



Universidad
Zaragoza

**Estudio del sistema $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ para la
tecnología CCS: cálculo de propiedades y
aplicación al transporte, inyección y
almacenamiento.**

Trabajo fin de Grado

Grado en Química

Autor

Carlos Verón Guilló

Directora

Sofía Teresa Blanco Ariño

Departamento de Química Física

Facultad de Ciencias

2018

Índice

Resumen.....	1
Abstract	1
1.- Introducción	3
2.- Objetivos y planteamiento del trabajo	4
3.- Metodología.....	4
4.- Resultados.....	5
5.- Discusión de los resultados.....	8
A.- Transporte por ceoducto	10
B.- Inyección y almacenamiento del CO ₂ antropogénico.....	14
6.- Conclusiones	19
Bibliografía	21

Resumen

La tecnología de Captura y Almacenamiento del CO₂, CCS de su traducción en inglés, es una de las principales alternativas para reducir las emisiones de este gas de efecto invernadero. Consiste en capturarlo y transportarlo hasta almacenes subterráneos que sean de origen natural, profundos y no permitan su escape.

El CO₂ capturado contiene impurezas, las cuales afectan notablemente a sus propiedades y por tanto se han de tener en cuenta para el diseño y operación de equipos de CCS.

En este trabajo estudiamos el impacto de dos impurezas no condensables, el O₂ y el N₂, en distintos parámetros CCS. Para ello se obtuvieron valores de densidad (ρ), viscosidad (μ) y los límites de equilibrio-vapor (ELV) mediante la EoS GERG-2008 utilizando el programa REFPROP 9.1. para la mezcla CO₂+N₂+O₂ con $x_{\text{CO}_2} = 0.968$, $x_{\text{N}_2} = 0.020$ y $x_{\text{O}_2} = 0.012$, composición representativa del proceso de captura de oxícombustión. Se ha estudiado su comportamiento en los rangos de 263,15 K a 373,15 K y de 0.02 MPa a 30 MPa para la temperatura y la presión respectivamente.

A partir de estos datos se calculan diversos parámetros técnicos relacionados con el transporte, la inyección y el almacenamiento del CO₂ antropogénico, obteniendo las diferencias entre los parámetros para la mezcla y para el CO₂ puro, para evaluar la influencia de la presencia de N₂ y O₂ en estas etapas de la tecnología CCS.

Finalmente se concluyó que la presencia de dichas impurezas provoca efectos negativos en los parámetros estudiados, que aumentan el coste de la tecnología CCS, ya que incrementa los riesgos y las dificultades de la misma.

Abstract

The Carbon Dioxide Capture and Storage technology, CCS, is one of the main alternatives for decrease its emissions of this greenhouse gas. This technology consists on the capture and the transport of CO₂ to underground deep and safe warehouses of natural origin.

The captured CO₂ contains impurities, which affect notably to its properties, so it's necessary to consider that for the CCS devices design and operation.

In this work, we study the effect of two non-condensable impurities, O₂ and N₂, with different parameters CCS. For this we obtained density (ρ), viscosity (μ) and vapor-liquid equilibrium limits values (ELV) by means of the EoS GERG-2008 using the program REFPROP 9.1. for the mixture CO₂+N₂+O₂ with $x_{\text{CO}_2} = 0.968$, $x_{\text{N}_2} = 0.020$ y $x_{\text{O}_2} = 0.012$, representative composition for oxy-combustion capture process. The behavior of the mixture has been studied in the ranges

of 263,15 K to 373,15 K and from 0.02 MPa to 30 MPa for temperature and pressure respectively.

From these data, various technical parameters are calculated related with the transport, capture and storage of anthropogenic CO₂, and by comparing the difference between the parameters for the mixture and for pure CO₂, we assess the influence of the presence of N₂ and O₂ in these stages of the CCS technology.

Finally, it is concluded that the presence of impurities produces negative effects on the parameters studied, which increase the cost of the CCS technology, because of the increasing of risks and difficulties.

1.- Introducción

Uno de los mayores problemas medioambientales actualmente es el aumento del CO₂ en la atmósfera como consecuencia de las actividades humanas. Este incremento provoca un mayor efecto invernadero, aumentando la temperatura global y el nivel del mar, ya que los casquitos polares se funden. Otras consecuencias son la acidificación de lagos, mares y océanos y las extinciones masivas de especies animales y vegetales (corales y crustáceos muy sensibles).

La quema de combustibles fósiles es lo que provoca el aumento del CO₂ en la atmósfera, ya que ahora mismo son nuestra principal fuente de energía, de modo que el CO₂ atmosférico ha pasado de menos de 300 ppm en 1850 hasta los 410 ppm registrados el pasado 2017.¹ Puesto que las emisiones van a continuar hasta que se perfeccionen formas de energía alternativas, se ha planteado una solución temporal para adecuar las emisiones de CO₂, la tecnología CCS.

La captura y el almacenamiento del CO₂ (CCS) consiste en atrapar el gas emitido, transportarlo por medio de tuberías o en barcos para inyectarlo y encerrarlo en almacenes naturales subterráneos seguros, como pozos petrolíferos ya explotados o depósitos salinos.² Estos almacenamientos se encuentran en condiciones supercríticas, por lo que podemos almacenar grandes cantidades de fluido en ellos.

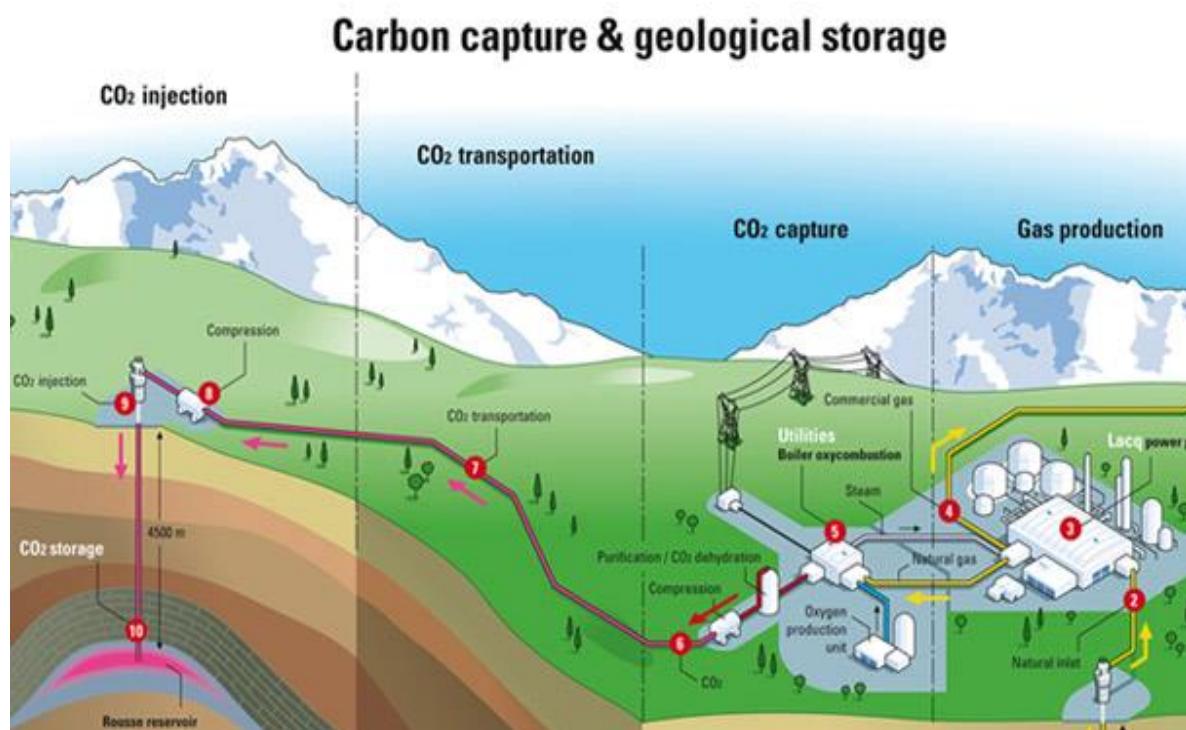


Figura 1. Proceso global de la tecnología CCS

De las distintas metodologías de obtención y posterior captura del CO₂, las más destacables son la precombustión, la postcombustión y la oxicombustión. Estos procesos dan lugar a corrientes de CO₂ que contienen diversas impurezas, tales como CH₄, N₂, O₂, Ar, CO, NO_x, NH₃, H₂, H₂S, entre otras, a diversas concentraciones.³ Su separación implica un mayor coste de captura, por tanto, en algunos casos, se inyectan junto al CO₂. La presencia de estas impurezas

modifica las propiedades físicas y termodinámicas de la corriente, lo cual junto a los amplios rangos de trabajo tanto de presión, P , como de temperaturas, T , implicados en CCS hacen que estos cambios tengan mayor impacto. Por tanto, es necesario determinar las temperaturas y presiones de operación más adecuadas para evitar problemas inesperados debidos a la presencia de impurezas, como pueden ser la obstrucción de tuberías o reacciones en las superficies del lugar de almacenamiento, entre otros.

En este trabajo estudiamos la viabilidad de la co-captura del CO_2 procedente de un proceso de oxicombustión, cuyas impurezas principales son el O_2 y el N_2 , mediante la comparación de los resultados para una mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con composición representativa de oxicombustión, con los del hipotético caso de tener una corriente pura de dióxido de carbono.

2.- Objetivos y planteamiento del trabajo

El primer objetivo del trabajo fue cuantificar el comportamiento volumétrico y del equilibrio líquido-vapor de una mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con composición representativa de una corriente procedente de un proceso de oxicombustión,³ a temperaturas y presiones dentro de las condiciones CCS. Para ello se utilizó la ecuación de estado, EoS, GERG-2008.⁴ Dicha ecuación nos permite la cuantificación de las propiedades termodinámicas en toda la región $P-T$ de interés mediante el software REFPROP 9.1.⁵

A partir de los valores calculados de las propiedades termodinámicas, se evaluaron determinados parámetros relacionados con las etapas de transporte, inyección y almacenamiento de la tecnología CCS. Con ellos se cuantificó y comparó el efecto de las impurezas N_2 y O_2 en la corriente de CO_2 . La evaluación de estos parámetros es necesaria para transportar la mezcla en las condiciones más óptimas y seguras, así como para un almacenamiento geológico seguro y duradero.

En resumen, el trabajo se ha centrado en estudiar y comparar parámetros técnicos de transporte, inyección y almacenamiento para una corriente de $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con los del CO_2 puro y cuantificar esas diferencias para optimizar la operación de los equipos CCS y poder elegir asimismo su almacén para que este sea lo más seguro y eficiente posible.

3.- Metodología

Como ya se ha mencionado, en la mezcla transportada y posteriormente almacenada podemos encontrar diversos tipos de composiciones según las impurezas que contenga. A su vez, los rangos de presión (0,02 a 30 MPa) y temperatura (262,15 a 373,15 K) son muy amplios en la tecnología CCS, por tanto será necesario ajustar los equipos para un correcto comportamiento volumétrico del fluido en el proceso. En este trabajo se han calculado valores de densidad (ρ),

viscosidad (η) y se han obtenido los valores de presión de rocío ($P_{\text{rocío}}$) y de presión de burbuja (P_{burbuja}) así como las densidades de las fases en el equilibrio, ρ_L y ρ_V , con la EoS GERG-2008.⁴ mediante el software REFPROP 9.1.⁵

La EoS GERG-2008⁴ es una versión expandida de la EoS GERG-2004⁶, que es una ecuación de estado desarrollada principalmente para gas natural y aplicable a otras mezclas.

La ecuación de estado GERG-2008⁴ utiliza ecuaciones de estado de sustancias puras para cada componente de la mezcla y ecuaciones de correlación para tener en cuenta el comportamiento residual de la mezcla (diferencia medida entre el comportamiento real de una propiedad de la mezcla a una P y T y su comportamiento equivalente como gas ideal a la misma P y T). Esto permite predecir las propiedades de mezclas con una amplia gama de composiciones.

La EoS GERG-2004⁶ permite calcular las propiedades térmicas y calóricas de mezclas de hasta 18 componentes: metano, nitrógeno, dióxido de carbono, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua, helio y argón. Su versión expandida, la GERG-2008⁴ incluye 3 componentes adicionales: n-nonano, n-decano y sulfuro de hidrógeno, dando un total de 21 componentes.

El rango normal de validez de la EoS GERG-2008⁴ abarca temperatura de 90 a 450 K y presiones de hasta 35 MPa para aplicaciones técnicas estándar, como el transporte por tubería y el almacenamiento. Tanto la mezcla como las condiciones de T y P estudiadas en este trabajo están incluidas en los rangos validados de la EoS GERG-2008⁴ utilizada. La incertidumbre de la ecuación es menor del 0.1% en el cálculo de la densidad y menor del 3% en el cálculo de la presión de saturación, en el rango de la temperatura desde 250 a 450 K y a presiones de hasta 35 MPa.^{4,6}

4.- Resultados

Se ha estudiado el sistema $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ para determinar cómo afectan a la densidad y a la viscosidad la presencia de N_2 y O_2 en la corriente de CO_2 . Para ello tomamos las fracciones molares $x_{\text{CO}_2}=0,968$, $x_{\text{N}_2}=0,020$ y $x_{\text{O}_2}=0,012$, las cuales son las cifras representativas de las emisiones procedentes del proceso de oxicombustión.³

Se calcularon la densidad, la viscosidad, $P_{\text{rocío}}$, P_{burbuja} , ρ_L y ρ_V con la EoS GERG-2008⁴ mediante el software REFPROP 9.1.⁵, para la mezcla ternaria a las temperaturas de 263.15, 273.15, 293.15, 304.21 (temperatura crítica del dióxido de carbono), 313.15, 333.15, 353.15, 373.15 K, en un rango de presiones de 0.02 a 30 MPa con un gradiente de 0.02 MPa. Dichas condiciones son las más habituales en la tecnología CCS y por eso las hemos elegido, para estudiar las etapas de transporte, inyección y almacenamiento geológico (gradiente geotérmico= 25K/km; gradiente de presión hidrostática= 10 MPa/km).⁷⁻⁹

Las figuras 2 y 3 son las representaciones gráficas de la densidad y la viscosidad frente a la presión en el rango estudiado para la mezcla en cuestión. En la tabla A.1. del Anexo I se adjuntan las tablas con una selección de 33 puntos presión-densidad-temperatura y presión-viscosidad-temperatura por isotermia.

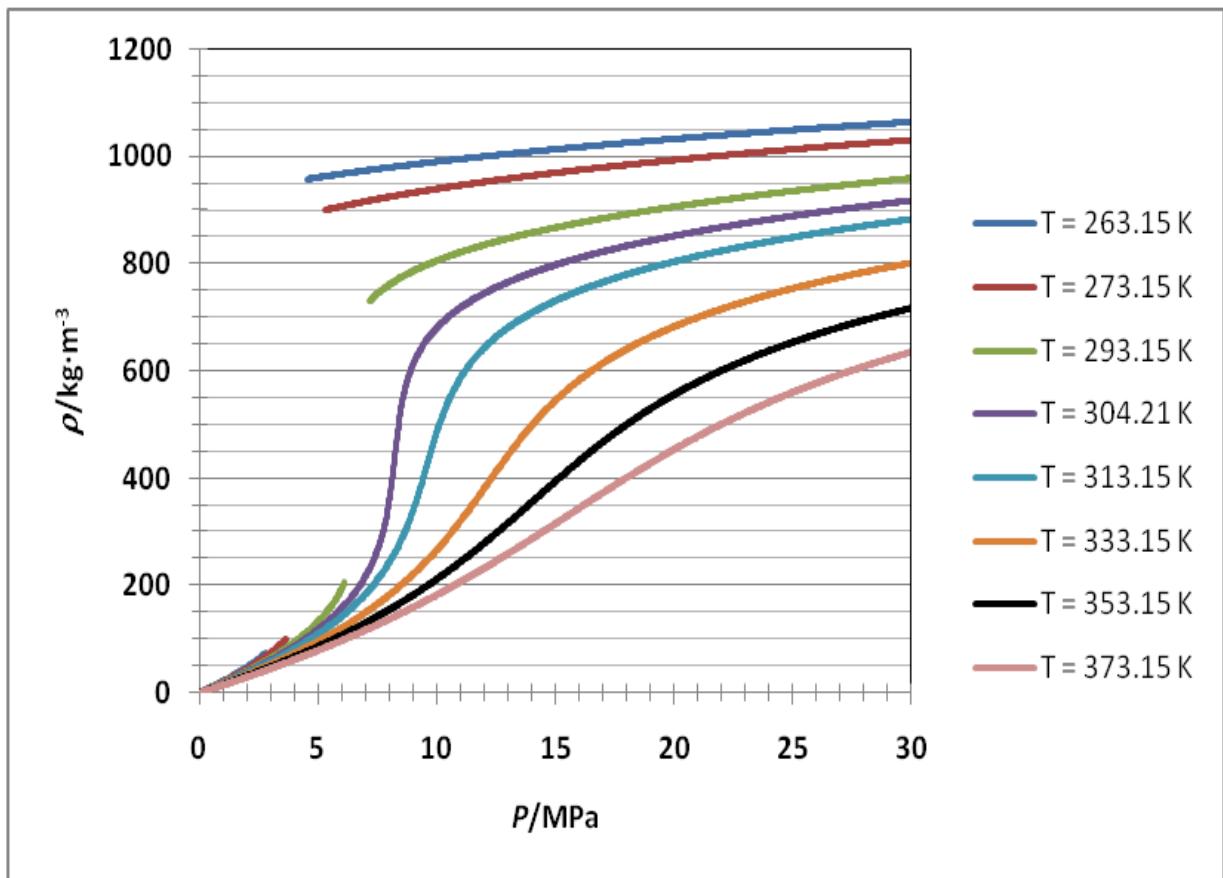


Figura 2: Densidades de la mezcla CO₂+N₂+O₂ ($x_{\text{CO}_2} = 0,968$, $x_{\text{N}_2} = 0,020$ y $x_{\text{O}_2} = 0,012$) frente a la presión a distintas temperaturas.

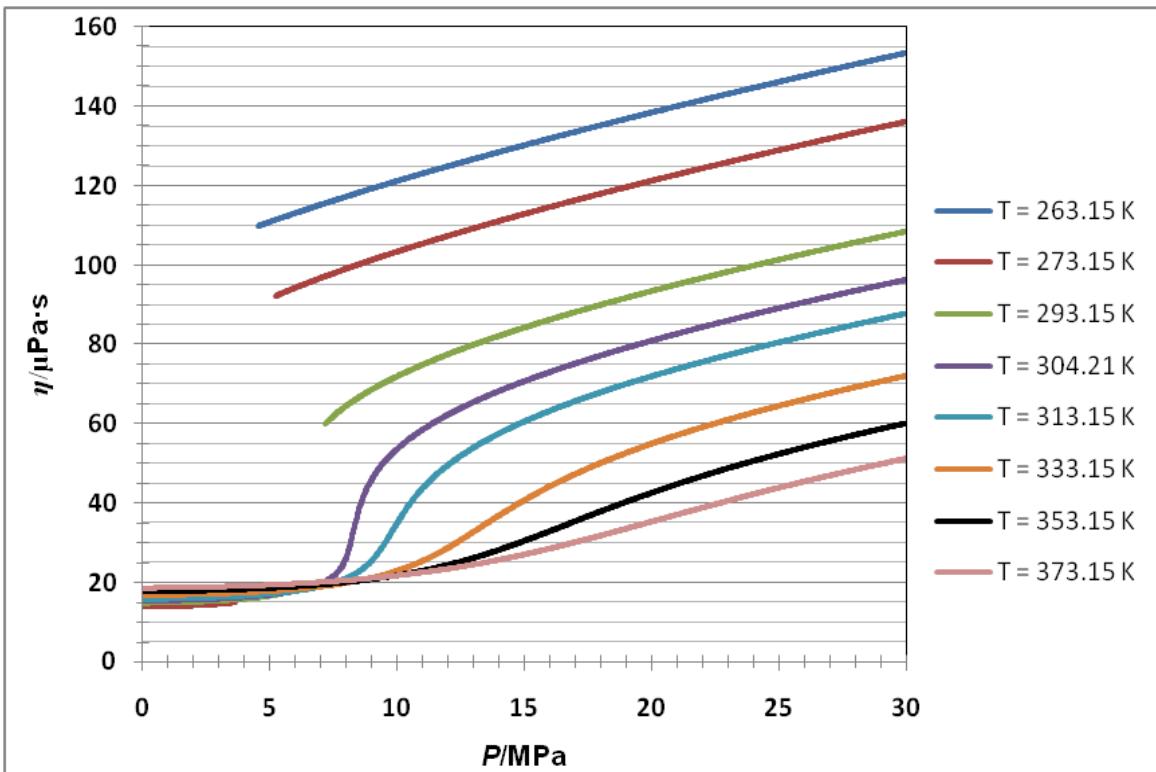


Figura 3: Viscosidades de la mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ ($x_{\text{CO}_2}=0,968$, $x_{\text{N}_2}=0,020$ y $x_{\text{O}_2}=0,012$) frente a la presión a distintas temperaturas.

Observamos que las densidades son mayores cuanto más baja es la temperatura y dichos valores aumentan a lo largo de las isotermas al aumentar la presión, ya que el el gas pasa a estado líquido denso o supercrítico si la temperatura es mayor a la temperatura crítica de la mecla (301,08 K⁴). Con respecto a la viscosidad se altera este comportamiento a presiones elevadas, por encima de los 10.5 MPa, que es la presión de cruce de las isotermas a $T=353.15$ K y $T=373.15$ K. Por debajo de 3.5 MPa la η aumenta ligeramente al aumentar tanto la temperatura como la presión. Las discontinuidades que se observan en algunas isotermas, las subcríticas, tanto de densidad como de viscosidad, se deben a la presencia del equilibrio líquido-vapor, que comienza en el punto de rocío (primera gota de líquido) terminando en el punto de burbuja (primera burbuja de gas). Dichas discontinuidades no existen en condiciones supercríticas, es decir, en las isotermas superiores a los 301,08 K. En un fluido supercrítico no se presenta una interfase líquido-vapor, ya que la densidad y la viscosidad varían de forma gradual con la temperatura, sin discontinuidades. Es importante entender que un fluido supercrítico es aquel capaz de disolver sustancias como un líquido y puede difundir como un gas. La densidad de los fluidos supercríticos se asemeja a la de un líquido, mucho más que a la de un gas. La viscosidad, sin embargo, es mucho más baja, lo cual les confiere propiedades hidrodinámicas muy favorables.

En la tabla 1 se recogen las presiones de rocío y de burbuja, así como las densidades de las fases en el equilibrio a cada temperatura calculadas con la EoS GERG-2008⁴ mediante el software REFPROP 9.1.⁵

Tabla 1. Límites del equilibrio líquido-vapor para la mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con $x_{\text{CO}_2}=0.968$, $x_{\text{N}_2}=0.020$ y $x_{\text{O}_2}=0.012$ a diferentes temperaturas, T , $P_{\text{rocío}}$ y P_{burbuja} , y densidades de las fases en el equilibrio, ρ_L y ρ_V .

T/K	$P_{\text{rocío}}/\text{Mpa}$	$P_{\text{burbuja}}/\text{Mpa}$	$\rho_L/\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho_V/\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$
263.15	2.7687	4.5443	957.71	73.457
273.15	3.6571	5.2555	899.45	101.13
293.15	6.1061	7.1559	729.84	205.32

Observamos que para la mezcla estudiada $P_{\text{rocío}}$, P_{burbuja} y ρ_V aumentan al aumentar T mientras que ρ_L disminuye.

5.- Discusión de los resultados

La presencia de impurezas en el CO_2 antropogénico modifica sus propiedades, afectando a su comportamiento volumétrico y del equilibrio líquido-vapor, lo cual deriva en modificaciones de los parámetros relacionados con el diseño y el transporte del CO_2 por tubería. Por tanto, las instalaciones CCS deberán estar sujetas a las modificaciones pertinentes para que las condiciones de temperatura y presión de operación sean las adecuadas.

En primer lugar se muestran los parámetros de transporte que fueron estudiados: la presión operacional mínima, la caída de presión y de densidad en función de la distancia recorrida y el diámetro interno de la tubería. Se han calculado valores para los parámetros de la tabla 2 a presiones de 0.02 a 20 MPa a temperaturas de 263.15, 273.15, 293.15 y 304.21 K, respectivamente.

Para calcular la caída de presión utilizamos la densidad y la viscosidad del fluido, calculadas con el programa REFPROP 9.1.⁵ utilizando la EoS GERG-2008⁴ (Figuras 2 y 3), y se fijaron determinados parámetros como: un flujo de masa constante $m=317.1 \text{ kg/s}$ (10 Mt/año), cuyo valor se eligió por ser el valor medio del rango de caudal másico habitual, una tubería de diámetro interno de $D=0.508 \text{ m}$ (20 pulgadas), una rugosidad de tubería $e=1.60\cdot10^{-5} \text{ m}^{10,11}$ y una presión inicial de 20 MPa.

Tabla 2. Parámetros relativos al diseño de la etapa de transporte

Parámetro	Fórmula	Símbolos
Flujo en masa	$m = \frac{\rho v \pi D^2}{4}$	
Diámetro interno de la tubería	$m = \left(\frac{4m}{v \pi \rho} \right)^{\frac{1}{2}}$	m = flujo en masa (kg/s) ρ = densidad del fluido (kg/m ³) v = velocidad del fluido (m/s) D = diámetro interno (m) Re = número de Reynolds η = viscosidad del fluido (Pa.s) P_{in} = presión a la entrada (MPa)
Número de Reynolds	$Re = \frac{\rho v D}{\eta}$	f = factor de fricción de Darcy-Weisbach e = rugosidad (m) $(\Delta P/L)$ = caída de presión por metro (Pa/m)
Factor de fricción Darcy-Weisbach	$f = \frac{1.325}{\left[\ln \left[\frac{e}{3.7D} + \frac{5.74}{Re^{0.9}} \right] \right]^2}$	
Caída de presión	$\frac{\Delta P}{L} = \frac{8f m^2}{\rho \pi^2 D^5}$	

La caída de densidad se calculó a partir de la caída de presión en función de la distancia.

El diámetro interno de la tubería se calculó iterativamente para cada flujo de masa fijando una serie de parámetros que fueron: el factor de rugosidad de la tubería $e = 4.60 \cdot 10^{-5}$ m, el flujo de masa $m = 317.1 \text{ kg/s}^{10,11}$ y la caída de presión por metro, que se obtuvo como el promedio de todas las caídas de presión de la mezcla a todas las temperaturas estudiadas, $\Delta P/L = 33.07 \text{ Pa/m}$.

En la Figura A.1 del Anexo II se observa que todos los parámetros están relacionados entre sí y que para su cálculo necesitamos la densidad del fluido, así como la viscosidad para obtener el número de Reynolds.

Con respecto a la inyección y almacenamiento, se calcularon parámetros normalizados (Tabla 3 y Figura A.2 del Anexo II), X/X_0 , donde X es el valor del parámetro para la mezcla y X_0 el del CO₂ puro¹² a T=304.21, 313.15, 333.15, 353.15 y 373.15 K en un rango de presiones de 7 a 30 MPa.

Tabla 3. Parámetros relativos a las etapas de inyección y almacenamiento.

Parámetro	Fórmula	Símbolos
Capacidad de almacenamiento	$\frac{M}{M_0} = \frac{\rho}{\rho_0 \left[1 + \sum_i \left(\frac{m_i}{m_0} \right) \right]}$	$\frac{M}{M_0}$ = capacidad de almacenamiento normalizada
Flujo de permeación	$\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0} = \frac{\rho \frac{\eta_0}{\eta}}{\rho_0 \left[1 + \sum_i \left(\frac{m_i}{m_0} \right) \right]}$	$\frac{\dot{M}}{\dot{M}_0}$ = flujo de permeación normalizado $\frac{F}{F_0}$ = flujo de flotabilidad normalizada en acuíferos salinos
Fuerza de flotabilidad	$\frac{F}{F_0} = \frac{(\rho_{Br} - \rho)}{(\rho_{Br} - \rho_0)}$	$\frac{v}{v_0}$ = velocidad ascensional de la pluma en acuíferos salinos $\frac{m_i}{m_0}$ = relación en masa de impureza
Velocidad ascensional de la pluma	$\frac{v}{v_0} = \frac{F / (\rho \eta)}{F_0 / \rho_0 \eta_0}$	ρ = densidad del fluido ρ_0 = densidad del CO ₂ puro η = viscosidad del fluido η_0 = viscosidad del CO ₂ puro ρ_{Br} = densidad de la salmuera

Los valores de densidad y viscosidad, tanto para la mezcla como para el CO₂ puro, fueron calculados con la EoS GERG-2008⁴ mediante el software REFPROP 9.1.⁵ Para ρ_{Br} se han utilizado dos valores: 1025 kg/m³ para caracterizar una salmuera diluida y 1250 kg/m³ para una concentrada.¹³

A.- Transporte por ceoducto

Presión operacional mínima

El transporte del CO₂ antropogénico se realiza en fase densa y es muy importante que no haya ni flujo bifásico ni cambios de fase durante el transporte.

El transporte en fase densa se logra ajustando una presión mínima, que siempre debe ser mayor que la presión de burbuja del fluido transportado para evitar la presencia de fase

vapor.¹² En la tabla 4 se presentan las presiones de burbuja y de saturación de la mezcla ternaria y del CO₂ puro, respectivamente, a las temperaturas estudiadas.

Tabla 4. $P_{\text{saturación}}$ para CO₂ puro y P_{burbuja} para CO₂+N₂+O₂ con $x_{\text{CO}_2} = 0.968$, $x_{\text{N}_2} = 0.020$ y $x_{\text{O}_2} = 0.012$ a cada temperatura T .

	CO ₂	CO ₂ +N ₂ +O ₂
T/K	$P_{\text{saturación}}/\text{MPa}$	$P_{\text{burbuja}}/\text{MPa}$
263.15	2.6487	4.5443
273.15	3.4851	5.2555
293.15	5.7291	7.1559

Puesto que las impurezas que acompañan al CO₂ antropogénico influyen significativamente en sus características y en la localización de la región bifásica,¹² se obtienen diferencias entre el fluido puro y su mezcla ternaria, tal y como se observa en la tabla anterior. El hecho de que las impurezas estudiadas sean no condensables, es decir sus puntos de ebullición a una presión dada, son inferiores al del CO₂ puro, hace que la presión necesaria para que el líquido no pase a fase gaseosa, es decir, que esté por encima de su punto de burbuja, sea mayor para la mezcla, observándose mayores diferencias a menores temperaturas, debido a que nos alejamos de la temperatura crítica. Las diferencias en tanto por ciento relativa al CO₂ puro son aproximadamente de un 71.56% para 263.15 K, un 50.80% para 273.15 K y 24.90% para 293.15 K.

Caída de presión

La caída de presión es uno de los parámetros más importantes a tener en cuenta en el transporte por tuberías del fluido, puesto que en función de su longitud necesitaremos una presión inicial mayor para poder compensar dicha caída y evitar la aparición del flujo bifásico. Además de utilizar una presión inicial adecuada, el fluido se represuriza mediante compresores instalados a lo largo de tubería. Por tanto, evaluar la caída de presión del fluido transportado es necesario también para determinar el número y ubicación de los compresores y así mantener la presión en el valor óptimo deseado.¹² En la Figura 4 se representa la presión a lo largo de una tubería para la mezcla ternaria estudiada y para el CO₂ puro a distintas temperaturas. Se observa el descenso de la presión con la distancia recorrida, provocada por la fricción. Además, el aumento de temperatura conlleva una mayor caída de presión puesto que disminuyen tanto la densidad como la viscosidad del fluido (Figuras 2 y 3).

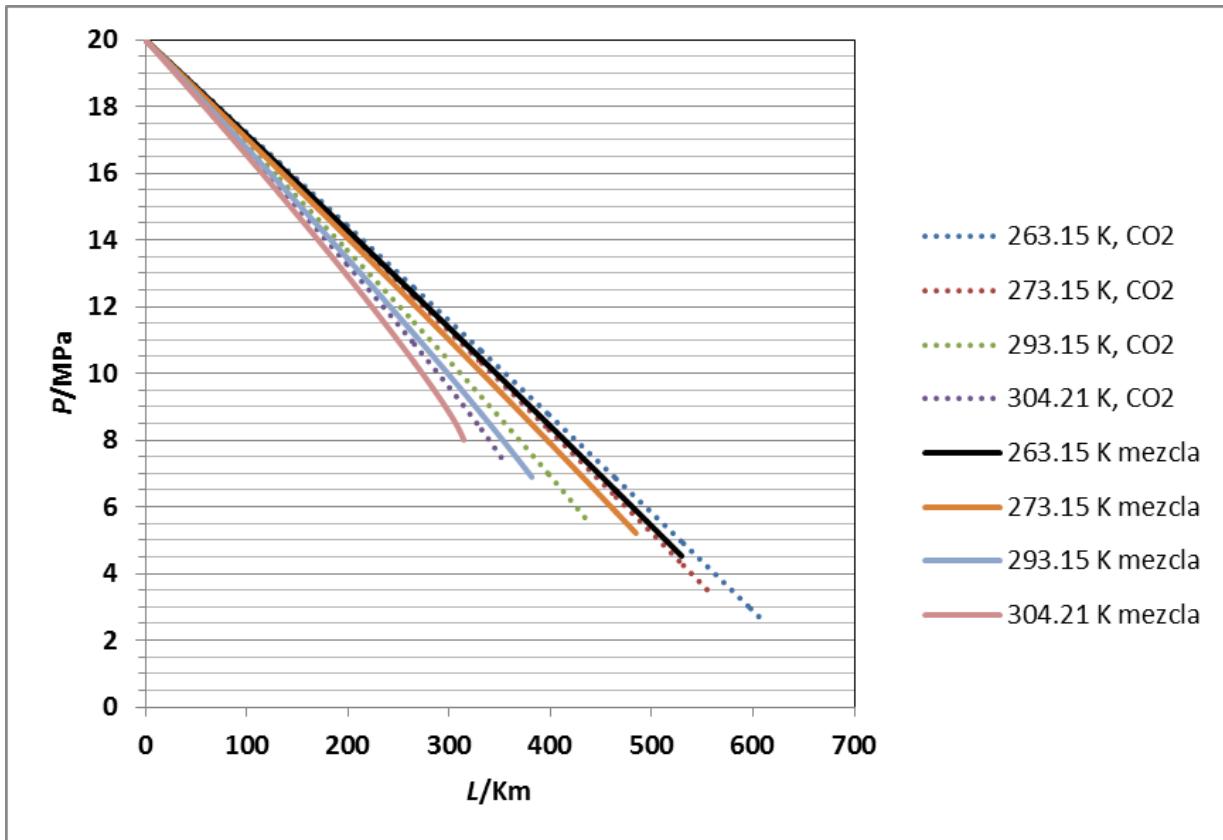


Figura 4. Perfil de presión, P , a lo largo de la tubería para la mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con $x_{\text{CO}_2}=0.968$, $x_{\text{N}_2}=0.020$ y $x_{\text{O}_2}=0.012$ y para CO_2 puro a las temperaturas de transporte, T .

Si comparamos la caída de presión para el CO_2 puro con la de la mezcla ternaria observamos que el descenso de la presión para la mezcla ternaria es mayor que para el CO_2 puro, lo cual se debe a que las densidades y viscosidades de la mezcla presentan valores menores que los del CO_2 puro, tal y como se observa en las Figuras A.3 y A.4 del anexo II. Este tipo de comportamiento es habitual en corrientes que contienen impurezas no condensables.

Caída de la densidad

En la Figura 5 se representa el perfil de densidad de la mezcla ternaria y del CO_2 puro a lo largo de la tubería para distintas temperaturas. Se observa un descenso de la densidad al avanzar en la tubería, consecuencia del descenso de la presión que provoca la fricción. Dicho descenso es más marcado al aumentar la temperatura, ya que los valores de densidad y viscosidad del fluido son menores. Al comparar la mezcla ternaria con el CO_2 puro se observa una caída mayor para la mezcla ternaria debido a que las impurezas no condensables disminuyen la densidad y la viscosidad del fluido (Figuras A.3 y A.4 del anexo II).

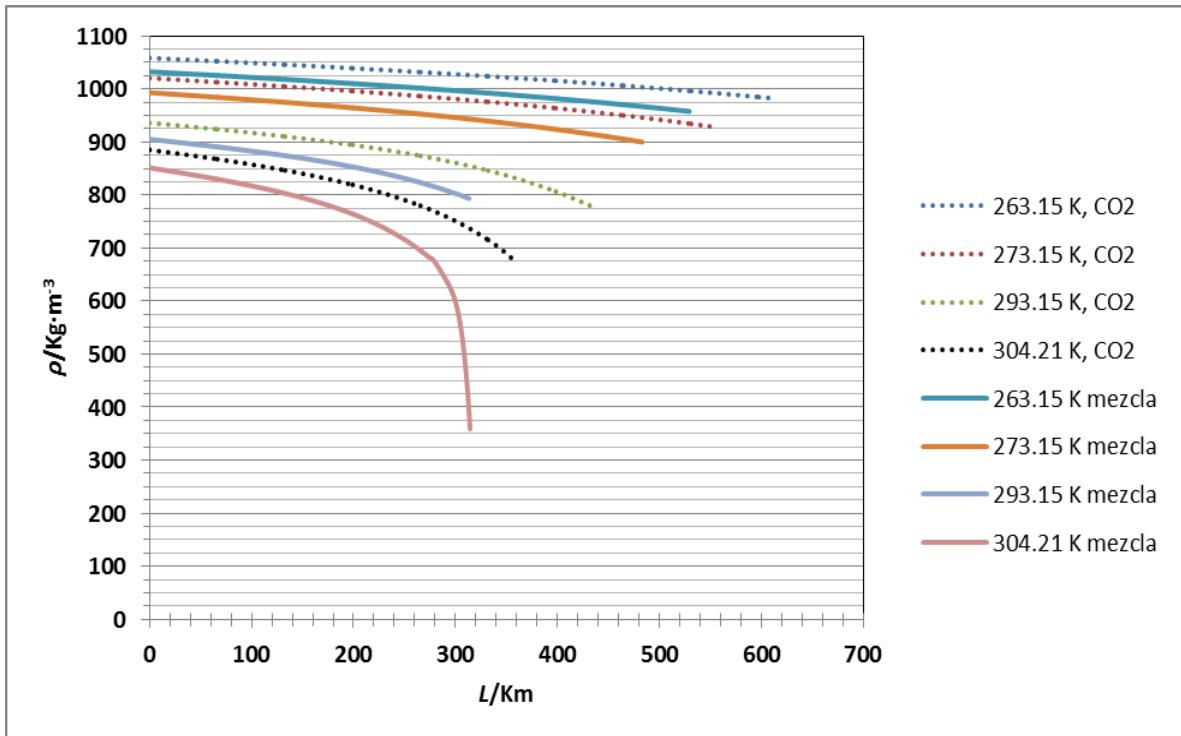


Figura 5. Perfil de densidad, ρ , a lo largo de la tubería para la mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con $x_{\text{CO}_2}=0.968$, $x_{\text{N}_2}=0.020$ y $x_{\text{O}_2}=0.012$ y para CO_2 puro a las temperaturas de transporte, T .

Diámetro interno de la tubería

En la Figura 6 se muestra el diámetro interno frente al flujo de masa para la mezcla ternaria y para el CO_2 puro a varias temperaturas y una presión de 9 MPa, para un rango de flujos de masa de 310 a 324 kg/s, cuyo valor medio es 317 kg/s, que es el flujo de masa utilizado en los cálculos correspondientes a las caídas de P y ρ . Este valor de flujo es asimismo el más utilizado en la bibliografía. En la figura A.5 del Anexo II se muestran representaciones similares para $P=14$ Y 20 MPa.

Se observa que a menores temperaturas el diámetro interno de tubería necesario para el transporte de un determinado flujo de masa disminuye, puesto que los valores de densidad son mayores a menor temperatura. De las Figuras 6, A.5.a y A.5.b observamos que a una T dada conforme aumentamos la presión, el diámetro interno necesario para transportar el fluido a un determinado caudal es menor, debido al aumento de densidad que tiene lugar al aumentar P .

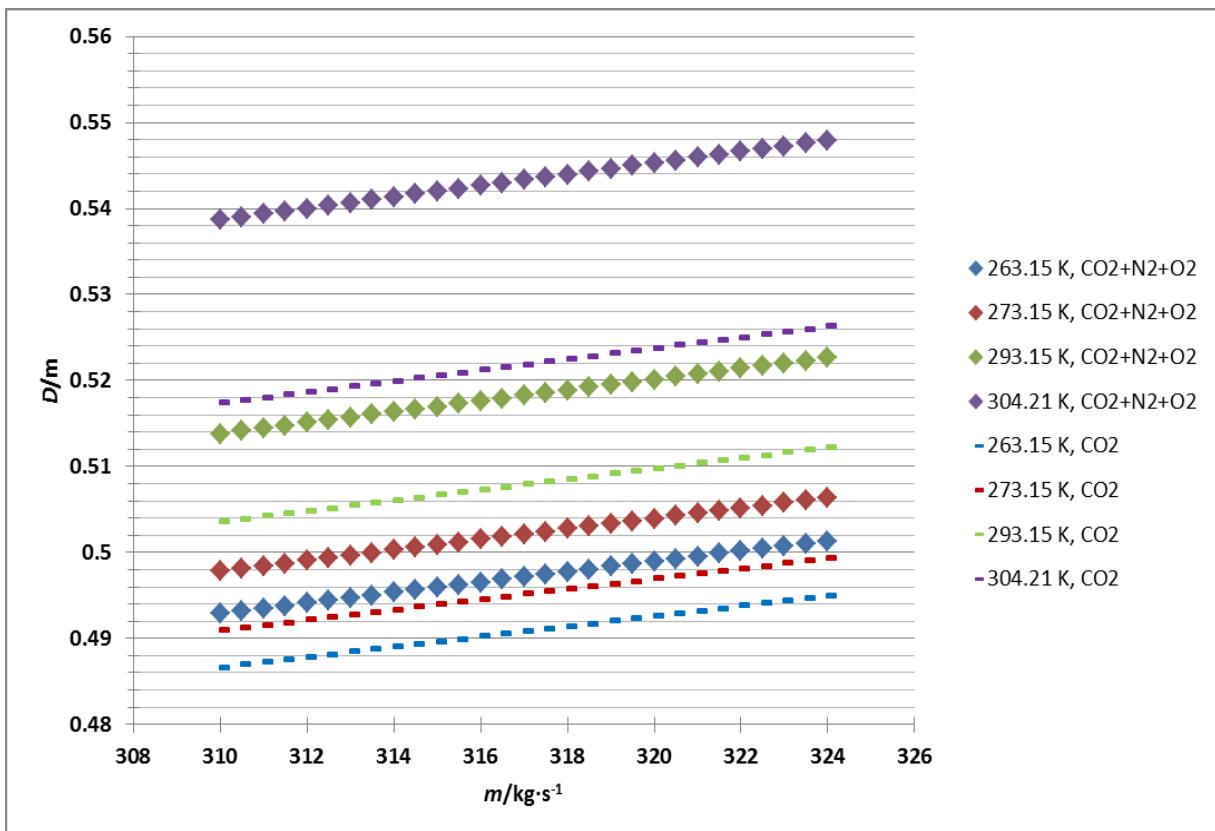


Figura 6. Diámetro interno de la tubería, D , frente al flujo de masa, m , para la mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con $x_{\text{CO}_2}=0.968$, $x_{\text{N}_2}=0.020$ y $x_{\text{O}_2}=0.012$ y para CO_2 puro, a $P=9\text{ MPa}$ y a las temperaturas de transporte, T .

Al comparar el diámetro interno necesario para transportar la mezcla y el CO_2 puro observamos que en todos los casos el diámetro interno necesario para transportar un determinado flujo de masa es mayor para la mezcla ternaria, ya que las impurezas no condensables disminuyen la densidad del fluido. La diferencia entre el diámetro interno necesario para la mezcla ternaria y el CO_2 puro es mayor conforme elevamos la temperatura y disminuimos la presión, ya que ambas variaciones provocan un descenso en la densidad.

B.- Inyección y almacenamiento del CO_2 antropogénico

Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0

En la Figura 7 se representa la variación de M/M_0 con la presión a distintas temperaturas. En ella se puede comprobar que esta capacidad disminuye con la presencia de impurezas no condensables, oxígeno y nitrógeno es nuestro caso, respecto del CO_2 puro, ya que hacen menos denso al fluido. En el gráfico este comportamiento se manifiesta con la presencia de un mínimo, que aparece para todas las isotermas, aunque es más pronunciado a bajas presiones, en los valores de 304.21 y 313.15 K, ya que nos acercamos a los valores críticos de la mezcla (301.08 K y 7.7456 MPa).⁵

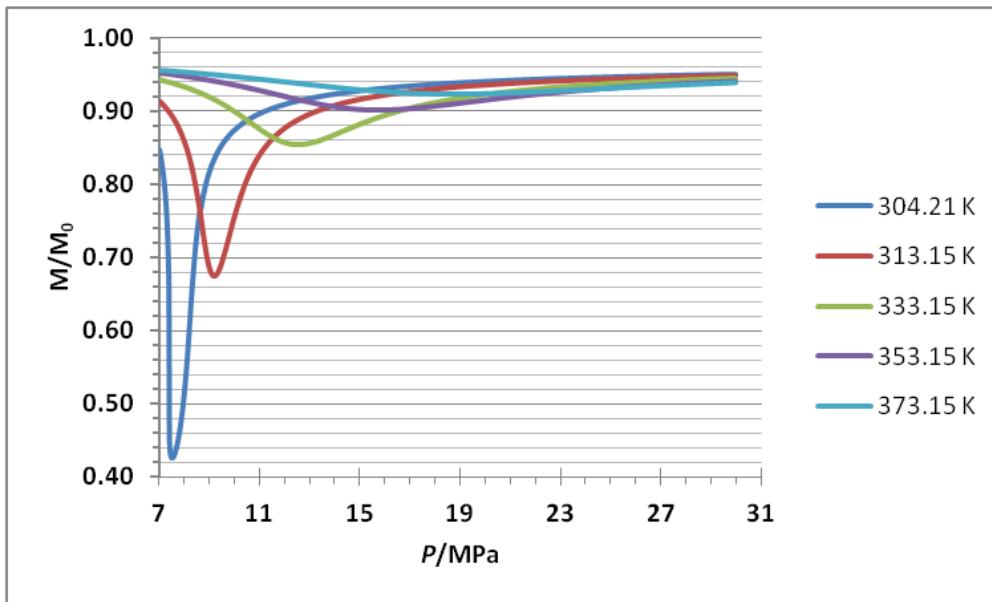


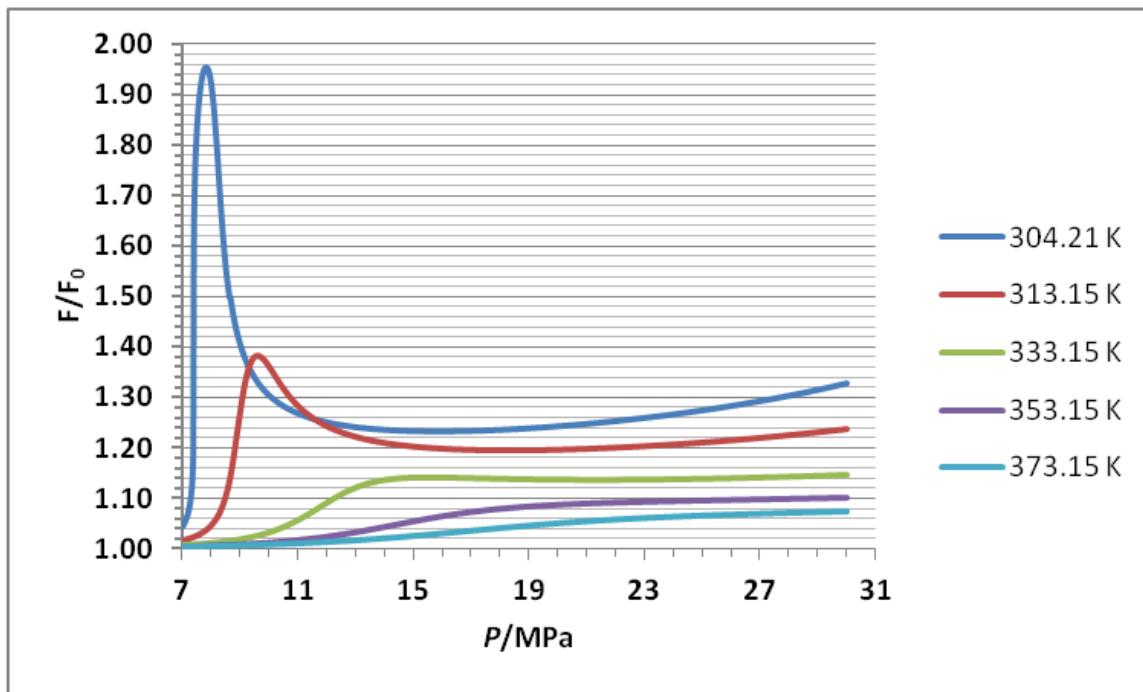
Figura 7. Capacidad de almacenamiento normalizada, M/M_0 , frente a la presión, P , a cada temperatura, T , para la mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con $x_{\text{CO}_2}=0.968$, $x_{\text{N}_2}=0.020$ y $x_{\text{O}_2}=0.012$.

Para la temperatura más próxima al punto crítico, 304.21 K, observamos que a unos 7.8 MPa la capacidad de almacenamiento se reduce hasta un 60% con respecto al CO_2 puro. Sin embargo, se obtiene que a presiones elevadas la temperatura apenas tiene influencia sobre este parámetro, por tanto si las formaciones geológicas que actúan como almacén son profundas reducimos el efecto de la temperatura y de las impurezas en la capacidad de almacenamiento. Por ello se deduce que si el fluido se inyecta a presiones muy superiores a los valores de los mínimos mostrados se aumenta la eficiencia del almacenamiento.

Fuerza de flotabilidad normalizada, F/F_0

En el caso de que el depósito sea un acuífero salino el fluido inyectado empuja hacia arriba con una fuerza de flotabilidad, F , que viene dada por la diferencia entre su densidad y la de la salmuera.¹² En la figura 8, donde representamos F/F_0 frente a P para una salmuera diluida (1025 kg/m^3) y para una concentrada (1250 kg/m^3) observamos que la flotabilidad de la mezcla ternaria es mayor que la del CO_2 puro a todas las temperaturas y presiones representadas. Esto es debido a que la presencia de impurezas no condensables hace que la mezcla ternaria sea menos densa que la del CO_2 puro. Observamos dos máximos muy acusados a 304.21 K y 313.15 K aproximadamente a 7.5 y 9 MPa, aumentando la flotabilidad un ~95% y un ~38% respectivamente, para una salmuera diluida, y para una salmuera concentrada alrededor de un ~60% y un ~25%, respectivamente. Así a mayor densidad de la salmuera y menor temperatura, la flotabilidad de la mezcla disminuye para el rango de P representado.

a) 1025 kg/m^3



b) 1250 kg/m^3

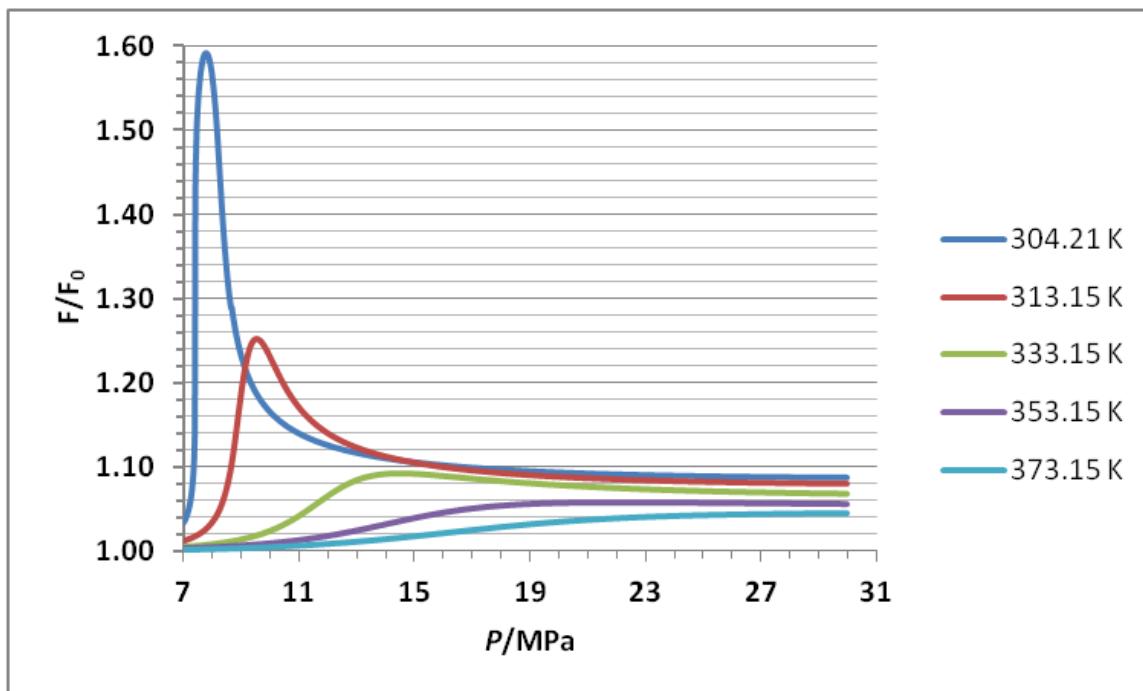


Figura 8. Fuerza de flotabilidad normalizada, F/F_0 , frente a la presión, P , a cada temperatura, T , para la mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con $x_{\text{CO}_2}=0.968$, $x_{\text{N}_2}=0.020$ y $x_{\text{O}_2}=0.012$.

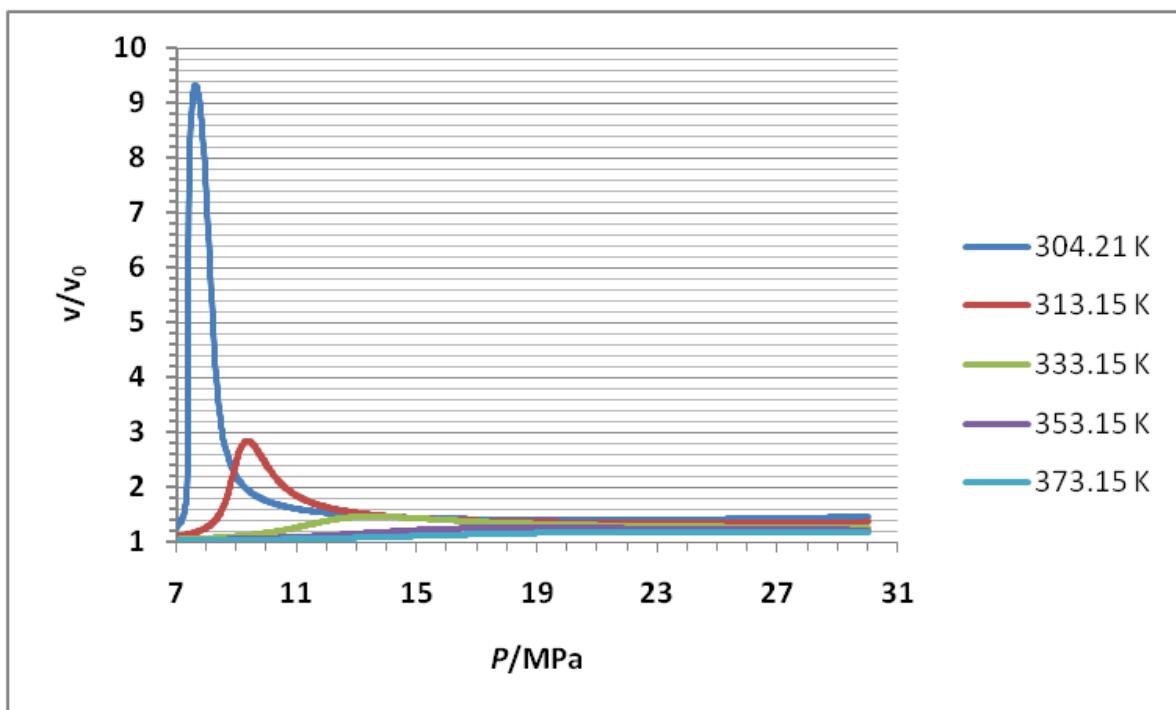
Velocidad de ascenso de la pluma normalizada, v/v_0

Este parámetro es directamente proporcional a la fuerza de flotabilidad del fluido e inversamente proporcional a su viscosidad, ya que esta aumenta la fricción de la mezcla. La presencia de impurezas no condensables aumenta significativamente la velocidad ascendente de la pluma cerca del punto crítico, tal y como se discute a continuación.¹⁰

En la Figura 9 se representa la variación de v/v_0 frente a P para la mezcla ternaria estudiada a distintas temperaturas para una salmuera diluida y otra más concentrada. Podemos observar dos valores máximos muy marcados a 304.21 y 313.15 K, a presiones bajas, con un aumento de la velocidad de ascenso de la pluma de ~9.3 y ~2.8 veces respecto al CO₂ puro, respectivamente, para la salmuera diluida. En el caso de la salmuera concentrada los máximos son de ~7.8 y ~2.6 respectivamente. Además, cuanto más densa es la salmuera, menos aumenta la velocidad ascensional de la pluma.

A medida que aumenta la temperatura, los máximos se desplazan a mayores presiones, hasta que el aumento del parámetro respecto al del CO₂ puro es muy leve. Sin embargo, a elevadas presiones la influencia de la temperatura es prácticamente imperceptible.

a) 1025 kg/m³



b) 1250 kg/m^3

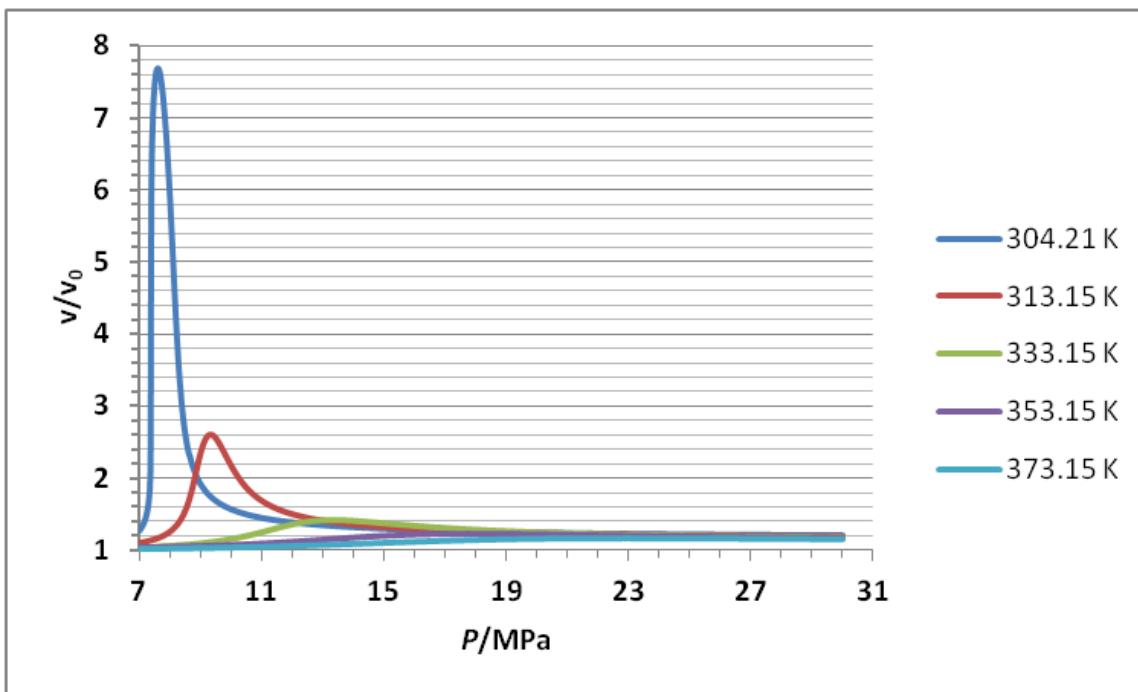


Figura 9. Velocidad de ascenso de la pluma normalizada v/v_0 , frente a la presión P , para la mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con $x_{\text{CO}_2}=0.968$, $x_{\text{N}_2}=0.020$ y $x_{\text{O}_2}=0.012$ a cada temperatura, T . $\rho_{\text{BR}}=1025 \text{ kg/m}^3$ y (a) $\rho_{\text{Br}}=1250 \text{ kg/m}^3$ (b).

El aumento observado en la velocidad ascensional de la pluma es debido a la presencia de las impurezas no condensables O_2 y N_2 en las concentraciones estudiadas, y tiene como consecuencia la disminución del efecto disolvente del fluido y de la cantidad del mismo que queda retenido en los poros de los almacenes, sobre todo a menor profundidad y menor temperatura, aumentando el riesgo de fuga en esas condiciones.

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

El flujo de permeación normalizado representa la inyectividad de la mezcla, que depende del efecto de las impurezas, de T y de P tanto en la densidad como en la viscosidad. En la figura 10 observamos que el flujo de permeación puede ser mayor o menor que la unidad. $\rho/\rho_0 < 1$ en las condiciones estudiadas, sin embargo η/η_0 puede ser mayor o menor que la unidad dependiendo de las condiciones de P y T (Figuras A.3 y A.4). La Figura muestra que las mayores diferencias de la unidad se producen en las proximidades del punto crítico de la mezcla, es decir, a 304.21 K y 313.15 K, siendo mayor a bajas presiones a 304.21 K. A elevadas presiones el efecto de la temperatura no es significativo y \dot{M}/\dot{M}_0 tiende a la unidad.

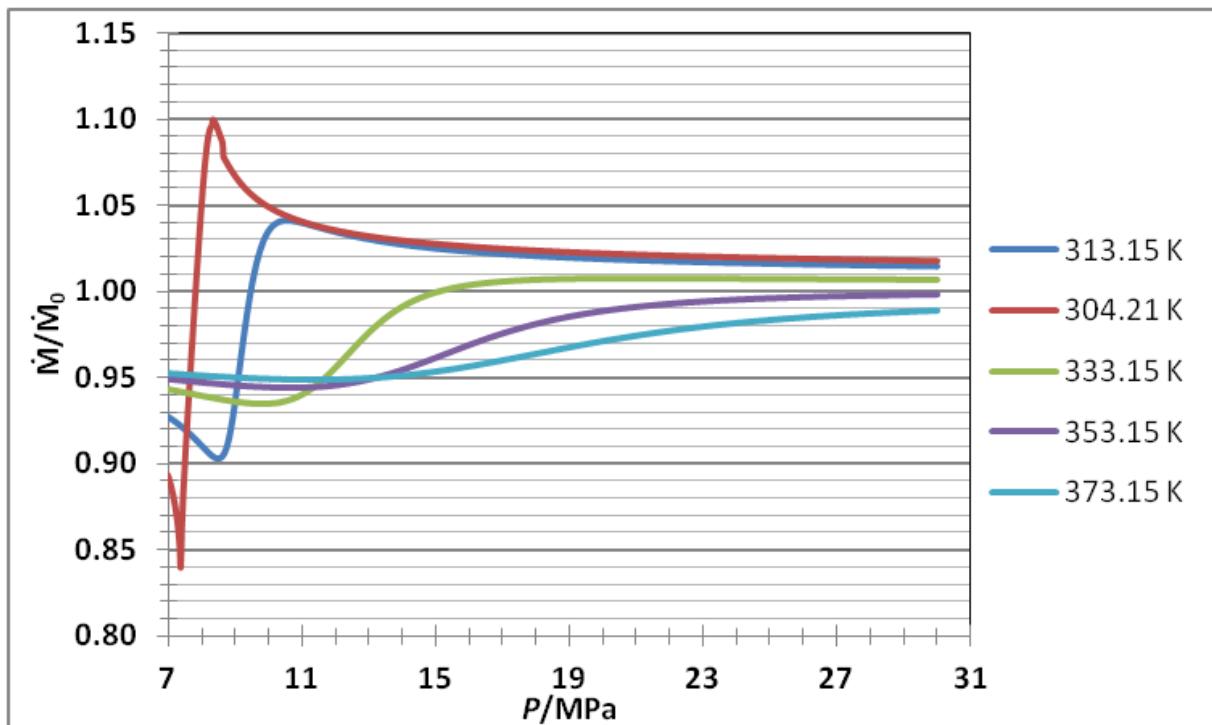


Figura 10. Flujo de permeación normalizado frente a la presión, P , para la mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con $x_{\text{CO}_2}=0.968$, $x_{\text{N}_2}=0.020$ y $x_{\text{O}_2}=0.012$ a cada temperatura, T .

6.- Conclusiones

Mediante la evaluación de parámetros relacionados con el transporte, inyección y almacenamiento del CO_2 antropogénico, hemos estudiado la influencia de las impurezas no condensables N_2 y O_2 en una corriente de CO_2 , en estas etapas de la tecnología CCS. Los parámetros se han calculado utilizando valores de densidad, viscosidad, límites del equilibrio líquido-vapor, $P_{\text{rocío}}$, P_{buurbuja} , y de densidades en el ELV, ρ_L y ρ_V , para la mezcla $\text{CO}_2+\text{N}_2+\text{O}_2$ con $x_{\text{CO}_2}=0.968$, $x_{\text{N}_2}=0.020$ y $x_{\text{O}_2}=0.012$ en las condiciones de presión y temperatura de interés para la tecnología CCS. Estas propiedades se han calculado con la EoS GERG-2008⁴ utilizando el software REFPROP 9.1.⁵

En cuanto a los valores de los parámetros de transporte, se observó que tanto la presión mínima operacional como la caída de presión y de densidad y el diámetro interno para la mezcla ternaria son mayores que para el CO_2 puro. Así, si el fluido transportado fuera la mezcla ternaria sería necesario trabajar a mayores presiones, lo cual implica el uso de un mayor número de compresores para evitar una caída de presión demasiado grande y así mantener la fase densa durante el transporte. Todo esto es desfavorable para el transporte, siendo preferible transportar el CO_2 en su forma más pura posible, sin la presencia de impurezas de N_2 y O_2 .

En cuanto a los parámetros de inyección y almacenamiento se verificó que las desviaciones más altas para la mezcla ternaria respecto al CO₂ puro aparecen cerca del punto crítico de la mezcla y que a medida que aumenta la presión la influencia de la temperatura disminuye hasta ser prácticamente irrelevante. El parámetro más afectado por la presencia de las impurezas estudiadas es la velocidad ascendente de la pluma.

Si el fluido a confinar contiene simultáneamente N₂ y O₂ en las condiciones de este trabajo, se deberá tener en cuenta: una disminución de las interacciones que hacen que el CO₂ quede atrapado dentro del área de almacenamiento, la necesidad de depósitos con mayor capacidad de almacenamiento y menor riesgo de fugas en los acuíferos salinos. Asimismo, será necesario aumentar la presión de inyección para compensar la reducción de la densidad de la columna de inyección debida a la presencia de dos impurezas no condensables.

En conclusión, todos los parámetros de transporte, inyección y almacenamiento se ven desfavorecidos cuando la corriente de CO₂ contiene las impurezas de N₂ y O₂. El resultado de los efectos negativos que producen dichas impurezas en los parámetros de la tecnología de CCS es su aumento del coste total del proceso, siendo menos rentable tanto el transporte como la co-inyección del CO₂ para su almacenamiento subterráneo.

Bibliografía

- ¹ Huerto, H. (2017). *Aumento proyectado en concentración de CO₂ para 2017 supera promedio de la década.*
- ² Plataforma Tecnológica Española del CO₂. (2012). *Almacenamiento del CO₂: tecnologías, oportunidades y expectativas* (Primera Edición ed.).
- ³ Plataforma Tecnológica Española del CO₂. (2013). *Transporte del CO₂: estado del arte, alternativas y retos* (Primera edición ed.).
- ⁴ O.Kunz. et al. (2012). *J.Chem.Eng.Data* (57), 3032-3091.
- ⁵ Lemmon E. et al., *NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP*, Version 9.1. (2013)
- ⁶ O. Kunz et al. (2007). *The GERG-2004 wide equation of state for natural gases and other mixtures*; GERG TM15; Fortschhr.-Ber. VDI, Reihe 6, Nr. 557, VDI Verlag: Düsseldorf, 2007. Also available as GERG Technical Monograph 15, 2007.
- ⁷ Li, H. et al., *Appl.Energy* 2011, 88 (11), 3567-3579
- ⁸ Schlumberger, (1998-2018). Oilfield Glossary: Pressure gradient. Recuperado de http://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/p/pressure_gradient.aspx
- ⁹ Jordan Hanania et al. (2015). *Geothermal gradient*, Energy education, University of Calgary, recuperado de https://energyeducation.ca/encyclopedia/Energy_Education:About_us
- ¹⁰ V.Vandeginste, K.Piessens, *Int. J. Greenh.Gas Control*, 2008, 2, 571-581.
- ¹¹ J.Morbee, J. Serpa, E Tzimas, European Comission, JRC62502, 2011.
- ¹² S.T.Blanco et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48, 10984-10992.
- ¹³ Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry. Deep-basins brines I: Density, TSD, and chloride; <http://www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/815BrinesDiagrams07IP.pdf>