

Captura, transporte y almacenamiento del CO₂ (CCS) para la reducción de gases de efecto invernadero: efecto de las impurezas O₂ y Ar en el transporte, inyección y almacenamiento del CO₂ antropogénico

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN QUIMICA

Autora: Victoria Gonzalo Quílez

Director: Javier Fernández López

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Física

Curso 2017/2018

Resumen

La Tecnología de Captura y Almacenamiento de Dióxido de Carbono (CCS) es considerada una de las más importantes para la reducción de las emisiones de CO₂ en industria y producción de energía, y consta de tres etapas: captura de CO₂, transporte e inyección y almacenamiento en yacimientos geológicos. El estudio de las propiedades físico-químicas del fluido con el que se va a trabajar, cuya presencia y cantidad de impurezas puede variar, es imprescindible, puesto que estas influyen en el diseño y operación de cada etapa. En este trabajo se desarrolla el estudio para la Tecnología CCS de una corriente de CO₂ con impurezas de O₂ y Ar (gases no condensables), siendo esta una mezcla ternaria de la siguiente composición: CO₂ ($x_{CO_2} = 0.9600$) + O₂ ($x_{O_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{Ar} = 0.0200$). Se dividirá en dos bloques principales, que son la etapa de transporte y la etapa de almacenamiento. En el primer bloque se trabaja con la mezcla mencionada a las temperaturas de 263.15, 273.15, 293.15 y 304.21K en un rango de presiones de entre 0.2 y 20MPa, obteniéndose los valores de densidad y viscosidad. A partir de estos datos se procederá a la determinación de varios parámetros relacionados (presión operacional mínima, caída de presión y de densidad a lo largo de la tubería y diámetro interno de la tubería). En la etapa de almacenamiento se evaluarán, a las temperaturas de 304.21, 313.1, 333.15, 353.15, 373.15K y entre 0 y 30MPa, los parámetros: capacidad del reservorio, flotabilidad normalizada en acuíferos salinos, velocidad de ascenso normalizada en acuíferos salinos y flujo de permeación.

Abstract

Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS) is considered one of the most important technologies regarding the reduction of CO₂ in industry, and it consists of three steps: CO₂ capture, its transport and its injection and storage in geological deposits. The study of the physical and chemical properties of the fluid that is worked with, which presence and amount of impurities may vary, is crucial since they influence the design and operation of each step. In this essay the studies on a CO₂ stream containing O₂ and Ar (non-condensable gases) impurities for CCS Technology is carried out. Said stream constitutes a ternary mixture, which composition is as follows: CO₂ ($x_{CO_2} = 0.9600$) + O₂ ($x_{O_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{Ar} = 0.0200$). This essay will be divided into two sections, which are the transport step and the storage step. The transport section will contain the aforementioned mixture, at temperatures of 263.15, 273.15, 293.15 and 304.21 K in a pressure range between 0.2 and 20MPa, obtaining values for density and viscosity. Using these values, several parameters related to CO₂ transport will be calculated, such as minimum operational pressure, pressure and density drops along the pipeline and inner diameter of the pipeline. In the storage section the parameters: storage capacity, normalised buoyancy in saline aquifers, normalised rising velocity in saline aquifers and permeation flux will be determined at the temperatures of 304.21, 313.15, 333.15, 353.15 and 373.15K between 0 and 30MPa.

Índice

Resumen.....	i
Abstract	i
1. Introducción	1
2. Objetivos y planteamiento.....	2
3. Resultados	4
4. Discusión	7
4.1. Etapa de transporte	7
4.1.1. Presión operacional mínima.....	7
4.1.2. Caída de presión con la distancia	8
4.1.4. Diámetro interno de tubería	9
4.2. Etapa de almacenamiento e inyección	11
4.2.1. Capacidad de almacenamiento normalizada	12
4.2.2. Flotabilidad normalizada en acuíferos salinos	13
4.2.3. Velocidad de ascenso normalizada en acuíferos salinos	14
4.2.4. Flujo de permeación.....	16
5. Conclusiones.....	18
6. Bibliografía	- 1 -
Anexo	I

1. Introducción

La Tecnología de Captura y Almacenamiento de Dióxido de Carbono (CCS) es considerada una de las más importantes y eficaces para la reducción de las emisiones de CO₂ producidas por el uso de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) con diversas finalidades, paliándose los efectos del cambio climático a medio plazo.

Este trabajo se centra en el estudio del CO₂ antropogénico, que es aquel producido por la actividad humana. Se trata de un gas de efecto invernadero cuya concentración en la atmósfera ha incrementado en hasta un 30% en apenas 50 años, debido fundamentalmente a la quema de combustibles fósiles y a la deforestación, siendo sobre todo China y EEUU los grandes productores de CO₂ ^[1].

La finalidad de esta tecnología es evitar en la medida de lo posible la emisión de CO₂ antropogénico a la atmósfera por parte de los sectores que lo generan. Esta emisión daría lugar a un aumento en la proporción de este gas en la atmósfera y, con ello, la contribución del mismo al calentamiento global.

Según datos de la Agencia Internacional de Energía (IEA), la Tecnología CCS podría contribuir hasta un 13% ^[2] a la reducción de las emisiones necesaria para el cumplimiento del Acuerdo de París ^[3], que limita a 2°C el aumento de temperatura, con respecto a los niveles preindustriales, en 2050. Esto equivaldría a la captura de unos 6.000 millones de toneladas de CO₂ por año en 2050 ^[4].

La tecnología CCS consta de tres etapas ^[2]:

- **Captura del CO₂ antropogénico** en las instalaciones que lo generan. Incluye el acondicionamiento del gas mediante deshidratación, separación de gases no condensables y/o licuefacción, y compresión/bombeo. Existen tres tecnologías de captura.

1. **Post-combustión**, que consiste en separar el CO₂ del gas de combustión mediante procesos de adsorción/desorción y/o membranas.
2. **Pre-combustión**, en la que se transforma el combustible en CO₂ e H₂.
3. **Oxi-combustión**, en la que se usa oxígeno de gran pureza como comburente.

- **Transporte del CO₂ capturado y comprimido**, a través de tuberías principalmente, en fase densa (líquida o supercrítica).

- **Inyección y almacenamiento en depósitos geológicos** como campos empobrecidos de gas y petróleo, formaciones salinas profundas o vetas profundas de carbón no explotables. Estas formaciones deberán estar recubiertas de capas impermeables no porosas que eviten la fuga del CO₂ una vez haya sido inyectado. Si se inyecta en campos agotados de gas o petróleo se puede aumentar el grado de recuperación de sus reservas (*Enhanced Oil Recovery*, EOR).

La presencia de impurezas afecta de forma importante a las propiedades químico-físicas de la corriente de CO₂ y, por tanto, al diseño y operación de las distintas etapas de la Tecnología CCS. Sin embargo, el trabajo con corrientes impuras de CO₂ es algo cotidiano ya que no se procede a la alta purificación de la corriente de gas ya que, aunque sea técnicamente posible, no resulta económicamente viable. La cantidad de las impurezas deberá ser lo suficientemente pequeña como para permitir la manipulación del fluido sin que se puedan dar problemas de seguridad como fugas o corrosiones. Es preciso conocer la composición y propiedades de la corriente con la que se trabaja, puesto que el comportamiento termodinámico de ésta determinará el diseño, operación y regulación de las etapas del proceso e instalaciones. Las impurezas más comunes son N₂, H₂, O₂, Ar, SO₂, NO_x, CO y agua, y metanol ^[5], pudiendo provenir estas del combustible original o de alguna de las etapas de acondicionamiento o del mantenimiento de las instalaciones.

2. Objetivos y planteamiento

Este trabajo toma como objetivo el estudio del comportamiento de una mezcla ternaria de CO₂, O₂ y Ar de composición: CO₂ ($x_{CO_2} = 0.9600$) + O₂ ($x_{O_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{Ar} = 0.0200$), con respecto al CO₂, el cual se tomará como referencia, para el cálculo de parámetros técnicos operacionales de interés relacionados con las distintas etapas de transporte, inyección y almacenamiento involucradas en la Tecnología CCS, pudiéndose observar así el efecto que tienen dichas impurezas. La mezcla utilizada cuenta con la concentración máxima para impurezas no condensables recomendada por el proyecto ENCAP ^[6]. Las condiciones de presión y temperatura utilizadas para cada etapa son las esperadas en el transporte por tubería y en yacimientos reales debido al gradiente geotérmico de la Tierra (30°C/km) y de presión conforme se profundiza en la corteza terrestre.

- Para el **transporte** se estudiará una serie de parámetros relacionados: presión operacional mínima, caída de presión y de densidad a lo largo de la tubería y diámetro interno de la tubería. Para ello se trabajará con la fase condensada, puesto que es la forma más eficiente, económica y segura de transportar la mezcla. Para evitar posibles daños a las instalaciones debido a un flujo bifásico por la formación de burbujas, se precisa el estudio de las condiciones de trabajo necesarias, para conocer en que rango de presión y temperatura la mezcla esta condensada. Se estudiará el comportamiento de la mezcla respecto al CO₂ puro en un rango de presiones y temperaturas de interés para la etapa de transporte en la Tecnología CCS, siendo estos valores entre los 263.15 y 304.21K de temperatura y 0 y 20MPa de presión.

- Para la **inyección y almacenamiento** se obtendrá la capacidad de almacenamiento, flotabilidad normalizada en acuíferos salinos, velocidad de ascenso normalizada en acuíferos salinos y flujo de permeación. Esto se realiza a temperaturas mayores, que son las que más se corresponderían con el interior de yacimientos geológicos reales, dentro de los que se encuentran yacimientos de petróleo previamente explotados o acuíferos salinos. El rango de temperatura y presión utilizados es aquel de interés para las etapas de inyección y

almacenamiento en la Tecnología CCS. Los rangos de temperatura y presión son de 304.21 a 373.15K, y de 0 a 30MPa, respectivamente.

Para proceder al estudio, se trabajará con datos de densidad (ρ), viscosidad (η) y equilibrio liquido-vapor (ELV) para el CO₂ puro y la mezcla ternaria, siendo estos datos las presiones de burbuja y de rocío de la mezcla, $p_{\text{rocío}}$ y p_{burbuja} , la presión de saturación del CO₂ puro, $p_{\text{saturación}}$, y densidades de las fases líquida y vapor en el equilibrio, ρ_L y ρ_V . Estos datos utilizados se obtendrán utilizando el programa REFPROP 9.0 [7].

De acuerdo con los datos de IEAGHG [6], se tiene que las impurezas no condensables, como lo son el O₂ o el Ar, tienen principalmente efectos físicos, es decir, efectos sobre propiedades de la mezcla, como la densidad y viscosidad, afectando a parámetros de transporte, inyección y almacenamiento como los que se estudian en este trabajo. De tenerse especies fácilmente oxidables, ya sea en los materiales utilizados, las rocas sobre las que se va a inyectar, o por la presencia de alguna especie en las inmediaciones, se podría dar su reacción con el O₂ de la mezcla. El efecto químico de estas no se tendrá en cuenta, estudiándose solo el efecto que tienen en el comportamiento termodinámico e hidrodinámico del fluido estudiado, es decir, como difiere el comportamiento de la mezcla ternaria estudiada con respecto del que tiene el CO₂ puro, viéndose así el efecto que tienen las impurezas sobre el mismo.

3. Resultados

Se procede a la obtención de los datos de densidad, viscosidad y ELV utilizando el programa REFPROP 9.0, el cual utiliza la ecuación de estado (EoS) GERG [8] para su cálculo. Se obtienen las isothermas $p\rho T$ y $p\eta T$ para la mezcla CO_2 ($x_{\text{CO}_2} = 0.9600$) + O_2 ($x_{\text{O}_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{\text{Ar}} = 0.0200$) a las temperaturas de 263.15, 273.15, 293.15, 304.21, 313.15, 333.15 y 353.15K, y presiones de 0 a 30MPa, representándolas gráficamente (Figuras 1 y 2). En las mismas gráficas se muestran las densidades y viscosidades del CO_2 puro.

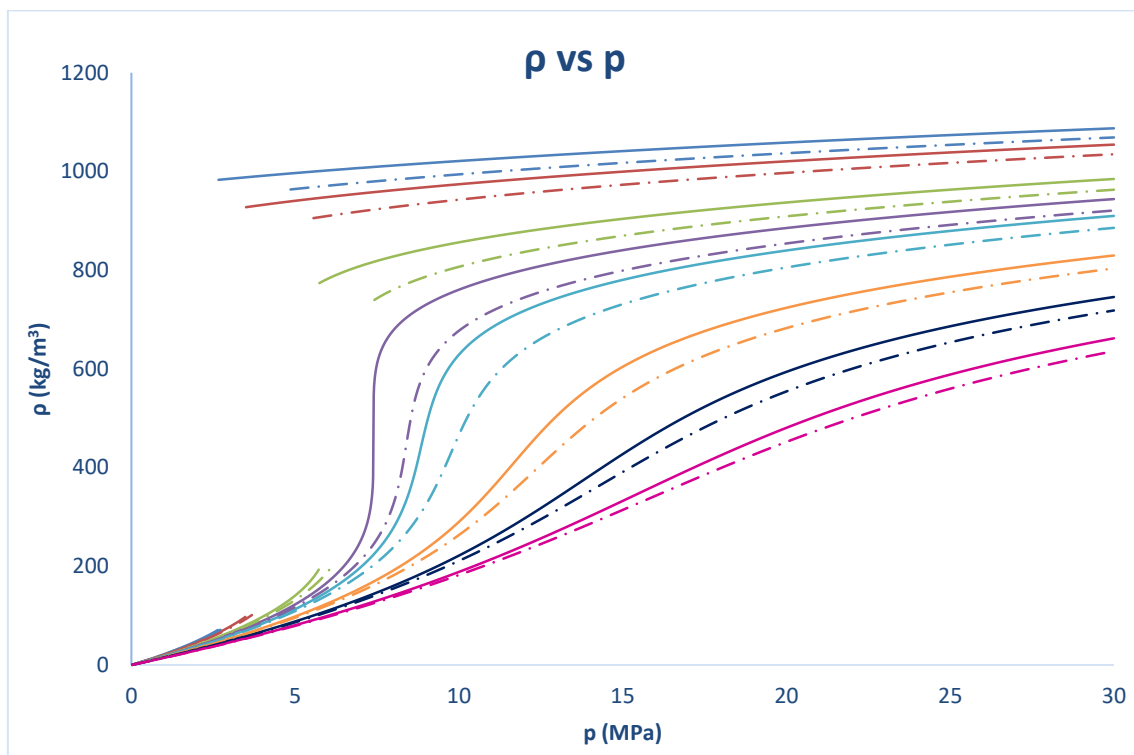


Figura 1. Datos de REFPROP obtenidos para las distintas densidades, $\rho(\text{kg/m}^3)$, a las temperaturas de 263.15 (azul), 273.15 (rojo), 293.15 (verde), 304.21 (morado), 313.15 (azul claro), 333.15 (naranja), 353.15 (azul oscuro) y 373.15K (fucsia) para el CO_2 y la mezcla CO_2 ($x_{\text{CO}_2} = 0.9600$) + O_2 ($x_{\text{O}_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{\text{Ar}} = 0.0200$) estudiada. Las líneas solidas se corresponden con los valores obtenidos para el CO_2 y las punteadas con la mezcla estudiada.

En esta grafica puede verse que la densidad aumenta con la presión y disminuye con la temperatura. Para las temperaturas de 263.15, 273.15 y 293.15K, además, se tiene una discontinuidad que se corresponde con la formación de un régimen bifásico cuyos límites son la línea del ELV. Si se compara la mezcla estudiada con respecto al CO_2 puro se observa que las impurezas provocan una disminución de la densidad para todo rango de presiones y temperaturas. Esto concuerda con lo esperado, puesto que se está trabajando con una mezcla que contiene un 4% impurezas no condensables, las cuales tienen una mayor presión de vapor que el CO_2 , teniéndose así un valor inferior para densidad de la mezcla.

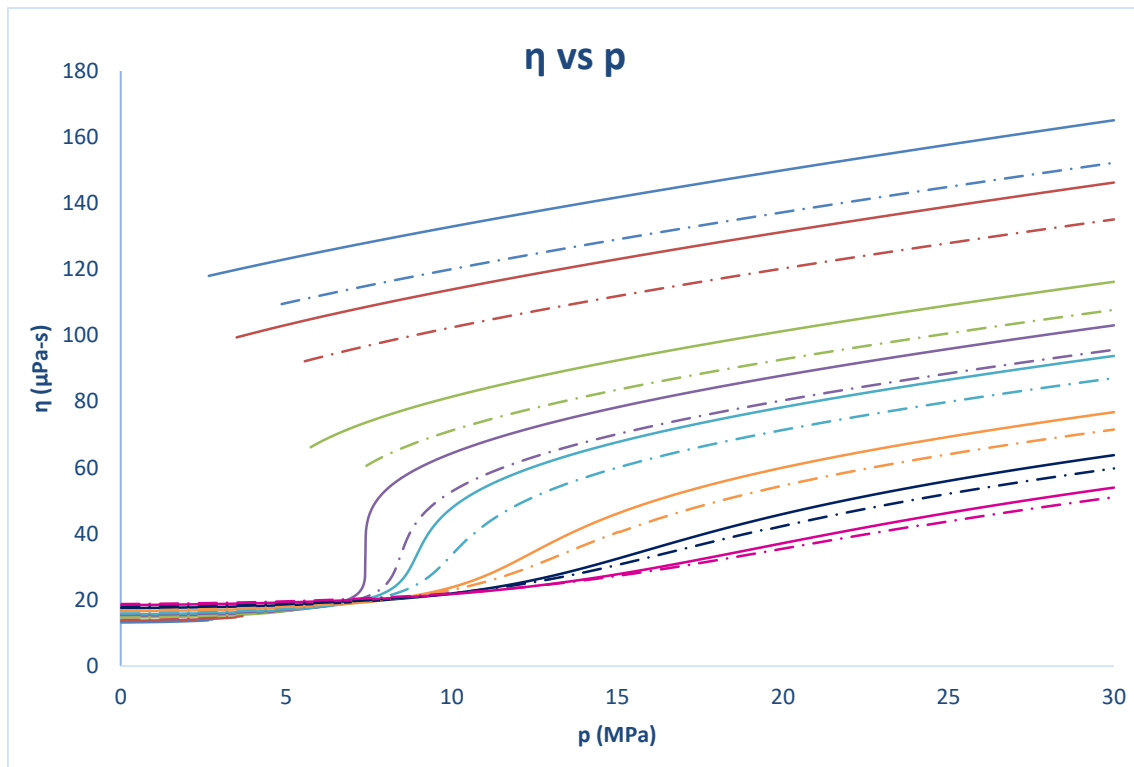


Figura 2. Datos de REFPROP obtenidos para las distintas viscosidades, η ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$), a las temperaturas de 263.15 (azul), 273.15 (rojo), 293.15 (verde), 304.21 (morado), 313.15 (azul claro), 333.15 (naranja), 353.15 (azul oscuro) y 373.15K (fucsia) para el CO_2 y la mezcla CO_2 ($x_{\text{CO}_2} = 0.9600$) + O_2 ($x_{\text{O}_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{\text{Ar}} = 0.0200$) estudiada. Las líneas solidas se corresponden con los valores obtenidos para el CO_2 y las punteadas con la mezcla estudiada.

Para la variación de viscosidad se ven dos comportamientos distintos, según se tome el tramo anterior o posterior al ELV o al punto de inflexión de la curva. En el tramo anterior (presiones bajas, fase gas) se tiene que la viscosidad es mayor para las temperaturas más altas, siendo mayor en el caso de la mezcla que en el del CO_2 puro. En el tramo posterior (presiones altas, fase densa) se tiene que el comportamiento es el opuesto: la viscosidad es mayor a menores temperaturas y para el CO_2 puro.

En ambas graficas se puede observar una discontinuidad en todas las curvas por debajo de los respectivos puntos críticos ($T_c=304.21\text{K}$ para el CO_2 puro y $T_c=300.34\text{K}$ para la mezcla), la cual se corresponde con la curva del ELV, cuyos valores se presentan en las Tablas 1 y 2.

<i>CO₂ puro</i>			
T (K)	$p_{\text{saturation}}$ (MPa)	ρ_l (kg/m^3)	ρ_v (kg/m^3)
263.15	2.6487	982.93	71.185
273.15	3.4851	927.43	97.647
293.15	5.7291	773.39	194.20

Tabla 1. ELV para el CO_2 .

$CO_2(x_{CO_2} = 0.9600) + O_2(x_{O_2} = 0.0200) + Ar(x_{Ar} = 0.0200)$				
T (K)	p_{rocio} (MPa)	p_{burbuja} (MPa)	ρ_L (kg/m ³)	ρ_V (kg/m ³)
263.15	4.8488	2.7974	963.41	74.111
273.15	5.5439	3.6972	905.23	101.95
293.15	7.4036	6.1841	738.89	205.46

Tabla 2. ELV para la mezcla CO_2 ($x_{CO_2} = 0.9600$) + O_2 ($x_{O_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{Ar} = 0.0200$) estudiada.

Tanto para el CO_2 puro como para la mezcla se tiene un límite inferior y uno superior, los cuales se corresponden con la presión de saturación en el caso del CO_2 puro y las presiones de rocío o de burbuja para la mezcla según se tenga la formación de la primera gota de líquido en el seno de mezcla en estado gaseoso o la de la primera burbuja de gas en el seno de la mezcla en estado líquido.

Para las temperaturas por encima de las respectivas temperaturas críticas, cada isoterma es continua, presentando menor pendiente a medida que aumenta la temperatura. Basándose en estos datos se puede decir que las impurezas modifican las propiedades de la mezcla haciendo que se alcancen los puntos de rocío y de burbuja a presiones superiores que para el CO_2 puro. La densidad de la fase vapor en equilibrio es superior para la mezcla que para el CO_2 puro, mientras que en la fase líquida es inferior.

4. Discusión

Utilizando los valores de densidad y viscosidad calculados con el programa REFPROP 9.0 que se muestran en el apartado anterior, se van a calcular varios parámetros técnicos relacionados con las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la Tecnología CCS: presión operacional mínima, caída de presión y densidad con la distancia y diámetro de tubería para la etapa de transporte, y la capacidad de almacenamiento, flotabilidad normalizada en acuíferos salinos, velocidad de ascenso normalizada en acuíferos salinos y flujo de permeación para las etapas de inyección y almacenamiento. Estos cálculos se realizan utilizando para ello las ecuaciones que vienen recogidas en el Anexo.

4.1. Etapa de transporte

Como se ha indicado anteriormente, en este apartado se procede al cálculo de propiedades relacionadas con la etapa de transporte, en condiciones de presión y temperatura aplicables para la misma. Esto se corresponde con el trabajo con el CO₂ puro y la mezcla a presiones por encima de los 7MPa (que se corresponden con la fase condensada de la corriente de fluido, tal y como puede observarse Figuras 1 y 2) hasta 20MPa, y a las temperaturas de 263.15, 273.15, 293.15 y 304.21K. Los parámetros fueron calculados utilizando las ecuaciones contenidas en la Tabla T1 del Anexo.

4.1.1. Presión operacional mínima

Es preciso transportar el fluido en fase densa o supercrítica para mantener el régimen monofásico, lo que permite tener homogeneidad en las propiedades del mismo. Esto implica el trabajo en por encima de un determinado valor de presión, la cual se conoce como presión operacional mínima. El interés en mantener una única fase radica no solo en un transporte más eficiente, sino en evitar el daño a las instalaciones por la presencia de burbujas o turbulencias.

La presencia de impurezas puede afectar de dos maneras, bien aumentando la presión mínima necesaria para poder transportar el fluido, bien disminuyéndola. El primer caso se corresponde con la presencia de impurezas no condensables, que tienen una presión de burbuja mayor que la presión de saturación del CO₂ puro, mientras que el segundo caso se corresponde con impurezas condensables, que tienen menor presión de burbuja que la de saturación del CO₂ puro.

Se puede concluir que la presión mínima operacional en cada caso debe ser superior en todo momento a la presión de burbuja del fluido, por lo que la mezcla estudiada exige presiones operacionales mínimas superiores a las del CO₂ puro (Tablas 1 y 2) lo cual perjudica a la etapa de transporte.

4.1.2. Caída de presión con la distancia

La presión y, en consecuencia, la densidad del fluido disminuye conforme aumenta la longitud recorrida a través de la tubería. El hecho de que la presión no se mantenga constante a lo largo de todo el recorrido a través de tuberías hace imprescindible su recompresión para evitar la formación de un régimen bifásico que pueda ocasionar daños a las instalaciones. Es por ello que se procede a determinar esta caída de presión, lo cual facilitará el cálculo de la distancia a la que será preciso colocar estaciones recompresoras. La evaluación de este efecto se lleva a cabo considerando una tubería de características intermedias a los valores que se han podido encontrar en la bibliografía: Diámetro, $D = 0.508m$; flujo másico, $m = 317 \frac{kg}{s}$; factor de rugosidad $e = 4.60 \cdot 10^{-5}m$ y presión inicial $p_{in} = 20MPa$. Las ecuaciones utilizadas para su cálculo son las descritas en el Anexo (Ecuaciones E1 a E4).

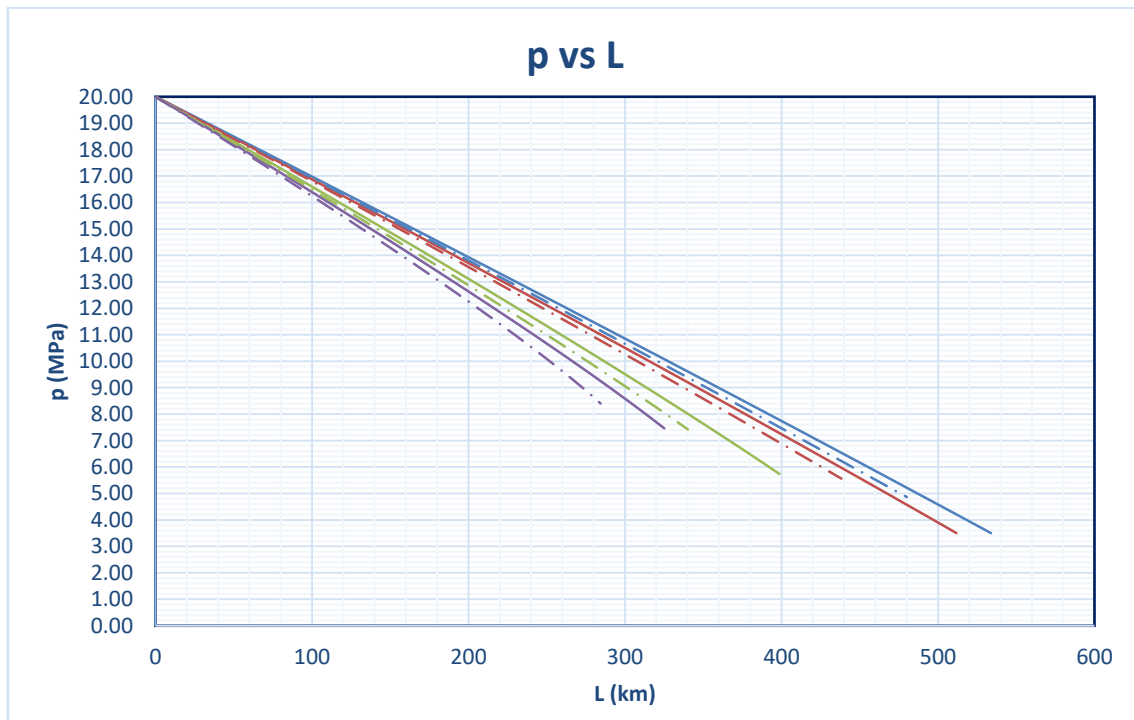


Figura 3. Caída de presión a en función de la longitud recorrida a las distintas temperaturas para la mezcla CO_2 ($x_{CO_2} = 0.9600$) + O_2 ($x_{O_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{Ar} = 0.0200$) a las temperaturas de 263.15 (azul), 273.15 (rojo), 293.15 (verde) y 304.21K (morado). Las líneas solidas se corresponden con los valores obtenidos para el CO_2 y las punteadas con la mezcla estudiada.

La representación de la presión con la longitud indica una caída lenta y progresiva de la misma conforme se aumenta la longitud recorrida, siendo esta caída ligeramente más pronunciada en el caso de la mezcla que en el del CO_2 puro. La presencia de impurezas no condensables en definitiva se traduce en una mayor pérdida de presión respecto al CO_2 puro, lo que dificulta el transporte de la mezcla respecto a la referencia. En cuanto a la temperatura, se tiene que conforme esta disminuye menor será la caída de presión y la diferencias entre la mezcla estudiada y la referencia, facilitando el transporte a través de las tuberías.

4.1.3. Caída de densidad con la distancia

Semejante al caso anterior se puede obtener la variación de la densidad con la distancia a partir de los datos de presión con el fin de seleccionar la distancia a la cual se colocarán las estaciones recompresoras. Utilizando los mismos parámetros de tubería que para la caída de presión, se obtiene la siguiente gráfica.

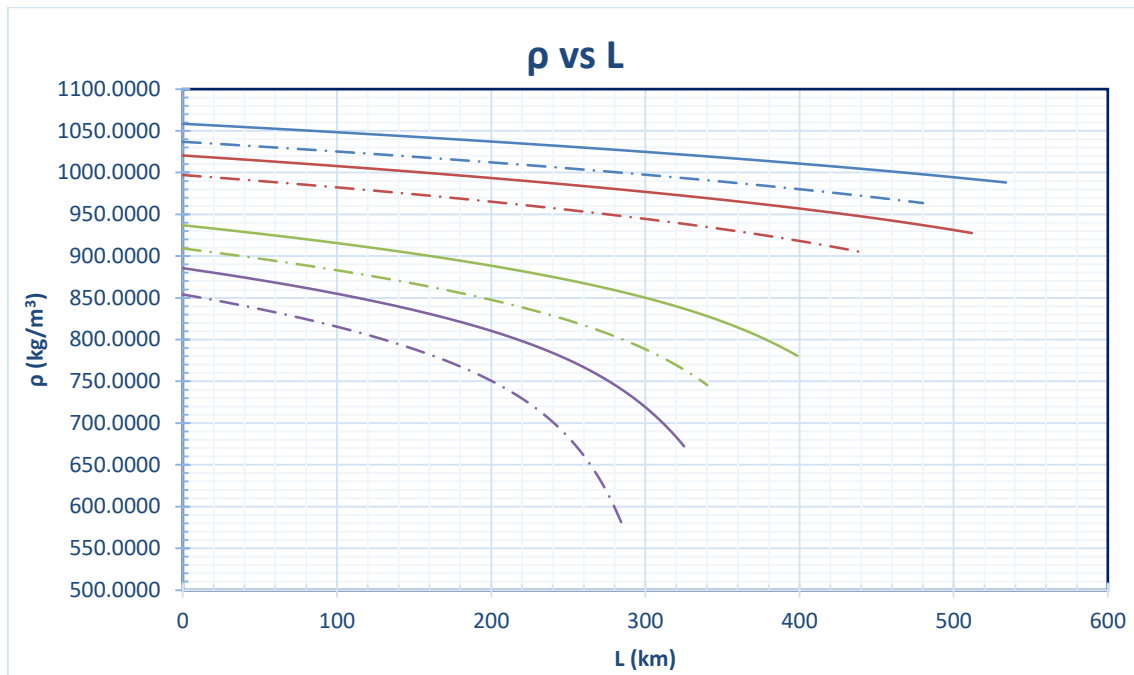


Figura 4. Disminución de la densidad en función de la longitud recorrida a las distintas temperaturas para la mezcla CO₂ ($x_{CO_2} = 0.9600$) + O₂ ($x_{O_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{Ar} = 0.0200$) a las temperaturas de 263.15 (azul), 273.15 (rojo), 293.15 (verde) y 304.21K (morado). Las líneas solidas se corresponden con los valores obtenidos para el CO₂ y las punteadas con la mezcla estudiada.

La grafica de densidad frente a longitud indica nuevamente una disminución progresiva con la longitud, siendo mayor para la mezcla que la referencia, de forma análoga a la presión, lo cual vuelve a implicar una mayor dificultad para el transporte de la mezcla estudiada respecto al CO₂.

4.1.4. Diámetro interno de tubería

El diámetro de la tubería con la que se trabaje es también un parámetro de interés, puesto que son parte de la instalación y, en función de su tamaño, se podrá transportar mayor o menor cantidad de fluido en el régimen que pueda establecerse. Es por esto que se procede al cálculo iterativo de los diámetros de tubería con la distancia para las presiones de 8, 14 y 20MPa, con lo que se utilizan valores iniciales de diámetro y capacidad (medida como flujo de masa) a partir de los cuales se calcularán los diámetros en las distintas condiciones, así como la rugosidad de la tubería y la caída de presión en ella ($e = 4.60 \cdot 10^{-5}m$ y $\frac{\Delta P}{L} = 33 \frac{P}{m}$).

Estos valores a partir de los cuales se procede a calcular son valores promedios a los encontrados en la literatura. Las ecuaciones utilizadas para ello son las descritas en el Anexo (ecuaciones E1, E2, E3 y E6).

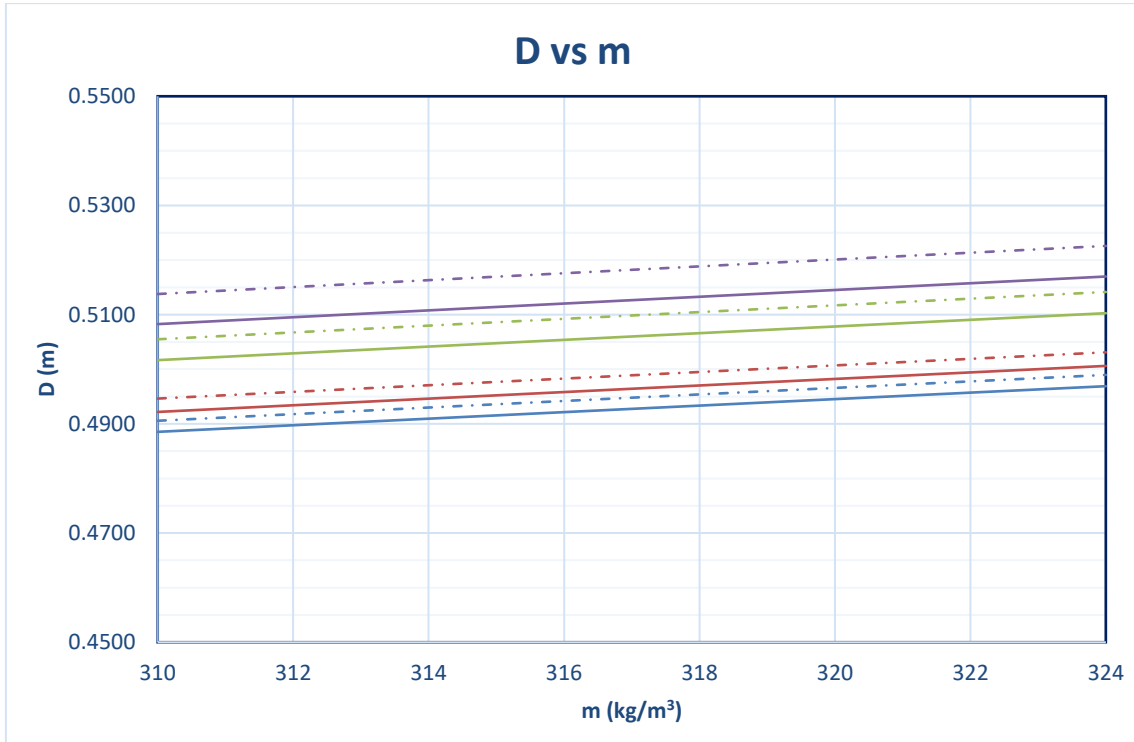


Figura 5. Diámetro de la tubería utilizada para el CO_2 puro (líneas solidas) y la mezcla CO_2 ($x_{\text{CO}_2} = 0.9600$) + O_2 ($x_{\text{O}_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{\text{Ar}} = 0.0200$) (líneas punteadas) para todas las temperaturas a la presión de 14 MPa. En azul se tienen las líneas correspondientes a la 263.15K, en rojo las de 273.15K, en verde la de 293.15K y en morado la de 304.21K.

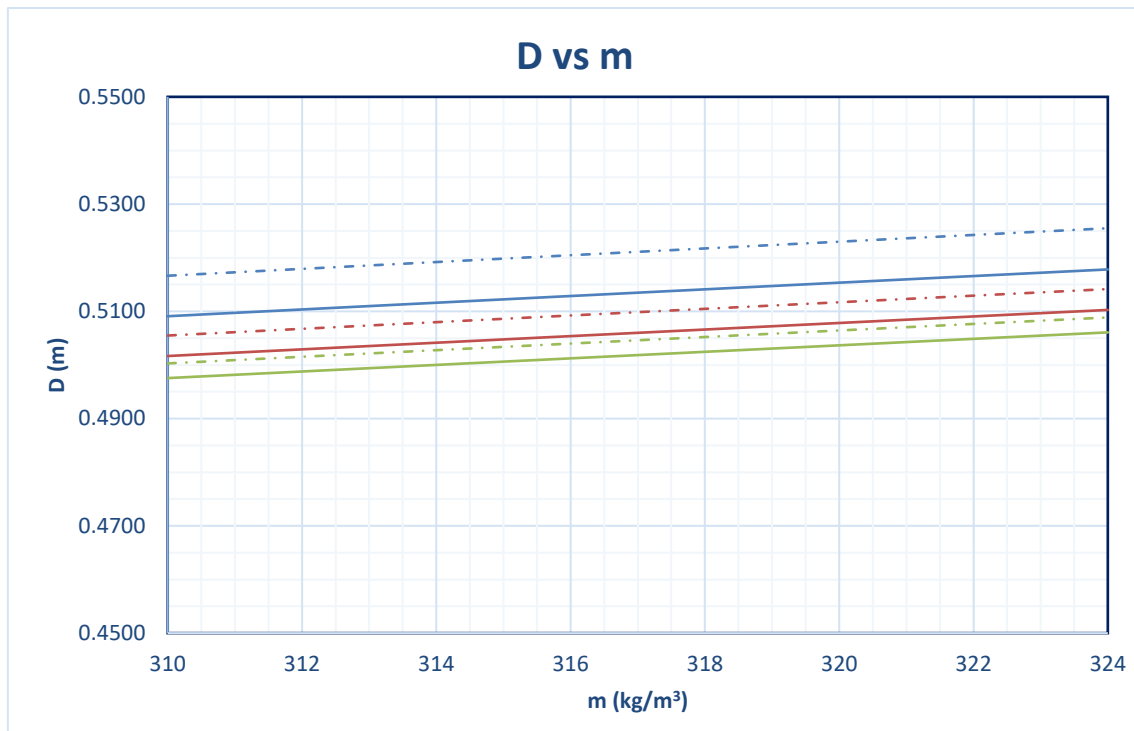


Figura 6. Diámetro de la tubería utilizada para el CO₂ puro (línea sólida) y la mezcla CO₂ ($x_{CO_2} = 0.9600$) + O₂ ($x_{O_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{Ar} = 0.0200$) (línea punteada) para la temperatura de 293.15K. En azul se tienen las líneas correspondientes a la presión de 8MPa, en rojo las de 14MPa y en verde la 20MPa.

Si se observan ambas graficas se tiene que, cuanto mayor es la temperatura, menor es la densidad de la corriente de mezcla, con lo que se precisan diámetros superiores. Además, al ser inferior la densidad de la mezcla que la del CO₂ puro, el diámetro deberá ser mayor para la mezcla que para la sustancia pura en igualdad de condiciones. Esto puede verse en las Figuras 5 y 6, puesto que las líneas que hacen referencia a la mezcla quedan por encima de las del CO₂ puro.

4.2. Etapas de inyección y almacenamiento

Estos parámetros se estudian a partir de los datos de densidad y viscosidad obtenidos. Cuando el reservorio es un acuífero salino los valores de densidades que se consideran para la salmuera son 1025 y 1250 kg/m³, que se corresponden con salmueras muy diluidas y muy concentradas, respectivamente, siendo este el rango de concentraciones que se puede encontrar para las mismas. Estos valores elegidos son los recomendados en la bibliografía [6]. Para esta etapa se procede a la realización de los cálculos con las ecuaciones de la Tabla T2 del Anexo, cuyos parámetros son los que se especifican en cada caso. Para obtener información relevante, suele hacerse en referencia a la corriente de CO₂ pura. En este trabajo se estudia una mezcla de CO₂ con impurezas de O₂ y Ar, con lo que la sustancia que se utilizara de referencia es el CO₂ puro. Su valor depende de la temperatura, presión y cantidad y tipo de impurezas.

4.2.1. Capacidad de almacenamiento normalizada

La capacidad de almacenamiento hace referencia a la cantidad de fluido que puede almacenarse dentro de un determinado reservorio. Un parámetro normalizado, como son los que se tratan en este apartado y en el siguiente, se definen como $\frac{X}{X_0}$, donde X es la propiedad correspondiente a la mezcla y X_0 la correspondiente al CO_2 puro.

Para la mezcla estudiada, $\frac{M}{M_0}$ disminuye con la presión hasta alcanzar un mínimo por la presencia de impurezas no condensables, responsables del decaimiento de la densidad. A partir de dicho valor, vuelve a aumentar hasta aproximadamente estabilizarse. Esto se traduce en una menor cantidad de CO_2 inyectada debido a las impurezas respecto a la que podría inyectarse de estar puro. La grafica que se tiene a continuación recoge los datos calculados a partir de la Ecuación E7 del Anexo.

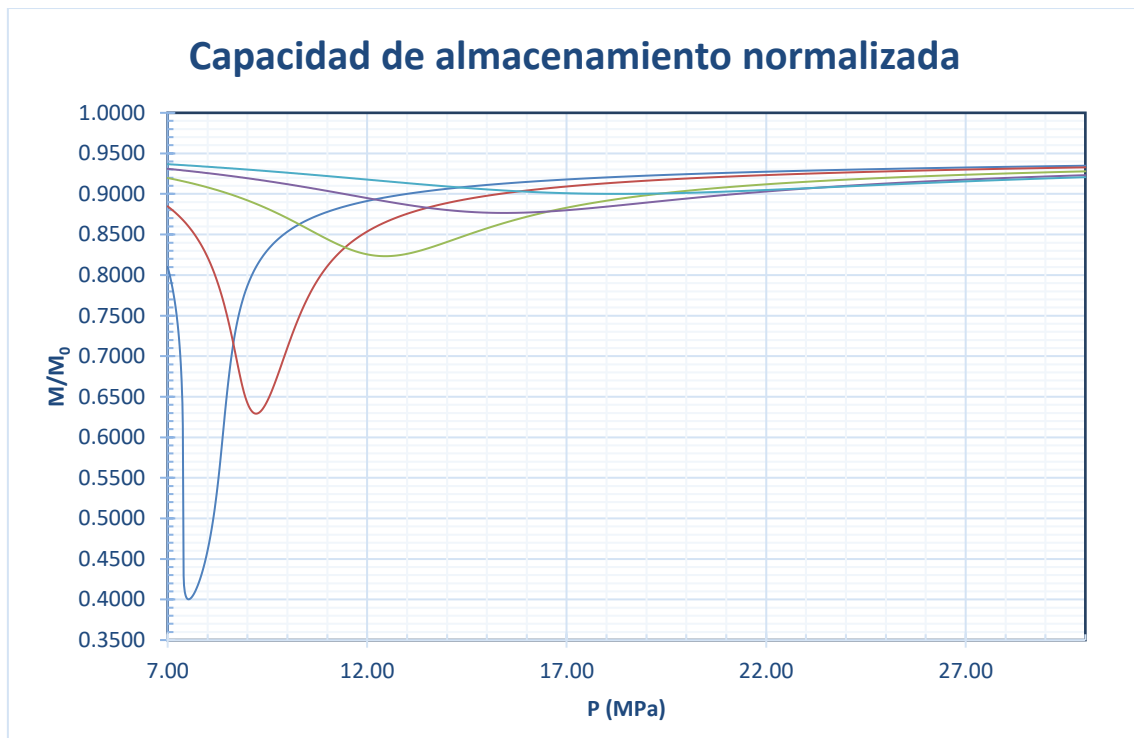


Figura 7. Capacidad de un reservorio para acoger a la mezcla CO_2 ($x_{\text{CO}_2} = 0.9600$) + O_2 ($x_{\text{O}_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{\text{Ar}} = 0.0200$) en función de la presión a las distintas temperaturas estudiadas. Éstas son 304.21 (azul) 313.15 (rojo), 333.15 (verde), 353.15 (morado) y 373.15K (azul claro).

Tal y como puede comprobarse en la Figura 7, si se comparan los resultados obtenidos para las distintas temperaturas se tiene que los mínimos se desplazan y disminuyen conforme aumenta la presión, teniéndose diferencias de hasta un 40%, como se observa a 304.21K. Si el fluido a confinar tuviera la composición estudiada, M se podrá mejorar aumentando la presión de confinamiento, trabajando en sobrepresiones aceptables o a mayor profundidad.

4.2.2. Flotabilidad normalizada en acuíferos salinos

La flotabilidad de una pluma en acuíferos salinos se relaciona con la diferencia entre la densidad del fluido manejado y la de la salmuera presente en el acuífero. En consecuencia, todo aquello que provoque una disminución en la densidad del mismo implicara una mayor flotabilidad con respecto de la del CO₂ puro. Este es el caso con el que se está tratando actualmente, donde se tienen impurezas que disminuyen notablemente la densidad del fluido. Cuanto mayor sea la diferencia entre la densidad de la mezcla que se estudie y la de referencia utilizada, menor será el cociente. También se tiene la influencia de la densidad de la salmuera presente, por lo que se estudian dos valores recomendados en la bibliografía [6], que son 1025 y 1250kg/m³.

Teniendo en cuenta esto, se calculan los valores de flotabilidad normalizada utilizando la Ecuación E8 y se representan respecto a la presión, obteniéndose la gráfica que aparece en la Figura 8.

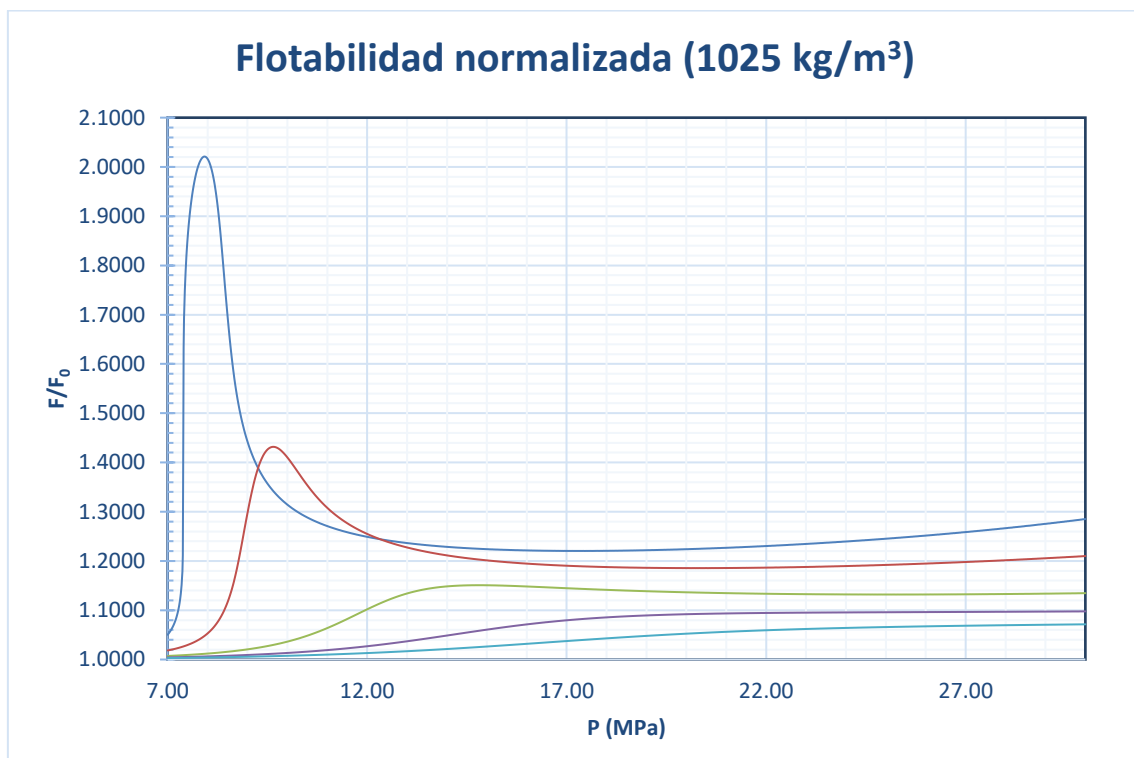


Figura 8. Flotabilidad de una pluma de mezcla CO₂ ($x_{CO_2} = 0.9600$) + O₂ ($x_{O_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{Ar} = 0.0200$) en acuíferos salinos con salmuera de 1025 kg/m³ de densidad en función de la presión para cada temperatura estudiada. Éstas son 304.21 (azul) 313.15 (rojo), 333.15 (verde), 353.15 (morado) y 373.15K (azul claro).

Se puede observar que existe un aumento drástico de la flotabilidad para valores bajos de temperatura, el cual se va haciendo lento y progresivo conforme esta aumenta, es decir, disminuyendo apreciablemente. Esto concuerda con lo esperado, puesto que se está haciendo un estudio de una mezcla con impurezas no condensables que, al disminuir la densidad del fluido estudiado, hacen que este flote más de lo que lo haría el CO₂ puro.

En la Figura 9 se tiene la representación de la flotabilidad normalizada para la salmuera concentrada, calculadas de la misma forma que la diluida.

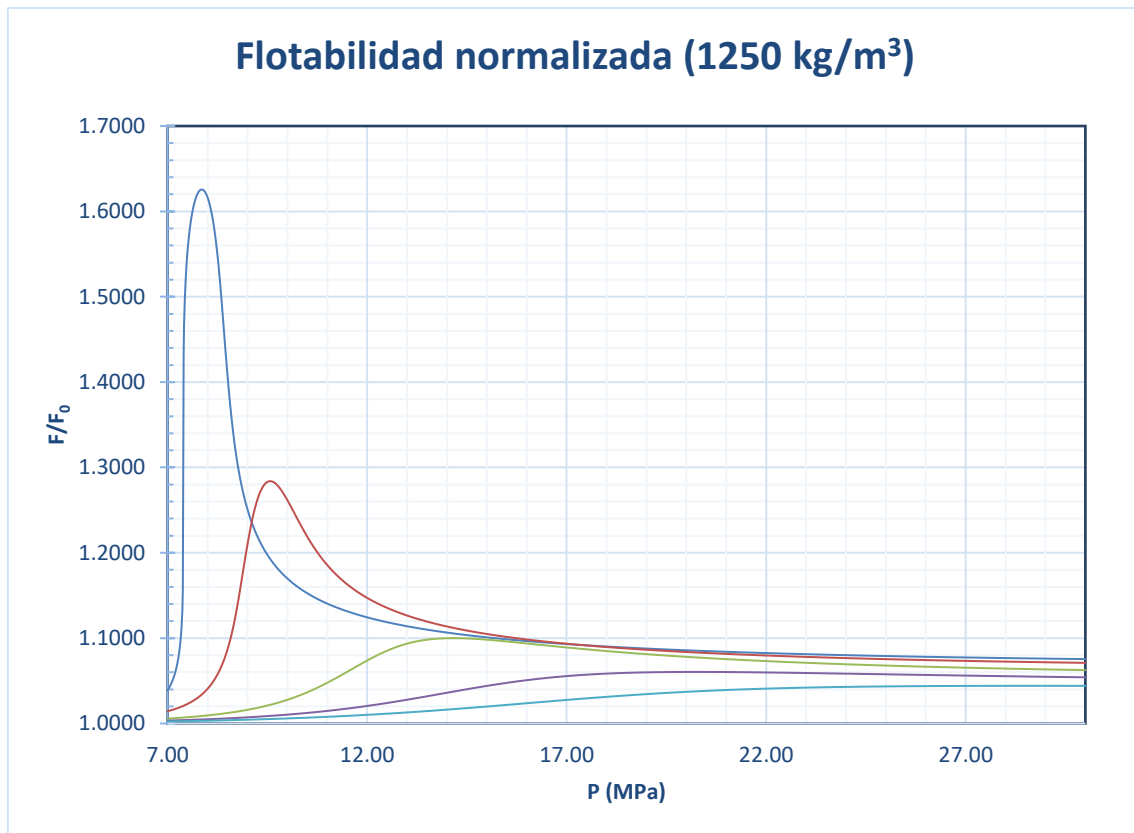


Figura 9. Flotabilidad de una pluma de mezcla CO_2 ($x_{\text{CO}_2} = 0.9600$) + O_2 ($x_{\text{O}_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{\text{Ar}} = 0.0200$) en acuíferos salinos con salmuera de 1025 kg/m^3 de densidad en función de la presión para cada temperatura estudiada. Éstas son 304.21 (azul) 313.15 (rojo), 333.15 (verde), 353.15 (morado) y 373.15K (azul claro).

Si se comparan los valores de flotabilidad a dos densidades de salmuera, se tiene un aumento de la flotabilidad con respecto al CO_2 puro a 304.21K de hasta el 100% para la salmuera diluida y del 62% para la concentrada. Esto es consecuente, puesto que en acuíferos más densos se dificulta el ascenso de la pluma a la superficie lo que conduce a un mayor número de interacciones con la salmuera durante dicho ascenso, lo que disminuye el riesgo de fugas, aumentando la seguridad del almacenamiento.

4.2.3. Velocidad de ascenso normalizada en acuíferos salinos

La velocidad de ascenso normalizada es un parámetro que indica lo que tarda en ascender una pluma de mezcla y la compara con lo que tarda en hacerlo el CO_2 utilizado como referencia. Este parámetro además depende de la flotabilidad del fluido (estudiada en el apartado anterior) y de las densidades y viscosidades del fluido puro y la mezcla. Esto es lo mismo que decir que, nuevamente, se tiene una dependencia de la cantidad y tipo de impurezas presentes en la

mezcla, siendo la variación más marcada que en el caso de la flotabilidad. Cuanto mayor sea $\frac{v}{v_0}$, menor será la interacción entre fluido y salmuera por lo que su retención será menor y, en consecuencia, menor será la seguridad del almacenamiento respecto al CO₂ puro.

En las Figuras 10 y 11 se tienen las curvas obtenidas utilizando los datos de presión, densidad y viscosidad y la Ecuación E9, para la velocidad de ascenso normalizada para ambas salmueras.

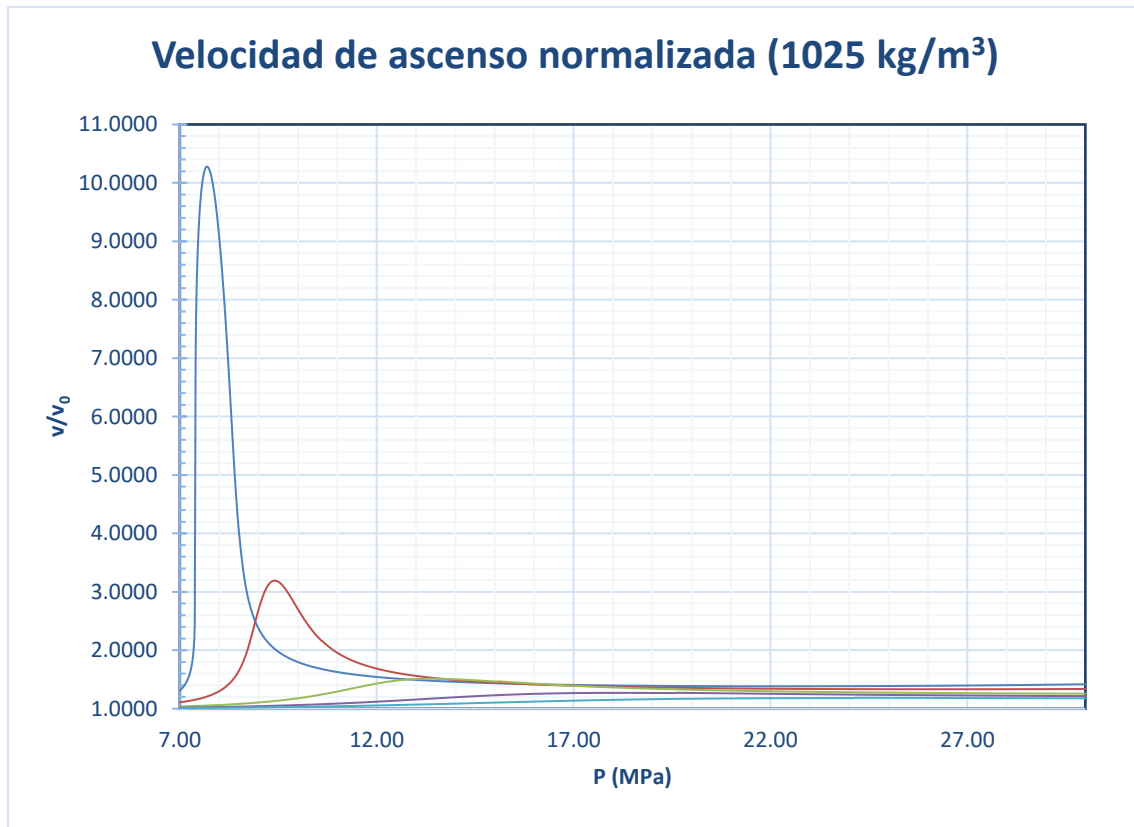


Figura 10. Velocidad de ascenso normalizada en acuíferos salinos para una densidad de salmuera de 1025 kg/m³ para la mezcla CO₂ ($x_{CO_2} = 0.9600$) + O₂ ($x_{O_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{Ar} = 0.0200$) en función de la presión a las distintas temperaturas estudiadas. Éstas son 304.21 (azul) 313.15 (rojo), 333.15 (verde), 353.15 (morado) y 373.15K (azul claro).

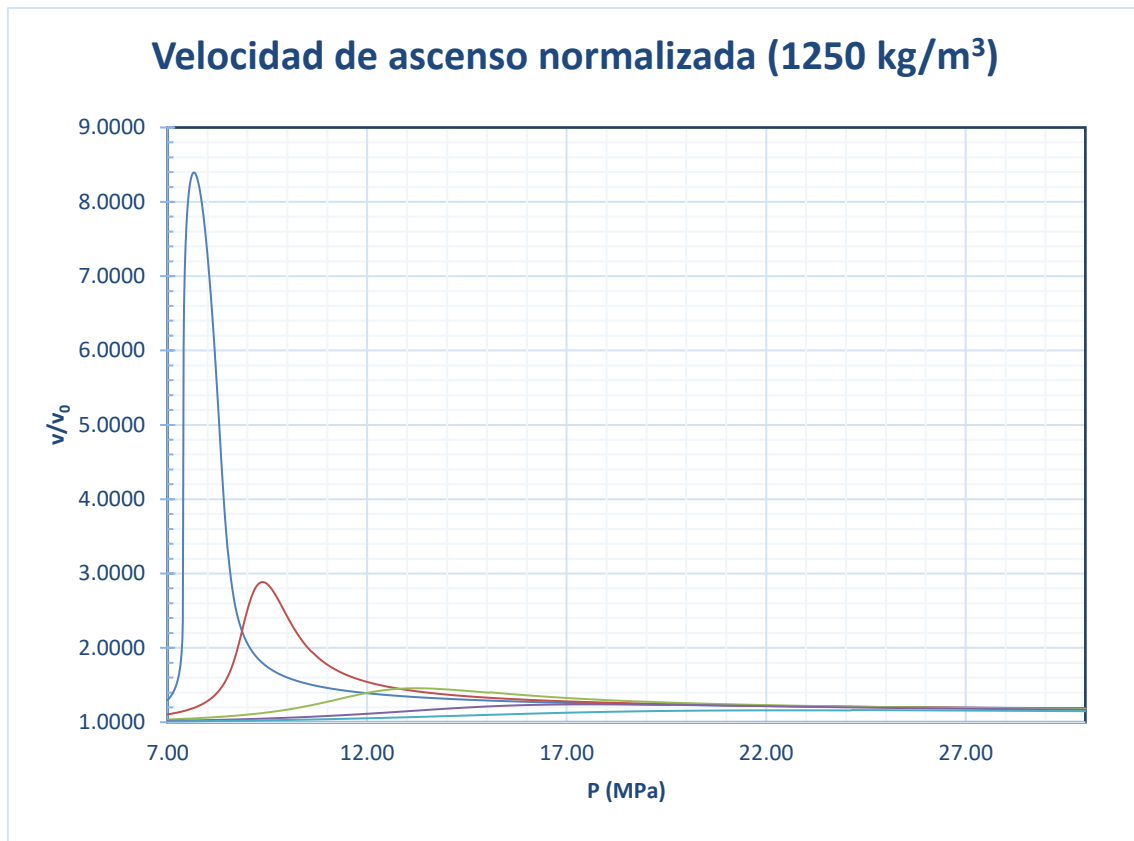


Figura 11. Velocidad de ascenso normalizada en acuíferos salinos de densidad de salmuera 1250 kg/m^3 , para la mezcla CO_2 ($x_{\text{CO}_2} = 0.9600$) + O_2 ($x_{\text{O}_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{\text{Ar}} = 0.0200$) en función de la presión a las distintas temperaturas estudiadas. Éstas son 304.21 (azul) 313.15 (rojo), 333.15 (verde), 353.15 (morado) y 373.15K (azul claro).

Comparando los valores de velocidad de ascenso a ambas densidades de salmuera, se tiene el mismo comportamiento en ambas, pero con importantes diferencias entre los valores medidos, siendo mayor para la salmuera diluida (con un máximo a 10.3) que para la concentrada (con un máximo a 8.4). Esto se explica de forma semejante a la flotabilidad: cuanto más densa es la salmuera, mayor es el número de interacciones entre el fluido confinado y la salmuera y mayor es la seguridad del almacenamiento.

4.2.4. Flujo de permeación

El flujo de permeación es un parámetro que hace referencia a la inyección del fluido en el yacimiento. Depende de la viscosidad y densidad del fluido, permeabilidad de la roca y de la presión, pero debe tenerse en cuenta que los efectos de la densidad y viscosidad pueden contrarrestarse entre sí. Disminuye en menor medida que la capacidad del reservorio por la disminución de densidad y el aumento en la viscosidad de la mezcla y puede ser mayor o menor que la unidad, acercándose a este valor para altas presiones, disminuyendo la influencia de la temperatura.

Por otra parte, como Ar y O₂ con impurezas que disminuyen la densidad, para su inyección será necesario aumentar la presión en el espacio de cabeza de la columna de inyección, con respecto al CO₂ puro, a causa de la disminución de presión hidrostática.

A partir de la Ecuación E10 del Anexo se calculan estos valores y se representan frente a la presión, obteniéndose la gráfica de la Figura 12.

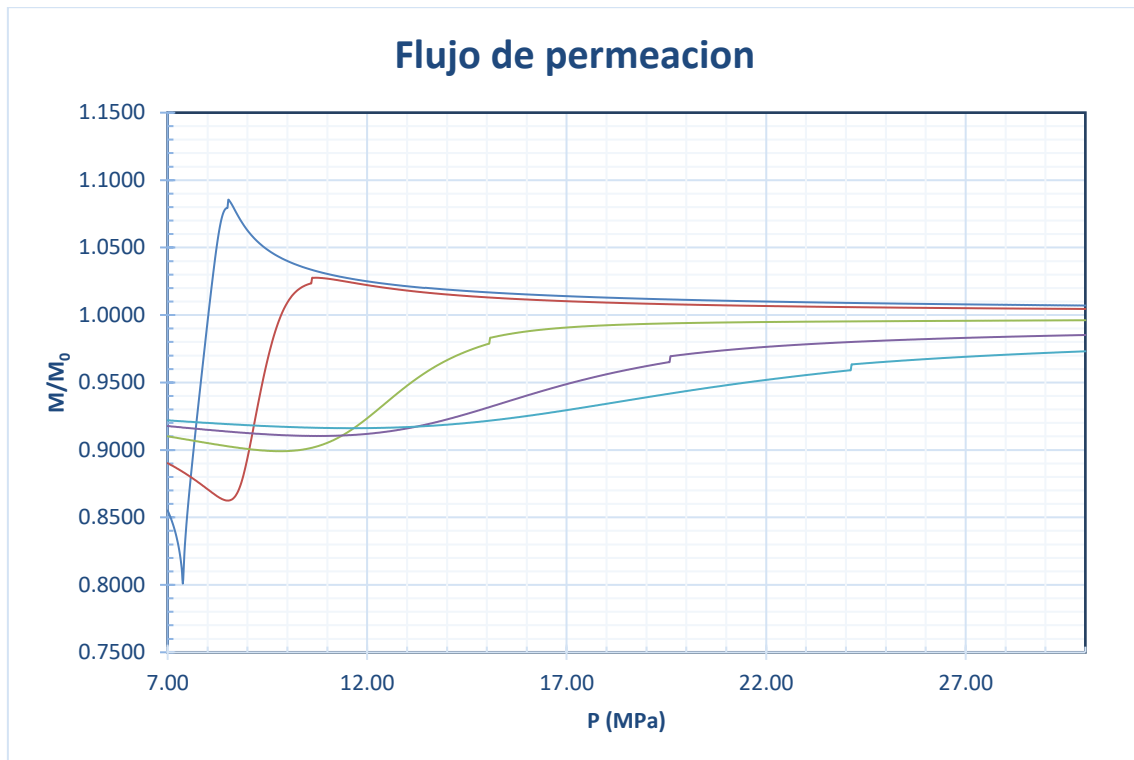


Figura 12. Flujo de permeación en el yacimiento para la mezcla CO₂ ($x_{CO_2} = 0.9600$) + O₂ ($x_{O_2} = 0.0200$) + Ar ($x_{Ar} = 0.0200$) de 1025 kg/m³ de densidad en función de la presión a las distintas temperaturas estudiadas. Éstas son 304.21 (azul) 313.15 (rojo), 333.15 (verde), 353.15 (morado) y 373.15K (azul claro).

Como puede verse en la gráfica, $\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0}$ disminuye inicialmente para aumentar bruscamente a continuación. De la misma forma, se ve que este efecto provocado por las impurezas es más marcado a temperaturas menores, suavizándose la tendencia al aumentar. Esta tendencia puede deberse al distinto comportamiento que hay entre la densidad y la viscosidad del fluido: a valores bajos, donde \dot{M} disminuye bruscamente, se tiene una mayor influencia de la viscosidad que de la densidad. Esta tendencia se invertiría dando lugar al máximo y, al tomar valores más próximos entre sí, se obtiene una disminución paulatina de \dot{M} y una curva más suave. Para temperaturas mayores se tienen menores variaciones en densidad y viscosidad, lo que concuerda con que $\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0}$ depende menos de la presión y temperatura conforme aumenta esta última.

5. Conclusiones

Se lleva a cabo el estudio de una mezcla de CO₂, O₂ y Ar cuya composición es consecuente con las mezclas utilizadas en la tecnología CCS, dentro de condiciones en la que esta es aplicable.

Los datos de densidad, viscosidad y ELV para el CO₂ puro y para la mezcla de CO₂ + O₂ + Ar cuya composición es $x_{CO_2} = 0.9600$, $x_{O_2} = 0.0200$ y $x_{Ar} = 0.0200$ se obtienen utilizando el programa REFPROP 9.0, el cual tiene implementado la ecuación de estado GERG EoS. Los parámetros de las etapas de transporte, inyección y almacenamiento calculados a partir de datos de la mezcla se comparan con los obtenidos para el CO₂ puro en las mismas condiciones. En todos los casos se obtienen desviaciones respecto al CO₂ puro, lo que indica que la presencia de impurezas modifica las propiedades de la corriente de CO₂ y, en consecuencia, su comportamiento, lo que lleva a cambios en los parámetros utilizados en el diseño y operación de las etapas de transporte, inyección y almacenamiento para la Tecnología CCS.

Para la etapa de transporte se estudian los parámetros presión operacional mínima, caída de presión y densidad con la distancia y diámetro de tubería, y como varían con la presencia de Ar y O₂ (impurezas no condensables). Los datos obtenidos reflejan que la presencia de estas impurezas dificulta el transporte por tubería, ya que provocan un aumento en la presión operacional mínima, en la caída de presión y densidad y en el diámetro de tubería para un mismo flujo.

Para la etapa de inyección y almacenamiento se estudia la influencia de las impurezas en los parámetros capacidad de almacenamiento, flotabilidad normalizada en acuíferos salinos, velocidad de ascenso normalizada en acuíferos salinos y flujo de permeación normalizado, en condiciones de presión y temperatura de entre 7 y 30MPa y 304.21 y 373.15K, respectivamente. Se utilizan valores de densidad para la salmuera de 1025 y 1250kg/m³, que se corresponden con salmueras muy diluidas y muy concentradas, correspondiéndose con los límites de concentración que estas pueden tener.

El estudio de la mezcla indica que la presencia de impurezas disminuye la capacidad de almacenamiento en reservorios poco profundos, mientras que tanto la flotabilidad como la velocidad de ascenso normalizadas aumentan considerablemente para los dos valores de salmuera a baja presión y temperatura. El flujo de permeación aumenta a presiones bajas, para luego disminuir a presiones mayores. En conjunto se puede estimar que las condiciones más favorables para el almacenamiento serán por encima de los 333.15K y de los 15MPa, es decir, reservorios profundos puesto que el comportamiento de la mezcla se asemeja más a las del CO₂ puro, haciendo que el proceso sea menos desfavorable. Por el contrario, la inyección de la mezcla esta favorecida con respecto al CO₂ puro a presiones y temperaturas bajas, aunque en almacenamientos profundos la presencia de las impurezas estudiadas perjudica poco a esta etapa.

6. Bibliografía

[1] International Energy Agency (IEA), CO₂ Emissions from Fuel Combustion, 2018.

<https://www.iea.org/statistics/co2emissions/>

[2] Global CCS Institute, What is CCS?, 2015

<http://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/191088/fact%20sheet%20what%20is%20ccs.pdf>

[3] European Commission, Paris Agreement (2015).

https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_en

[4] International Energy Agency (IEA), Carbon Capture and Storage, 2018.

<https://www.iea.org/topics/carbon-capture-and-storage/>

[5] IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG), Global CCS Institute, *Effects of impurities on geological Storage of CO₂*, Informe: 2011/04, Junio 2011. Versión PDF (online):

<http://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/99971/development-global-co2-pipeline-infrastructure.pdf>

[6] ENCAP Project.

https://cordis.europa.eu/project/rcn/73993_en.html

[7] Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O. Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP). NIST Standard reference Database 23, Version 9.0. Thermophysical Properties Division. Copyright 2010.

[8] Kunz O, Klimeck R, Wagner W, Jaeschke M. The GERG-2004 Wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. Technical Monograph GERG TM15 2007. VDI-Verlag GmbH; Dusseldorf (Germany); 2007.

[9] Blanco S T, Rivas C, Fernández J, Artal M, Velasco, I. (2012) Influence of Methane in CO₂ Transport and Storage for CCS Technology. *Environmental Science and Technology*, 46 13016-13023.

[10] Blanco S T, Rivas C, Bravo R, Fernández J, Artal M, Velasco I. (2014) Discussion of the Influence of CO and CH₄ in CO₂ Transport, Injection and Storage for CCS Technology. *Environmental Science and Technology*, 48 10984-10992.

[11] Wang J, Wang Z, Ryan D, Lan C. (2015) A study of the effect of impurities on CO₂ storage capacity in geological formations. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 42, 132-137.

[12] Gimeno B, Artal M, Velasco I, Blanco S T, Fernández J. (2017) Influence of SO₂ on CO₂ storage for CCS Technology: Evaluation of CO₂/SO₂ so-capture. *Applied Energy*, 206, 172-180

[13] Gimeno B, Artal M, Velasco I, Blanco S T, Fernández J. (2018) Influence of SO₂ on CO₂ Transport my Pipeline for Carbon Capture and Storage Technology: Evaluation of CO₂/SO₂ Cocapture. *Energy Fuels*, 32, 8641-8657.

Anexo

Ecuaciones de transporte		
Flujo de masa (E1)	$m = \rho v A$	<p>m = flujo de masa (kg/s) ρ = densidad del fluido (kg/m³) v = velocidad del fluido (m/s) A = área interna de la tubería</p>
Numero de Reynolds (E2)	$Re = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{4m}{D\pi\eta}$	<p>Re = Numero de Reynolds ρ = densidad del fluido (kg/m³) v = velocidad del fluido (m/s) η = viscosidad del fluido (Pa·s) m = flujo de masa (kg/s)</p>
Factor de fricción de Darcy-Weisbach (E3)	$f = \frac{8fm^2}{\left[\ln\left(\frac{e}{3.7D} + \frac{5.74}{(Re)^{0.9}}\right)\right]^2}$	<p>f = factor de fricción de Darcy-Weisbach m = flujo de masa (kg/s) e = factor de rugosidad (m) D = diámetro interno (m) Re = Numero de Reynolds</p>
Caída de presión por metro (E4)	$\frac{\Delta P}{L} = \frac{8fm^2}{\rho\pi^2 D^5}$	<p>$\frac{\Delta P}{L}$ = caída de presión por metro (Pa/m) f = factor de fricción de Darcy-Weisbach m = flujo de masa (kg/s) ρ = densidad del fluido (kg/m³) D = diámetro interno (m)</p>
Potencia de los compresores (E5)	$W = \frac{m}{\rho} \cdot \frac{p_{out} - p_{in}}{\eta_{booster}}$	<p>W = potencia del compresor (MW) m = flujo de masa (kg/s) ρ = densidad del fluido (kg/m³) p_{out} = presión a la salida del tubo (MPa) p_{in} = presión a la entrada del tubo (MPa) $\eta_{booster}$ = eficiencia del compresor</p>
Diámetro interno de tubería (E6)	$D = \left(\frac{4m}{v\pi\rho}\right)^{1/2} = \left(\frac{8fm^2}{\rho\pi^2\frac{\Delta P}{L}}\right)^{1/5}$	<p>D = diámetro interno (m) f = factor de fricción de Darcy-Weisbach m = flujo de masa (kg/s) ρ = densidad del fluido (kg/m³) v = velocidad del fluido (m/s) $\frac{\Delta P}{L}$ = caída de presión por metro (Pa/m)</p>

Tabla T1. Ecuaciones utilizadas para los cálculos de transporte.

Ecuaciones de almacenamiento

Capacidad de almacenamiento normalizada (E7)	$\frac{M}{M_0} = \frac{\rho_m}{\rho_{CO_2} \left(1 + \sum_i \frac{m_i}{m_{CO_2}}\right)}$	<p>M = masa de CO₂ en la mezcla M_0 = masa de CO₂ puro ρ_m = densidad de la mezcla ρ_{CO_2} = densidad del CO₂ puro m_i = masa de la impureza m_{CO_2} = masa de CO₂</p>
Flotabilidad normalizada (E8)	$\frac{F}{F_0} = \frac{\rho_{H_2O} - \rho_m}{\rho_{H_2O} - \rho_{CO_2}}$	<p>F = fuerza de flotabilidad de la mezcla F_0 = fuerza de flotabilidad del CO₂ puro ρ_{H_2O} = densidad del agua ρ_m = densidad de la mezcla ρ_{CO_2} = densidad del CO₂</p>
Velocidad de ascenso normalizada (E9)	$\frac{v}{v_0} = \frac{F(\rho_m \eta_m)}{F_0(\rho_{CO_2} \eta_{CO_2})}$	<p>v = velocidad de ascenso de la mezcla v_0 = velocidad de ascenso del CO₂ puro F = fuerza de flotabilidad de la mezcla F_0 = fuerza de flotabilidad del CO₂ puro ρ_{H_2O} = densidad del agua ρ_m = densidad de la mezcla ρ_{CO_2} = densidad del CO₂ η = viscosidad de la mezcla (Pa·s) η_m = viscosidad de la mezcla (Pa·s) η_{CO_2} = viscosidad del CO₂ puro (Pa·s)</p>
Flujo de permeación normalizado (E10)	$\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0} = \frac{\rho_m \frac{\eta_{CO_2}}{\eta_m}}{\rho_{CO_2} \left(1 + \sum_i \frac{m_i}{m_{CO_2}}\right)}$	<p>\dot{M} = flujo de masa por unidad de área para la mezcla \dot{M}_0 = flujo de masa por unidad de área para el CO₂ ρ_m = densidad de la mezcla (kg/m³) ρ_{CO_2} = densidad del CO₂ puro (kg/m³) η_m = viscosidad de la mezcla (Pa·s) η_{CO_2} = viscosidad del CO₂ puro (Pa·s) m_i = masa de la impureza i m_{CO_2} = masa de CO₂</p>

Tabla T2. Ecuaciones utilizadas para los cálculos de almacenamiento.