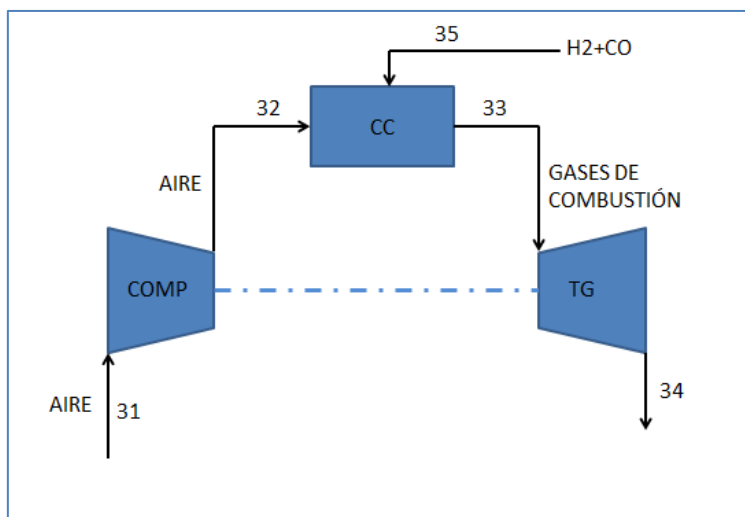


Ilustración 20 Ciclo Turbina de Gas

El dato del que parte todo el sistema son los Tail gases que han quedado sin transformar del reactor Fischer-Tropsch, punto 9, y los gases que salen de la captura de CO<sub>2</sub> y se divide la corriente para ajustar el ratio CO/H<sub>2</sub> de entrada al FT, punto 10. Estos gases reaccionarán con

aire comprimido, pero para saber cuánto se necesita hay que hacer un balance de masa para calcular el Oxígeno estequiométrico.

Para el cálculo del Oxígeno estequiométrico se saben los gases de entrada y los gases de salida " $\text{CO}+\text{H}_2+\text{O}_2+\text{N}_2+\text{CO}_2=\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ ".

El siguiente paso es añadirle el exceso de aire, alfa y determinar la masa de aire.

Se simulan las reacciones reales en la Cámara de Combustión.

$\text{CO}+\text{H}_2+\text{O}_2+\text{N}_2+\text{CO}_2=\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2+\text{N}_2$

```
2*n_O2[36]+n_CO[36]+2*n_O2[32]+2*n_CO2[36]=2*n_CO2[33]+n_H2O[33]+2*n_O2[33] "O"
2*n_H2[36]=2*n_H2O[33] "H"
n_CO[36]+n_CO2[36]=n_CO2[33] "C"
2*n_N2[32]=2*n_N2[33] "N"
```

Análogamente se calcula el caudal mv de cada punto así como las composición en peso, que por ser similar a los calculados en el apartado "Propiedades" no se muestran.

El siguiente paso es calcular el Balance de energía del ciclo de Turbina de Gas. Se calculan las entalpías y entropías para utilizar el rendimiento isoentrópico.

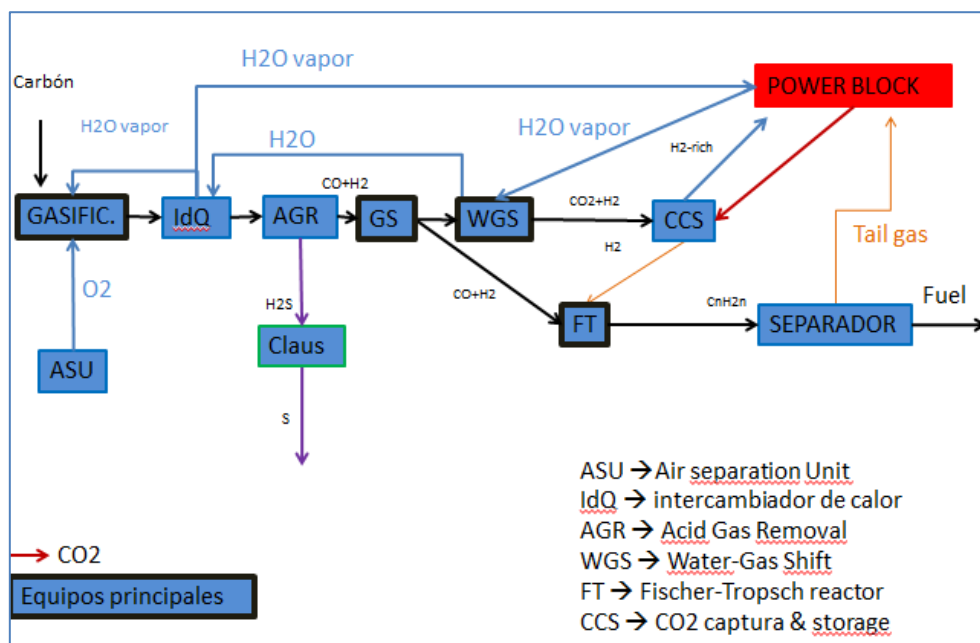
El siguiente paso es la Cámara de Combustión, primero se necesita el poder calorífico de los gases de combustión. De forma análoga se hallan las entalpías y entropías de los gases de entrada y salida. Como también se conocen los datos de salida de temperatura y presión lo único que queda por definir es la masa de aire, y por tanto, alfa. Se simula la cámara de combustión.

```
MV[32]*h[32]+rdto_camara*E_CC_tg=MV[33]*h[33]
"energía del tail gas"
E_CC_tg=((n_H2[9]+n_H2[10])*HV_H2)+((n_CO[9]+n_CO[10])*HV_CO) "J"
```

Por ultimo queda la turbina de gas, de la que tenemos datos de diseño, y también se puede calcular el trabajo específico del ciclo restando el trabajo de la turbina menos el del compresor.

$$w_{tg} = (w_t - w_c)$$

Para acabar esta seccion se muestra en el esquema de abajo el flujo de energía y en que forma de todo el proceso.



### Ilustración 21 Flujo energético



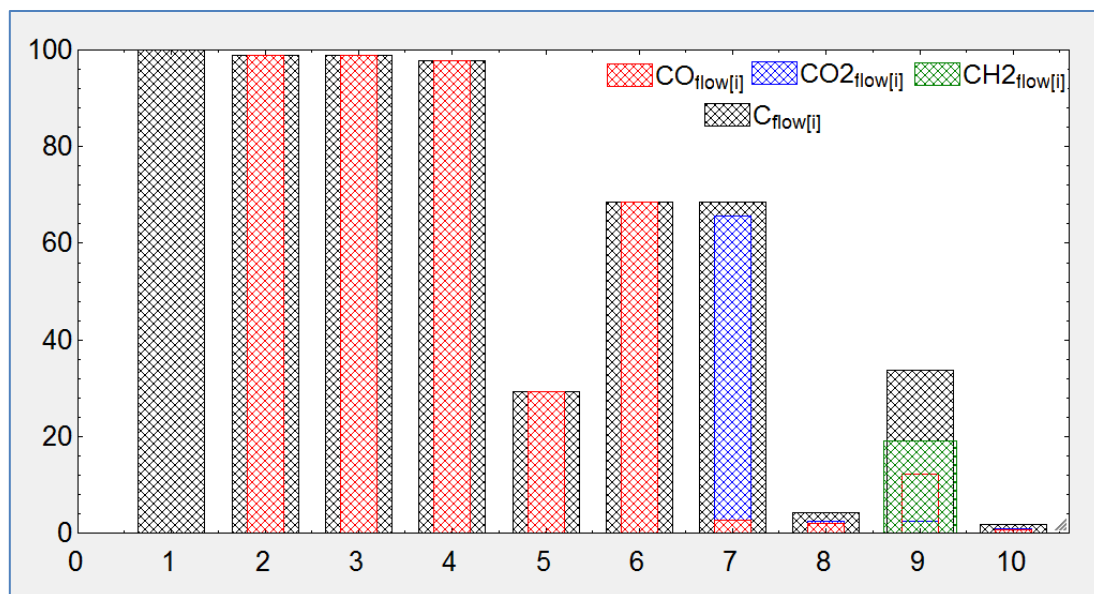
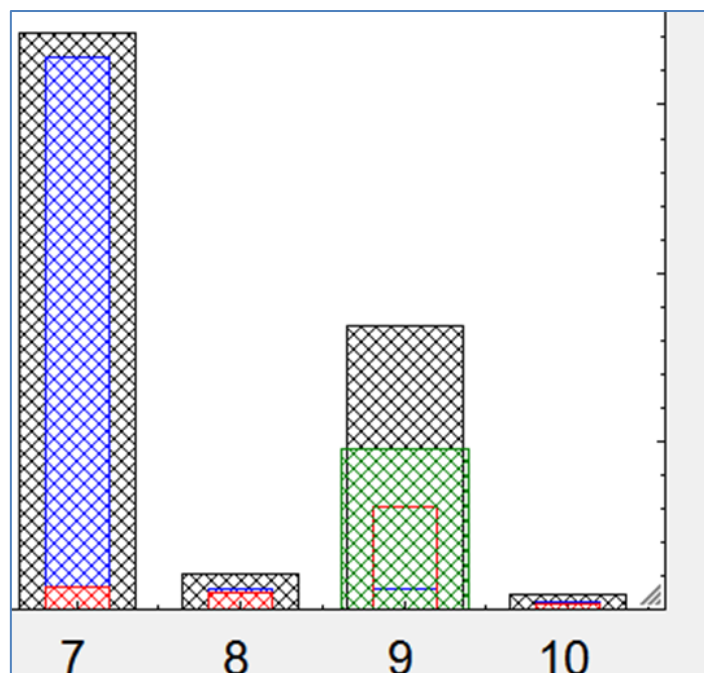


Ilustración 23. Flujo de Carbono

A continuación se desarrolla cada punto. Lógicamente en el punto 1 el Carbono está en forma de carbón, el 100%. En el punto 2 pasa por el Gasificador en el que se ha mezclado con  $O_2$  y  $H_2O$ , salvo un pequeño porcentaje que se pierde en forma de residuos (1%), casi todo el Carbono se ha transformado en Monóxido de Carbono (98,97%). El paso al punto 3 no afecta a la composición, es el intercambiador de calor, no hay intercambio de materia. En el punto 4 se pierde otro pequeño porcentaje de Carbono (1,24%) debido a la desulfuración, no es totalmente selectiva. Se pierde algo de materia y casi todo sigue estando en forma de CO (97,73%).

La separación de flujos es lo que se puede ver en los puntos 5 (29,33%) y 6 (68,43% del total de C), la composición no cambia y entre ambas suman la misma cantidad que en el punto anterior. En el Water-Gas-Shift se mezclan los flujos 6 (68,41% del total en forma de CO), casi todo CO, con el 11 que es vapor de agua. El objetivo es producir  $H_2$  al mismo tiempo que  $CO_2$  a altas concentraciones para capturarlo. La transformación en el punto 7 no es completa, por eso se ve un pequeño porcentaje de CO (2,69% del total en forma de CO) y casi todo  $CO_2$  (65,74%)(aclaración: en la tabla no se suman los valores de CO y de  $CO_2$ , por eso no llega hasta el total de Carbono).

Después del punto 7 está la captura de  $CO_2$  con aminas y se divide en los flujos 8 y 10. Se captura el 95% de  $CO_2$ , por tanto, la masa del flujo disminuye casi en su totalidad, del resto del gas es  $H_2$ , que no se representa, y CO. Los flujos 8 y 10 tan solo representan el 4,28% y el 1,69%, respectivamente, del Carbono total.



Por último los flujos 5 y 8 se juntan en el reactor Fischer-Tropsch para su salida en el punto 9. Aquí se ha producido la transformación en hidrocarburos (19% del Carbono total), aunque la reacción no es completa, se aprecia en verde la columna de CH<sub>4</sub>, que representan los hidrocarburos, y en rojo y azul el CO (12.25% que se envía al bloque de potencia) y el CO<sub>2</sub> (2,36% que se emite a la atmósfera).

Los resultados obtenidos por Xiangping Zhang (13) son similares en todos los ámbitos. El Carbono transformado en hidrocarburos es el 19% del total, al igual que en este trabajo. El CO<sub>2</sub> emitido es del 19,01%, valor similar a 16.31% y el capturado es del 59,75% frente al 62,45%. El resto de valores durante el proceso es similar pudiendo afirmarse que los cálculos del proceso son correctos.

A continuación se describe como se ha realizado el balance de energía. Se han tenido en cuenta dos factores, la entalpía y la entalpía de formación de los gases en cada uno de sus puntos, teniendo en cuenta la composición de sus gases. Ambas entalpías son la diferencia entre la temperatura de los gases en cada punto y la entalpía a temperatura atmosférica, 25°C. Con los valores obtenidos se ha realizado el gráfico de barras de la ilustración 24.

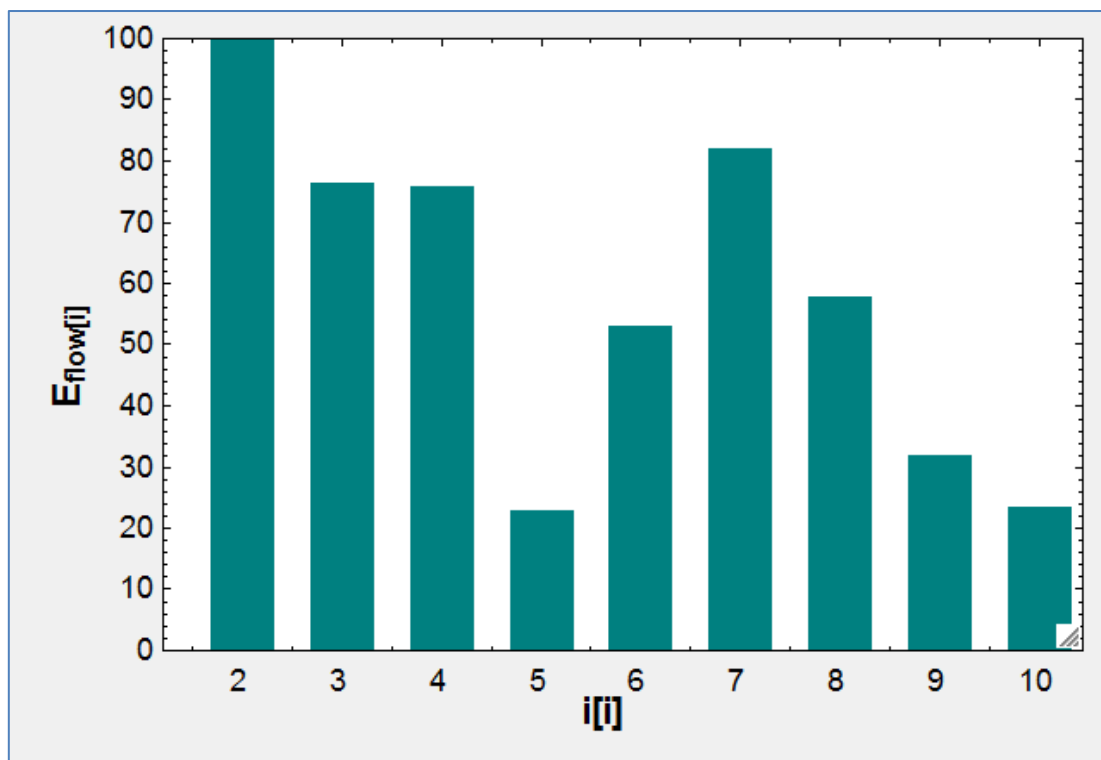


Ilustración 24 Flujo de energía

Partimos en el punto 2, después del Gasificador, donde se fija la energía en un valor de 100. Del punto 2 al punto 3 está el intercambiador de calor, en este paso los gases bajan de una temperatura de 1500°C aproximadamente a 100°C, se observa en la gráfica que la energía total de los gases ha bajado al 76%. El siguiente punto es el Desulfurador, apenas pierde un punto porque no cambia de temperatura y el azufre capturado es poco, porcentualmente hablando. Del punto 4 se divide la corriente en los puntos 5 (22,67% del total) y 6 (52.89%). El punto 7 es la salida del Water-Gas-Shift, en este equipo la corriente recibe gran cantidad de vapor de agua para que reaccione con el CO, por tanto, al aumentar la masa, la energía intrínseca a la entalpía de formación también aumentará, aunque no proporcionalmente a la masa porque los gases han mutado en otros menos energéticos.

Del punto 7 se pasa al punto 8 y 10. La suma de estos dos es prácticamente la del punto 7, la diferencia es que se ha capturado el CO<sub>2</sub>, que tiene muy poca entalpía de formación. El punto 10 (23.03%) es el tail gas que se envía a la turbina de gas, y que después se transformara en electricidad. El punto 8 (58.26% del total) es gas que se envía al reactor Fischer-Tropsch junto con la corriente 5. El punto 9 es la energía total de los tail gases de la reacción.

Los valores obtenidos en este apartado son totalmente lógicos y comparables a los obtenidos en otros trabajos, con lo que puede decirse que el modelo matemático realizado en el programa EES queda validado.

Lo siguiente es mostrar los resultados de la central CTL-CCS con un carbón antracita para después cambiar el tipo de carbón y poder analizar los resultados.

## Análisis resultados

Una vez validado el modelo matemático en el EES se a cambia el carbón, de un Antracita a un Lignito que se asemeja más a las características de los carbones aragoneses.

A continuación se muestran los resultados obtenidos con el cambio y se analizan. Se parte de un caudal de carbón de 188 toneladas/hora.

	ANTRACITA	LIGNITO
Carbono [%]	92,1	70,0
Hidrógeno [%]	2,6	5,0
Azufre [%]	3,9	6,0
Nitrógeno [%]	0,3	0,6
Oxígeno [%]	1,1	18,4
Carbón [Ton/h]	188	188
Carbono Inicial [Ton/h]	173	132
Carbono Capturado [Ton/h]	108	83
Carbono Emitido [Ton/h]	28	21
Carbono Hidrocarburos [Ton/h]	33	25
Azufre Capturado [Ton/h]	7,03	10,83
Turbina Gas [MWe]	215,70	126,50
Turbina Vapor Alta [MWe]	16,57	17,62
Turbina Vapor Media [MWe]	5,41	9,88
Turbina Vapor baja [MWe]	23,95	43,69
Potencia producida [MWe]	261,60	197,70
ASU [MWe]	43,24	43,24
Bomba de CO2 [MWe]	17,61	13,5
Claus unit [MWe]	0,19	0,3
Compresor CO2 [MWe]	55,18	42,28
Gasificador [MWe]	9,02	9,02
MDEA/PZ [MWe]	0,33	0,25
Selexol [MWe]	0,16	0,25
Consumo eléctrico [MWe]	125,8	108,9
Potencia neta [MWe]	135,9	88,81

Ilustración 25 tabla de resultados 1

El Lignito tiene peores características, por lo que lo resultados son sensiblemente peores. Destacando que la cantidad de Carbono trasformada en Hidrocarburos, pasando a 32.9 toneladas a 25. Es lógico porque el carbón Antracita tiene el 90% de Carbono y el Lignito solo el 70%. Análogamente los datos que dependen de la cantidad de Carbono decrecen; el Carbono emitido y el Carbono capturado.



En cuanto a la producción eléctrica decrece de 135.9 MWe a 88.81 MWe, sensiblemente peor. Lo que no es muy lógico porque el Lignito tiene más Hidrógeno que, en teoría, va a ir a la turbina de gas que es el equipo que más energía produce.

### *Ajuste de parámetro O<sub>2</sub>/Carbón*

Este resultado tan insatisfactorio lleva a buscar las razones. Principalmente se atribuye a la cantidad de Oxígeno que se introduce en el Gasificador, que es en una proporción de O<sub>2</sub>/Carbón=1.15 (peso). Al tener menos Carbono para reaccionar, hay Oxígeno que sobra y lo arrastra por todo el ciclo sin ningún beneficio, además, el ASU es de los equipos que más energía consume.

Se hace una tabla paramétrica disminuyendo la proporción de Oxígeno a valores menores de 1, intentando conseguir el mínimo Oxígeno necesario para la reacción completa del Carbono. A continuación se muestra la tabla de resultados.

Por columnas se ordenan, primero la Antracita con un ratio O<sub>2</sub>/Carbón=1.15 (peso) y después el Lignito bajando la proporción de Oxígeno en las columnas siguientes.

	ANTRACITA	LIGNITO	LIGNITO (Ajustado O <sub>2</sub> /Coal=0,95)	LIGNITO (Ajustado O <sub>2</sub> /Coal=0,90)	LIGNITO (Ajustado O <sub>2</sub> /Coal=0,7)
Carbon [Tons/h]	188	188	188	188	188
Carbono Inicial [Tons/h]	173,1	131,6	131,6	131,6	131,6
Carbono Capturado [Tons/h]	108,1	82,86	82,32	82,07	80,96
Carbono Emitido [Tons/h]	28,24	20,79	21,33	21,58	22,69
Carbono Hidrocarburos [Tons/h]	32,9	25	25	25	25
Azufre Capturado [Tons/h]	7,039	10,83	10,83	10,83	10,83
Turbina Gas [MWe]	215,7	126,5	156,7	169,4	219,1
Turbina Vapor Alta [MWe]	16,57	17,62	16,55	16,32	15,37
Turbina Vapor Media [MWe]	5,41	9,88	8,49	8,05	6,34
Turbina Vapor baja [MWe]	23,95	43,69	37,53	35,6	28,07
Potencia producida [MWe]	261,6	197,7	219,2	229,4	268,9
ASU [MWe]	43,24	43,24	35,72	33,84	26,32
Bomba de CO <sub>2</sub> [MWe]	17,61	13,5	13,41	13,37	13,19
Claus unit [MWe]	0,19	0,3	0,3	0,3	0,3
Compresor CO <sub>2</sub> [MWe]	55,18	42,28	42,01	41,88	41,31
Gasificador [MWe]	9,02	9,02	9,02	9,02	9,02
MDEA/PZ [MWe]	0,33	0,25	0,25	0,25	0,25
Selexol [MWe]	0,16	0,25	0,25	0,25	0,25
Consumo electrico [MWe]	125,8	108,9	101	98,83	90,66
Potencia neta [MWe]	135,9	88,81	118,3	130,5	178,2

**Ilustración 26 Tabla de resultados 2**

Se observa que a medida que se reduce la cantidad de Oxígeno, el ciclo produce más electricidad y también crece el consumo eléctrico, lo que hace que la potencia neta aumente ostensiblemente. Se observa que los resultados relacionados con el Carbono apenas sufren variación.

La producción eléctrica del ciclo aumenta considerablemente. La **turbina de Gas** aumenta su producción progresivamente al bajar los niveles de Oxígeno. Pasa de producir 126,5 MWe

cuando la proporción de  $O_2/Carbón=1.15$  a producir 219.1 MWe cuando el ratio es  $O_2/Carbón=0,7$ . Sin embargo, las turbinas de vapor decrecen su producción:

- **Turbina alta**, de 17,62 MWe a 15,37 MWe
- **Turbina media**, de 9.88 MWe a 6,34 MWe
- **Turbina alta**, de 43,69 MWe a 28,7 MWe

Éstos resultados obligan a hacer un análisis exhaustivo del ciclo. Se estudia la reacción en el Gasificador y destaca el  $H_2O$  producido.

A continuación se muestran los moles de  $H_2O$  formados en el Gasificador para cada una de las pruebas.

	ANTRACITA	LIGNITO	LIGNITO (Ajustado $O_2/Coal=0,95$ )	LIGNITO (Ajustado $O_2/Coal=0,90$ )	LIGNITO (Ajustado $O_2/Coal=0,70$ )
moles de $H_2O$ gasificador	388	5206	3448	2856	553,7

Ilustración 27 Tabla de  $H_2O$

Tras analizar el ciclo se revelan varios factores importantes que hacen cambiar su comportamiento:

- **Punto 1-2.** En el Gasificador se forma  $H_2O$  cuando hay exceso de  $O_2$ . Ese Hidrógeno se neutraliza para su posterior utilización en el WGS, con lo que tenemos que extraerlo del ciclo de potencia, de las TV.
- **Flujo 11, WGS.** La extracción de vapor de la turbina de media es mayor porque no hay Hidrógeno disponible en los gases. Eso explica porque produce menos electricidad la turbina de baja.
- **Punto 2-3.** Al disminuir el Oxígeno disminuye la masa en el intercambiador, esto explica la reducción de producción en la turbina de alta y de media.
- **Flujo 10, turbina de Gas.** El Hidrógeno enviado a la Turbina de gas decrece. La cantidad de moles de  $H_2$  que ha disminuido en ese punto, coincide con la cantidad de moles de  $H_2O$  que ha aumentado en el **punto 2**.
- **ASU.** Disminuye su consumo eléctrico al introducir menos  $O_2$ .

### Comparación de resultados

Una vez aclarado y resuelto el problema del O<sub>2</sub> se procede a comparar los resultados obtenidos en el ciclo con un carbón Antracita y un Lignito habiendo ajustado el ratio O<sub>2</sub>/Carbón=0,7.

	ANTRACITA	LIGNITO (Ajustado O <sub>2</sub> /Coal=0,7)
Carbon [Tons/h]	188	188
Carbono Inicial [Tons/h]	173,1	131,6
Carbono Capturado [Tons/h]	108,1	80,96
Carbono Emitido [Tons/h]	28,24	22,69
Carbono Hidrocarburos [Tons/h]	32,9	25
Azufre Capturado [Tons/h]	7,039	10,83
Turbina Gas [MWe]	215,7	219,1
Turbina Vapor Alta [MWe]	16,57	15,37
Turbina Vapor Media [MWe]	5,41	6,34
Turbina Vapor baja [MWe]	23,95	28,07
Potencia producida [MWe]	261,6	268,9
ASU [MWe]	43,24	26,32
Bomba de CO <sub>2</sub> [MWe]	17,61	13,19
Claus unit [MWe]	0,19	0,3
Compresor CO <sub>2</sub> [MWe]	55,18	41,31
Gasificador [MWe]	9,02	9,02
MDEA/PZ [MWe]	0,33	0,25
Selexol [MWe]	0,16	0,25
Consumo electrico [MWe]	125,8	90,66
Potencia neta [MWe]	135,9	178,2

Ilustración 28 Antracita - Lignito 0.7 O<sub>2</sub>

La producción de electricidad aumenta, un Antracita 135.9 MWe y un Lignito 178.2 MWe, curiosamente lo más influyente es el ahorro energético. Los equipos secundarios disminuyen mucho su consumo, de 125.8 MWe de un Antracita a 90.66 MWe de un Lignito. Concretamente el ASU que produce menos O<sub>2</sub> y el compresor de CO<sub>2</sub> (hay menos C en el Lignito) son los equipos que más consumo tienen y donde más se nota el ahorro.

La producción de Hidrocarburos disminuye de 32.9 ton. a 25 Ton y la cantidad de Carbono emitido a la atmósfera es menor, de 28.24 Ton a 22.69 Ton. Éstos resultados son directamente proporcionales a la relación de Carbono inicial en cada carbón, Antracita 90% (peso) y Lignito 70% (peso). El Carbono capturado también sigue esta proporción.

Se observa que un carbón con menos Carbono (Lignito) formará menos cantidad de hidrocarburos a cambio de producir más electricidad, y además, emitiendo menos CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

Se puede decir que con este ciclo el Carbono emitido a la atmósfera depende directamente de los hidrocarburos producidos. La electricidad producida dependerá de cómo ajustemos los parámetros del ciclo sin afectar apenas al CO<sub>2</sub> emitido.

## CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo consiste en realizar un estudio de “Coal to Liquids” con CCS para un Lignito. La importancia de este trabajo reside en la capacidad de producir combustible líquido a partir de un carbón similar a los que hay en Aragón siendo limpio medioambientalmente. Es un estudio teórico sobre la viabilidad de un proceso como éste, que todavía requiere optimización y que está siendo estudiado y analizado en estos días en todo el mundo.

Se compone un sistema con una descomposición térmica, un Water-Gas Shift y un reactor Fischer-Tropsch más los sistemas auxiliares, se añade Captura de CO<sub>2</sub> con aminas y unidad Claus y se realiza un modelo matemático de los balances de masa y energía. Con el software EES se acoplan los modelos y se hacen estudios paramétricos de las variables críticas como el ratio CO/H<sub>2</sub>, la separación de los flujos de syngas o el aporte de vapor y O<sub>2</sub>, para encontrar el óptimo funcionamiento del ciclo.

El modelo matemático queda validado al compararse con otros trabajos (13). Al hacer el cambio de carbón surge el problema de la saturación del Hidrógeno y se ajustan los parámetros del ciclo para que su funcionamiento no sufra este colapso. Finalmente se consigue afinar el ciclo ajustando el Oxígeno introducido en el Gasificador a un ratio de O<sub>2</sub>/Carbón=0,7.

Una vez realizado el cambio de Carbón y ajustado el sistema se analizan los resultados de los que se sacan las siguientes conclusiones. El sistema es viable dando resultados diferentes a los obtenidos con otros carbones. La producción de Hidrocarburos líquidos es menor (76% sobre el total) y depende totalmente de la cantidad de Carbono que haya en el carbón, ya que el Hidrógeno se puede obtener de otras fuentes, pero no el Carbono. La pérdida de esta producción se compensa con una mayor producción eléctrica neta (131%) y menos emisiones a la atmosfera (80% sobre el total).

En este estudio se demuestra que un sistema de “Coal to Liquids” con carbones aragoneses es viable y es medioambientalmente limpio. Además es una forma de reducir la dependencia de los países productores de petróleo produciendo nuestros propios combustibles líquidos.

Como conclusión, éste estudio puede servir de guía para futuras estrategias, pero es un sistema muy complejo que requiere un análisis más en profundidad como hemos visto anteriormente, siendo valores críticos la mezcla en el Gasificador y la mezcla en el reactor Fischer-Tropsch.

## BIBLIOGRAFÍA

1. *Multi-fuel multi-product operation of IGCC power plants with carbon capture and storage (CCS)*. **Cormos, Ana-Maria, Dinca, Cristian y Cormos, Calin-Cristian**. 2013, pág. 8.
2. *CO<sub>2</sub> implications of coal-to-liquids (CTL) plants*. **Mantripragada, Hari Chandan y Rubin, Edward S.** 2013, pág. 11.
3. *Plant-wide modeling of an indirect coal–biomass to liquids (CBTL) plant with CO<sub>2</sub> capture and storage (CCS)*. **Jiang, Yuan y Bhattacharyya, Debangsu**. 2014, pág. 15.
4. *Direct liquefaction of lower-rank coals and biocoals with magnetically separable catalysts as a sustainable route to fuels*. **Martin Trautmann, Swen Lang, Yvonne Traa**. 2015.
5. *Modeling and economic evaluation of the integration of carbon capture and storage technologies into coal to liquids plants*. **Bassano, Claudia, Deiana, Paolo y Girardi, Giuseppe**. 2013, pág. 11.
6. *Comparison of coal/biomass co-processing systems with CCS for production of low-carbon synthetic fuels: Methanol-to-Gasoline and Fischer-Tropsch*. **Liua, Guangjian y Larson, Eric D.** 2014, pág. 15.
7. *Combined production of synthetic liquid fuel and electricity from coal using H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> removal systems*. **Tyurina, Elina A. y Skripchenko, Olga V.** 2014, pág. 7.
8. *The Fischer–Tropsch process: 1950–2000*. **Dry, Mark E.** 2002.
9. *Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process*. **Dry, Mark E.** 1996.
10. Zero Emissions platform. [En línea]  
<http://www.zeroemissionsplatform.eu/component/content/article/92-projects/104-global-ccs-developments.html>.
11. **Christopher Higman, Maarten van der Burgt**. *Gasification Processes Pages 91-191*. 2008.
12. *Reaction kinetics of Powder River Basin coal gasification in carbon dioxide using a modified drop tube reactor*. **Ying Wang, David A. Bell**. 2014.
13. *Carbon chain analysis on a coal IGCC — CCS system with flexible multi-products*. **Zhang, Xiangping y Gundersen, Truls**. 2012, pág. 8.
14. *Process simulation of a dual-stage Selexol unit for pre-combustion carbon capture at an IGCC power plant*. **Hyungwoong Ahn, Zoe Kapetaki, Pietro Brandani, Stefano Brandani**. 2014.
15. *Process analysis study of integrated gasification combined cycle with CO<sub>2</sub> capture*. **P.-Ch. Chen, H.-M. Chiu, Y.-P. Chyou a.** 2012.
16. **Energy, U.S. Department of**. NETL. [En línea]  
<http://www.netl.doe.gov/research/coal/energysystems/>.

17. *Reduce Sulfur Emissions From Claus Sulfur Recovery Unit Tail Gas Treaters*. **Echt, William L.** 1993.
18. **JACOBS**. JACOBS. [En línea] <http://www.jacobs.com/>.
19. *Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction*. **Logan Gradisher, Bryce Dutcher, Maohong Fan.** 2014.
20. *Modeling CO2 absorption and desorption by aqueous monoethanolamine solution with Aspen rate-based model*. **Ying Zhang, Chau-Chyun Chen.** 2013.
21. *The quantitative evaluation of two-stage pre-combustion CO2 capture processes using the physical solvents with various design parameters*. **Park, Sung Ho.** 2014.
22. *Máster Universitario en Energías Renovables y Eficiencia Energética*. **Romeo, Luis Miguel.**
23. *Rate based modeling and validation of a carbon-dioxide*. **Levente L. Simon, Yannick Elias, Graeme Puxty, Yuli Artanto, Konrad Hungerbuhler.** 2011.
24. *Techno-economic performance of the coal-to-olefins process with CCS*. **Xiang, Dong, y otros, y otros.** 2013, pág. 10.
25. *The cost of carbon capture and storage for natural gas combined cycle plants*. *Environmental Science and Technology*. **Rubin, Edward S.** 2012.