

Trabajo de Fin de Grado

Grado de Química

Captura, transporte y almacenamiento del CO₂ (CCS) para la reducción de gases de efecto invernadero: Efecto de las impurezas SO₂ y NO en el transporte, inyección y almacenamiento del CO₂ antropogénico

Capture, transport and storage of CO₂ (CCS) for greenhouse gases reduction: Influence of SO₂ and NO as impurities on transport, injection and storage of anthropogenic CO₂

Autor

Héctor Almazán González

Directora

Sofía Teresa Blanco Ariño

Departamento de Química Física

Facultad de Ciencias

Curso 2022/2023

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO	3
3. OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS	4
3.1. METODOLOGÍA	4
3.2. VALIDACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO PC-SAFT	5
3.3. RESULTADOS	7
3.3.1. DENSIDAD	7
3.3.2. ELV	10
3.3.3. VISCOSIDAD	12
4. DISCUSIÓN: EFECTO DE LAS IMPUREZAS SO ₂ Y NO EN EL TRANSPORTE, INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO ₂ ANTROPOGÉNICO	13
4.1. TRANSPORTE DEL CO ₂ ANTROPOGÉNICO	13
4.1.1. PRESIÓN OPERACIONAL MÍNIMA	14
4.1.2. CAÍDA DE PRESIÓN Y DE DENSIDAD A LO LARGO DE LA TUBERÍA	14
4.1.3. DIÁMETRO INTERNO DE LA TUBERÍA	16
4.2. INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO ₂ ANTROPOGÉNICO	17
4.2.1. CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO NORMALIZADA	17
4.2.2. FLUJO DE PERMEACIÓN NORMALIZADO	19
4.2.3. VELOCIDAD ASCENSIONAL DE LA PLUMA NORMALIZADA	19
5. CONCLUSIONES	22
6. BIBLIOGRAFÍA	24

RESUMEN

La tecnología CCS (Carbon Capture and Storage, en español CAC Captura y Almacenamiento de CO₂) es una de las vías en desarrollo más avanzadas para reducir las emisiones de CO₂ mediante su captura y su posterior almacenamiento con transporte desde la fuente de emisión hasta el lugar de almacenamiento correspondiente. Esto es útil de cara a aliviar ciertos efectos negativos asociados a las emisiones de CO₂ procedentes de la utilización de combustibles fósiles, como es el efecto invernadero.

Por lo general, las corrientes de CO₂ emitidas no son puras, sino que contienen otros gases que también pueden provocar efectos adversos. La presencia de estas impurezas modifica las propiedades químico-físicas del CO₂, cuyo conocimiento es necesario para el diseño y el uso de las instalaciones CCS.

En este trabajo, se evalúa el efecto de la presencia de dos impurezas en la corriente de CO₂ como son el NO y el SO₂, tanto por separado como conjuntamente. Para ello, se utilizan la EoS PC-SAFT con el programa VLXE para calcular valores de densidad, del punto crítico y del equilibrio líquido-vapor de CO₂ puro y de los sistemas CO₂+NO, CO₂+SO₂ y CO₂+SO₂+NO, y el programa REFPROP 10.0 para obtener valores de viscosidad de CO₂ puro y del sistema CO₂+SO₂.

A partir de los valores anteriores, se calculan varios parámetros técnicos de transporte, inyección y almacenamiento (Presión Operacional Mínima, caídas de densidad y de presión, diámetro interno de la tubería y capacidad de almacenamiento, flujo de permeación y velocidad ascensional de la pluma normalizadas) para evaluar el efecto de estas impurezas en la tecnología CCS.

ABSTRACT

CCS (Carbon Capture and Storage) technology is one of the most advanced ways in development to reduce CO₂ emissions through its capture and subsequent storage with transport from the emission source to the corresponding storage location. This is useful to mitigate certain negative effects associated with CO₂ emissions from the use of fossil fuels, such as the greenhouse effect.

Generally, the emitted CO₂ streams are not pure, but contain other gases that may also cause adverse effects. The presence of these impurities modifies the physical-chemical properties of CO₂, whose knowledge is required for the design and use of CCS facilities.

In this work, the effect of the presence of two impurities in CO₂ streams such as NO and SO₂, both separately and jointly, is evaluated. For this, the VLXE program, using EoS PC-SAFT, is used to calculate density, critical point and vapor-liquid equilibrium data of pure CO₂ and CO₂+NO, CO₂+SO₂ and CO₂+SO₂+NO systems and the REFPROP 10.0 program is used to calculate viscosity data of pure CO₂ and CO₂+SO₂ system.

From previous data, various transport, injection and storage technical parameters (minimum operating pressure, pressure and density drop per unit length, pipeline inner diameter, normalized storage capacity, normalized permeation flux and normalized rising velocity in saline aquifers) are calculated to evaluate the effect of these impurities on CCS technology.

ABREVIATURAS Y SIGLAS

CCS: Carbon Capture and Storage

GEI: Gases de Efecto Invernadero

Mt: Megatoneladas (10^6 toneladas; 10^9 kg)

ELV: Equilibrio Líquido-Vapor

EoS: Equation of State

PC-SAFT: Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory

T : Temperatura

P : Presión

MRD: Mean Relative Deviation

ρ : Densidad

η : Viscosidad

M/M_0 : Capacidad de almacenamiento normalizada

\dot{M}/\dot{M}_0 : Flujo de permeación normalizado

v/v_0 : Velocidad ascensional de la pluma normalizada en acuíferos salinos

S : Sección de la tubería

e : Factor de rugosidad

1. INTRODUCCIÓN

El CO₂ atmosférico, si está en una presencia excesiva como viene siendo la tónica habitual en los últimos años, acarrea ciertos problemas para el desarrollo de la vida en la Tierra. El más importante es su contribución en el cambio climático por la intensificación del efecto invernadero, debido a que absorbe la radiación emitida por la superficie terrestre, pasando a un nivel vibracional excitado, desde el cual vuelve a su estado fundamental liberando energía en forma de calor, que provoca el aumento de la temperatura del planeta.¹

También es un gas ligeramente ácido; pero, como la lluvia también es ligeramente ácida de por sí (pH>5, aunque hoy en día son frecuentes lluvias con pH entre 4 y 5), el CO₂ tan apenas supone un problema en este sentido. Los principales gases que dan lugar a la lluvia ácida son el SO₂ y los NO_x (como, por ejemplo, NO).¹ Estos gases se pueden emitir a la atmósfera de forma conjunta con el CO₂ en función de la composición del combustible de partida y, en este trabajo, se estudian dos gases que aumentan la acidez de la lluvia como impurezas de una corriente principal de CO₂, pudiendo mitigar dos problemas ambientales a la vez con la tecnología CCS si se observa que la captura, el transporte y el almacenamiento de forma conjunta resultase ser viable.

Desde 1990, las emisiones de GEI en España se encuentran entre 270 Mt y 450 Mt (medido como CO₂ equivalente), siendo el máximo de 442.3Mt (2005) y el mínimo de 274.7Mt (2020). Este mínimo se debe principalmente a la pandemia de COVID-19 y las restricciones de movilidad que hubo, no porque se esté consiguiendo reducir de manera efectiva estas emisiones hoy en día.² Por lo que es necesario diseñar estrategias para reducir estas emisiones, ya sea mediante una menor generación o mediante una retención de estas emisiones, que es el propósito principal de este trabajo mediante el uso de la tecnología CCS.

Tal como está concebida la idea de la tecnología CCS, el primer paso es la separación del CO₂ en las emisiones producidas. Como la separación no es total, estas corrientes de CO₂ contienen impurezas en cierta cantidad. Tanto la cantidad como el tipo de impurezas presentes dependen del tipo de proceso de captura llevado a cabo, de la composición del combustible de origen y de la etapa de purificación posterior a la separación. En este trabajo se consideran concentraciones de impurezas previas al proceso de purificación de la corriente de CO₂ separada (co-captura del CO₂ con impurezas). De esta forma, los resultados obtenidos permitirán evaluar también la posibilidad de evitar la etapa de purificación y los costes que ésta conlleva.

La captura de CO₂ se puede aplicar a tres procesos de combustión diferentes: la pre-combustión, la post-combustión y la oxi-combustión.

- Pre-combustión: Comienza haciendo reaccionar el combustible primario con vapor y oxígeno (puro o en forma de aire), donde se genera CO, que reacciona posteriormente con vapor, produciendo hidrógeno y CO₂, que se separa para su almacenamiento. Esta separación será más sencilla cuanto más puro sea el oxígeno introducido en la primera reacción, ya que los gases introducidos con el oxígeno supondrán impurezas añadidas sobre los productos de reacción principales, que son el hidrógeno y el CO₂.³
- Post-combustión: Se realiza un proceso de combustión normal introduciendo aire, tras lo cual se separa el CO₂ del resto de componentes del gas de combustión resultante.³
- Oxi-combustión: Se utiliza oxígeno casi puro en lugar de aire para la combustión. El gas de combustión resultante contiene vapor de agua y CO₂ principalmente. De este gas, la separación del CO₂ es sencilla (enfriando y comprimiendo el gas para retirar el vapor de agua, que habrá condensado).³

Una vez separado el CO₂, el siguiente paso llevado a cabo según la tecnología CCS, tal como hacen referencia sus siglas, es el almacenamiento, con un proceso previo de inyección. En caso de que el emplazamiento donde se vaya a almacenar el CO₂ no esté en la misma localización que la fuente de emisión, el transporte cobra gran importancia y requiere de un control preciso durante todo el proceso. En este trabajo se estudiará el transporte por conductos en fase líquida y el almacenamiento en estado supercrítico en formaciones geológicas o en acuíferos salinos.

Estas etapas vienen marcadas por varios parámetros que se van a calcular y de los que se evalúan los resultados obtenidos para los sistemas de estudio mediante la comparación de los valores obtenidos para el CO₂ y para estos sistemas, deduciendo la influencia que en ellos tienen las impurezas SO₂ y NO conjuntamente y por separado. Los parámetros a calcular son la Presión Operacional Mínima, las caídas de presión y de densidad a lo largo de la tubería y el diámetro interno de la tubería como parámetros de transporte y, como parámetros de inyección y almacenamiento, la capacidad de almacenamiento normalizada y el flujo de permeación normalizado para el almacenamiento en formaciones geológicas y la velocidad ascensional de la pluma normalizada para el almacenamiento en acuíferos salinos.

Estos parámetros se calculan a partir de la densidad y la viscosidad de los sistemas, que se han calculado usando dos programas diferentes: REFPROP 10.0⁴ para las viscosidades y VLXE⁵ para el cálculo de propiedades termodinámicas, donde, aparte de la densidad, también se incluye la caracterización del ELV y del punto crítico de cada sistema.

2. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

El objetivo de este trabajo consiste en estudiar los efectos de NO y SO₂ de forma individual y conjunta en corrientes de emisión de CO₂ de cara a su transporte, inyección y almacenamiento de acuerdo con la estrategia CCS de reducción de CO₂ antropogénico, partiendo del valor máximo permitido de concentración de gases no condensables (en este caso, NO, ya que el SO₂ es una impureza condensable) marcado en un 4%mol.⁶ El hecho de que una impureza sea condensable o no condensable está relacionado con la temperatura crítica, T_c . La temperatura crítica de las impurezas no condensables es inferior a la del CO₂, mientras que, para impurezas condensables, la temperatura crítica es superior. Para que los efectos de ambas impurezas sean comparables, también se trabaja con SO₂ a una concentración del 4%, obteniendo tres sistemas diferentes: CO₂(96%mol)+NO(4%mol), CO₂(96%mol)+SO₂(4%mol) y CO₂(92%mol)+NO(4%mol)+SO₂(4%mol). Para estos sistemas, así como para CO₂ puro, se calculan densidades y datos del ELV (presión de burbuja, P_b , densidad del líquido, ρ_l , presión de rocío, P_d , y densidad del vapor, ρ_v , al igual que la presión crítica, P_c , la temperatura crítica, T_c , y la densidad crítica, ρ_c) en unos rangos de T y P definidos y con aplicabilidad en la tecnología CCS ($T=263.15\text{K}-373.15\text{K}$ y $P=0.02\text{MPa}-30\text{MPa}$) con la EoS PC-SAFT⁷ usando el programa VLXE⁵. En estas mismas condiciones se calculan también las viscosidades del CO₂ puro⁸ y del sistema CO₂+SO₂ con el programa REFPROP 10.0. Para los sistemas con NO, como este compuesto no aparece en la base de datos del programa REFPROP 10.0, no se pueden realizar cálculos de viscosidades del sistema binario con NO y del sistema ternario.

A partir de estos resultados, se evalúa la viabilidad de la co-captura de los tres compuestos o si alguno de los dos compuestos sí que mejora las propiedades del CO₂ puro de cara a la reducción de sus emisiones mediante la tecnología CCS.

Para asegurar que los valores proporcionados por la EoS PC-SAFT reproducen adecuadamente los valores experimentales, se realizó una búsqueda bibliográfica de valores de densidad y de ELV, se replicaron sus condiciones de temperatura, presión y composición con PC-SAFT y se calcularon las desviaciones de los resultados obtenidos frente a los resultados experimentales de la bibliografía para determinar si la EoS proporciona valores válidos de las propiedades calculadas.

3. OBTENCIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS

La presencia de impurezas en las corrientes de CO₂ puede afectar a la aplicación del proceso CCS. Afectan a los parámetros de operación y diseño de la inyección, el almacenamiento y el transporte porque afectan a las propiedades químico-físicas de las corrientes de CO₂.

Así que el primer paso sería calcular estas propiedades para los sistemas de estudio en las condiciones de T , P y x_i establecidas ($T=263.15\text{K}-373.15\text{K}$; $P=0.02\text{MPa}-30\text{MPa}$; $x_i=0.04$ para ambas impurezas: CO₂(96%mol)+SO₂(4%mol), CO₂(96%mol)+NO(4%mol), CO₂(92%mol)+SO₂(4%mol)+NO(4%mol)) y compararlas con los valores obtenidos para CO₂ puro.

3.1. METODOLOGÍA

La EoS PC-SAFT⁷ fue por Gross y Sadowski y deriva de la EoS SAFT (Chapman et al.), a la que mejora mediante la aplicación de la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson. Esta EoS permite calcular múltiples propiedades termodinámicas, de las cuales, en este trabajo, se realizan cálculos de densidades, datos del ELV y del punto crítico de los sistemas de estudio. También se usa la EoS para modelizar valores experimentales de densidades y de datos del ELV experimentales y así validarla.

La EoS PC-SAFT es aplicable a pequeñas moléculas esféricas, solventes no esféricos y polímeros de cadena. Para ello, se necesitan tres parámetros para definir cada compuesto puro no asociado, que son el número de segmento, m , el diámetro de segmento, σ , y la energía del segmento, ε , que los autores obtuvieron para 78 sustancias mediante la correlación de valores de volúmenes del líquido y presiones de vapor. Para interacciones entre segmentos que no son iguales, se introduce un coeficiente de interacción binaria, k_{ij} , como una corrección de la interacción segmento-segmento.

Las interacciones de las moléculas, según las teorías de perturbaciones, se pueden dividir en una contribución repulsiva y una contribución atractiva al potencial. La contribución repulsiva se obtiene estableciendo un sistema de referencia sin interacciones atractivas, y las interacciones atractivas suponen una perturbación de este sistema.

Concretamente, la EoS PC-SAFT calcula la energía de Helmholtz residual, a^{res} , como la suma de una contribución de gas ideal, a^{id} , una contribución de cadena rígida, a^{hc} , una contribución dispersiva, a^{disp} , una contribución asociativa, a^{assoc} , y una contribución asociada al efecto de las interacciones multipolo, $a^{multipole}$.

$$a^{res} = a^{id} + a^{hc} + a^{disp} + a^{assoc} + a^{multipole}$$

Los parámetros usados para aplicar la EoS PC-SAFT se presentan a continuación:

Compuestos	<i>m/M (mol/g)</i>	<i>sigma (Å)</i>	<i>epsilon (Kelvin)</i>	<i>Volume shift (cm³/g)</i>
CO₂	0.0471 ^A	2.7852 ^A	169.21 ^A	0.02 ^B
SO₂	0.04466 ^A	2.6826 ^A	205.35 ^A	0.01 ^C
NO^D	0.050529948	3.12930084	130.4152075	0.41342938

Tabla 1. Parámetros usados para el cálculo de propiedades con la EoS PC-SAFT.

Sistemas	<i>k_{ij}a (-)</i>	<i>k_{ij}b (Kelvin⁻¹)</i>
CO₂-SO₂^C	0.03	0
CO₂-NO^D	-2.280368377	0.00878372
SO₂-NO	0	0

Tabla 2. Coeficientes de interacción binaria usados para el cálculo de propiedades con la EoS PC-SAFT.

El cálculo de los valores de viscosidades se realiza con REFPROP 10.0.

3.2. VALIDACIÓN DE LA ECUACIÓN DE ESTADO PC-SAFT

En la validación de la EoS PC-SAFT, se han utilizado los datos experimentales de cinco artículos bibliográficos.¹¹⁻¹⁵ Se ha determinado si esta EoS puede tener aplicabilidad para calcular valores en unas condiciones de *T*, *P* o composición en las que no se haya trabajado previamente o no se pueda trabajar de forma experimental.

El cálculo de la MRD para determinar la precisión de los valores obtenidos para densidades y datos del ELV con la modelización (utilizando los parámetros de las Tablas 1 y 2) respecto a los valores experimentales se ha realizado con esta fórmula:

$$MRD_X = 100 * \frac{|X_{EoS} - X_{Exp}|}{X_{Exp}}$$

En la Tablas 3 y 4, mostradas a continuación, se puede observar que la modelización proporciona buenos resultados para las densidades en amplios rangos de concentraciones de SO₂ (0.0069-0.1971), presión (desde presión atmosférica hasta 30 MPa) y temperatura (263.15-373.15 K), dentro de los cuales están las condiciones de trabajo desarrolladas en este estudio.

<i>x SO₂</i>	<i>T</i>	exp-EoS MRD _p (%)					
		263.15 K	273.15 K	283 K	293.15 K	298 K	304.21 K
0.1971	0.82	0.69	-	0.73	-	1.5	
0.1031	0.44	0.21	-	0.23	-	0.91	
0.0522	-	-	-	-	0.85	-	
0.0497	-	0.78 ^E	0.97	-	-	-	
0.0468	0.46	0.33	-	0.85	-	0.57	
0.0302	0.36	0.21	-	0.53	-	0.33	
0.0069	0.57	0.49	-	0.47	-	0.22	

Tabla 3 MRD (%) para la densidad del sistema CO₂+SO₂ con respecto a los datos bibliográficos.^{12,13}

^A Gross & Sadowski, 2001⁷

^B Rivas et al., 2016⁹

^C Diamantonis et al., 2013¹⁰

^D Melendo et al., 2023¹¹

^E Esta medida se realizó a una T de 273 K en lugar de la indicada en la tabla (273.15 K)

$x SO_2$	T	exp-EoS MRD _p (%)				
		313.15 K	323 K	333.15 K	353.15 K	373.15 K
0.1971		2.2	-	0.97	5.2	5.2
0.1031		1.7	-	1.3	1.7	3.7
0.0522		0.83	-	1.5	1.8	2.0
0.0497		-	1.0	-	1.6 ^F	-
0.0468		-	-	-	-	-
0.0302		1.2	-	1.4	1.8	2.4
0.0069		1.3	-	1.9	2.3	2.8

Tabla 4. MRD (%) para la densidad del sistema CO_2+SO_2 con respecto a los datos bibliográficos.^{12,14}

$x NO$	T	exp-EoS MRD _p (%)				
		263.15 K	273.15 K	283.15 K	293.15 K	303.15 K
0.003012		0.45	0.54	0.41	0.28	0.61
0.001991		0.55	0.64	0.51	0.34	0.50

Tabla 5. MRD (%) para la densidad del sistema CO_2+NO con respecto a los datos bibliográficos.¹¹

$x NO$	T	exp-EoS MRD _p (%)			
		313.15 K	333.15 K	353.15 K	373.15 K
0.003012		1.4	1.7	1.7	1.7
0.001991		1.4	1.4	1.7	1.8

Tabla 6. MRD (%) para la densidad del sistema CO_2+NO con respecto a los datos bibliográficos.¹¹

Para datos experimentales de mezclas con NO, el rango de concentraciones es más reducido (0.001991-0.003012), siendo los rangos de presiones y temperaturas iguales que para el sistema CO_2+SO_2 .

La caracterización del ELV se realiza a partir de varias propiedades, que son la presión de burbuja, la densidad del líquido, la presión de rocío y la densidad del vapor. La presión de burbuja indica la presión a la cual aparece la primera burbuja de vapor en el seno de un líquido y la densidad del líquido indica la densidad a la cual el líquido se empieza a evaporar (primera burbuja de vapor). Por otro lado, la presión de rocío indica la presión a la cual aparece la primera gota de líquido en una matriz gaseosa y la densidad del vapor indica la densidad a la cual el vapor se empieza a condensar (primera gota de líquido).

$x SO_2$	MRD P_b (%)	MRD ρ_l (%)	MRD P_d (%)	MRD ρ_v (%)
0.1971	1.3	1.6	2.2	2.1
0.1031	0.68	1.4	3.2	3.7
0.0497	4.0	0.15	-	-
0.0468	0.73	1.7	2.9	3.0
0.0302	1.2	0.39	2.2	2.4
0.0069	1.5	0.32	1.1	2.2

Tabla 7. MRD (%) para el ELV del sistema CO_2+SO_2 con respecto a los datos bibliográficos.^{12,13}

^F Esta medida se realizó a una T de 353 K en lugar de la indicada en la tabla (353.15 K)

<i>x NO</i>	MRD P_b (%)	MRD ρ_l (%)	MRD P_d (%)	MRD ρ_v (%)
0.001991	0.36	0.62	1.3	6.6
0.003012	0.37	0.65	1.4	6.2
0.0284	1.2	-	-	-
0.0318	1.3	-	-	-
0.0626	2.0	-	-	-
0.079	2.0	-	-	-
0.0925	1.3	-	-	-
0.13	0.92	-	-	-
0.175	0.50	-	-	-
0.212	1.9	-	-	-

^gTabla 8. MRD (%) para el ELV del sistema CO₂+NO con respecto a los datos bibliográficos.^{11,15}

Las desviaciones con respecto a los valores experimentales mostradas en las tablas 7 y 8 son ligeramente superiores a las desviaciones obtenidas para las densidades, especialmente para el sistema CO₂+SO₂. Esto se puede deber al hecho de que son menos datos los usados para calcular las MRD y a la dificultad de las medidas experimentales en presencia de dos fases en comparación con las medidas experimentales de sistemas monofásicos.

Aun así, siguen siendo desviaciones adecuadas, por lo que se puede concluir que la EoS PC-SAFT también es apta para modelizar estos dos sistemas en la zona del ELV para unos rangos amplios de concentraciones de las impurezas.

3.3.RESULTADOS

Tras haber validado la EoS PC-SAFT, se han calculado las propiedades químico-físicas (densidad, punto crítico y datos del ELV) del CO₂ puro y de las distintas mezclas (CO₂(96%mol)+NO(4%mol); CO₂(96%mol)+SO₂(4%mol) y CO₂(92%mol)+NO(4%mol)+SO₂(4%mol)) en las condiciones de trabajo elegidas ($T=263.15, 273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15, 333.15, 353.15, 373.15$ K; $P=0.02$ MPa-30 MPa en intervalos de 0.02 MPa).

Las viscosidades se han calculado para CO₂ puro y para el sistema CO₂+SO₂ con el programa REFPROP 10.0 en las mismas condiciones que el cálculo del resto de propiedades químico-físicas.

A continuación, se muestran algunas gráficas a modo ilustrativo para explicar los resultados obtenidos. El resto de gráficas y tablas se encuentran en el Anexo (Tablas A.1 y A.2 y Figuras A.1 y A.2).

3.3.1. DENSIDAD

La tendencia que se sigue en todas las isotermas P - ρ - T es un aumento de la densidad conforme aumenta la presión y conforme disminuye la temperatura, obteniendo los mayores valores de densidad a 263.15 K y 30 MPa.

Las zonas donde se cortan las curvas corresponden a la región del ELV. Para las temperaturas supercríticas (CO₂ puro: 313.15-373.15 K; CO₂+SO₂: 333.15-373.15 K; CO₂+NO: 303.15-373.15 K; CO₂+SO₂+NO: 303.15-373.15 K); no se observa este corte en las curvas. Lo que sí se produce es una caída de densidad con la presión en 6-15 MPa menos pronunciada conforme mayor es la temperatura.

^g Para el sistema con la composición de NO más elevada de Coquelet et al¹⁴ (0.263), el programa no da ningún valor de la presión de burbuja

A continuación, se adjuntan varias gráficas de los valores de densidad obtenidos con PC-SAFT a todas las temperaturas estudiadas (263.15, 273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15, 333.15, 353.15 y 373.15 K) en todo el rango de presiones (0.02-30 MPa) para los tres sistemas multicomponentes y el CO₂ puro.

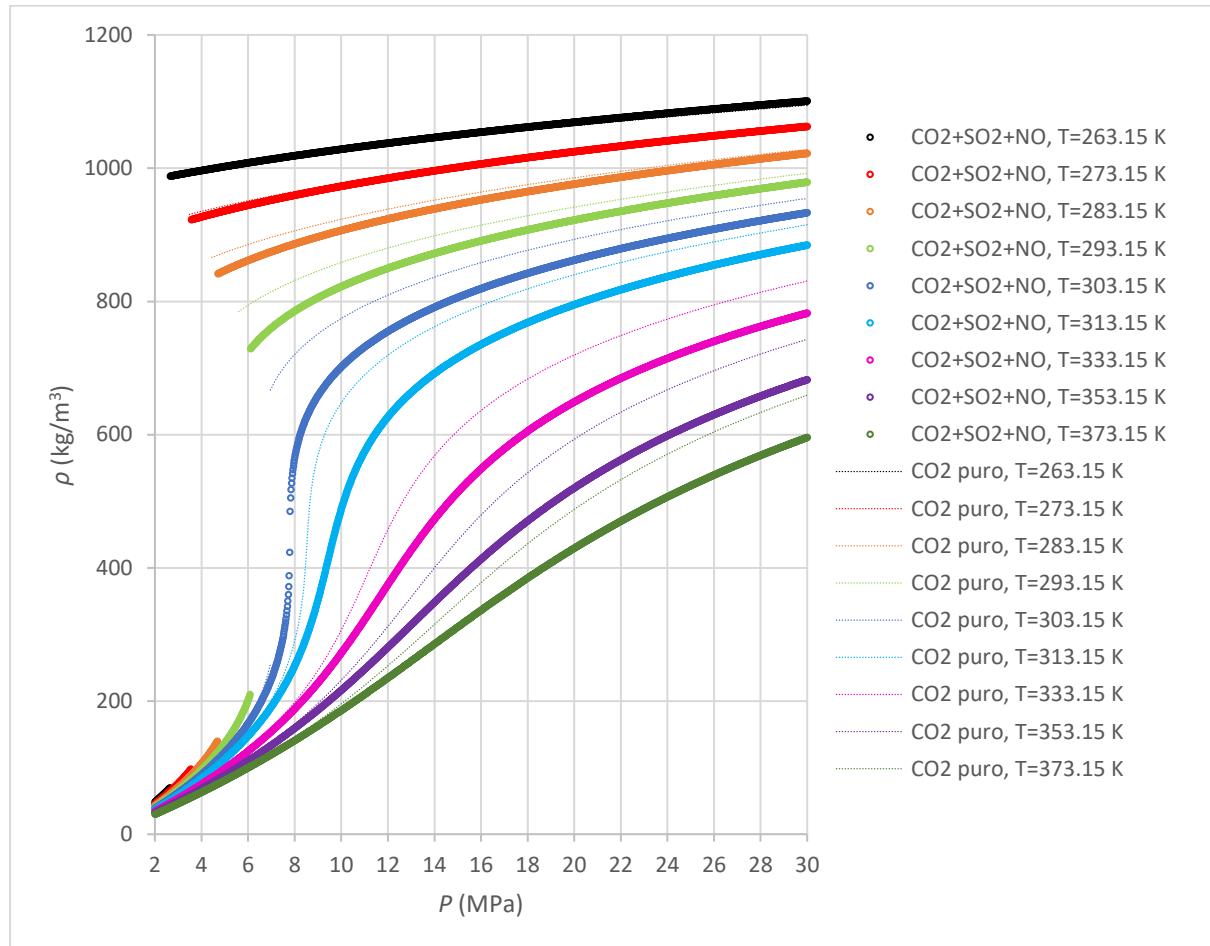


Figura 1. Densidad, ρ , frente a presión, P , a todas las temperaturas, T , de estudio para CO₂ puro y CO₂(92%mol)+SO₂(4%mol)+NO(4%mol).

Al comparar las densidades calculadas para CO₂ puro frente al sistema ternario, se puede apreciar que la presencia conjunta de las dos impurezas provoca, a temperaturas altas, diferencias fácilmente apreciables en la Figura 1, siendo menores las densidades del sistema ternario. A las temperaturas más bajas (263.15 y 273.15 K), las isotermas P - ρ - T del sistema ternario y del CO₂ puro llegan a superponerse. Otra diferencia considerable es que 303.15 K es una temperatura subcrítica para el CO₂ mientras que, con la presencia de SO₂ y NO, ambos al 4%mol, en una corriente de CO₂ puro, esta temperatura pasa a ser supercrítica (T_c del CO₂ puro=304.13 K; T_c del sistema ternario=298.59 K).

De las dos impurezas presentes en el sistema ternario, se espera que el SO₂, al ser una impureza condensable, provoque un aumento de la densidad, mientras que el NO, al ser una impureza no condensable, se espera que provoque una disminución de los valores de densidad.

Se puede notar en las Figuras A.1 y A.2 de los Anexos que, a temperaturas bajas, el efecto de cada impureza por separado es apreciable y aumenta al aumentar la temperatura; pero no se observa ningún efecto para la presencia conjunta de ambas impurezas a temperaturas bajas en las Figuras 1, 2 y 3, dado que cada impureza provoca efectos opuestos en la densidad del CO₂ y éstos se compensan.

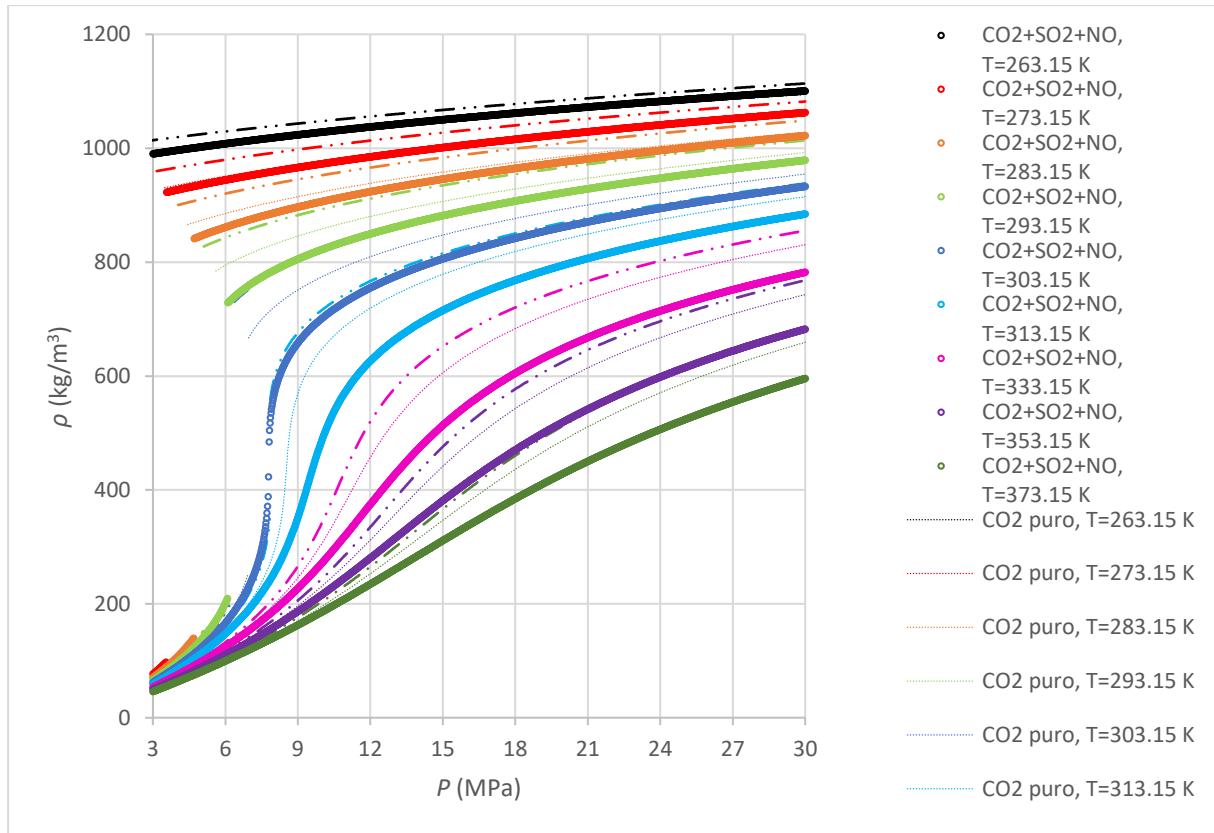


Figura 2. Densidad, ρ , frente a presión, P , a todas las temperaturas, T , para CO_2 puro, $\text{CO}_2(92\% \text{mol})+\text{SO}_2(4\% \text{mol})+\text{NO}(4\% \text{mol})$ y $\text{CO}_2(96\% \text{mol})+\text{SO}_2(4\% \text{mol})$.

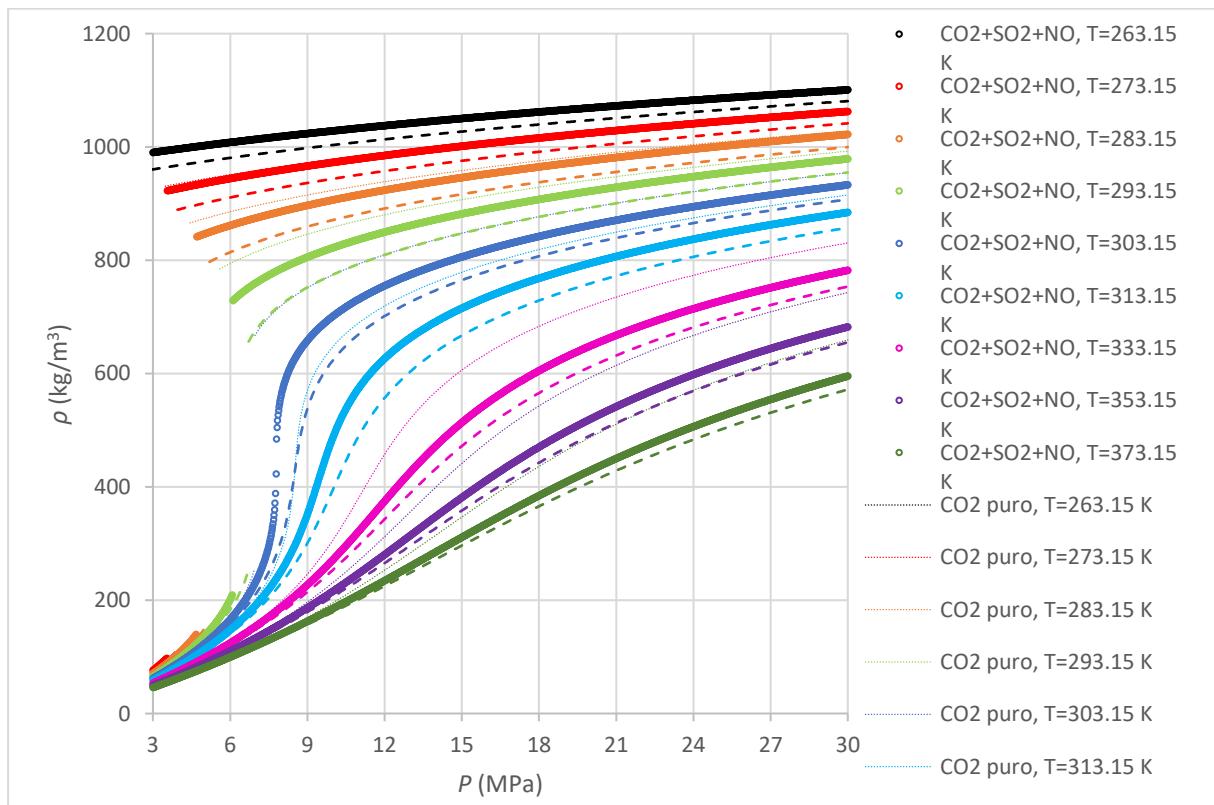


Figura 3. Densidad, ρ , frente a presión, P , a todas las temperaturas, T , para CO_2 puro, $\text{CO}_2(92\% \text{mol})+\text{SO}_2(4\% \text{mol})+\text{NO}(4\% \text{mol})$ y $\text{CO}_2(96\% \text{mol})+\text{NO}(4\% \text{mol})$.

Las mayores diferencias entre los sistemas se observan a las temperaturas más altas, donde los efectos de las impurezas en el sistema ternario son notorios y se obtienen valores de densidades visiblemente distintos a los del CO₂ puro (Figura 1). Al comparar el sistema ternario con los dos sistemas binarios (Figuras 2 y 3), se aprecia que en las desviaciones de las isotermas del sistema ternario con respecto al CO₂ puro tiene un efecto predominante la presencia de NO.

3.3.2. ELV

A continuación, se indican los valores de presiones de burbuja, densidades del líquido, presiones de rocío y densidades del vapor calculados para los sistemas multicomponentes. Para el CO₂, al ser un compuesto puro, no presenta envolvente de fases en el ELV (Figura 4) y, en lugar de presiones de burbuja y de rocío, tenemos las presiones de saturación.

T (K)	P _{sat} (MPa)	ρ _l (kg/m ³)	ρ _v (kg/m ³)
263.15	2.67	985.02	69.99
273.15	3.47	930.63	94.08
283.15	4.44	866.02	126.95
293.15	5.59	784.40	174.59

^HTabla 9. Valores de ELV de CO₂ puro.

T (K)	P _b (MPa)		ρ _l (kg/m ³)		P _d (MPa)		ρ _v (kg/m ³)	
	CO ₂ +NO	CO ₂ +SO ₂	CO ₂ +NO	CO ₂ +SO ₂	CO ₂ +NO	CO ₂ +SO ₂	CO ₂ +NO	CO ₂ +SO ₂
263.15	3.38	2.55	963.18	1011.81	2.80	1.82	72.99	44.19
273.15	4.92	3.31	899.81	961.13	3.67	2.57	98.98	63.76
283.15	6.86	4.22	829.31	902.32	4.74	3.49	134.79	90.11
293.15	8.91	5.29	749.74	831.02	6.06	4.61	187.60	126.84
303.15	T>T _c	6.54	T>T _c	737.48	T>T _c	5.96	T>T _c	182.40
313.15	T>T _c	7.96	T>T _c	585.05	T>T _c	7.63	T>T _c	290.72

Tabla 10. Valores del ELV de los sistemas binarios CO₂+NO y CO₂+SO₂.

T (K)	P _b (MPa)	ρ _l (kg/m ³)	P _d (MPa)	ρ _v (kg/m ³)
263.15	3.27	992.16	1.88	44.94
273.15	4.75	933.97	2.67	65.47
283.15	6.65	870.45	3.67	93.46
293.15	8.76	801.31	4.91	133.04

Tabla 11. Valores del ELV del sistema CO₂+SO₂+NO.

A partir de estos datos calculados se observa que, para el sistema CO₂+NO, tanto las presiones de burbuja como las presiones de rocío son superiores a las presiones de saturación del CO₂ correspondientes (comportamiento típico de impurezas no condensables) mientras que, para el sistema CO₂+SO₂, las presiones de burbuja y de rocío son inferiores a las presiones de saturación de CO₂ correspondientes (comportamiento típico de impurezas condensables).

^H El programa no proporciona valor de presión de burbuja a 303.15 K, siendo T_c=304.13 K

El resultado de la presencia conjunta de ambas impurezas es la obtención de unas presiones de burbuja superiores a las presiones de saturación, debido al efecto predominante del NO en la mezcla, siendo las diferencias entre las presiones de burbuja del sistema binario con NO y las del sistema ternario (Tablas 10 y 11) inferiores a 0.22 MPa (desviaciones relativas inferiores al 4%). Para las presiones de rocío, los valores del sistema ternario son inferiores a las presiones de saturación, que estaría asociado a los efectos que provoca la presencia de SO_2 , habiendo unas diferencias entre el sistema binario con SO_2 y el sistema ternario (Tablas 10 y 11) inferiores a 0.3 MPa (desviaciones relativas entre el 3% y el 7%). Esto provoca que la zona del ELV cubra un rango mayor de presiones para el sistema ternario en comparación con las regiones del ELV de los dos sistemas binarios.

De la comparación de los valores obtenidos para CO_2 puro con los del sistema ternario (Tablas 9 y 11), las consecuencias más importantes de la presencia de impurezas son el hecho de que la fase líquida se ve reducida (las presiones de burbuja se encuentran 0.6-3.3 MPa por encima de la presión de saturación calculada para el CO_2 puro), lo cual limita el uso de los flujos de $\text{CO}_2(92\% \text{mol})+\text{SO}_2(4\% \text{mol})+\text{NO}(4\% \text{mol})$ en fase líquida con respecto al CO_2 puro, que afecta principalmente al transporte. Concretamente, y tal como se verá más adelante en este mismo trabajo, afecta a la Presión Operacional Mínima para el transporte por ceoducto.

En la Figura 4 mostrada a continuación se representan las envolventes de fases (zonas de equilibrio líquido-vapor) de los sistemas multicomponente estudiados y la presión de saturación del CO_2 puro.

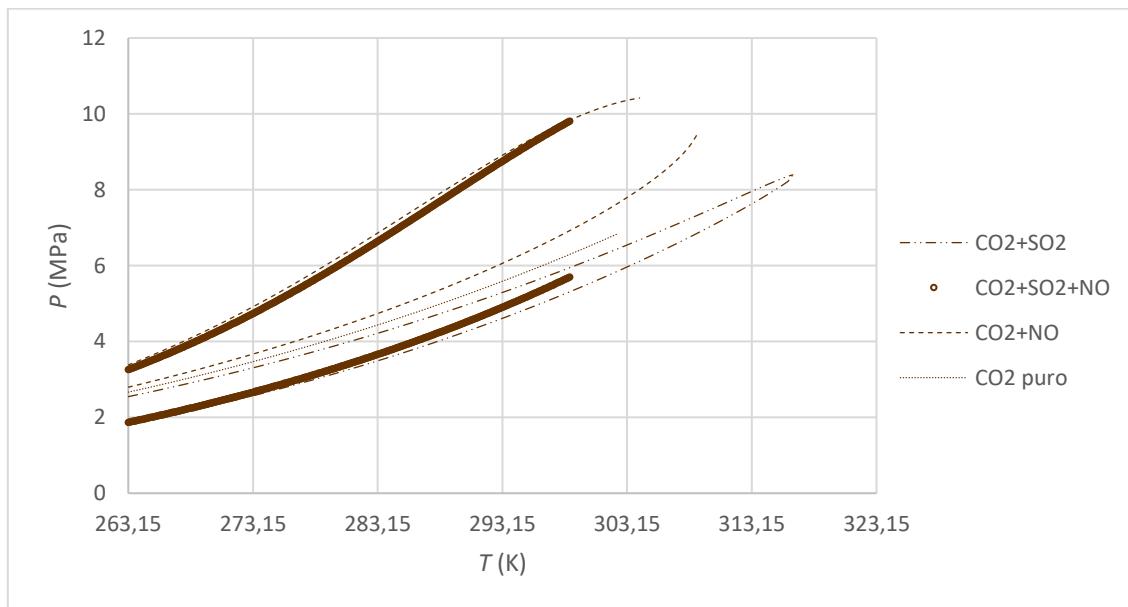


Figura 4. Envolventes de fases para $\text{CO}_2(96\% \text{mol})+\text{SO}_2(4\% \text{mol})$, $\text{CO}_2(92\% \text{mol})+\text{SO}_2(4\% \text{mol})+\text{NO}(4\% \text{mol})$, $\text{CO}_2(96\% \text{mol})+\text{NO}(4\% \text{mol})$ y presión de saturación para CO_2 puro.

Respecto al CO_2 puro, la presencia de SO_2 hace que la fase líquida se mantenga en un mayor rango de presiones y temperaturas debido a que alcanza presiones más bajas y el punto crítico se da a una temperatura superior (mayor rango de aplicación para el transporte), lo que hace que las temperaturas subcríticas se den hasta temperaturas más altas que para el CO_2 puro (punto crítico del CO_2 puro: 304.13 K y 7.38 MPa, con una densidad crítica de 467.6 kg/m^3).¹⁶

3.3.3. VISCOSIDAD

En la Figura 5 se representan las isotermas P - η - T de CO_2 puro y de CO_2 (96%mol)+ SO_2 (4%mol) para todas las temperaturas de este trabajo.

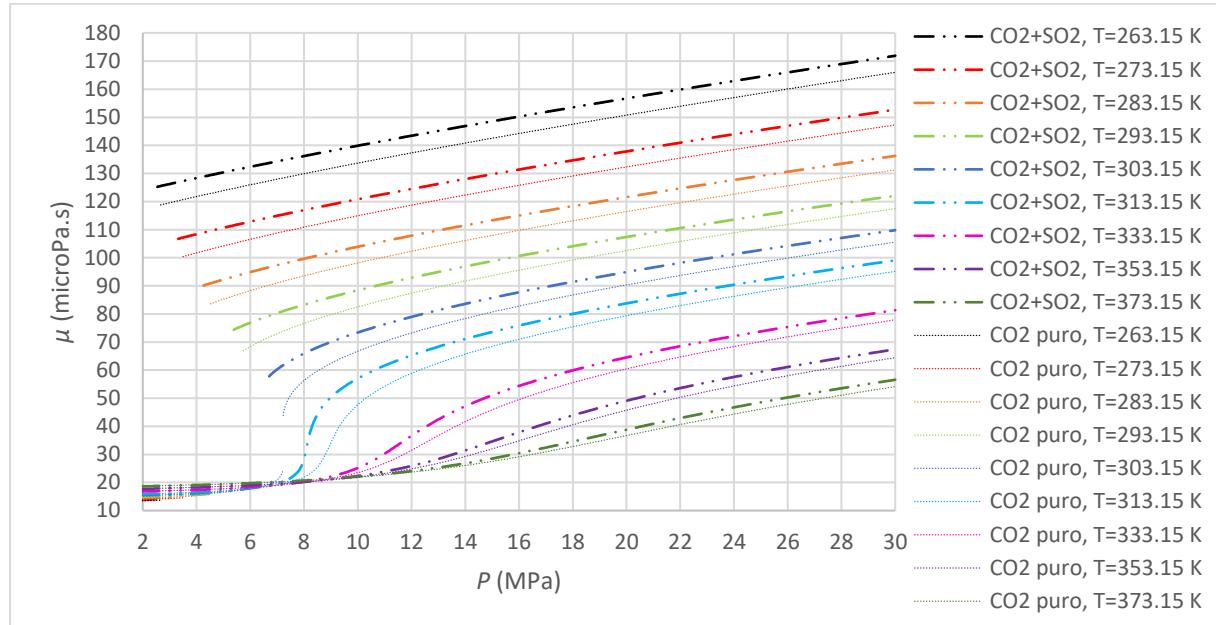


Figura 5. Viscosidad, η , frente a presión, P , a todas las temperaturas, T , para CO_2 (96%mol)+ SO_2 (4%mol) y CO_2 puro.

Para estas isotermas se producen cortes en las curvas para las temperaturas subcríticas. A las temperaturas supercríticas se produce una variación continua de viscosidad con la presión cada vez menos notoria conforme aumenta la temperatura, al igual que ocurría con las isotermas P - ρ - T .

Se observa que la tendencia de la viscosidad es aumentar conforme aumenta la presión y disminuir al aumentar la temperatura.

Un aspecto en el que se diferencian ambos tipos de isotermas es que, a presiones bajas, la relación entre la viscosidad y la temperatura se invierte, presentando mayores viscosidades a temperaturas más altas mientras que, para la densidad, en todo el rango de presiones se produce una disminución de densidad al aumentar la temperatura.

La presencia de SO_2 provoca un aumento de la viscosidad en comparación con el CO_2 puro, siendo mayor a temperaturas más bajas, al contrario que con la densidad, donde el efecto del SO_2 a temperaturas bajas es menos apreciable que a temperaturas altas.

4. DISCUSIÓN: EFECTO DE LAS IMPUREZAS SO₂ y NO EN EL TRANSPORTE, INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO

Las propiedades calculadas para los sistemas de estudio y sus diferencias con respecto a las de CO₂ puro calculadas en función de las impurezas afectan a los parámetros técnicos de diseño y operación de las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CCS.

Aparte de mostrar los resultados obtenidos para estos parámetros, se va a evaluar si estas diferencias con respecto al CO₂ puro pueden ser beneficiosas para la tecnología CCS y así poder realizar una co-captura de los tres compuestos en las condiciones de trabajo estudiadas ($T=263.15-373.15$ K; $P=0.02-30$ MPa; $x_i=0.04$ siendo i la(s) impureza(s) presentes).

El transporte por ceoducto, modalidad de transporte más ventajosa que el transporte en barcos para distancias entre los focos de emisión y el lugar de almacenamiento inferiores a 1500 km, se realiza en fase densa debido a que es la opción más conveniente desde un punto de vista económico y técnico, lo que implica trabajar a las temperaturas subcríticas y a presiones superiores a la presión de burbuja.⁶ Para los sistemas que contienen NO sólo se ha calculado la Presión Operacional Mínima porque es necesaria la viscosidad para el cálculo del resto de parámetros.

Las temperaturas estudiadas para el transporte han sido 263.15 K, 273.15 K, 283.15 K, 293.15 K y 303.15 K. Son temperaturas que pueden darse en función del lugar por el que se realice el transporte por ceoducto, lo que implica que no se puede establecer la temperatura deseada, sino que está preestablecida.

4.1. TRANSPORTE DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO

Las fórmulas usadas para calcular los parámetros de transporte se indican a continuación en la Tabla 12.

Parámetro	Fórmula
Diámetro interno de la tubería (m)	$D = \left[\frac{8fm^2}{\rho\pi^2(\frac{\Delta P}{L})} \right]^{1/5}$
Caída de presión por metro de tubería (Pa/m)	$\frac{\Delta P}{L} = \frac{8fm^2}{\rho\pi^2D^5}$
Variables para los parámetros	Fórmula
Flujo másico (kg/s)	$m = \rho * v * S$
Número de Reynolds	$Re = \frac{4m}{\pi D \eta}$
Factor de fricción	$f = \frac{1.325}{\left[\ln \left(\frac{e}{3.7D} + \frac{5.74}{Re^{0.9}} \right) \right]^2}$

Tabla 12. Fórmulas de los parámetros de transporte y variables que afectan a estos parámetros.¹⁷

¹ Para estas fórmulas, se han tomado los valores de $e=4.6*10^{-5}$ m; $\pi=3.14159265$. Para los cálculos de la caída de presión por metro de tubería, se han tomado valores de referencia del flujo másico y del diámetro: $m=10$ Mt/año (317.1 kg/s) y $D=20$ pulgadas (0.508 m), así como un valor promedio de caída de presión por metro de 30.66 Pa/m

4.1.1. PRESIÓN OPERACIONAL MÍNIMA

Como el transporte se lleva a cabo en fase líquida, en la Tabla 13 se indican las presiones operacionales mínimas para cada sistema multicomponente y para CO₂ puro a cada temperatura. La Presión Operacional Mínima indica la presión a la que comienza el ELV. A partir de estos valores de presiones, los sistemas dejan de encontrarse en fase densa, produciéndose un flujo bifásico que da lugar a la aparición de fenómenos de cavitación y una pérdida de carga en el flujo de CO₂.⁶

Para el CO₂ puro, la Presión Operacional Mínima hace referencia a su presión de saturación, mientras que, para los sistemas binarios y el sistema ternario, la Presión Operacional Mínima viene asociada a la presión de burbuja correspondiente, ya que, con la presencia de impurezas, el límite del ELV se desdobra y surgen dos límites: la presión de burbuja (fase líquida con una burbuja de gas) y la presión de rocío (fase gas con una gota de líquido).

T (K)	Presión Operacional Mínima (Mpa)			
	CO ₂	CO ₂ +SO ₂	CO ₂ +NO	CO ₂ +SO ₂ +NO
263.15	2.67	2.55	3.38	3.27
273.15	3.47	3.31	4.92	4.75
283.15	4.44	4.22	6.86	6.65
293.15	5.59	5.29	8.91	8.76
303.15	— ^J	6.54	— ^J	T > T _c
313.15	T > T _c	7.96	— ^J	

Tabla 13. Valores de Presión Operacional Mínima (MPa) de cada sistema a cada temperatura, T.

Cuando la temperatura es superior a la crítica, no se indica una Presión Operacional Mínima para el sistema porque no hay cambio brusco de fase gas a fase densa. Así que, a 303.15 y 313.15 K, se tendrá esos sistemas como fluidos supercríticos (a presiones superiores a P_c).

A la hora de comparar los diferentes resultados obtenidos en este apartado, se puede notar que la presencia de SO₂ reduce levemente la Presión Operacional Mínima del CO₂ puro, que hace que se pueda transportar el flujo a menores presiones de operación.

En cambio, la presencia de NO eleva los valores de presión de burbuja con respecto a la presión de saturación de CO₂ puro, que implica una mayor Presión Operacional Mínima (transporte a mayores presiones de operación).

En cuanto a la presencia conjunta de ambas impurezas, como ya se pudo apreciar con las envolventes de fases de todos los sistemas, el efecto del NO es superior al efecto del SO₂ para las presiones de burbuja del sistema ternario, lo que termina haciendo que los valores de Presión Operacional Mínima para el sistema ternario sean superiores a la presión de saturación del CO₂ puro y parecidos a los valores del sistema binario con NO, aunque inferiores a ellos por la presencia de SO₂.

4.1.2. CAÍDA DE PRESIÓN Y DE DENSIDAD A LO LARGO DE LA TUBERÍA

Tal como se puede apreciar en la Figura 6, partiendo de una misma presión (en este caso, 20 MPa), cuanto mayor es la temperatura a la que se realiza el transporte, mayor es la caída de presión, llegando a alcanzar una caída superior a 12 MPa en 350 km de recorrido de, flujo de CO₂ por la tubería (303.15 K). Por lo tanto, a temperaturas más bajas se puede realizar el transporte a mayor distancia.

Se observa que la presencia de SO₂ en el flujo de CO₂ no altera la caída de presión a lo largo de la tubería a las temperaturas más altas (283.15, 293.15 y 303.15 K). A las temperaturas más bajas, la presencia de SO₂ reduce levemente la caída de presión del flujo de CO₂.

^J VLXE no proporciona valores de presiones de burbuja para estas temperaturas

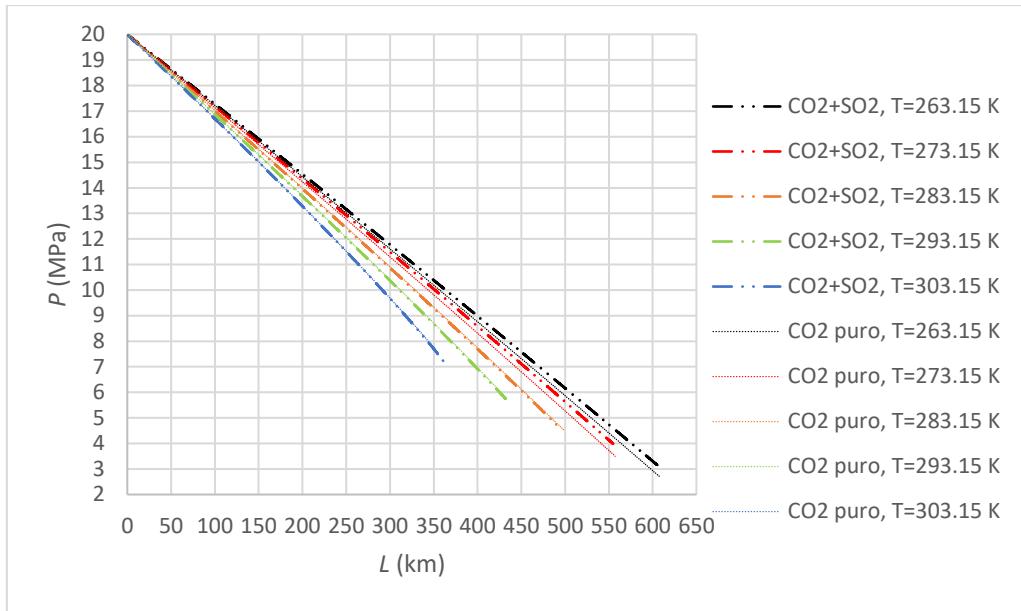


Figura 6. Caída de presión, P , frente a distancia, L , para $\text{CO}_2(96\%\text{mol})+\text{SO}_2(4\%\text{mol})$ y para CO_2 puro.

Ahora bien, la caída de presión a una temperatura dada trae consigo una caída de densidad, la cual se muestra en la Figura 7 para las temperaturas a las que se estudia el transporte. En esta figura se aprecia cómo a 303.15 K se produce una fuerte caída de densidad para el sistema binario en torno a los 350 km, que está asociado a una presión que ronda los 7 MPa según la Figura 6.

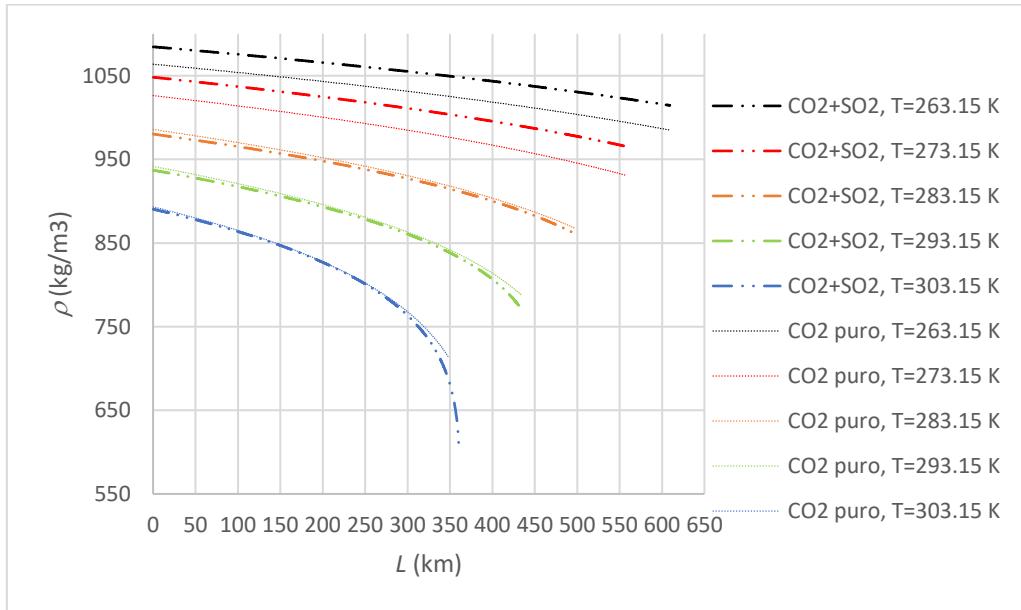


Figura 7. Caída de densidad, ρ , frente a distancia, L , para $\text{CO}_2(96\%\text{mol})+\text{SO}_2(4\%\text{mol})$ y para CO_2 puro.

4.1.3. DIÁMETRO INTERNO DE LA TUBERÍA

El diámetro interno de la tubería se calcula de forma iterativa partiendo de un diámetro de referencia de 0.508 m, equivalente a 20 pulgadas, y para un intervalo de flujo másico de 310-324 kg/s en torno al valor de referencia (317.1 kg/s, equivalente a 10 Mt/año).

La caída de presión usada para los cálculos del diámetro interno es el promedio de todas las caídas de presión por metro de los sistemas, CO_2 puro y CO_2+SO_2 , por lo que se requiere hacer los cálculos relativos a la caída de presión previamente al cálculo del diámetro interno de la tubería.

Se han realizado cálculos del diámetro interno de la tubería para tres presiones diferentes: 8, 14 y 20 MPa (Figuras A.4 y A.3 de los Anexos y Figura 8, respectivamente). El diámetro interno de la tubería es función del flujo másico que se quiera tener en el transporte y de la temperatura de operación (que marca la densidad y la viscosidad del flujo a la presión elegida).

Con respecto a CO_2 puro, se observa en la Figura 8 que la presencia de SO_2 reduce el diámetro interno de la tubería. Esto está relacionado con el hecho de ser una impureza condensable, que aumenta la densidad del flujo de CO_2 . Al aumentar la densidad, para un flujo másico determinado, se requiere un diámetro de tubería menor para el paso de este flujo.

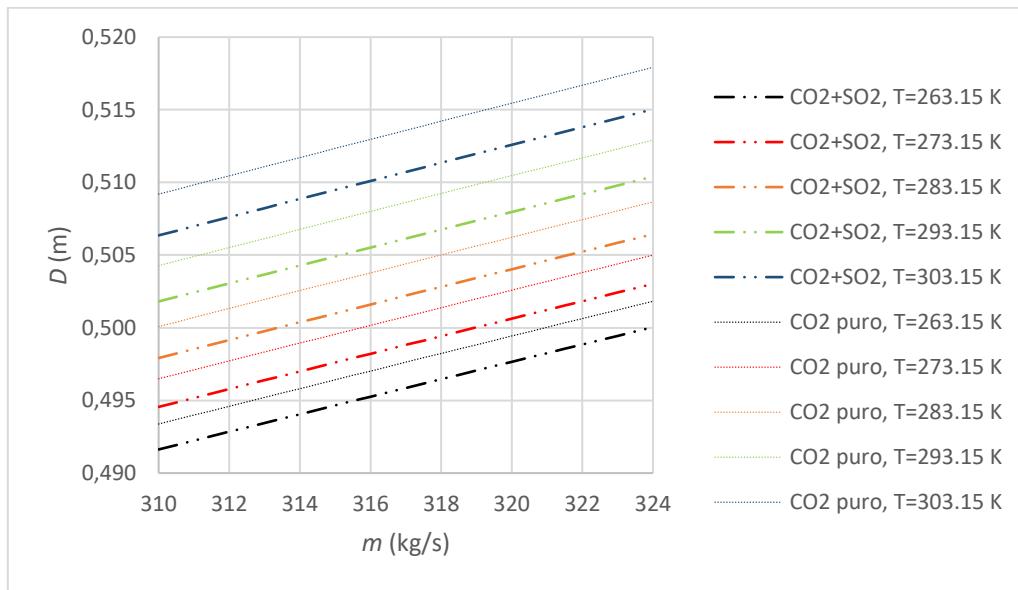


Figura 8. Diámetro interno de la tubería, D , frente a flujo másico, m , para $\text{CO}_2(96\text{mol})+\text{SO}_2(4\text{mol})$ y para CO_2 puro a $P=20$ MPa.

A presiones más bajas, tal como era de esperar, el diámetro necesario para un mismo flujo másico es mayor. Lo cual simplemente se explica recordando los efectos de la presión en la densidad (apartado 3.3.1 de este trabajo). Como ya vimos en este apartado, al disminuir la presión, disminuye la densidad.

Trabajar a presiones más altas, en este sentido, es positivo para que el transporte se efectúe en el menor tiempo posible; pero requeriría más estaciones de presurización para mantener esta presión (se produce una caída de presión a lo largo de la tubería) y las presiones altas podrían afectar de forma negativa a otros parámetros CCS, por lo que habría que encontrar una situación intermedia entre las condiciones óptimas de cada parámetro.

4.2. INYECCIÓN Y ALMACENAMIENTO DEL CO₂ ANTROPOGÉNICO

Al contrario que para el transporte, que se ha trabajado con las temperaturas más bajas, para el almacenamiento se trabaja con las temperaturas más altas (313.15, 333.15, 353.15 y 373.15 K). Se estudian estas temperaturas para las etapas de inyección y almacenamiento debido a que el almacenamiento se lleva a cabo a cierta profundidad y hay un gradiente geotérmico que provoca que aumente la temperatura a mayor profundidad (3 °C cada 100 m, partiendo de una temperatura de 10 °C). Para la inyección y el almacenamiento en acuíferos salinos, éstos se encuentran normalmente a una profundidad por debajo de los 800 m.¹⁸

Las fórmulas usadas para calcular los parámetros de inyección y almacenamiento (capacidad de almacenamiento normalizada, flujo de permeación normalizado y velocidad ascensional de la pluma normalizada) se detallan a continuación en la Tabla 14.

Parámetros	Fórmulas
Capacidad de almacenamiento normalizada M/M_0	$\frac{M}{M_0} = \frac{\rho}{\rho_0 \left[1 + \sum_i \left(\frac{m_i}{m_0} \right) \right]}$ m _i : Fracción molarica del compuesto i, referido a impurezas m ₀ para el CO ₂ puro
Velocidad ascensional de la pluma normalizada v/v_0	$\frac{v}{v_0} = \frac{(\rho_{sal} - \rho)\rho_0\eta_0}{(\rho_{sal} - \rho_0)\rho\eta}$
Flujo de permeación normalizado \dot{M}/\dot{M}_0	$\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0} = \frac{M}{M_0} * \frac{\eta_0}{\eta}$
Densidad del agua del acuífero salino ρ_{sal}	1025 kg/m ³ 1250 kg/m ³

Tabla 14. Fórmulas de los parámetros de almacenamiento.¹⁴

Los dos valores de densidad de la salmuera del acuífero salino, ρ_{sal} , representan un acuífero diluido y otro concentrado para poder evaluar si alguno de los dos proporciona una ventaja sensible sobre el otro a la hora de retener el CO₂ inyectado, que vendrá dado por la velocidad ascensional de la pluma normalizada.

Los parámetros normalizados hacen referencia a que son relativos al CO₂ e indican la diferencia entre el sistema que se esté estudiando y el CO₂ puro en forma de relación proporcional. Valores superiores a 1 implicarán que ese parámetro, en términos absolutos, es mayor para el sistema que para el CO₂ puro. Se expresa en términos relativos porque el propósito es comparar los efectos de las impurezas, por separado o de forma conjunta, frente a CO₂ puro.

4.2.1. CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO NORMALIZADA

Para evaluar el efecto de las impurezas en el almacenamiento, se dispone de los resultados obtenidos para la capacidad de almacenamiento normalizada, calculada para todos los sistemas. Este parámetro viene marcado principalmente por la densidad del sistema CO₂+impureza(s).

En la Figura 9 se muestra la representación de las capacidades de almacenamiento normalizadas para los dos sistemas binarios y el sistema ternario a 313.15 K y 333.15 K. Como el parámetro está normalizado, el valor de 1 implica que el sistema se comporta igual que el CO₂ puro. En el Anexo (Figura A.5) se encuentran las figuras correspondientes a las temperaturas de 353.15 y 373.15 K.

A temperaturas más altas, las representaciones gráficas tienen la misma forma; pero con los máximos y mínimos atenuados (se comportan de forma cada vez más parecida a CO₂ puro conforme aumenta la temperatura) y más desplazados a presiones superiores.

A 313.15 K se produce el máximo con mayor valor de M/M_0 a una presión de 7.96 MPa, que es la presión de burbuja del sistema CO_2+SO_2 a esta temperatura. Además, los máximos obtenidos para este parámetro están asociados a la presencia de una impureza condensable (SO_2), mientras que los mínimos están asociados a impurezas no condensables como el NO, apareciendo los mínimos a presiones ligeramente superiores a las presiones a las que aparecen los máximos.

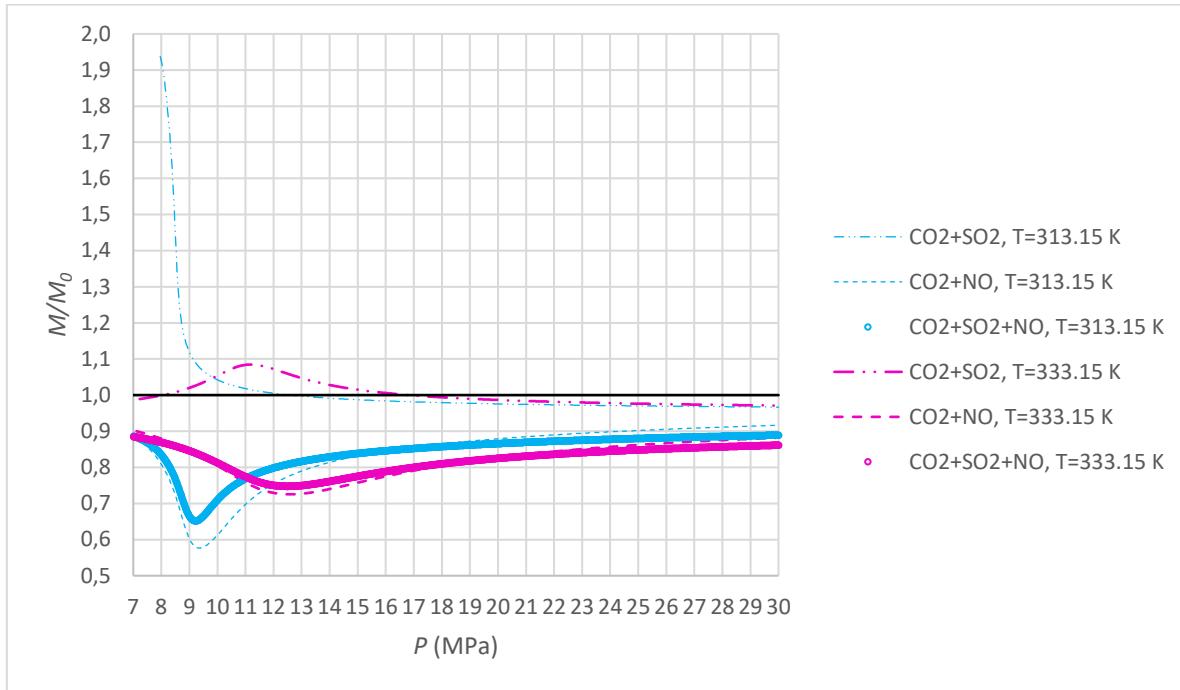


Figura 9. Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0 , frente a presión, P , a 313.15 y 333.15 K para $\text{CO}_2(96\% \text{ mol})+\text{SO}_2(4\% \text{ mol})$, $\text{CO}_2(96\% \text{ mol})+\text{NO}(4\% \text{ mol})$ y para $\text{CO}_2(92\% \text{ mol})+\text{SO}_2(4\% \text{ mol})+\text{NO}(4\% \text{ mol})$.

Tal como se ha ido viendo en otros parámetros o al comparar las propiedades calculadas para estos tres sistemas, el comportamiento del sistema ternario es más parecido al comportamiento del sistema binario con NO que al sistema binario con SO_2 .

La capacidad de almacenamiento hace referencia al almacenamiento geológico, supone la inyección en una formación geológica profunda y marca la capacidad que tiene esta formación para almacenar la mezcla en cuestión.¹⁸ Por tanto, interesa obtener valores altos, superiores a 1, que significarían que la(s) impureza(s) en cuestión hace(n) que se pueda almacenar una mayor cantidad de mezcla, es decir, que aumenta la eficiencia del almacenamiento.

A 333.15 K, como se puede ver en la Figura 9, los máximos y mínimos caen en presiones muy similares, teniendo una diferencia máxima entre sistemas que ronda un 40% más de capacidad de almacenamiento ($P=12$ MPa). Otro aspecto a destacar, viendo los resultados obtenidos, es que, a presiones superiores a 16 MPa, la presencia de impurezas deja de ser beneficiosa para este parámetro. A presiones inferiores, sólo la presencia de SO_2 mejora este parámetro, siendo notable el aumento de M/M_0 a 313.15 K y $P=7.96-9$ MPa.

Aunque predomine el efecto del NO en el sistema ternario, la influencia conjunta de SO_2+NO es mejor que la del NO por separado por el efecto del SO_2 .

4.2.2. FLUJO DE PERMEACIÓN NORMALIZADO

El flujo de permeación normalizado, al igual que la capacidad de almacenamiento normalizada, son parámetros que determinan el almacenamiento geológico.

En este caso, el flujo de permeación marca la facilidad de la mezcla para ser inyectado y penetrar en la formación geológica, lo que supone que sea de interés obtener valores superiores a 1 para este parámetro.

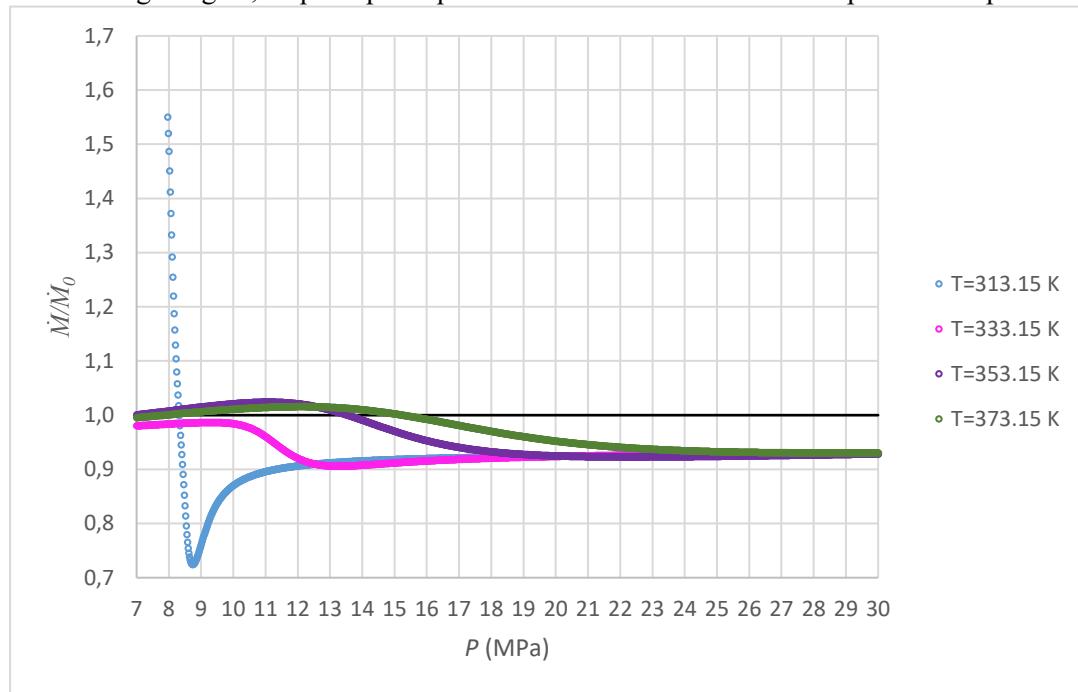


Figura 10. Flujo de permeación normalizado, \dot{M}/\dot{M}_0 , frente a presión, P , a las temperaturas, T , de almacenamiento para $\text{CO}_2(96\text{mol})+\text{SO}_2(4\text{mol})$

El flujo de permeación normalizado es directamente proporcional a la densidad de la mezcla e inversamente proporcional a su viscosidad.

Como no se han podido obtener viscosidades para los sistemas con NO, este parámetro no se ha podido calcular; pero sí se puede predecir con el posible resultado que se obtendría en función de los efectos provocados por la presencia de NO en otros cálculos que sí ha sido posible realizar, como ha sido el caso de la densidad. Se podría esperar que el comportamiento del sistema ternario y del sistema binario con NO sean parecidos entre sí, tal como se ha obtenido para la capacidad de almacenamiento normalizada y para las propiedades químico-físicas calculadas de las que se han mostrado los resultados en el apartado 3.

4.2.3. VELOCIDAD ASCENSIONAL DE LA PLUMA NORMALIZADA

La velocidad ascensional de la pluma representa la velocidad de ascenso de la mezcla tras la inyección en el acuífero salino, que viene marcada por la densidad y la viscosidad de la mezcla.

Este parámetro es inversamente proporcional a la viscosidad, mientras que la relación entre este parámetro y la densidad es más difícil de definir.

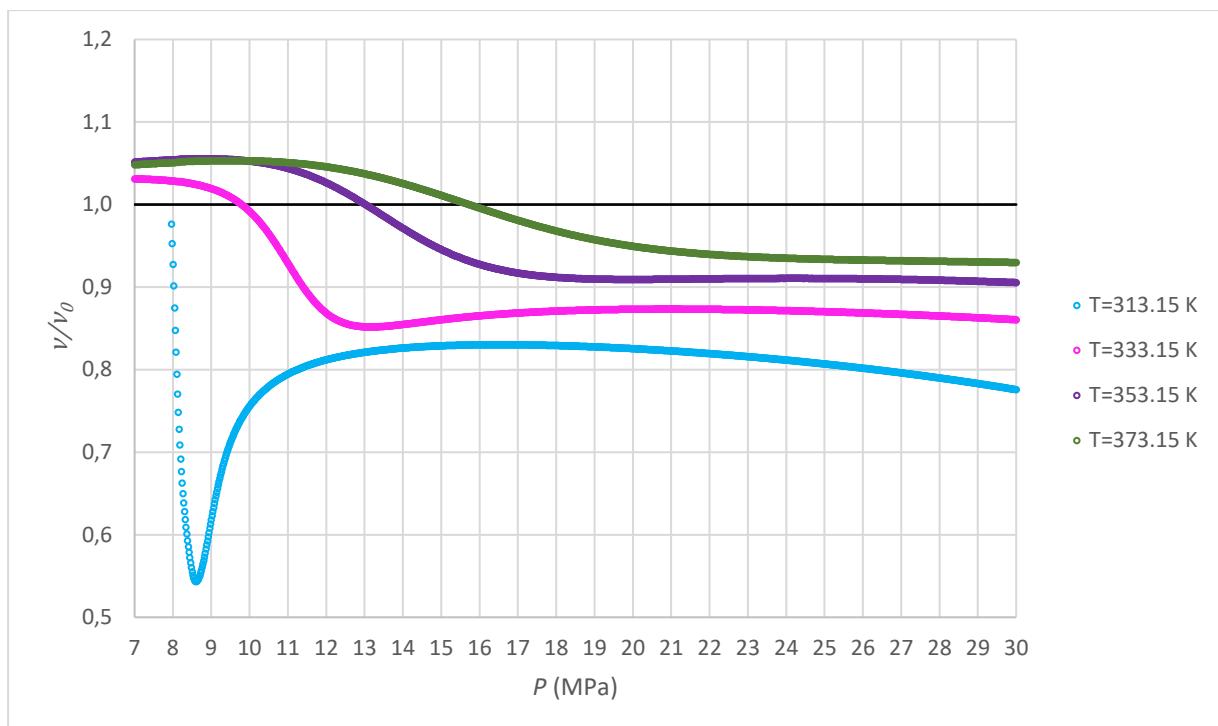


Figura 11. Velocidad ascensional de la pluma normalizada, v/v_0 , frente a presión, P , a las temperaturas, T , de almacenamiento para CO_2 (96%mol)+ SO_2 (4%mol) en un acuífero salino con densidad 1025 kg/m^3 .

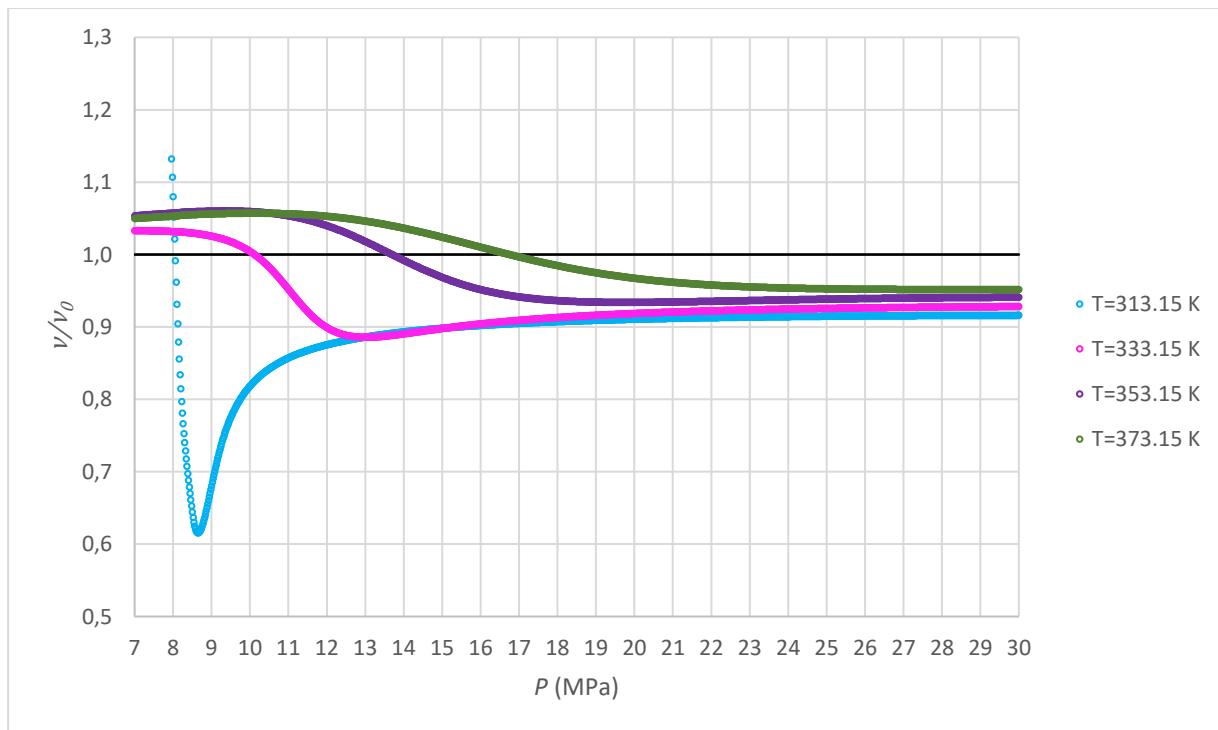


Figura 12. Velocidad ascensional de la pluma normalizada, v/v_0 , frente a presión, P , a las temperaturas, T , de almacenamiento para CO_2 (96%mol)+ SO_2 (4%mol) en un acuífero salino con densidad 1250 kg/m^3 .

En primer lugar, al comparar las figuras 11 y 12, donde la única diferencia entre ambas es la densidad de la salmuera del acuífero salino, se observa cómo los valores obtenidos en ambos casos son bastante similares, siendo ligeramente mayores para el acuífero concentrado sobre todo para las presiones más altas.

Esto se debe principalmente a que la diferencia de densidad entre la salmuera del acuífero salino y la mezcla inyectada, la velocidad ascensional de la mezcla será mayor para el acuífero concentrado que para el acuífero diluido.

También se observa que la velocidad ascensional a una presión dada es mayor conforme aumenta la temperatura.

La situación más favorable es que la velocidad ascensional sea lo más baja posible para conseguir que la mezcla inyectada quede retenida en el seno del acuífero el mayor tiempo posible y mejorar así su entrampamiento en el acuífero salino.

Por tanto, respecto a los resultados obtenidos para la presencia de SO_2 , se entiende que las mejores condiciones de inyección en el acuífero salino para reducir este parámetro son la inyección y el almacenamiento en el acuífero salino a una temperatura de 313.15 K (acuíferos poco profundos).

Para la temperatura de 313.15 K, como es una temperatura subcrítica para el sistema CO_2+SO_2 , se produce a presiones próximas a la presión de burbuja una variación muy pronunciada de este parámetro, partiendo del máximo absoluto al mínimo absoluto en un intervalo inferior a 1 MPa, lo que haría tener que ser muy cuidadosos a la hora de realizar el almacenamiento en un acuífero salino en estas condiciones.

Este valor mínimo obtenido a 313.15 K marcaría las condiciones óptimas de almacenamiento en acuíferos salinos (313.15 K y 8.7 MPa), características de acuíferos poco profundos, para el sistema CO_2+SO_2 .

5. CONCLUSIONES

Se han calculado propiedades químico-físicas (densidad, punto crítico y ELV) usando la EoS PC-SAFT del programa VLXE y el programa REPROP 10.0 para calcular viscosidades. A partir de los valores obtenidos para estas propiedades, se calcularon parámetros técnicos relacionados con el transporte, la inyección y el almacenamiento con la tecnología CCS para flujos de CO₂ en presencia de impurezas para evaluar el efecto de éstas en los cálculos mencionados anteriormente. Las impurezas con las que se ha trabajado en este caso han sido NO y SO₂, estudiando los sistemas binarios CO₂+NO y CO₂+SO₂ para ver las influencias de cada impureza sobre el CO₂ por separado, y el sistema ternario CO₂+SO₂+NO para comprobar las consecuencias derivadas de la presencia conjunta de ambas impurezas. Se ha trabajado con una concentración del 4%mol para cada impureza, teniendo así las mezclas CO₂(92%mol)+SO₂(4%mol)+NO(4%mol), CO₂(96%mol)+NO(4%mol) y CO₂(96%mol)+SO₂(4%mol) y CO₂ puro, que también se ha calculado como referencia para las mezclas anteriores.

Los parámetros técnicos de la tecnología CCS que se han calculado han sido: para el transporte, la Presión Operacional Mínima, las caídas de densidad y de presión a lo largo de la tubería y el diámetro interno de la tubería; y, para la inyección y el almacenamiento, la capacidad de almacenamiento normalizada, el flujo de permeación normalizado y la velocidad ascensional de la pluma normalizada.

El hecho de no poder calcular viscosidades para sistemas que contengan NO ha hecho que los únicos parámetros calculables en común para todos los sistemas de estudio sean la Presión Operacional Mínima y la capacidad de almacenamiento normalizada, siendo el sistema CO₂+SO₂ el único sistema multicomponente para el cual se han calculado todos los parámetros técnicos de transporte, inyección y almacenamiento.

Para la mezcla CO₂(96%mol)+SO₂(4%mol) se ha obtenido que, para la etapa de transporte, la presencia de SO₂ provoca una reducción en la Presión Operacional Mínima a todas las temperaturas y una menor caída de presión a lo largo de la tubería a 263.15 K y 273.15 K, que permiten la posibilidad de transportar esta mezcla a unas presiones de operación menores que un flujo de CO₂ puro, necesitando menos estaciones de presurización o más separadas a lo largo del ceoducto. En cuanto al diámetro interno de la tubería, el aumento de densidad que provoca la presencia de SO₂ con respecto al CO₂ puro (Figura A.1. de los Anexos) hace que se pueda trabajar con diámetros más reducidos para un mismo flujo másico o que, para un mismo diámetro, se pueda transportar un mayor flujo másico de la mezcla CO₂(96%mol)+SO₂(4%mol) que de CO₂ puro. En general, a temperaturas bajas se obtienen los valores óptimos para los parámetros de transporte que estamos evaluando.

Para evaluar su efecto en la inyección y el almacenamiento en formaciones geológicas, se ha calculado la capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0 , y el flujo de permeación normalizado, v/v_0 . Para estos parámetros, el SO₂ influye positivamente, lo que implica poder almacenar una mayor cantidad de mezcla y que esta mezcla sea inyectada y penetre en la formación geológica con mayor facilidad. De cara al almacenamiento en acuíferos salinos, se ha calculado la velocidad ascensional de la pluma normalizada, para la que también aporta beneficios la presencia de SO₂, lo que supone que la mezcla queda más retenida en el seno del acuífero debido a que aumentan las interacciones entre la salmuera y la mezcla inyectada, dándose las condiciones óptimas de almacenamiento en un acuífero salino poco profundo (313.15 K y 8-9 MPa) y diluido.

Por lo que, una vez evaluadas las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de esta mezcla, se llega a la conclusión de que la presencia de SO₂ (co-captura CO₂/SO₂ para una mezcla CO₂(96%mol)+SO₂(4%mol)) en la tecnología CCS es positiva, tal como se recoge en la bibliografía.¹⁴

Para la mezcla CO₂(96%mol)+NO(4%mol), la presencia de NO aumenta los valores de Presión Operacional Mínima, limitando las condiciones para el transporte en comparación con un flujo de CO₂ puro. Por otro lado, se ha observado que el NO influye negativamente en la capacidad de almacenamiento del CO₂, que provoca una reducción en la cantidad de mezcla almacenable en formaciones geológicas.

Para la presencia conjunta de ambas impurezas, CO₂(92%mol)+SO₂(4%mol)+NO(4%mol), también se obtienen valores de Presión Operacional Mínima superiores al CO₂ puro; pero inferiores a los obtenidos para la mezcla CO₂(96%mol)+NO(4%mol), lo que supone que la presencia de ambas impurezas limita las condiciones para el transporte; pero que la presencia de SO₂ en esta mezcla es beneficiosa, reduciendo los efectos adversos del NO. En los valores calculados para la capacidad de almacenamiento normalizada de la mezcla ternaria, se ha observado que la presencia de ambas impurezas afecta negativamente a este parámetro, siendo beneficiosa la presencia de SO₂ en esta mezcla, puesto que el SO₂ mejora en cierta medida el efecto negativo del NO.

Tras evaluar los resultados obtenidos para los tres sistemas CO₂+impureza(s), se llega a la conclusión de que la mezcla CO₂(92%mol)+SO₂(4%mol)+NO(4%mol) no es viable para la tecnología CCS en las condiciones de estudio, al igual que la mezcla CO₂(96%mol)+NO(4%mol), lo que descarta la posibilidad de la captura de CO₂ en presencia de NO, dejando como única opción la co-captura CO₂/SO₂ para una mezcla CO₂(96%mol)+SO₂(4%mol).

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Figueruelo Alejano, J. E.; Marino Dávila, M. Química Física del Ambiente y de los Procesos Medioambientales, 1^a ed.; EDITORIAL REVERTÉ S.A., 2004; p. 302
2. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Inventario nacional de emisiones de gases de efecto invernadero: Informe resumen. Edición 1990-2020.
3. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC). Guía simplificada del “Informe especial sobre captura y almacenamiento de dióxido de carbono del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático”
4. Lemmon, E. W.; Bell, I. H.; Huber, M. L.; McLinden, M. O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP Version 10.0, 2018
5. Thermodynamic Software VLXE. A complete guide to the VLXE Software Version 2, 2014
6. Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Transporte del CO₂: Estado del Arte, alternativas y retos, 1^a edición.; 2013
7. Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res* 2001, 40 (4), 1244-1260; DOI: [10.1021/ie0003887](https://doi.org/10.1021/ie0003887)
8. Laesecke, A.; Muzny, C. D. Reference Correlation for the Viscosity of Carbon Dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2017, 46. DOI: [10.1063/1.4977429](https://doi.org/10.1063/1.4977429)
9. Rivas, C.; Gimeno, B.; Artal, M.; Blanco, S. T.; Fernández, J. High-pressure speed of sound in pure CO₂ with SO₂ as an impurity using methanol as a doping agent. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2016, 54 (2), 737-751; DOI: [10.1016/j.ijggc.2016.09.014](https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.09.014)
10. Diamantonis, N. I.; Boulougouris, G. C.; Mansoor, E.; Tsangaris, D. M.; Economou, I. G. Evaluation of Cubic, SAFT, and PC-SAFT Equations of State for the Vapor-Liquid Equilibrium Modeling of CO₂ Mixtures with Other Gases. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 3933-3942; DOI: [10.1021/ie303248q](https://doi.org/10.1021/ie303248q)
11. Melendo, A. P.; Berbés, R.; Blanco, S. T.; Fernández, J. Effect of the impurities O₂ or NO present in non-purified flue gas from oxy-fuel combustion processes for carbon capture and storage technology. *Process Safety and Environmental Protection* 2023, 172, 1120-1131; DOI: [10.1016/j.psep.2023.02.086](https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.02.086)
12. Nazeri, M.; Chapoy, A.; Valtz, A.; Coquelet, C.; Tohidi, B. New experimental density data and derived thermophysical properties of carbon dioxide – Sulphur dioxide binary mixture (CO₂ – SO₂) in gas, liquid and supercritical phases from 273 K to 353 K and at pressures up to 42 MPa. *Fluid Phase Equilibria* 2017, 454, 64-67; DOI: [10.1016/j.fluid.2017.09.014](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.09.014)
13. Gimeno, B.; Artal, M.; Velasco, I.; Fernández, J.; Blanco, S. T. Influence of SO₂ on CO₂ Transport by Pipeline for Carbon Capture and Storage Technology: Evaluation of CO₂/SO₂ Cocapture. *Energy Fuels* 2018, 32 (8), 8641-8657; DOI: [10.1021/acs.energyfuels.8b01666](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01666)

14. Gimeno, B.; Artal, M.; Velasco, I.; Blanco, S. T.; Fernández, J. Influence of SO₂ on CO₂ storage for CCS technology: Evaluation of CO₂/SO₂ co-capture. *Appl. Energy* 2017, 206, 172-180; DOI: [10.1016/j.apenergy.2017.08.048](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.048)
15. Coquelet, C.; Valtz, A.; Arpentinier, P. Thermodynamic study of binary and ternary systems containing CO₂+impurities in the context of CO₂ transportation. *Fluid Phase Equilibria* 2014, 382, 205-211; DOI: [10.1016/j.fluid.2014.08.031](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.08.031)
16. Span, R.; Wagner, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1996, 25 (6), p. 1520; DOI: [10.1063/1.555991](https://doi.org/10.1063/1.555991)
17. Rivas, C.; Blanco, S. T.; Fernández, J.; Artal, M.; Velasco, I. Influence of methane and carbon monoxide in the volumetric behaviour of the anthropogenic CO₂: Experimental data and modelling in the critical region. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2013, 18, p. 273; DOI: [10.1016/j.ijggc.2013.07.019](https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.07.019)
18. Plataforma Tecnológica Española del CO₂. Almacenamiento de CO₂: tecnologías, oportunidades y expectativas. 1^a edición.; 2012.